

ارزیابی خواص گرمایی و زیست تجزیه پذیری نانو کامپوزیت بر پایه پلی لاکتیک اسید (PLA) / الیاف چوبی

مجتبی اسدی^۱، بهزاد بازاریار^۲، امیر هومن حمصی^{۳*}، اسماعیل قاسمی^۴ و محمد طلایی پور^۲

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران.

۲- دانشیار، گروه مهندسی صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران.

۳- نویسنده مسئول، استاد تمام، گروه مهندسی صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران، پست الکترونیک: h_hemmasi@srbiau.ac.ir

۴- استاد، گروه پلیاستیک، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشگاه فرایند، تهران، ایران.

تاریخ پذیرش: تیر ۱۴۰۰

تاریخ دریافت: اسفند ۱۳۹۹

چکیده

در این پژوهش آنالیز گرماسنج پوشی تفاضلی، دینامیکی-مکانیکی و زیست تجزیه پذیری چندسازه پلی لاکتیک اسید/ الیاف چوبی (PLA) با استفاده از سه سطح نانو گرافن (۰/۷۵، ۱/۵ و ۳ درصد) بررسی شد. برای اختلاط مواد با همدیگر از میکسر داخلی و برای ساخت نمونه‌های استاندارد از پرس تحت فشار استفاده شده است. در بررسی آنالیز گرماسنج پوشی تفاضلی مشاهده شده که افزودن الیاف و همچنین نانو گرافن تأثیر مثبتی بر دمای انتقال شیشه‌ای و درجه بلورینگی داشته که نشان‌دهنده تغییر از ویژگی نرم و انعطاف به حالت سخت و سفت است. آنالیز دینامیکی-مکانیکی نشان داده است که افزایش الیاف چوبی به پلی لاکتیک اسید خالص باعث افزایش در مدول ذخیره چندسازه شده و با افزودن نانو گرافن به ترکیب افزایش بیشتری مشاهده شده است. بالاترین میزان مدول ذخیره مربوط به چندسازه پلی لاکتیک اسید ۳۰ درصد الیاف و ۱/۵ درصد نانو گرافن بوده است. در بررسی پیک $\tan \delta$ مشاهده شد که با حضور الیاف چوبی و نانو گرافن دما به سمت دمای بالاتر انتقال یافته که نشان‌دهنده محدودیت حرکت مولکول‌ها به دلیل بهبود یافتن واکنش الیاف در پلیمر PLA است. آزمون زیست تجزیه پذیری نشان داد که افزودن الیاف به PLA خالص باعث افزایش چشمگیری در کاهش وزن چندسازه شده است. افزودن نانو گرافن به چندسازه PLA باعث کاهش وزن کمتری در چندسازه‌ها شده است.

واژه‌های کلیدی: چندسازه پلی لاکتیک اسید، الیاف چوبی، گرماسنج پوشی تفاضلی، دینامیکی-مکانیکی، زیست تجزیه پذیری.

مقدمه

سالیانه می‌تواند با پلیمرها بر پایه نفت خام رقابت کند (Avella et al., 2008). علاوه بر این، چندسازه بر پایه پلیمرهای زیست تجزیه پذیر می‌توانند یک جایگزین عالی برای چندسازه بر پایه پلیمرهای ترموپلاستیک غیر زیست تجزیه پذیر از قبیل پلی پروپیلن، پلی اتیلن و غیره (Suppakas et al., 2002) پر شده با الیاف طبیعی و مصنوعی باشند.

در سال‌های اخیر استفاده از مواد تجدیدپذیر و زیست تجزیه پذیر برای ساخت مواد بر پایه پلیمرها به علت افزایش تقاضای مواد دوستدار محیط زیست افزایش یافته است (Mohanty et al., 2002). مواد زیست تجزیه پذیر بر پایه محصولات کشاورزی و مواد زیست توده با تجدیدپذیری

تحت تأثیر انواع مختلف تنش در طی آزمون رفتار ویسکوالاستیک آنها مورد مطالعه قرار می‌گیرد (Manikandan *et al.*, 2001). کهنگی فیزیکی یک خاصیت ذاتی در نواحی آمورف پلیمرهای کریستالی یا نیمه کریستالی است که معمولاً در حدود دمای انتقال شیشه‌ای رخ می‌دهد. این پدیده شامل تغییرات گرمایی- مکانیکی مواد است که کاملاً برگشت پذیر است (Wang *et al.*, 2002). دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب و دمای بلورینگی برخی از رفتارهای انتقال گرمایی هستند که می‌توان آنها را با آزمون گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC³) بررسی کرد (Chuai *et al.*, 2001; Petersson *et al.*, 2007). در این پژوهش ویژگی‌های دینامیکی- مکانیکی، گرماسنج پویشی تفاضلی و آزمون زیست تجزیه پذیری⁴ چندسازه پلی لاکتیک اسید/ الیاف چوبی (۱۵ و ۳۰ درصد) با حضور نانو گرافن در این ترکیب بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

مواد

پلی لاکتیک اسید مورد استفاده به‌عنوان ماتریس از شرکت Shanghai Freeman Chemical از چین تهیه شده است. پلیمر خریداری شده دارای دانسیته ۱/۲۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب، نقطه ذوب ۱۷۰-۱۵۰ درجه سلسیوس و شاخص جریان مذاب (MFI) $10 \text{ min}^{-1} 15-25 \text{g}$ بوده است. دانسیته الیاف مورد استفاده 0.35 gr/cm^3 و طول آن ۵-۵/۵ mm می‌باشد و الیاف مخلوط ۷۰ درصد پهن‌برگان باغ‌های شمال ایران و ۳۰ درصد الیاف صنوبر از کارخانه MDF خزر (کاسپین) تهیه شده است.

نانو گرافن مورد استفاده نیز از شرکت Graphene Supermarket از کشور آمریکا تهیه شده و ضخامت متوسط و اندازه جانبی آن به ترتیب ۱۲ nm و ۴/۵ μm می‌باشد. درجه خلوص آن ۹۹/۲ wt % و سطح ویژه آن نیز کمتر از ۷۵۰ m²/g می‌باشد.

به‌عنوان مثال، توسعه پلیمرهای زیست تجزیه‌پذیر می‌تواند نقش بنیادی در حل مشکلات دفن مواد ایفا کند (Ishiaku *et al.*, 2002).

پلی لاکتیک اسید (PLA) پلیمری بر پایه ذرت بوده که فرصت‌های منحصر به فردی را برای انجام مطالعات در دهه گذشته به وجود آورده (Huda *et al.*, 2007; Oksman *et al.*, 2002) و بیشترین توجهات را در بین پلیمرهای زیست تجزیه‌پذیر به خود معطوف کرده است (Ren *et al.*, 2006; Yu *et al.*, 2006). از مزایای پلی لاکتیک اسید مقاومت نسبتاً بالا و توانایی برای فراورش در بیشتر تجهیزات است. یکی از معایب PLA شکنندگی در کاربردهای عملی (Huda *et al.*, 2012) و مقاومت به ضربه پایین آنهاست (Jaszkiwicz, Bledzki & 2010) که احتیاج به تقویت دارد. یکی از راهکارها برای بهبود خواص پلی لاکتیک اسید و کاهش قیمت نهایی چندسازه استفاده از الیاف طبیعی است (Shibata *et al.*, 2002). الیاف طبیعی با تقویت‌کنندگی بالا در مقایسه با الیاف مصنوعی دارای فوایدی از قبیل وزن پایین، قیمت کم، مقاومت و سفتی نسبتاً بالا، عدم سوزش و خارش پوست، زیست تجزیه‌پذیری و تجدیدپذیری هستند (Oksman, 2000; Smita *et al.*, 2006; Oksmana *et al.*, 2003).

علاوه بر فواید ذکر شده الیاف طبیعی با خاصیت دوستدار محیط‌زیست بودن و دارا بودن فاکتورهای سلامتی و ایمنی بسیار مورد توجه هستند (Ray *et al.*, 2001; Corrales *et al.*, 2007). در میان نانو ذرات مختلف، نانو گرافن ویژگی‌های

منحصر به فردی نشان داده است (Kim & Jeong, 2010; Cao *et al.*, 2010). در بررسی نوشته‌های گذشته بهبود در ویژگی‌های مکانیکی، الکتریکی، فیزیکی و گرمایی در نانو چندسازه‌های شامل گرافن به چشم می‌خورد (Hajian *et al.*, 2013; Mohamadi *et al.*, 2012). آنالیز دینامیکی- مکانیکی (DMA¹)، روشی مهم برای مطالعه تأثیر گرما بر ویژگی‌های مکانیکی مواد چندسازه است، مواد چندسازه

3 -Differential Scanning Calorimetry

4 -Biodegradation Tests

1- Dynamic Mechanical Analysis

2 -Glass Transition Temperature

روش‌ها

تهیه چندسازه

بر اساس جدول ۱ ترکیب مواد با میزان‌های مختلفی از الیاف سلولزی و نانو گرافن و پلی لاکتیک اسید توسط دستگاه میکسر داخلی MIXER انجام شد. ابتدا قبل از اختلاط مواد، برای جلوگیری از رطوبت موجود در مواد مورد استفاده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد در درون آن قرار دادیم. فرایند اختلاط با دستگاه MIXER با سه ناحیه

دمایی ۱۷۰، ۱۷۵ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت چرخش ۳۰rpm و زمان ۱۱ دقیقه انجام شد. از قالب‌گیری تحت فشار برای ساخت نمونه‌های استاندارد و برای انجام آزمون‌های مختلف مکانیکی انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۵-۶ دقیقه به‌عنوان پیش‌پرس از دمای محیط به دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد رسیده و بعد ۴-۵ دقیقه با فشار ۳۰ مگاپاسکال پرس شدند، سپس به آرامی به مدت ۵-۶ دقیقه فشار را از روی پرس برداشته و دما نیز کم شده تا به دمای محیط برسد.

جدول ۱- ترکیب مواد برای ساخت چندسازه

کد	PLA	الیاف	نانو گرافن
PLA	۱۰۰	۰	۰
PLA /F15	۸۵	۱۵	۰
PLA /F15/G.75	۸۴/۲۵	۱۵	۰/۷۵
PLA /F15/G1.5	۸۳/۵	۱۵	۱/۵
PLA /F15/G3	۸۲	۱۵	۳
PLA /F30	۷۰	۳۰	۰
PLA /F30/G.75	۶۹/۲۵	۳۰	۰/۷۵
PLA /F30/G1.5	۶۸/۵۵	۳۰	۱/۵
PLA /F30/G3	۶۷	۳۰	۳

گرماسنج پوبشی تفاضلی (DSC)

رفتار ذوب و کریستالینه چندسازه با استفاده از دستگاه DSC با سیستم سرد کنندگی تحت اتمسفر نیتروژن مورد مطالعه قرار گرفت. 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، در نهایت گرمادهی دوباره تا ۲۰۰°C با سرعت ۵°C/min انجام شد.

آنالیز دینامیکی-مکانیکی (DMTA)

این آزمون مطابق با استاندارد ASTM E1640 با استفاده از دستگاه Polymer Laboratory مدل PL موجود در

آزمون زیست تجزیه‌پذیری

برای شبیه‌سازی زیست تجزیه‌پذیری طبیعی چندسازه، آزمون دفن در خاک در خاک معمولی انجام شد. نمونه‌های

بزه‌شگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام شد. نمونه‌ها با ابعاد ۱×۱×۳ میلی‌متر (mm) در مد خمش و محدوده دمای ۶۰- تا ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد با میزان سرعت ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام گردید. فاکتور مدول ذخیره و فاکتور اتلاف مکانیکی ($\tan \delta$) به‌عنوان تابعی از حرارت اندازه‌گیری شده است. برای رسیدن به دماهای پایین‌تر از مایع نیتروژن استفاده شده است.

نتایج

گرماسنج پویایی تفاضلی (DSC)

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 و به صورت خلاصه در جدول ارائه شده است. همچنین با استفاده از فرمول ذیل درجه کریستالینیت (χ) محاسبه شده است.

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

در فرمول بالا نسبت حجمی پلی‌لاکتیک اسید با f ، ΔH_m آنتالپی ذوب به دست آمده از آنالیز و ΔH_m^0 آنتالپی ذوب PLA خالص را نشان داده که آنتالپی ذوب پلی‌لاکتیک اسید خالص در نوشته‌های گذشته $93/7 \text{ J/g}$ گزارش شده است (Nyambo, et al., 2010).

قبل از دفن در خاک وزن شده و بعد ۱۰، ۳۰ و ۹۰ روز در خاک دفن شده، سپس وزن شدند. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت قبل از دفن در خاک در دمای 60°C درون آون قرار داده شدند و پس از هر دوره آزمون، ابتدا نمونه‌های مورد آزمون با آب شسته شده و بعد به مدت ۱۲ ساعت در دمای 60°C درون آون قرار داده شدند تا به وزن ثابت برسند. کاهش وزن نمونه‌ها با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد.

$$\text{weight loss (\%)} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100$$

در رابطه بالا W_0 و W_1 به ترتیب وزن نمونه‌ها قبل و

بعد از آزمون زیست تجزیه پذیری هستند.

جدول ۲- ویژگی‌های گرمایی PLA خالص و چندسازه PLA/الیاف/نانو گرافن

کد نمونه	دمای انتقال شیشه‌ای	دمای ذوب	درجه کریستالینیت	آنتالپی ذوب	آنتالپی بلورینگی	دمای بلورینگی
	TG(°C)	T _m (°C)	X(%)	ΔH _M (J/g)	ΔH _C (J/g)	T _c (°C)
PLA	۵۶/۸۱	۱۷۰/۶۵	۳۸/۶۵	۳۰/۷۹	۷/۶۵	۹۰/۱۴
PLA /F15	۶۲/۰۱	۱۷۱/۱۳	۴۲/۲۴	۳۳/۳۵	۸/۸۳۵۱	۹۲/۳۲
PLA /F15/G.75	۶۲/۵۳	۱۶۹/۳۶	۴۳/۳۲	۳۴/۲	۲۳/۳۳۰۵	۱۰۴/۵۹
PLA /F15/G1.5	۶۳/۲۰	۱۷۰/۸۴	۴۴/۸۹	۳۵/۱۲	۲۳/۳۲۱۵	۱۰۹/۹۹
PLA /F15/G3	۶۳/۶۳	۱۶۹/۱۱	۴۴/۳۸	۳۴/۱	۲۳/۷۱۵۴	۱۱۷/۹۳
PLA /F30	۶۶	۱۷۰/۲۱	۴۰/۹۰	۲۶/۸۳	۱۰/۴۱۱۷	۱۰۵/۷۵
PLA /F30/G.75	۶۶/۷۴	۱۷۱/۰۸	۴۱/۱۲	۲۶/۶۸	۱۸/۹۹۷۴	۱۰۹/۰۸
PLA /F30/G1.5	۶۷/۷۸	۱۷۲/۹۸	۴۲/۸۷	۲۷/۵۱	۱۸/۳۱۲۵	۱۰۸/۵۸
PLA /F30/G3	۶۶/۸۷	۱۷۱/۴۳	۴۲/۹۸	۲۶/۹۸	۱۹/۱۳۲	۱۰۹/۶۰

مشاهده شده است. با استفاده از نانو گرافن در ترکیب چندسازه مشاهده می‌شود که روند افزایشی در دمای انتقال شیشه‌ای رخ داده است، بنابراین می‌توان بیان کرد که افزودن الیاف و همچنین

اضافه کردن الیاف به ماتریس PLA باعث جابه‌جایی دمای انتقال شیشه‌ای به دمای بالاتر شده است و با افزایش میزان الیاف از ۱۵ به ۳۰ درصد افزایش بیشتری در میزان دمای مذکور

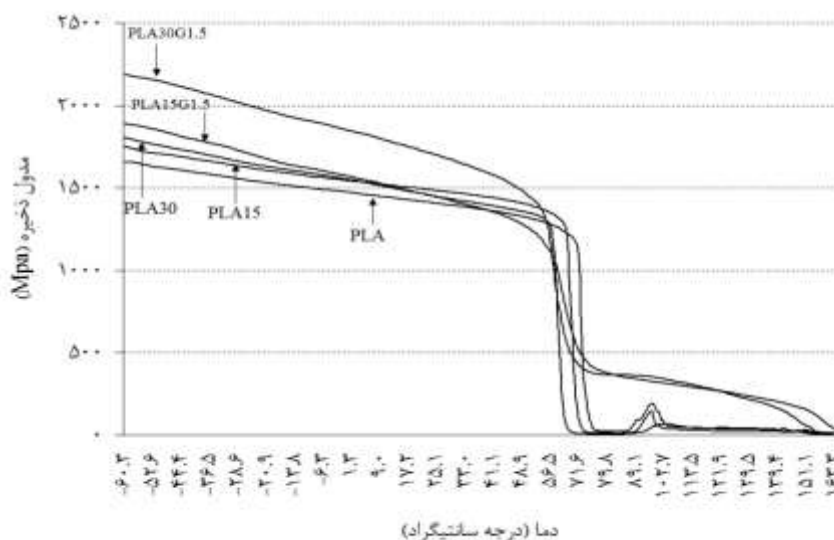
الیاف چوبی (۱۵ به ۳۰ درصد) افزایش بیشتری در مدول ذخیره چندسازه مشاهده شده است. با اضافه کردن نانو گرافن به ساختار چندسازه PLA/الیاف چوبی میزان بالاتری از سفتی مشاهده شده است و بالاترین میزان مدول ذخیره در استفاده از ۳۰ درصد الیاف چوبی با استفاده از ۱/۵ درصد نانو گرافن مشاهده شده است.

در بررسی پیک $\tan \delta$ دو فاکتور جابه‌جایی دما و ارتفاع پیک در منحنی این آزمون مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند. در شکل ۲ مشاهده می‌شود که افزودن الیاف به پلی‌لاکتیک خالص باعث انتقال پیک به سمت دمای بالاتر شده است. استفاده از الیاف بیشتر مهاجرت دما را به سمت راست نمودار یعنی دمای بالاتر با وضوح بیشتری نشان داده است. انتقال به دمای بالاتر با حضور الیاف را می‌توان به محدودیت حرکت مولکول‌ها به دلیل بهبود یافتن واکنش الیاف در پلیمر PLA نسبت داد. درحالی‌که استفاده از نانو گرافن موجب جابه‌جایی بیشتری در دما به سمت راست نمودار شده است و این موضوع می‌تواند بیانگر واکنش بهتر بین الیاف و PLA با حضور نانو گرافن باشد. همچنین قابل مشاهده است که با حضور الیاف و بعد نانو گرافن ارتفاع پیک نسبت به PLA خالص کاهش یافته است.

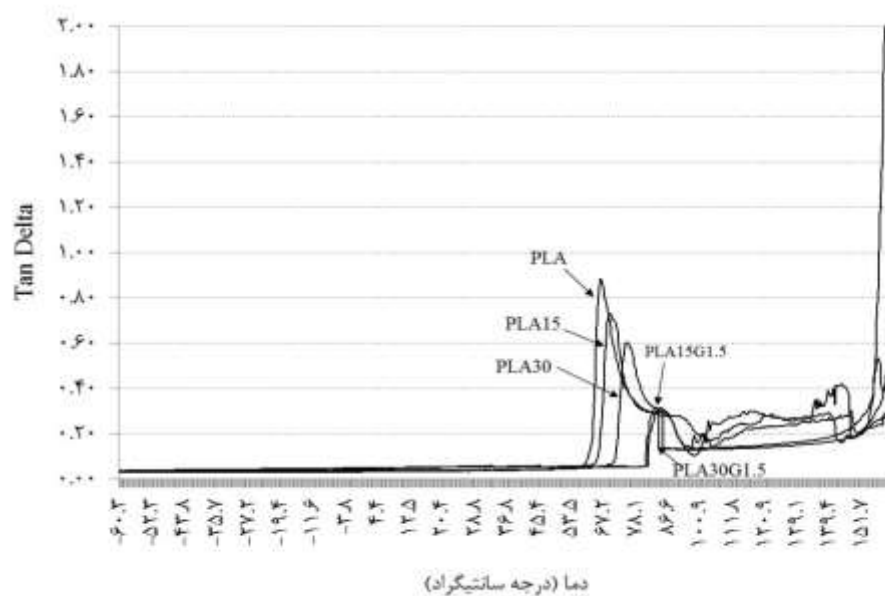
نانو گرافن تأثیر مثبتی بر T_g داشته که نشان‌دهنده تغییر از ویژگی نرم و انعطاف به حالت سخت و سفت است. البته دمای ذوب (T_m) در بین چندسازه‌های مختلف تغییرات معنی‌داری را نشان نداده است. افزودن الیاف به PLA باعث افزایش میزان T_c و ΔH_c شده است. به طوری‌که با افزودن نانو گرافن در هر دو میزان T_c نسبت به چندسازه بدون نانو افزایش چشمگیری را نشان داده است. بالاترین میزان آنتالپی بلورینگی در چندسازه حاوی ۱۵ درصد الیاف چوبی مشاهده شده است. افزایش درجه بلورینگی با افزودن الیاف به پلی‌لاکتیک اسید خالص در حالی رخ داده است که با افزایش میزان بالاتر الیاف کاهش در این ویژگی مشاهده شده است. با افزودن نانو گرافن به ساختار چندسازه PLA/الیاف چوبی روند افزایشی در درجه بلورینگی مشاهده شده است ولی با افزایش بیشتر نانو گرافن اختلاف معنی‌داری در این ویژگی دیده نشده است.

آنالیز دینامیکی-مکانیکی

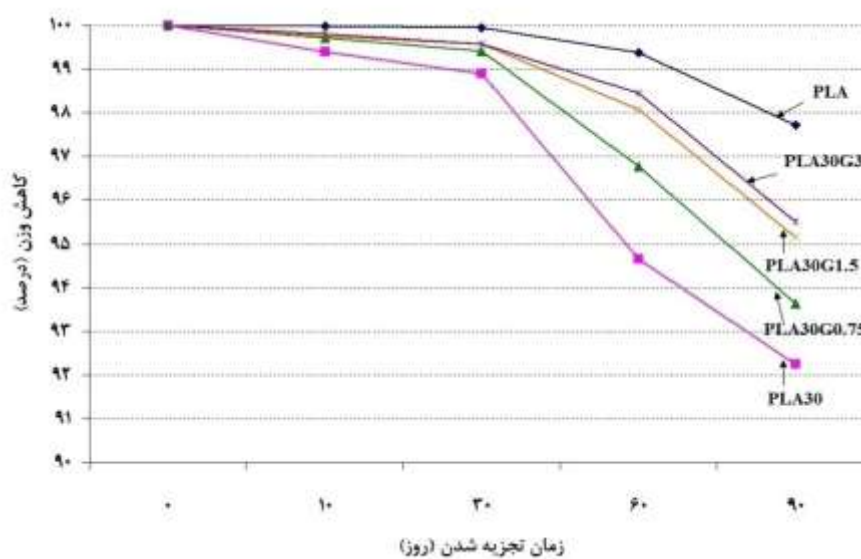
در شکل ۱ مشخص است که استفاده از الیاف بهبود چشمگیرتری در مدول ذخیره چندسازه نسبت به PLA خالص را سبب شده است. به طوری‌که با افزودن میزان بالاتر



شکل ۱- ارتباط دما با مدول ذخیره PLA خالص و چندسازه PLA/الیاف چوبی/نانو گرافن



شکل ۲- ارتباط دما با تانژانت دلتا PLA خالص و چندسازه PLA/الیاف چوبی/نانو گرافن



شکل ۳- ارتباط بین زمان کود شدن و کاهش وزن در PLA خالص و چندسازه PLA/الیاف چوبی/نانو گرافن

کاهش وزن بیشتری رخ داده است (شکل ۳). در زمان‌های ابتدایی پس از گذشت ۱۰ و ۳۰ روز کاهش وزن قابل توجهی در وزن نمونه‌ها مشاهده نشده اما با افزایش زمان

آزمون زیست تجزیه پذیری در خاک در بررسی زیست تجزیه پذیری نمونه‌ها در خاک مشخص شده است که با افزایش زمان در این آزمون در تمامی نمونه‌ها

علت جلوگیری انتقال و پخش زنجیره مولکولی پلیمر به سطح کریستال پلیمر در حال رشد مشاهده نمود. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده حاصل از تغییرات T_c و χ می توان بیان کرد که به کار بردن الیاف چوبی و همچنین نانو گرافن دارای تأثیر هسته‌زایی است و تأثیر مثبتی بر درجه بلورینگی (χ) داشته است.

بررسی آزمون DMTA نشان داده است که مدول ذخیره PLA از میزان ۱۶۵۸ مگاپاسکال با افزودن ۱۵ درصد الیاف به PLA خالص مدول ذخیره به ۱۷۴۹ مگاپاسکال افزایش یافته و با افزودن ۳۰ درصد الیاف چوبی مدول ذخیره به ۱۷۹۷ مگاپاسکال افزایش یافته است. بنابراین می توان بیان کرد که افزودن الیاف چوبی به پلی لاکتیک اسید خالص دارای خاصیت تقویت‌کنندگی بوده که باعث انتقال تنش مؤثر و مناسب از ماتریس به الیاف چوبی شده است (Rana et al., 1999). در نمودار مدول ذخیره قابل مشاهده است که استفاده از نانو گرافن باعث بهبود بیشتر در مدول ذخیره چندسازه شده است. الیاف تیمار شده با استفاده از نانو گرافن به میزان ۱/۵ درصد و استفاده از ۱۵ و ۳۰ درصد الیاف مدول ذخیره به ترتیب به ۱۸۸۵ و ۲۱۸۲ مگاپاسکال انتقال یافتند که بیانگر خاصیت تقویت‌کنندگی بالای نانو گرافن در ترکیب چندسازه PLA/الیاف چوبی است.

معمولاً انتقال به دمای بالاتر و کاهش اوج پیک در رفتار چندسازه‌های پلیمری/الیاف طبیعی نشان‌دهنده محدودیت حرکت مولکول‌ها به علت بهبود یافتن واکنش الیاف در پلیمر PLA می‌باشد (Guo و همکاران، ۱۹۹۳). در بررسی پیک $\tan \delta$ دیده شد که به کار بردن الیاف چوبی و همچنین نانو گرافن باعث انتقال پیک دما به سمت دمای بالاتر شده و اوج پیک کاهش یافته است. این رفتار بیان‌کننده محدودیت حرکت مولکول‌ها با افزودن الیاف و نانو گرافن در ساختار چندسازه می‌باشد.

در ارتباط با زیست تجزیه‌پذیری PLA خالص و چندسازه‌های ساخته شده در خاک معمولی مشخص شده که پس از ۹۰ روز کاهش وزنی در حدود ۲/۵ درصد رخ داده است. با افزودن ۳۰ درصد الیاف چوبی به PLA کاهش وزن

تفاوت‌های بین نمونه‌ها به صورت آشکارتری نمایان شده است. با افزودن الیاف به PLA خالص افزایش چشمگیری در کاهش وزن چندسازه مشاهده شده است. در صورتی که افزودن نانو گرافن به چندسازه PLA زیست تجزیه‌پذیری نمونه‌ها کاهش یافته و با افزایش بیشتر نانو گرافن از ۱/۵ به ۳ درصد در چندسازه کاهش وزن کمتری مشاهده شده است.

بحث

آزمون دینامیکی مکانیکی (DMTA)، گرماسنج پوشی تفاضلی (DSC) و زیست تجزیه‌پذیری چندسازه پلی لاکتیک اسید/الیاف چوبی به همراه تأثیر استفاده از سه میزان نانو گرافن در این تحقیق بررسی شده است. آزمون دینامیکی-مکانیکی روش نوینی است که پاسخ ماده را در دماهای مختلف بررسی می‌کند و به علت سرعت و دقت بالا امروزه به عنوان روشی فراگیر در بررسی چندسازه‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

در بررسی آزمون DSC مشخص شده که با افزودن ۱۵ و ۳۰ درصد الیاف به PLA میزان T_g از ۳۸/۶۵ به ۴۳/۲۴ و ۴۰/۳۹ افزایش یافته است. این افزایش در میزان T_g را می توان به تغییر حالت از ویژگی نرم و انعطاف‌پذیر به حالت سخت و سفت دانست (Velasco et al., 1996). همکاران (۲۰۱۵) اعلام کردند که افزودن الیاف کاه گندم به پلی لاکتیک اسید باعث بهبود در درجه بلورینگی چندسازه نسبت به PLA خالص شده است. بنابراین می توان اعلام کرد که افزودن الیاف چوبی و همچنین نانو گرافن دارای تأثیر مثبت بر T_g بوده است. همچنین افزودن الیاف چوبی و نانو گرافن به PLA میزان T_c و ΔH_c را افزایش داده است. بر اساس بررسی‌های Albano و همکاران (۲۰۰۳) در چندسازه پلیمر/الیاف طبیعی دو فاکتور اصلی کنترل‌کننده بلورینگی را می توان مشاهده کرد؛ نخست اینکه تأثیر مثبت استفاده از الیاف چوبی بوده که تأثیر هسته‌زایی است که در نتیجه باعث افزایش دمای بلورینگی (T_c) شده و تأثیر مثبتی بر درجه بلورینگی (χ) خواهد داشت. درثانی اینکه با افزودن الیاف کاهش در دمای بلورینگی (T_c) و تأثیر منفی بر درجه بلورینگی (χ) به

- 48(8):850–858.
- Mohamadi, S., Sharifi-Sanjani, N., and Foyouhi, A., 2013, Evaluation of graphene nanosheets influence on the physical properties of PVDF/PMMA blend. *Journal of Polymer Research*, 20(1):1–10.
- Hajian, M., Reisi, M. R., Koochmarch, G. A., and Jam, A. R. Z., 2012, Preparation and characterization of polyvinylbutyral/graphene nanocomposite. *Journal of Polymer Research*, 19(10):1–7.
- Mohanty, A. K., Misra, M., and Drzal, L. T., 2002, Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Journal of Polymers and the Environment*, 10 (1): 19-26.
- Avella, M., Bogoeva, G. G., Buz̄arowska, A., Emanuela, M., Gentile, G., and Grozdanov, A., 2008, Poly (lactic acid)-Based Biocomposites Reinforced with Kenaf Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 108 (6), 3542–3551.
- Ishaku, U. S., Pang, K. W., Lee, W. S., and Mohd Ishak, Z. A., 2002, Mechanical properties and enzymic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled poly (ϵ -caprolactone). *European Polymer Journal*, 38 (2):393-401.
- Shibata, M., Takachiyo, K. I., Ozawa, K., Yosomiya, R., and Takeishi, H., 2002, Biodegradable polyester composites reinforced with short abaca fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 85 (1): 129-138.
- Oksman, K., 2000, Mechanical Properties of Natural Fibre Mat Reinforced Thermoplastic. *Applied Composite Materials*, 7 (5): 403-414.
- Huda, M.S, Drzal, L.T., Mohanty, A.K. and Misra, M., 2006, Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly (lactic acid) (PLA) composites: a comparative study. *Composites Science and Technology*, 66 (11-12):1813–1824.
- Bledzki, A.K. and Jaszkiwicz, A., 2010, Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres – A comparative study to PP. *Composites Science and Technology*, 70 (12) 1687–1696.
- Ren, J., Wang, Q., Gu, S., Zhang, N. and Ren, T., 2006, Chain-linked lactic acid polymers by benzene diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 99 (3): 1045–1049.
- Yu, I., Dean, K. and LI, L., 2006, Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31 (6): 576–602.
- Ray, S.S., Maiti, P., Okamoto, M., Yamada, K. and Ueda, K., 2002, New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties. *Macromolecules*, 35 (8): 3104–3110.
- نمونه پس از ۹۰ روز به حدود ۸ درصد افزایش یافت که این افزایش در زیست تجزیه پذیری چندسازه PLA را می توان به شروع تخریب آنزیماتیک زنجیره سلولزی الیاف طبیعی (Ochi 2008; Yussuf *et al.*, 2010) و همچنین به نواحی کریستالین کمتر این مواد و نواحی بیشتر آمورف آنها نسبت داد که نسبت به تخریب زیست تجزیه پذیری در خاک مستعدتر هستند (Yussuf *et al.*, 2010). با افزودن نانو گرافن به چندسازه از میزان تخریب زیست تجزیه پذیری چندسازه PLA/الیاف چوبی کاسته شده است و با افزایش میزان بالاتری از نانو گرافن، کاهش وزن کمتری در نمونه ها مشاهده شده است. البته اگر بپذیریم که به عقیده Wang و Lee (۲۰۰۵) استفاده از یک ماده بین فازی باعث بهبود چسبندگی سطح مشترک شده و این موضوع مناطق در دسترس را برای هیدرولیز آنزیمی کاهش می دهد می توان بیان کرد که کاهش وزن کمتر در نمونه های حاوی نانو گرافن نیز به علت چسبندگی بالاتر بین دو فاز با حضور این ماده بوده که از تخریب زیست تجزیه پذیری این نمونه ها کاسته شده است.

منابع مورد استفاده

- Oksman, K., Skrifvars, M. and Selin, J. F., 2003. Natural fibers as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, 63(9):1317–1324.
- 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 Structures*, 62 (2): 291-302.
- Huda, M. S., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., and Misra, M., 2007. The effect of silane treated- and untreated talc on the mechanical and physic mechanical properties of poly (lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites. *Composites B*, 38(3):367–379.
- Cao, Y., Feng, J., and Wu, P., 2010, Preparation of organically dispersible graphene nanosheet powders through a lyophilization method and their poly (lactic acid) composites. *Carbon*, 48(13):3834–3839.
- Kim, I. H., and Jeong, Y. G., 2010, Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*

- Lee, S. and Wang, S., 2005, Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(2): 80-91.
- Ochi, S., 2008, Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/ PLA composites. *Mechanics of Materials*, 40(4-5): 446-452.
- Rana, A.K., Mitra, B.C. and Banerjee, A.N., 1999, Short jute fiber reinforced polypropylene composites: Dynamic mechanical study. *Journal of Applied Polymer Science*, 71 (4): 531-539.
- Guo, W. and Ashida, M., 1993, Dynamic viscoelasticities for short fiber-thermoplastic elastomer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 50 (8): 1435-1443.
- Kalagar, M., Baziyar, B., Khademi eslam, H., Ghasmi, E. and Hemmasi, A.H., 2015. The investigation on composites produced using polylactic acid/wheat straw fibers treated with silane. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research* 30(2): 207-219.
- Velasco, J. I., De Saja, J.A. and Martinez, A.B., 1996, Crystallization behavior of polypropylene filled with surface-modified talc. *Journal of Applied Polymer Science*, 61 (3): 125-132.
- Yussuf, A., Massoumi, I. and Hassan, A., 2010. Comparison of Poly lactic Acid/Kenaf and Poly lactic Acid/Rise Husk Composites: The Influence of the Natural Fibers on the Mechanical, Thermal and Biodegradability Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 18 (3), 422-429.
- Manikandan Naira, K.C., Thomasa, Sabu. And Groeninckx, G., 2001, Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres, *Composites Science and Technology*, 61 (16): 2519-2529.
- Mohanty, S., Verma, K. and Nayak, S, K., 2006, Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. *Composites Science and Technology*, 66 (3-4): 538-547.
- Corrales, F., Vilaseca, F., Llop, M., Giromes, J, Mendez, J.A. and Mutje, P., 2007, Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. *Journal of Hazardous Materials*, 144 (3): 730-735.
- Ray, D., Sarkar, B.K., Rana, A.K. and Bose, N.R., 2001. The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32 (1): 119-127.
- Wang, H., Sun, X. and Seib, P., 2003, Properties of Poly(lactic acid) Blends with Various Starches as Affected by Physical Aging, *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (13): 3683-3689.
- Chuai, C., Almdal, K., Poulsen, L. and Plackett. D., 2001, Conifer fibres as reinforcing materials for polypropylene based composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (14): 2833-2841.
- Petersson, L., Kvien, I. and Oksman, K., 2007, Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/ cellulose whiskers nanocomposites materials. *Composites Science and Technology*, 67 (11): 2535-2544.

Evaluating thermal properties and biodegradability of nanocomposites based poly(lactic acid (PLA) / wood fibers

M. Asadi¹, B. Bazyar², A.H. Hemmasi^{3*}, I. Ghasemi⁴ and M. Talaeipour²

1- Ph.D. student, Department of Wood and Paper Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Department of Wood and Paper Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

3*- Corresponding Author, Full Professor, Department of Wood and Paper Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran, email: h_hemmasi@srbiau.ac.ir

4- Processing Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.

Received: Feb., 2021

Accepted: July, 2021

Abstract

The paper aims to study differential, dynamic-mechanical and biodegradability analysis of poly(lactic acid/wood fiber (PLA) composites using three levels of nano-graphene (0.75, 1.5 and 3%). In order to mix the materials and to make standard specimens, an internal mixer and press were used. In the analysis of differential polishing calorimeter, the addition of fibers as well as nano-graphene had a positive effect on the glass transition temperature and the degree of crystallinity, which indicates a change from softness and flexibility to hardness and hardness. Dynamic-mechanical analysis has shown that the addition of wood fibers to pure poly(lactic acid can cause an increase in the storage modulus of the composite as the addition of nano-graphene is increased, while the highest value of storage modulus was related to poly(lactic acid composites and 30% of fibers. Results of $\tan \delta$ peak showed that with the presence of wood fibers and nano-graphene, the temperature was transferred to a higher temperature and the limited movement of molecules due to the improvement of the fiber reaction in the PLA polymer. The results of biodegradability test also showed that the addition of fibers to pure PLA caused a significant increase in the weight loss of the composite. Additionally, nano-graphene to PLA composites decreases with the less weight in composites.

Keywords: Poly(lactic acid composites, wood fibers, differential pounding calorimeter, dynamic-mechanical, biodegradability