



مترجم: مسعود هاشمی

کامپوزیت‌های کراتین پشم-پلی پروپیلن: خواص و تخریب حرارتی

با توجه به ارزش بالقوه ضایعات برپایه کراتین، الیاف پشم تحت هیدرولیز سبز با آب فوق گرم در راکتور مایکروویو، قرار گرفتند. هیدرولیزات‌های کراتین که حاوی آمینواسیدهای آزاد، پپتایدها و پروتئین‌های با وزن مولکولی کم هستند، به عنوان پرکننده زیستی در تهیه کامپوزیت‌های قالب یا ماتریس پلی پروپیلن استفاده شدند. پلی پروپیلن پیوند داده با انیدرید مالئیک، به عنوان سازگارکننده برای بالابردن پراکندگی یا تعلیق کراتین استفاده شد. خواص مکانیکی و حرارتی در ارتباط با بارگذاری کراتین و سازگارکننده، و خواص مربوط به مشخصه‌های مورفولوژیکی تحت بررسی قرار گرفتند. حضور کراتین وزن مولکولی قالب پلیمری را در طول فرایند حفظ کرد و خواص مکانیکی کلی خوبی به کامپوزیت‌های سازگار شده داد. هیدرولیزات‌های کراتین شدیداً روی رفتار تبلور و تخریب حرارتی-اکسایشی پلی پروپیلن مداخله کردند. افزایش نرخ تبلور پلی پروپیلن و بهبود پایداری حرارتی، به صورت تابعی از مقدار کراتین در کامپوزیت‌های سازگار شده، مشاهده شد.

۱- مقدمه

کاهش یا اکسایش استخراج می‌شود و به شکل‌های مختلفی برای کاربرد زیست‌تکنولوژیکی از قبیل فیلم‌ها، اسفنج‌ها، الیاف، بصورت منفرد یا مخلوط با دیگر پلیمرهای طبیعی و مصنوعی بازیافته می‌شود. هیدرولیز کراتین پشم و پر به الیگوپپتایدها یا آمینواسیدها نیز، روش دیگری را برای فراهم کردن مواد اولیه برای سنتز پلیمرهای نوین ارائه می‌دهد. هیدرولیز می‌تواند در شرایط فرایند متفاوت، با مواد شیمیایی مختلف انجام شود. جوشاندن در واسطه قلیایی یکی از روش‌های رایج برای هیدرولیز شدید کراتین بواسطه شکست پیوندهای پپتیدی، پیوندهای آمید اولیه و پیوندهای دی‌سولفیدی سیستم می‌باشد. اما هیدرولیز جزئی تحت شرایط فرایند کنترل شده، با هدف ایجاد طول مناسب پپتاید، نظر محققان زیادی را به خود جلب کرده است. فرایندهای سبز مثل انفجار بخاری و عملیات با آب فوق گرم نیز در نظر گرفته شده بودند.

گسترش مواد اولیه جدید از مواد مشتق شده از زیست‌توده‌ها، سود زیادی در تبدیل ضایعات کشاورزی و صنعتی به مواد دارای ارزش افزوده دارد. در طول سال‌های گذشته، تلاش‌های زیادی روی ارزش‌گذاری جریان ضایعات برپایه کراتین، ساخته شده از پشم‌های با کیفیت کم از انبارهای مزرعه، محصولات الیافی از صنعت نساجی پشم و مو و چرم، شاخ‌ها و ناخن‌ها از کشتارگاه‌ها، متمرکز شده بودند. کراتین یکی از پروتئین‌های غیرغذایی فراوان، تجدیدپذیر و مواد اولیه ارزان، می‌باشد، که چندین میلیون تن در سال در کل جهان تخمین زده می‌شود و از آنجایی که میزان سولفور آن بالا می‌باشد، سوزاندن آن برای سوخت مضر و آلوده‌کننده می‌باشد. کراتین بطور طبیعی آبدوست، نسوز، زیست‌تجزیه‌پذیر، زیست‌سازگار می‌باشد و می‌تواند در روش‌های مختلف از طریق فرآوری شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد.

در سال‌های اخیر، مطالعاتی برای ارزش‌گذاری ضایعات کراتینی، هم از طریق

کراتین توسط شکست پیوندهای سیستم دی‌سولفید از طریق عملیات‌های



جدول ۱- ترکیب وزنی مواد تحت بررسی.

Sample	iPP/PPg/KER	Sample code
iPP	100/0/0	FP
iPP/KER	90/0/10	FK
iPP/PPg	95/5/0	FgP
iPP/PPg/KER	90.25/4.75/5	FgPK5
iPP/PPg/KER	85.5/4.5/10	FgPK10
iPP/PPg/KER	76/4/20	FgPK20

۰/۵ درصد وزنی، به عنوان سازگار ساز استفاده شد.

۲-۲- تهیه کامپوزیت‌ها:

کامپوزیت‌های iPP، PPg و KER توسط اختلاط مذاب اجزاء در ۱۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه در ۶۰ rpm در مخلوط‌کن Brabender elec- tronic pasticator AEV ۱۵۳، با مقدار کراتین (KER) برابر با ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی تهیه شدند. قبل از ترکیب، پودر کراتین در ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد.

نسبت وزنی ۹۵ : ۵ بین پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک و پلی‌پروپیلن پیوند داده با انیدرید مالئیک، برای همه فرمولاسیون‌های کامپوزیت‌های iPP/PPg/KER ثابت نگاه داشته شد.

در حین فرایند، نیتروژن خشک بطور مداوم به درون مخزن اختلاط دمیده شد. پلی‌پروپیلن خالص (iPP) و مخلوط iPP/PPg ۵/۹۵ تحت شرایط یکسان فرآوری شدند و به عنوان مواد مرجع در نظر گرفته شدند. اجزای نمونه‌های تحت بررسی در جدول ۱ خلاصه شده‌اند.

نمونه‌ها در پرس داغ در ۱۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ دقیقه، بدون کاربرد هیچگونه فشاری قالب‌گیری شدند. بعد از این دوره، فشار ۵۰ بار (bar) به مدت ۲ دقیقه بکار گرفته شد و سپس صفحات پرس به سرعت تا دمای اتاق توسط آب سرد، خنک شدند. فیلم‌های با ضخامت ۱۰۰ تا ۱۲۰ میکرومتر تولید شدند.

۲-۳- روش‌ها:

۲-۳-۱- آنالیز هیدرولیزات‌های کراتین:

مقدار پروتئین با استفاده از روش سنجش پروتئین برادفورد (BioRad)، برای شناسایی پیتاید‌های با وزن مولکولی بیشتر از ۳ کیلودالتون، یعنی پروتئین‌ها، معین شد. میزان پروتئین به صورت مقدار میانگین ۳ اندازه‌گیری بدست آمد.

برای تعیین ترکیب آمینو اسیدها، پودر خشکانده شده انجمادی و پشم خالص با HCl ۶ نرمال در ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت هیدرولیز شدند. باقیمانده آمینو اسیدهای آزاد، با 6-aminoquinolyl-N-hydroxysuccinimide-dyl carbamate جداسازی شدند و روی ستون فاز معکوس استخراج شدند. کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) Waters Alliance مورد استفاده قرار گرفت و محصول شویش با استخراج در ۲۵۴ نانومتر شناسایی شد. ترکیب کمی آمینو اسید توسط کالیبراسیون با استاندارد آمینو اسید (Pierce)، سیستیک اسید و لانتینونین (TCI Europe) به عنوان استانداردهای خارجی، تعیین شد.

توزیع وزن مولکولی پروتئین‌ها توسط الکتروولیز ژل سدیم دودسیل سولفات

پیونددهی سطحی پلیمرهای مصنوعی و هم از طریق مخلوط کردن، برای تهیه کامپوزیت‌های پلیمری نو پیشنهاد شدند. کامپوزیت‌های پلی‌اتیلن با دانسیته کم و بالا با خواص مکانیکی بهبودیافته، با استفاده از کراتین لیف پر، توسط بارون و همکارانش تهیه شدند. خواص فیزیکی-شیمیایی کامپوزیت‌های حاصله، شدیداً تحت تأثیر طبیعت قالب پلیمری و شرایط اختلاط مکانیکی و حرارتی بود. زیست‌الیاف کراتین از پرهای ماکیان، نتایج امیدوارکننده‌ای را به عنوان تقویت‌کننده برای قالب کامپوزیتی پلی‌متیل‌متاکریلات از خود نشان دادند.

طبیعت آبریز آنها، امکان توزیع منظم و چسبندگی به پلیمرها را مهیا می‌کرد. مدول یانگ و مدول ذخیره در دمای اتاق در کامپوزیت‌ها افزایش یافت و در درجه حرارت بالا، تقویت‌کننده، پایداری بالاتر را فراهم کرد. کامپوزیت‌های ساخته شده از لیف پر، پلی‌پروپیلن و پلی‌پروپیلن اصلاح‌شده با انیدرید مالئیک توسط بولیونز و همکارانش تهیه شدند. کامپوزیت‌ها بهبود در خواص مکانیکی را نشان دادند، که دلالت بر این دارد که انیدرید مالئیک می‌تواند با گروه‌های آمینو اسید معینی در پروتئین کراتین واکنش دهد.

جین و همکارانش الیاف پر را از طریق پلیمریزاسیون گرافت یا پیوندی با متیل‌متاکریلات اصلاح کردند و توسط قالبگیری فشاری پرهای پیوند داده با گلیسیرول به عنوان نرم‌کننده، فیلم‌هایی را تهیه کردند.

در این مطالعه، ضایعات کراتین پشم تحت هیدرولیز سبز به کمک مایکروویو با آب فوق‌گرم قرار گرفتند و ذرات برپایه کراتین در اندازه میکرو تولید شدند. ذرات کراتین با قالب‌های پلی‌پروپیلن با هدف تولید مواد کامپوزیتی با خواص نوین مخلوط شدند.

۲- تجربیات

۲-۱- مواد:

هیدرولیزات‌های کراتین بواسطه عمل نمودن ۴۰ گرم پشم گوسفند (The Wool- mark co., Italy) در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب فوق‌گرم، به مدت ۳۰ دقیقه در ۱۸۰ درجه سانتیگراد، با استفاده از اتوکلاو سرامیکی قرار گرفته در آن مایکروویو Milestone Ethos 1600، تهیه شدند. در انتهای فرایند، اتوکلاو خنک شد و محصول بدست آمده شامل محلول آبکی قهوه‌ای مایل به زرد، با آلک فولاد ضدزنگ ۱۲۰ روزنه‌ای فیلتر شد. فاز مایع در ادامه توسط فیلتر جریان مماسی Milipore Pelicon XL با اندازه منافذ ۰/۶۵ میکرومتر، فیلتر شد و سپس خشک انجمادی شد. محصول پودر خشکانده شده انجمادی (KER) حاوی پروتئین‌های محلول در آب، الیگوپیتاید‌ها و آمینو اسیدهای آزاد، برابر با ۳۱ درصد وزن نمونه پشم اولیه بود.

ماتریس یا قالب پلیمری مورد استفاده در تهیه کامپوزیت‌ها، پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک iPP (HP552R, Lyondell Basell, Italy) با شاخص جریان مذاب ۲۵ g/10 min (MFI) (۲۳۰ درجه سانتیگراد، ۲/۱۶ کیلوگرم) بود که معمولاً برای تهیه الیاف بکار می‌رفت. پلی‌پروپیلن پیوند داده با انیدرید مالئیک، PPg (Compoline H60, Auserpolimetri, Italy) با شاخص جریان مذاب ۴۴ g/10 min (۲۳۰ درجه سانتیگراد، ۲/۱۶ کیلوگرم) و میزان انیدرید مالئیک



جدول ۲- ترکیب آمینواسیدهای پودر کراتین خشک انجمادی در مقایسه با نمونه پشم خام.

Amino acid	Wool (mol%)	KER (mol%)
Cysteic acid	0.1	0.2
Aspartic acid	7.0	7.2
Serine	10.7	9.9
Glutamic acid	12.8	15.5
Glycine	8.0	10.9
Histidine	0.9	1.1
Arginine	6.9	7.4
Threonine	5.8	5.1
Alanine	5.2	7.0
Proline	6.4	7.2
Lanthionine	0	0.9
1/2 Cystine	11.3	0.7
Tyrosine	3.3	3.4
Valine	5.8	6.6
Methionine	0.4	0.6
Lysine	3.4	2.8
Isoleucine	3.1	3.6
Leucine	6.8	7.6
Phenylalanine	2.1	2.3

وزن مولکولی کراتین می‌باشد که باعث ایجاد پپتیدهای محلول در آب و آمینواسیدهای آزاد و تغییر ساختار باقیمانده پروتئین، بواسطه شکست پیوندهای دی‌سولفیدی سیستین و تجزیه جزء پروتئین با گوگرد بالا، می‌باشد. ویژگی‌های هیدرولیزات‌های کراتین بدست‌آمده از هیدرولیز کراتین پشم به کمک مایکروویو (یعنی میزان پروتئین و ترکیب آمینواسید)، وابسته به درجه حرارت و زمان عملیات هیدرولیز می‌باشند. در این مطالعه، میزان پروتئین پودر خشک‌شده انجمادی ۷۰ درصد وزنی می‌باشد و ترکیب آمینواسید در جدول ۲ گزارش شده است.

پشم، یک پروتئین شناخته‌شده بواسطه میزان سولفور بالا و پیوندهای بین‌زنجیری و بین‌زنجیری دی‌سولفیدی می‌باشد، که آن را در مقابل مواد شیمیایی گوناگون مقاوم می‌کند. مقدار سیستین ۱/۲، شامل مقداری سیستین و مقدار بسیار کمی سیستین می‌باشد که بطور ذاتی در پشم عمل‌نشده خام موجود می‌باشد (به سیستین و سیستین با هم ۱/۲ سیستین می‌گویند).

تفاوت اصلی بین پشم خام و پودر خشک‌شده انجمادی فقدان سیستین و وجود مقداری کمی لانتیونین می‌باشد. حرارت‌دهی پشم با آب فوق‌گرم در ابتدا منجر به تجزیه مقدار کم سیستین طبیعی موجود در کراتین، به همراه آزادسازی سولفید هیدروژن می‌شود که سپس به سیستین حمله می‌کند و تجزیه را بطور خودکاتالستی سرعت می‌بخشد. به عنوان نتیجه نهایی، اغلب سیستین از دست می‌رود و مقدار سیستین (۱/۲) از ۱۱/۳ مول درصد در پشم خام به ۰/۷ مول درصد در نمونه هیدرولیز شده کاهش پیدا می‌کند.

علاوه بر این، واکنش خود اتصال‌عرضی بین سیستین و باقیمانده لایسین با باقیمانده‌های دی‌هیدروآلانین، سبب تشکیل لانتیونین می‌شود (جدول ۲). هنگامی که پودر کراتین را با پشم خام مقایسه می‌کنیم، هیچ اختلافی در نسبت بین آمینواسیدهای آبدوست (آسپارتیک اسید، گلوتامیک اسید، هیستیدین، آرژینین، لایسین) و آبگریز (والین، لوسین، ایزولوسین، متیونین، فنیل‌آلانین) مشاهده نمی‌شود؛ افزایش مقدار آمینواسیدهای پایدار در برابر گرما (گلوتامیک

پلی‌اکریل‌آمید (SDS-PAGE)، طبق روش لاملی تعیین شد. شیوه‌های تجربی اتخاذشده، در مقاله قبلی بطور مفصل شرح داده شده بودند.

۲-۳-۲- آنالیز کامپوزیت‌ها:

شناسایی مولکولی توسط کروماتوگرافی اندازه‌طردی (SEC) با استفاده از سیستم Waters GPCV2000، مجهز به ستون PLGel Olexis و آشکارساز شکست‌سنج تقاضلی در ۰-۵ دی‌کلروبنزن در ۱۴۵ درجه سانتیگراد انجام شد. کالیبراسیون عمومی از ۱۸ استاندارد پلی‌استایرن، با وزن مولی از ۱۶۲ تا ۱۰۶ × ۳/۲۸ گرم بر مول بدست آمد.

مورفولوژی فیلم‌های نمونه توسط میکروسکوپ نوری پلاریزه (POM) با استفاده از میکروسکوپ Nikon Eclipse TE 2000-U مجهز به Linkam LTS420 Stage system بررسی شدند.

سینتیک‌های تبلور هم‌دمای یا ایزوترمال توسط گرماسنج پوشی تفضلی (DSC) با استفاده از سیستم Perkin-Elmer Pyris 1 و کالیبره‌شده با استاندارد ایندیوم بررسی شدند. نمونه (حدود ۳ میلی‌گرم) تا ۱۹۵ درجه سانتیگراد حرارت داده شد و به مدت ۳ دقیقه، برای از بین بردن سابقه حرارتی قبلی، در این دما نگاه داشته شد. سپس، در تجزیه و تحلیل تبلور ایزوترمال، نمونه در نرخ اسمی ۵۰۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه، تا درجه حرارت تبلور انتخابی ۱۲۷ درجه سانتیگراد خنک شد. جریان گرمای بیرون داده‌شده در طول تبلور ایزوترمال یا هم‌دمای، به عنوان تابعی از زمان ثبت شد.

خواص کششی نمونه‌ها در دمای اتاق با استفاده از دستگاه آزمایش خواص مکانیکی Zwick Roell ProLine Z010 در سرعت ثابت ۳ میلی‌متر بر دقیقه آزمایش شد. خواص مکانیکی، از منحنی‌های تنش-کرنش ارزیابی شدند. برای هر ماده، حداقل ۵ نمونه آزمایش شد.

تجزیه و تحلیل‌های گرموزن‌سنجی (TGA) روی دستگاه Perkin Elmer TGA-7 با پن یا ظرف مخصوص پلاتینیومی با استفاده از ۳/۵ میلی‌گرم از ماده تحت بررسی، انجام شدند. نمونه‌ها در نرخ گرمایش ۲۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه در اتمسفر هوا یا نیتروژن، تحت نرخ جریان ۳۵ میلی‌لیتر بر دقیقه، حرارت داده شدند. TGA و منحنی‌های گرموزن‌سنجی مشتقی (DTG) در محدوده ۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد ثبت شدند.

اندازه‌گیری‌های گرماسنجی جریان احتراق پیرولیزی، روی گرماسنج احتراق در مقیاس میکرو Fire Testing Technology انجام شدند. نمونه‌های ۳ ± ۰/۳ میلی‌گرمی تا ۷۵۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر نیتروژن با نرخ حرارت‌دهی ۱ سانتیگراد بر ثانیه حرارت داده شدند. گازهای پیرولیزی بطور کامل در محفظه احتراق در ۹۰۰ درجه سانتیگراد تحت مخلوط N₂/O₂ با نسبت ۸۰ به ۲۰، اکسایش یافتند. انجام تست ۴ مرتبه تکرار شد و میانگین نتایج اعلام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خصوصیات هیدرولیزات‌های کراتین:

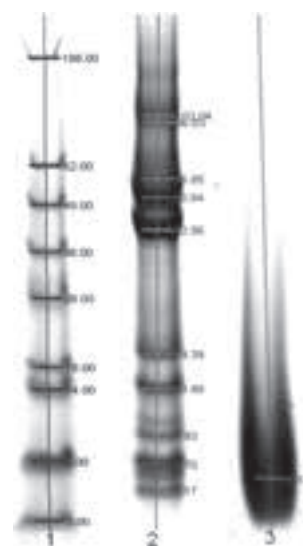
هیدرولیز پشم با آب فوق‌گرم، شامل شکست ساختار بافت لیف، احیا یا کاهش



فرآوری نشده را ارئه می‌دهد. دمای اختلاط برای بالابردن عملکرد بهتر پلی‌پروپیلن پیوند داده با انیدرید مالئیک در ۱۹۰ درجه سانتیگراد تنظیم شده بود. پلی‌پروپیلن خالص عمل‌آوری شده (PP) جرم مولکولی کمتری نسبت به پلی‌پروپیلن فرآوری نشده (حدود ۳۰ درصد) نشان داد، که دلالت بر این دارد که شرایط اختلاط اتخاذ شده، سبب تخریب حرارتی-مکانیکی زنجیرهای پلی‌پروپیلن به دلیل تنش شدید مکانیکی و حرارتی اعمال شده در طول فرایند ذوب، می‌شود.

کاهش کمتری در مقدار Mw در مخلوط Pgp نیز مشاهده شد. بر خلاف آن، کامپوزیت‌های PK و PgpK، جرم مولکولی مشابه با پلی‌پروپیلن فرآوری نشده نشان دادند. جزء کراتین به نظر می‌رسد که نقش محافظ را نسبت به تخریب زنجیر مولکولی بازی می‌کند و از تخریب یا تجزیه حرارتی-مکانیکی قالب پلی‌پروپیلن در همه کامپوزیت‌ها جلوگیری می‌کند.

درجه پراکندگی کراتین در کامپوزیت‌ها بوسیله تجزیه و تحلیل انجام شده روی نمونه‌های ذوب شده در ۱۹۰ درجه سانتیگراد، بوسیله میکروسکوپ نوری پلاریزه به تصویر کشیده شد. عکسهای میکروسکوپی نمونه PK، وجود قلمروهای بزرگ مجزای تجمعات کراتین را نشان داد (شکل a.۲). قلمروهای کراتین شکل نامنظم



شکل ۱- الگوهای SDS-PAGE: (۱) وزن مولکولی استاندارد؛ (۲) پشم خام؛ (۳) پودر خشک شده انجمادی.

اسید، گالیسین، پرولین، آلانین، والین) نیز مشاهده شد.

الگوهای الکتروفورس (حرکت ذرات معلق مایع توسط نیروی برق) پودر کراتین در شکل ۱ نشان داده شده‌اند و با الگوی وزن مولکولی پشم خام مقایسه شده‌اند. پشم خام شامل دو جزء کراتین اصلی است: پروتئین‌های با گوگرد کم فیلامنت‌های واسطه، که وزن مولکولی آنها در محدوده ۴۳-۶۷ کیلودالتون می‌باشد، و پروتئین با گوگرد بالای ماتریس یا قالب، که وزن مولکولی آنها در محدوده ۱۱-۲۸ کیلودالتون می‌باشد. الگوی الکتروفورس پودر کراتین خشک انجمادی، حضور پروتئین‌های با وزن مولکولی کمتر را (حدود ۵ کیلودالتون)، حاصل از هیدرولیز پیوندهای پپتیدی نشان داد.

علاوه بر این، طبق تجزیه و تحلیل آمینواسیدها، وجود پروتئین‌های با وزن مولکولی کم تنها ممکن است به دلیل مقدار بیشتر واکنش تخریب (حذف بتا یا β -elimination القا شده توسط گرما در سیستم پشم-آب فوق گرم) نسبت به مقدار خود-اتصال-عرضی دهندگی از طریق تشکیل لانتیونین باشد.

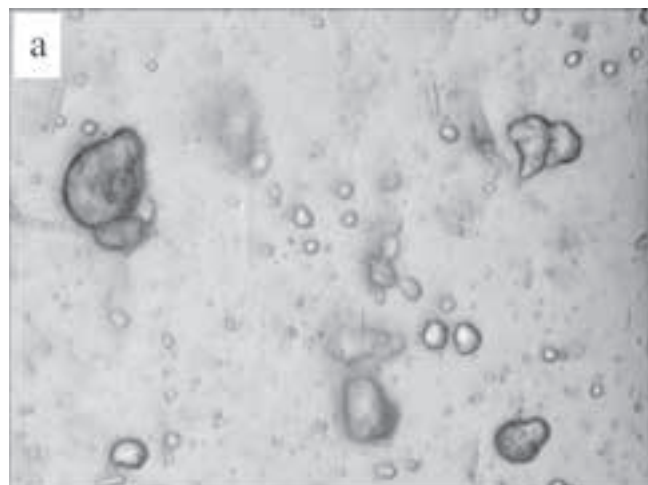
۲-۳- خواص و بررسی کامپوزیت‌ها:

۱-۲-۳- شناسایی مولکولی و مورفولوژی:

جدول ۳ مشخصات وزن مولکولی، یعنی وزن مولکولی متوسط (Mw) و توزیع وزن مولکولی (D) نمونه‌های تهیه شده توسط اختلاط مذاب و پلی‌پروپیلن‌های

جدول ۳- داده‌های مولکولی و پارامترهای تبلور ایزوترمال یا هم‌دم.

Sample	M_w (kg mol ⁻¹)	D	$t_{0.5}$ (min)	n	K_n (min ⁻ⁿ)
PP unprocessed	190	4.8			
Pp unprocessed	146	3.6			
PP	128	3.9	3.30	3.1	0.015
PK	186	4.7	3.13	2.9	0.033
Pgp	160	4.4	3.75	3.1	0.010
PgpK5	183	4.9	2.83	3.2	0.013
PgpK10	186	4.9	2.26	3.3	0.034
PgpK20	178	4.7	0.99	3.2	0.658



شکل ۲- عکسهای میکروسکوپ نوری پلاریزه: (a) PK و (b) PgpK10 ذوب شده در ۱۹۰ درجه سانتیگراد.



جدول ۴- داده‌های کششی برای کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن.

Sample	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ_{yield} (%)	ϵ_{break} (%)
PP	2480 ± 60	33.6 ± 0.8	2.9 ± 0.2	3.1 ± 0.2
PK	2570 ± 59	28.9 ± 1.0	2.2 ± 0.2	2.8 ± 0.3
PgP	2490 ± 88	36.2 ± 1.0	3.8 ± 0.3	4.0 ± 0.3
PgPK5	2520 ± 101	36.0 ± 1.2	4.1 ± 0.3	5.1 ± 0.5
PgPK10	2610 ± 98	34.2 ± 1.1	3.2 ± 0.3	4.0 ± 0.4
PgPK20	2770 ± 112	32.0 ± 0.9	2.3 ± 0.3	2.5 ± 0.4

را ایجاد می‌کند. پارامترهای تبلور وابسته به نوع هسته‌زایی و هندسه کریستال‌های رشدکننده، در جدول ۳ گزارش شده‌اند.

تبلورهای هم‌دما توسط توان Avrami حدود ۳ مشخص شدند، که اشاره بر رشد سه بعدی واحدهای کریستالی ایجاد شده توسط هسته‌زایی همگن دارد. پارامتر نرخ تبلور تحت تأثیر حضور ذرات کراتین می‌باشد و مقدار K_n با بالا رفتن میزان کراتین در کامپوزیت، افزایش می‌یابد.

مواد تحت بررسی در منحنی تنش-کرنش رفتار تسلیمی از خود نشان دادند و خواص کششی در جدول ۴ خلاصه شده‌اند. نمونه PP بلافاصله بعد از رسیدن به بیشینه تنش پاره شد و این امر دلیل واضحی بر شکنندگی و عدم انعطاف آن داشت. آزمایشات کششی روی کامپوزیت‌ها، بطور کلی افزایش مدول الاستیسیته (E) و کاهش مقاومت در نقطه تسلیم (σ) را به دلیل حضور ذرات کراتین نشان دادند. شکنندگی یا تردی مشخص مخلوط PK به فقدان چسبندگی سطح مشترک نسبت داده می‌شود، که به خوبی توسط مقدار ازدیاد طول تا حد پارگی (ϵ_{break}) نشان داده شده است. واضح است، کامپوزیت PK، حدود ۱۰ درصد کاهش مقدار ازدیاد طول تا حد پارگی، نسبت به PP از خود نشان می‌دهد.

آزمایشات کششی روی کامپوزیت‌های سازگاری شده PgPK، افزایش ناگهانی مدول الاستیسیته را به عنوان تابعی از مقدار کراتین به نمایش گذاشتند. افزایش مدول الاستیسیته (E) بیشتر از ۱۰ درصد، برای کامپوزیت‌های PgPK20، هنگامی که با مخلوط PgP مرجع مقایسه شدند، ثبت شده است.

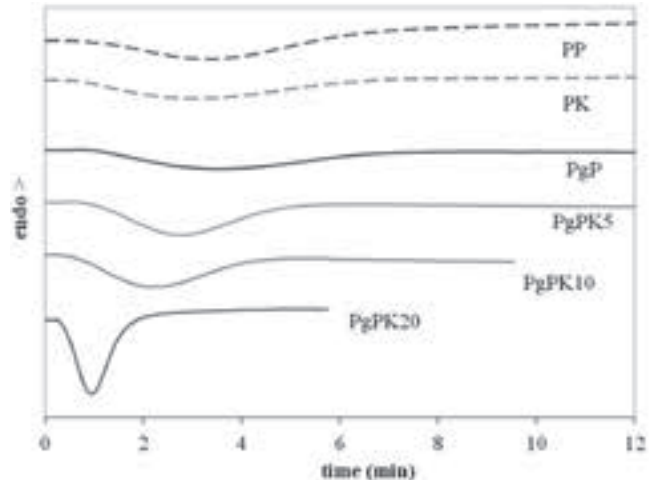
مقادیر مقاومت در نقطه تسلیم، ازدیاد طول تسلیم و ازدیاد طول تا حد پارگی بدست آمده برای کامپوزیت‌های حاصله PgPK5 و PgPK10 بسیار مشابه با مقادیر محاسبه شده برای مخلوط PgP می‌باشد؛ بر خلاف آن، کاهش قابل توجه این پارامترهای فیزیکی-مکانیکی برای کامپوزیت با مقدار بیشتر کراتین، PgPK20، مشاهده شد.

بهترین نتایج برای کامپوزیت PgPK5 بدست آمد، از آنجایی که نسبت بین عامل سازگاری سازگاری PP و جزء کراتین در ۱ تنظیم شده است؛ این نسبت توسط مطالعات گوناگون به عنوان نسبت ایده‌آل برای سازگاری کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن

جدول ۵- داده‌های TGA تحت اتمسفر خشی و اکسایشی.

Sample	T_i (°C) ^a	T_{max} (°C) ^a	R (wt.%) ^a	T_i (°C) ^b	T_{max} (°C) ^b
PP	385	476	0	240	376
KER	169	330	16	149	305
PK10	276	478	1	255	380
PgP	399	478	0	246	377
PgPK5	314	479	0.4	263	382
PgPK10	285	481	1	264	385
PgPK20	254	483	2.6	259	396

^a Nitrogen atmosphere.
^b Air atmosphere.



شکل ۳- منحنی‌های DSC پلی‌پروپیلن‌های مرجع و کامپوزیت‌های تبلور یافته هم‌دما در ۱۲۷ درجه سانتیگراد.

و ابعاد متغیری به میزان چند میکرومتر ارائه کردند. هنگامی که سازگاری سازگاری PP مورد استفاده قرار گرفته بود، پراکندگی جزء کراتین بطور قابل توجهی بهبود یافت. توزیع خوب ذرات کراتین به صورت یک بافت یکنواخت برای نمونه PgPK10 نمایش داده شده است (شکل ۲b). مورفولوژی مشابهی برای کامپوزیت‌های سازگاری شده حاوی ۵ و ۲۰ درصد کراتین ثبت شد.

۳-۲-۲- تبلور و رفتار مکانیکی:

منحنی‌های تفاضلی تبلور، بوسیله DSC تحت شرایط هم‌دما در ۱۲۷ درجه سانتیگراد، برای پلی‌پروپیلن خالص و کامپوزیت‌ها در شکل ۳ گزارش شده‌اند. رفتار گرمایی نمونه‌های PP و PK کاملاً مشابه ظاهر شد، درحالی‌که در کامپوزیت‌های سازگاری PgPK، با افزایش مقدار کراتین، افزایش تصاعدی نرخ تبلور مشاهده شد.

در جدول ۳، زمان نیمه تبلور ($t_{0.5}$) که به عنوان زمان مورد نیاز برای رسیدن به ۵۰ درصد از تبلور کامل تعریف می‌شود، برای همه نمونه‌ها گزارش شده است. کاهش کم (حدود ۵ درصد) مقدار زمان نیمه تبلور برای نمونه مخلوط PK در مقایسه با نمونه PP مشاهده می‌شود.

بنابراین داده‌های تبلور اشاره بر مداخله ضعیف جزء کراتین روی سینتیک‌های تبلور پلی‌پروپیلن برای نمونه PK دارند. کاهش ناگهانی زمان نیمه تبلور برای کامپوزیت‌های PgPK مشاهده می‌شود و $t_{0.5}$ محاسبه شده برای کامپوزیت PgPK20 حدود یک چهارم مقدار محاسبه شده برای مخلوط مرجع PgP می‌باشد. بهبود قابل توجه در نرخ تبلور پلی‌پروپیلن، می‌تواند به نقش هسته‌زایی ایفا شده بواسطه جز کراتین نسبت داده شود. عمل هسته‌زایی ذرات کراتین به دلیل پراکندگی خوب آنها در قالب پلیمری می‌باشد. همانطور که توسط بررسی و شناسایی مورفولوژیکی نیز ثابت شد، پراکندگی همگن، توسط جزء PgP بسیار مطلوب می‌باشد.

سینتیک‌های تبلور هم‌دما توسط معادله مشهور Avrami شرح داده شدند، که امکان محاسبه K_n و n ، به ترتیب یعنی ثابت نرخ تبلور کلی و شاخص Avrami



معرفی شده بود. بطور خلاصه، وقتی که چسبندگی پلیمر/کراتین بهبود می‌یابد، یعنی هنگامی که گروه عاملی انیدرید مالئیک در قالب پلی‌پروپیلنی جا داده می‌شود، تنش‌ها بطور بسیار مؤثرتری از قالب پلیمر به زیست‌پرکننده منتقل می‌شود و بنابراین خواص مکانیکی بهتری حاصل می‌شود.

۳-۲-۳- تخریب حرارتی و رفتار احتراق:

اثر ذرات هیدرولیزات کراتین روی پایداری و تخریب حرارتی کامپوزیت‌ها بوسیله TGA در دو حالت اتمسفر خنثی و اکسایشی مورد مطالعه قرار گرفت. جدول ۵ داده‌های تجربی TGA و DTG را به همراه درجه حرارت مربوط به کاهش وزن ۲ درصدی اولیه (T_i)، درجه حرارت نرخ بیشینه کاهش وزن (T_{mr}) و باقیمانده (R) در ۷۰۰ درجه سانتیگراد، خلاصه کرده است.

تحت اتمسفر خنثی، پلی‌پروپیلن در یک مرحله از ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد بطور کامل تبخیر شد، درحالی‌که کراتین در دمای پایین‌تر شروع به تخریب کرد و باقیمانده ذغال قابل توجهی تولید کرد (شکل a.۴).

کراتین یک ناحیه تخریب پهن بین ۱۵۰ و ۵۲۰ درجه سانتیگراد ارائه داد: تجزیه حرارتی با تکامل آب به آرامی شروع شد، و سپس بالای ۲۵۰ درجه سانتیگراد سریع‌تر شد و ترموگرام (منحنی حرارتی) بواسطه کاهش وزن چشمگیر (حدود ۸۰ درصد) تعیین شد. نمودار DTG نمونه کراتین بواسطه همپوشانی وقایع تجزیه مشخص شد (شکل b.۴). تخریب چند مرحله‌ای با یک پیک اصلی متمرکز در ۳۳۰ درجه سانتیگراد و یک شانه پیک مشخص در حدود ۳۰۰ درجه سانتیگراد، نشان می‌دهد که محصولات تجزیه در مراحل آزاد شده‌اند، که مکانیزم‌های درگیر مختلفی را منعکس می‌کند.

اختلاط یا واردسازی کراتین، به دلیل پایداری حرارتی کمتر آن، دمای تخریب کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلنی را شدیداً کاهش می‌دهد و روی T_{mr} ، تحت شرایط خنثی یا بی‌اثر، اندکی تأثیر می‌گذارد (شکل ۵). در مقایسه با پلیمرهای پرنشده مرجع، هر دو کامپوزیت‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی کراتین، یک کاهش قابل توجه در پایداری حرارتی بر حسب مقدار $T_{20\%}$ (حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد) و افزایش کمی در مقدار T_{mr} ، به دلیل حضور جزء کراتین، ارائه کردند. بنابراین، استفاده از جزء سازگار سازنده، رفتار تخریب حرارتی کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلنی را در بارگذاری یکسان کراتین در محیط بدون هوا، به مقدار زیادی اصلاح نکرد.

مقدار T_i مربوط به کامپوزیت‌های سازگار شده PgPK، وقتی که میزان کراتین افزایش یافت، بطور محسوس کاهش پیدا کرد (شکل ۵). با مقایسه نمونه PgP پرنشده، افزودن کراتین باعث ایجاد بهبود اندکی در T_{mr} مربوط به کامپوزیت‌های سه‌گانه شد و افزایش بیشتری برای کامپوزیت PgPK20 (حدود ۵ درجه) بدست آمد. همچنین، با افزایش بارگذاری کراتین تا حدود ۲/۶ درصد برای کامپوزیت PgPK20، باقیمانده خاکستر بطور یکنواختی افزایش یافت.

شکل ۶ و ۷ منحنی‌های TGA بدست‌آمده در شرایط اکسایشی را گزارش می‌کنند. بطور کلی، ترموگرام‌های عمل‌آوری مذاب پلی‌پروپیلن‌ها و کامپوزیت‌های آنها، درمقایسه با منحنی‌های بدست‌آمده تحت شرایط اتمسفری خنثی به سمت

دماهای کمتر شیف‌ت پیدا کردند. پایداری حرارتی پلی‌پروپیلن در محیط هوایی به شدت کاهش یافت و فرایند تخریب از طریق مسیری که سر و کار با شکست پیوندهای آلیلی ضعیف از طریق گرما داشت، به وقوع پیوست. تخریب حرارتی-اکسایشی PP خالص، در حین مرحله اول از ۲۰۰ تا ۴۲۰ درجه سانتیگراد به وقوع پیوست؛ و به دنبال آن مرحله کاهش وزن مینور یا کمتر (حدود ۱/۵ درصد) از ۴۲۰ تا ۴۷۰ درجه سانتیگراد رخ داد.

منحنی DTG کراتین دو پیک مجزا، متمرکز در حدود ۳۰۵ و ۶۲۵ درجه سانتیگراد نشان داد، که دلالت بر دو مرحله تخریب متمایز دارد. در بالای ۱۵۰ درجه سانتیگراد، کراتین در معرض کاهش وزن آهسته جهت تشکیل باقیمانده ذغال ۳۸ درصد وزنی در ۴۵۰ درجه سانتیگراد قرار می‌گیرد، که بین ۴۸۰ و ۷۲۰ درجه سانتیگراد بطور کامل اکسایش می‌یابد. حضور کراتین در کامپوزیت نسبت به پلی‌پروپیلن مرجع مربوطه، به افزایش کلی در پایداری حرارتی کامپوزیت کمک می‌کند. همانطور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، مقادیر مشخص بدست‌آمده T_i و T_{mr} برای کامپوزیت‌ها، همواره بالاتر از مقادیر مربوط به نمونه مرجع می‌باشند و بهبودهای بیشتری برای مجموعه‌های PgP و PgPK مشاهده شدند.

بنابراین، کاهش وزن در هردو کامپوزیت، با اثر بیشتر در کامپوزیت‌های سازگار شده آهسته‌تر شد، که سطح بهتری از پراکندگی کراتین را ارائه می‌کرد. محدوده حرارتی که در آن کامپوزیت‌های سازگار سازی شده تجزیه می‌شوند، با افزایش بارگذاری ذرات کراتین، تدریجاً به سمت دماهای بالاتر شیف‌ت پیدا کرد (شکل ۷). مخصوصاً کامپوزیت‌های سه‌گانه مقدار T_i مشابهی نشان دادند که این نتایج بطور قابل توجهی بیشتر از نتایج مربوط به قالب پلیمری PgP می‌باشد. مقدار T_{mr} کامپوزیت‌های PgPK با افزایش میزان کراتین تدریجاً بهبود یافت و بهبود ۲۰ درجه سانتیگرادی برای نمونه PgPK20 نسبت به نمونه PgP مرجع بدست آمد.

حضور کراتین در مخلوط، قادر به تولید بازده ذغال بالا می‌باشد، که مسئول افزایش دمای تخریب مخلوط می‌باشد. این افزایش، بیشتر برای آزمایشات انجام‌شده در اتمسفر هوا مشخص بود؛ در حقیقت ذغال، یک باقیمانده بر پایه کربن است که دستخوش تخریب اکسایشی آرام قرار می‌گیرد.

اثر مانع، نفوذ محصولات اکسایش حرارتی فزاینده را به فاز گاز، و ضمناً نفوذ اکسیژن را از فاز گاز به قالب پلیمری، تحت تأثیر قرار می‌دهد. می‌دانیم که قابلیت تشکیل ذغال در حین تخریب حرارتی، یک ویژگی اساسی سیستم‌های بازدارنده یا ضد شعله متورم‌شونده می‌باشد و برخی از ترکیبات زیست‌پایه نشأت‌گرفته از منابع تجدیدپذیر (لیگنین، نشاسته، سلولز)، به عنوان تشکیل‌دهنده‌های ذغال در فرمولاسیون‌های متورم‌شونده ارزیابی شده بودند.

خواص احتراق یا سوختن کامپوزیت‌های بر پایه کراتین بوسیله گرماسنجی احتراق در مقیاس میکرو (MCC) ارزیابی شدند. MCC یک تکنیک در مقیاس کوچک است که در سالهای اخیر گسترش یافته است و برپایه اصل مصرف اکسیژن می‌باشد. پارامترهای ابتدایی بدست‌آمده توسط MCC، یعنی پیک نرخ آزادسازی حرارت (PHRR)، ظرفیت آزادسازی گرما (HRC)، گرمای کل آزاد شده (THR) و دما در PHRR (Tp)، در جدول ۶ گزارش شده‌اند. شکل



یافت. رفتار مشابهی نیز برای مقدار PHRR مشاهده شد. علاوه بر این، مقدار T_p ، اختلافات قابل توجهی بین کامپوزیت‌ها و قالب‌های پلیمری مرجع نشان داد. حضور کراتین بر مقدار T_p اثر می‌گذارد و با افزایش میزان کراتین، T_p بهبود می‌یابد. این داده‌ها در توافق کاملی با مقادیر T_{mr} بدست‌آمده توسط آزمایشات TGA (جدول ۵) بودند.

۴- نتیجه‌گیری

هدف از مطالعه حاضر، استفاده از زیست‌پرکننده بر پایه کراتین برای تولید کامپوزیت‌های بر پایه پلی‌پروپیلن بود. روش غیر شیمیایی برای هیدرولیز و استخراج مواد پروتئینی از کراتین پشم با استفاده از تشعشع مایکروویو در آب فوق‌گرم، بکار گرفته شد. تکنولوژی مایکروویو برای عملیات مؤثر در تبدیل ضایعات بر پایه کراتین پشم به مواد ارزش‌افزوده بسیار امیدوارکننده ظاهر شد. کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/هیدرولیزات‌های کراتین توسط اختلاط مذاب با استفاده از پلی‌پروپیلن پیوند داده با انیدرید مالئیک به عنوان سازگارساز، تهیه شدند.

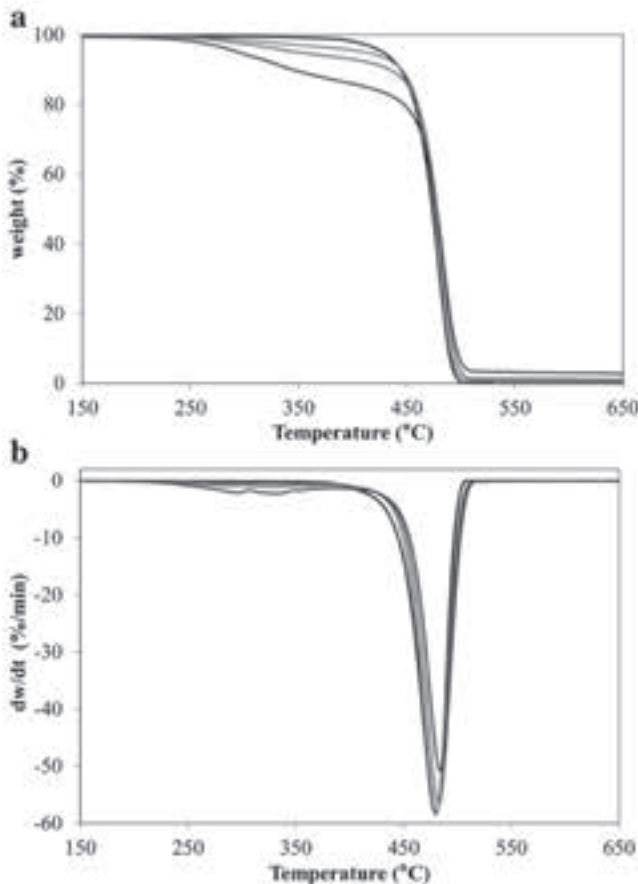
همانطور که توسط بررسی جرم مولکولی اثبات شد، پودر کراتین به عنوان

جدول ۶- پارامترهای MCC برای کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلنی.

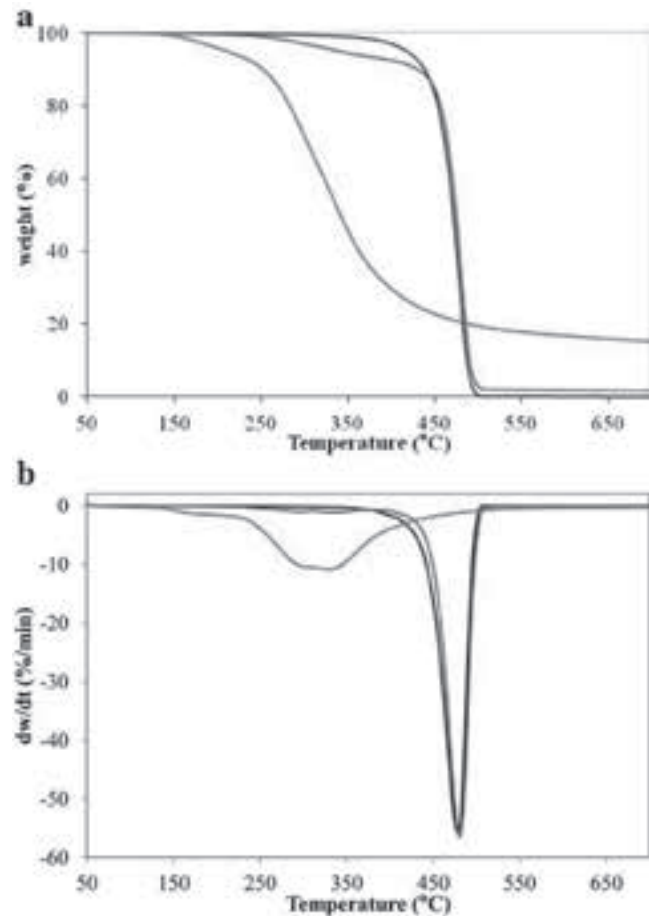
Sample	THR (kJ g^{-1})	PHRR (W g^{-1})	HRC ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)
PP	43.5 ± 1.9	1170 ± 6	1177 ± 7	479.7 ± 1.3
PK10	40.0 ± 0.3	1134 ± 39	1151 ± 39	484.0 ± 0.7
PgP	42.8 ± 1.1	1165 ± 45	1171 ± 48	479.6 ± 0.5
PgPK5	41.8 ± 0.6	1152 ± 24	1167 ± 25	481.8 ± 1.1
PgPK10	40.4 ± 1.1	1132 ± 37	1149 ± 39	484.2 ± 0.7
PgPK20	38.3 ± 1.3	1040 ± 33	1045 ± 33	485.3 ± 0.9

منحنی نرخ آزاد شدن گرمای کامپوزیت‌ها در مقایسه با منحنی پلی‌پروپیلن مرجع مشابه به نظر می‌رسید، که مصداق این است که فرایند تجزیه قالب پلیمری، بواسطه حضور کراتین تغییر نکرده بود (شکل ۸).

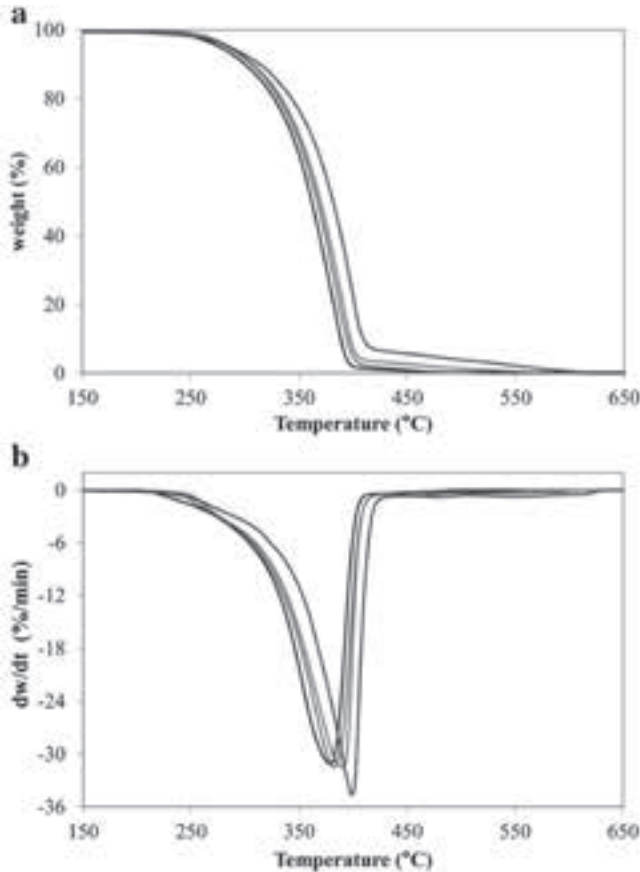
مقایسه نتایج در جدول ۶ ثابت می‌کند که ورود کراتین در قالب پلیمری، THR و HRC را کاهش می‌دهد، درحالی‌که T_p را برای کامپوزیت‌ها بهبود می‌بخشد. پارامترهای MCC مربوط به کامپوزیت PK10 و PgPK10 نتیجه مشابهی داشتند که دلالت بر این دارد که سازگارسازی کامپوزیت‌ها دارای اثر اندکی روی خواص احتراق کامپوزیت‌های بر پایه کراتین می‌باشد. برای کامپوزیت‌های PgPK، تنها می‌توان به کاهش اندک در مقدار THR با افزایش مقدار کراتین توجه کرد. اما، ارتباط مستقیمی بین مقدار HRC و میزان کراتین وجود ندارد: در میزان کم کراتین (تا حدود ۱۰ درصد)، مقدار HRC به عدد کوچکتري کاهش یافت و سپس در بارگذاری‌های بالاتر کراتین، این مقدار بطور قابل توجهی کاهش



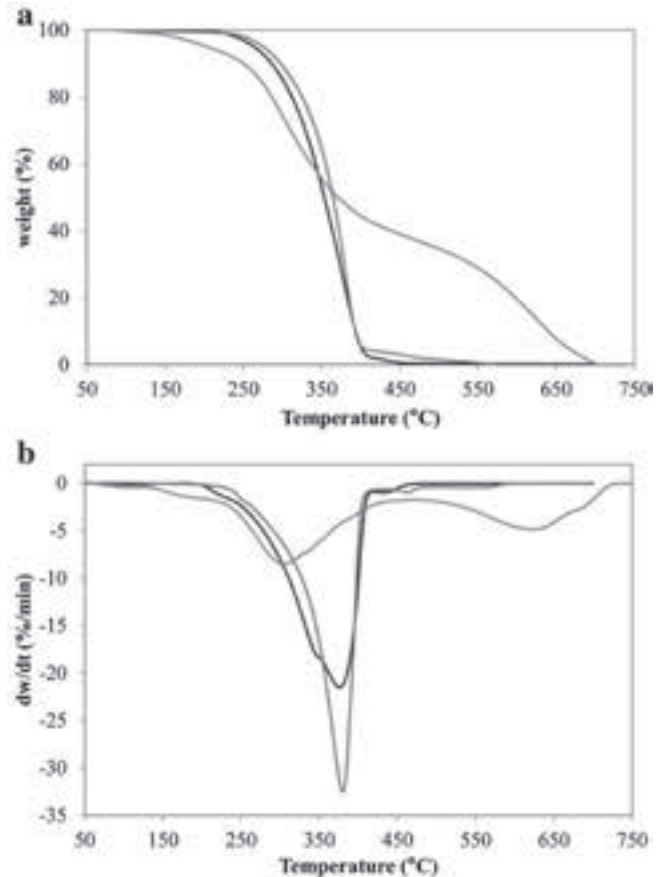
شکل ۵- منحنی‌های TGA (a) و DTG (b) در اتمسفر خنثی برای: PgP (خط مشکی)، PgPK5 (خط سبز)، PgPK10 (خط قرمز)، و PgPK20 (خط آبی).



شکل ۶- منحنی‌های TGA (a) و DTG (b) تحت اتمسفر نیتروژن برای: PP (خط مشکی)، کراتین (خط صورتی) و PK (خط قرمز).



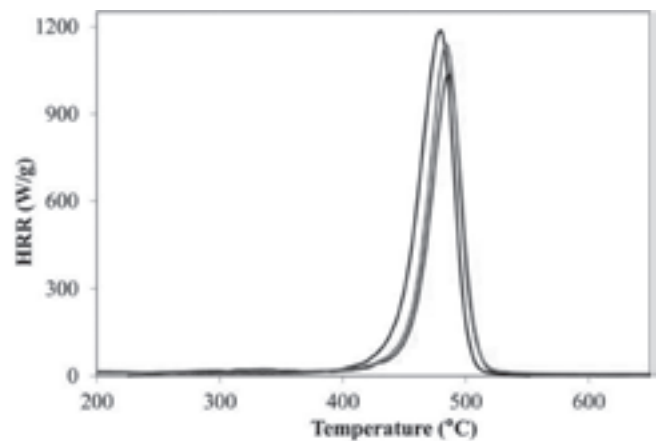
شکل ۷- منحنی‌های TGA (a) و DTG (b) در اتمسفر هوا برای: PgP (خط مشکی)، PgPK5 (خط سبز)، PgPk10 (خط قرمز) و PgPk20 (خط آبی).



شکل ۸- منحنی‌های TGA (a) و DTG (b) در اتمسفر هوا برای: PP (خط مشکی)، کراتین (خط صورتی)، و PK (خط قرمز)

پایدارکننده عمل کرد و از قالب پلی‌پروپیلنی در برابر تخریب حرارتی-مکانیکی در طول فرایند محافظت کرد.

تجزیه و تحلیل مورفولوژیکی، حضور تجمعات کراتین مجزا را در کامپوزیت سازگارسازی‌نشده نشان دادند، درحالی‌که پراکندگی همگن ذرات کراتین در ماتریس پلیمری برای کامپوزیت‌های سازگارسازی‌شده بدست آمد. برهمکنش



شکل ۹- منحنی نرخ آزادسازی حرارت در برابر دما برای PgP (خط مشکی)، PgPK10 (خط قرمز) و PgPK20 (خط آبی).

خوب بین اجزاء، خواص نهایی کامپوزیت‌ها را بهبود بخشید. هیدرولیزات‌های کراتین، دخالت مشخصی روی تخریب حرارتی-اکسایشی و رفتار تبلور پلی‌پروپیلن از خود نشان دادند.

کامپوزیت‌های سازگارسازی‌شده، بهبود مقاومت حرارتی را به نمایش گذاشتند، بطوریکه فرایند تخریب حرارتی به دماهای بالاتری شفت پیدا کرد. افزایش پایداری حرارتی به عنوان تابعی از میزان کراتین در مجموعه کامپوزیت‌های سازگارسازی‌شده پلی‌پروپیلن-کراتین مشاهده شد. هیدرولیزات‌های کراتین به عنوان عامل هسته‌زا در کامپوزیت‌های سازگارسازی‌شده عمل کردند و باعث بهبود نرخ تبلور پلی‌پروپیلن شدند.

حضور کراتین خواص مکانیکی خوبی را به کامپوزیت داد و افزایش تصاعدی مدول الاستیسیته به عنوان تابعی از مقدار کراتین مشاهده شد. کامپوزیت‌های سازگارسازی‌شده در میزان کراتین کم، مقادیر استحکام و ازدیاد طولی مشابه با پلی‌پروپیلن خالص ارائه کردند و بنابراین خواص مناسب ماده را برای تولید لیف حفظ کردند.