نشریه علمی- پژوهشی مهندسی هوانوردی
سال بیست و هشتم، شماره اول، بهار و تابستان 1405

بررسی خواص کششی نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌لاکتیک اسید/لاستیک طبیعی/نانوکیتوسان/الیاف کنف

حبیب شوره کندی[1]، نیما رفاهتی[*2]، میثم نوری نیارکی[3]

1- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مکانیک، واحد دماوند، دانشگاه آزاد اسلامی، دماوند، ایران

2- دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، واحد دماوند، دانشگاه آزاد اسلامی، دماوند، ایران

3- استادیار، دانشکده مهندسی هوافضا، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، تهران، ایران

(دریافت مقاله: 1404/05/19 تاریخ پذیرش: 1404/07/12)

چکیده

در این تحقیق، تأثیر حضور نانوکیتوسان و الیاف کنف بر روی استحکام کششی و ازدیاد طول تا شکست کامپوزیت پلیمری PLA/SMR20 به صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. متغیرهای مورد مطالعه شامل 2- 6 درصد وزنی نانوکیتوسان، 5 - 15درصد وزنی الیـاف کنـف و 10 - 30 درصد وزنی لاستیک طبیعی SMR20 هستند. ترکیبات با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت به روش رویه پاسخ طراحـی آزمـایش شدند و به وسیله یک دستگاه مخلوط‌کن داخلی ترکیب و نمونه‌های آزمون کشش به‌وسیله دستگاه پرس گـرم طبـق اسـتانداردهای مربوطـه ساخته شدند. آزمون کشش برای تعیین استحکام کششی و ازدیاد طول تا شکست نمونه‌ها انجام شد. نتایج نشان داد که افزایش درصـد وزنـی نانوکیتوسان در درصدهای وزنی پایین استحکام کششی و ازدیاد طول تا شکست را به ترتیب 34 و 4 درصد افزایش داده و در درصدهای وزنی بالا باعث کاهش خواص کششی شده است. افزایش الیاف کنف استحکام کششی و ازدیاد طول تا شکست را به ترتیب 27 و 18 درصد افـزایش داده است. افزایش درصد وزنی لاستیک طبیعی SMR20 بر روی استحکام کششی تأثیر نداشته ولی باعث افزایش 43 درصدی ازدیاد طول تـا شکست گردیده است.

واژه‌های کلیدی: *نانوکامپوزیت، زیست‌تخریب‌پذیر، کیتوسان، الیاف کنف، لاستیک طبیعی، خواص کششی*

Investigation of Tensile Properties in Biodegradable Nanocomposites of Polylactic acid/Natural Rubber/Chitosan/Kenaf Fiber

Habib Shorekandi, Nima Refahati and Meysam Nouri Niyaraki

Abstract

This study experimentally investigated the effects of chitosan nanoparticles and kenaf fibers on the tensile strength and elongation at break of PLA/SMR20 polymer composites. The studied variables included 2-6 wt% chitosan nanoparticles, 5-15 wt% hemp fibers, and 10-30 wt% natural rubber (SMR20). The compound formulations were designed using Design-Expert software through response surface methodology (RSM) and mixed using an internal mixer. Tensile test specimens were then prepared using a hot press machine according to relevant standards. Tensile tests were conducted to determine the tensile strength and elongation at break of the samples. The results revealed that: Increasing chitosan nanoparticle content at lower concentrations (up to 4 wt%) enhanced tensile strength and elongation at break by 34% and 4%, respectively, while higher concentrations led to deterioration of mechanical properties. Kenaf fiber reinforcement improved tensile strength and elongation at break by 27% and 18%, respectively. Although natural rubber (SMR20) showed no positive effect on tensile strength, it significantly increased elongation at break by 43%.

Key words: *Nanocomposite, Biodegradable, Chitosan, Hemp fibers, Natural rubber, tensile properties*

* نویسنده پاسخگو: نیما رفاهتی تلفن: 09120240388 پست الکترونیک: nima.refahati@iau.ac.ir

این مقاله تحت لیسانس آفرینندگی مردمی (Creative Commons License) در دسترس شما قرار گرفته است. برای جزئیات این لیسانس از آدرس https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode دیدن فرمایید.

مقدمه

صنعت پلاستیک‌های سنتی مبتنی بر نفت که از دهه 1950 به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته اند، امروزه به یکی از بزرگترین چالش‌های زیست محیطی جهان تبدیل شده‌اند. سالانه بیش از 400 میلیون تن پلاستیک در سراسر جهان تولید می‌شود که حدود 36 درصد آن مربوط به بسته‌بندی‌های یک‌بارمصرف است. مشکل اصلی این مواد زمان تجزیه بسیار طولانی آنهاست که بین 100 تا 1000 سال تخمین زده می‌شود [1]. این ویژگی منجر به تجمع روزافزون زباله‌های پلاستیکی در محیط زیست شده است. در این شرایط، توسعه پلیمرهای زیست تخریب پذیر به عنوان راهکاری اساسی مورد توجه قرار گرفته است. برخلاف پلاستیک‌های سنتی، این مواد تحت شرایط خاص توسط میکروارگانیسم‌ها به آب، دی‌اکسید کربن و زیست توده تجزیه می‌شوند [2]. در میان این مواد، پلی لاکتیک اسید (PLA[1]) به دلیل خواص مکانیکی مناسب و امکان تولید از منابع تجدیدپذیر مانند نشاسته ذرت یا نیشکر، جایگاه ویژه‌ای دارد. با این حال، PLA در حالت خالص دارای محدودیت‌هایی از جمله شکنندگی بالا، مقاومت حرارتی محدود و هزینه تولید نسبتاً بالا است. این چالش‌ها موجب شده تا تحقیقات گسترده‌ای بر روی اصلاح خواص این پلیمر از طریق ترکیب با مواد طبیعی متمرکز شود. در این راستا، استفاده از ترکیباتی مانند لاستیک طبیعی، نانو مواد و الیاف گیاهی می‌تواند راهکار مناسبی برای بهبود خواص مکانیکی و کاهش هزینه‌های تولید باشد، در حالی که ویژگی زیست‌تخریب‌پذیری را نیز حفظ می‌کند [5-3].

در یک مطالعه مروری جامع، اولانیان[2] و همکارانش [6] به بررسی سیستماتیک پتانسیل‌های کاربردی نانوکامپوزیت‌های پایه پلی‌لاکتیک اسید (PLA) تقویت‌شده با مواد طبیعی پرداختند. این پژوهش نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های PLA به دلیل مزایای منحصر به فردی همچون زیست‌تخریب‌پذیری، سازگاری محیطی و قابلیت تنظیم خواص از طریق ترکیب با مواد طبیعی، گزینه‌ای ایده‌آل برای جایگزینی پلاستیک‌های متعارف محسوب می‌شوند. محققان با بررسی ترکیب PLA با الیاف لیگنوسلولزی، الاستومرهای طبیعی و نانوپرکننده‌های آلی، به چالش‌های مهمی در زمینه بهبود خواص مکانیکی و حرارتی این کامپوزیت‌ها اشاره کرده‌اند. از جمله این چالش‌ها می‌توان به نیاز به ارتقای چقرمگی، مقاومت به ضربه و پایداری حرارتی اشاره کرد. در پاسخ به این چالش‌ها، راهکارهای متعددی پیشنهاد شده است که از آن جمله می‌توان به اصلاح شیمیایی سطح الیاف برای بهبود چسبندگی بین‌فازی، آلیاژسازی با پلیمرهای انعطاف‌پذیر برای افزایش مقاومت به ضربه و بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی برای دستیابی به بهترین خواص اشاره کرد. این راهکارها به طور همزمان امکان حفظ مزایای زیست‌تخریب‌پذیری و سازگاری محیطی این مواد را فراهم می‌آورند. نتایج مطالعه مروری آنها نشان می‌دهد که با وجود چالش‌های موجود، نانوکامپوزیت‌های پایه PLA تقویت‌شده با مواد طبیعی پتانسیل بالایی برای کاربردهای مختلف صنعتی دارند و با به کارگیری راهکارهای مناسب می‌توان به مواد کامپوزیتی با عملکرد مطلوب دست یافت.

نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر به عنوان نسل جدیدی از مواد مهندسی شده، ترکیبی هوشمندانه از فناوری نانو و مواد دوستدار محیط زیست را ارائه می‌دهند. این مواد با بهره‌گیری از ماتریس‌های پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر و تقویت‌کننده‌های نانومتری طبیعی، توانسته‌اند محدودیت‌های مواد سنتی را برطرف نمایند. ویژگی‌های منحصر به فردی همچون نسبت استحکام به وزن بالا، پایداری حرارتی بهبود یافته و قابلیت تجزیه‌پذیری کنترل‌شده، این مواد را به گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای پیشرفته تبدیل کرده است. صنعت هوافضا به عنوان یکی از پیشگامان استفاده از نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر شناخته می‌شود. در این صنعت، کاهش وزن سازه‌ها بدون افت خواص مکانیکی از اولویت‌های اصلی محسوب می‌شود. این مواد در ساخت قطعات داخلی هواپیما، پنل‌های بدنه و حتی برخی اجزای ساختاری به کار می‌روند. علاوه بر مزیت کاهش وزن، ویژگی‌های ضدباکتریایی این مواد در محیط‌های بسته کابین هواپیما نیز حائز اهمیت است [7 و 8]. فراتر از صنعت هوافضا، نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر کاربردهای گسترده‌ای در سایر صنایع پیدا کرده‌اند. در صنعت خودروسازی، از این مواد برای تولید قطعات داخلی، پنل‌های بدنه و اجزای تزئینی استفاده می‌شود [9]. صنعت بسته‌بندی مواد غذایی نیز به طور فزاینده‌ای به سمت استفاده از این مواد

[1] Polylactic Acid
[2] Olaniyan

گرایش یافته است، چرا که علاوه بر خواص ممانعتی مناسب در برابر رطوبت و اکسیژن، از خاصیت ضدباکتریایی ذاتی نیز برخوردارند [10]. در حوزه پزشکی، از این مواد برای ساخت ایمپلنت‌های موقت، سیستم‌های دارورسانی و بسترهای مهندسی بافت استفاده می‌شود که پس از انجام وظیفه به طور طبیعی در بدن تجزیه می‌شوند. با وجود مزایای متعدد، توسعه نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر با چالش‌هایی همراه است. کنترل دقیق نرخ تجزیه‌پذیری، بهبود پایداری حرارتی و افزایش مقیاس تولید از مهم‌ترین این چالش‌ها محسوب می‌شوند. با این حال، پیشرفت‌های اخیر در زمینه اصلاح سطح نانوذرات و بهینه‌سازی فرمولاسیون‌ها، نویدبخش توسعه هرچه بیشتر این مواد در آینده است [11].

لاستیک طبیعی SMR20 به عنوان یکی از مهم‌ترین انواع لاستیک‌های استاندارد مالزی شناخته می‌شود که با دارا بودن خواص مکانیکی مطلوب و ساختار شیمیایی منحصر به فرد، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف دارد. این ماده که از شیره درخت هِوِآ برازیلینسیس[3] استخراج می‌شود، به دلیل دارا بودن سطوح بالایی از پلی‌ایزوپرن (بیش از 90%)، انعطاف‌پذیری و چقرمگی استثنایی از خود نشان می‌دهد. در صنعت پلیمر، از SMR20 به عنوان اصلاح‌کننده ضربه و بهبود دهنده انعطاف‌پذیری در ترکیب با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مانند PLA استفاده می‌شود [12]. حضور گروه‌های عاملی قطبی در ساختار این لاستیک طبیعی، امکان ایجاد پیوندهای بین‌فازی قوی با ماتریس پلیمری و نانوذرات تقویت‌کننده را فراهم می‌آورد که منجر به بهبود همزمان استحکام و چقرمگی کامپوزیت‌های نهایی می‌گردد [13]. رزکروز[4] و همکارانش [14] به بررسی جامع خواص حرارتی و مکانیکی کامپوزیت‌های زیستی بر پایه PLA تقویت‌شده با الیاف سلولزی در مقیاس‌های مختلف پرداختند. آنها در این مطالعه به طور جامع تأثیر افزودن نانوذرات سلولزی و الیاف سلولزی ماکرو مقیاس را بر استحکام کششی، مدول الاستیک، دمای انتقال شیشه‌ای (Tg)و پایداری حرارتی کامپوزیت‌ها مورد ارزیابی قرار دادند. آنها به طور دقیق تأثیر افزودن نانوذرات سلولزی و الیاف سلولزی ماکرو مقیاس را بر استحکام کششی، مدول الاستیک و کرنش تا نقطه شکست بررسی کرده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که حضور نانوذرات سلولزی به دلیل اندازه کوچک و سطح ویژه بالا، بهبود قابل توجهی در استحکام کششی و مدول الاستیک ایجاد می‌کند، اما افزودن الیاف سلولزی ماکرو مقیاس بیشتر منجر به افزایش کرنش تا نقطه شکست و انعطاف‌پذیری می‌شود. همچنین، مقاله به اهمیت استفاده از عامل‌های سازگارکننده برای بهبود چسبندگی بین فازهای PLA و سلولزی تأکید کرده و نشان دادند که عدم وجود این عامل‌ها می‌تواند منجر به کاهش خواص مکانیکی شود.

پونگ[5] و همکاران [15]، تأثیر سینرژیک سه جزء اصلی (PLA، لاستیک طبیعی و الیاف کاه برنج) بر ویژگی‌های فیلم‌های کامپوزیتی را به‌طور جامع مورد بررسی قرار دادند. آنها نتیجه گرفتند که ترکیب بهینه 20٪ وزنی لاستیک طبیعی در ماتریس PLA، ضمن حفظ 85٪ از استحکام کششی اولیه، موجب افزایش 60٪ چقرمگی و 45% انعطاف‌پذیری می‌شود. نوآوری اصلی تحقیق آنها در به‌کارگیری همزمان الیاف کاه برنج به‌عنوان تقویت‌کننده طبیعی بود که منجر به بهبودهای قابل‌توجهی در خواص مکانیکی شد. نتایج آنها نشان داد که افزودن 10٪ وزنی الیاف کاه برنج به زمینه پلیمری، افزایش 40% در مدول کششی و 35٪ در مقاومت به ضربه را به‌دنبال دارد که ناشی از تشکیل شبکه‌ای از پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل سطح الیاف و ماتریس پلیمری است. تحلیل‌های میکروسکوپی نیز تأثیر مثبت عامل جفت‌کننده را در کاهش اندازه ذرات و توزیع یکنواخت فازها تأیید کرد. از جنبه کاربردی، این کامپوزیت‌ها کاهش 25٪ در نفوذپذیری بخار آب و تجزیه‌پذیری 70٪ در مدت 8 هفته در شرایط کمپوست را نشان دادند که آن‌ها را به گزینه‌ای ایده‌آل برای بسته‌بندی‌های پایدار تبدیل می‌کند.

نانوکیتوسان به عنوان یک بیوپلیمر طبیعی مشتق شده از کیتین، به دلیل ساختار نانومتری، زیست‌سازگاری و خواص عملکردی منحصر به فرد، توجه زیادی را در تحقیقات مواد پیشرفته به خود جلب کرده است. این نانوماده که از طریق دناتوره کردن و هیدرولیز کنترل‌شده کیتین به دست می‌آید، دارای گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل فعال در سطح است که امکان ایجاد پیوندهای قوی با ماتریس پلیمری و سایر نانوذرات را فراهم می‌کند. در نانوکامپوزیت‌های پلیمری، نانوکیتوسان نه تنها به عنوان تقویت‌کننده مکانیکی عمل

[3] Hiva Brazilianensis
[4] Ruz-Cruz
[5] Pongputthipat

می‌کند، بلکه به دلیل خواص ضدباکتریایی ذاتی، کاربردهای بالقوه‌ای در بسته‌بندی مواد غذایی و مصارف پزشکی پیدا کرده است. توزیع یکنواخت نانوذرات کیتوسان در ماتریس پلیمری منجر به بهبود همزمان استحکام کششی، مدول الاستیسیته و پایداری حرارتی کامپوزیت می‌شود، در حالی که ویژگی زیست‌تخریب‌پذیری سیستم را نیز حفظ می‌نماید [16]. رودریگوس[6] و همکارانش [17] به بررسی خواص مکانیکی، حرارتی و ضدمیکروبی نانوکامپوزیت‌های پایه کیتوسان پرداختند. این تحقیق نشان داد که افزودن نانوکیتوسان به ماتریس پلیمری منجر به بهبود 35 درصدی استحکام کششی و افزایش 25 درصدی مدول یانگ شد که ناشی از تشکیل شبکه‌ای از پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های عاملی کیتوسان و زنجیره‌های پلیمری بود. از سوی دیگر، نتایج آزمون‌های حرارتی بهبود پایداری حرارتی تا 40 درجه سانتیگراد را در مقایسه با نمونه‌های کنترل نشان داد. همچنین، آنها در تصاویر SEMنشان دادند که توزیع یکنواخت نانوذرات کیتوسان در ماتریس پلیمری منجر به کاهش اندازه حفرات تا 70 نانومتر و بهبود خواص ممانعتی شده است. الیاس[7] و همکارانش [18] در مطالعه‌ای به بررسی جامع کاربردهای نانوکامپوزیت‌های پایه کیتوسان و کیتوسان اصلاح‌شده تقویت‌شده با الیاف طبیعی پرداختند. این تحقیق نشان داد که ترکیب کیتوسان با الیاف طبیعی مانند کنف، بامبو و نارگیل می‌تواند منجر به توسعه مواد پیشرفته با خواص بهبودیافته شود. یافته‌های کلیدی این پژوهش مروری حاکی از آن بود که این نانوکامپوزیت‌های هیبریدی می‌توانند افزایش 40-30 درصدی در استحکام مکانیکی و بهبود 50-35 درصدی در پایداری حرارتی را در مقایسه با کیتوسان خالص نشان دهند. نتایج تحقیق آنها نشان داد که این نانوکامپوزیت‌ها کاربردهای امیدوارکننده‌ای در حوزه‌های مختلف از جمله بسته‌بندی هوشمند مواد غذایی، مهندسی بافت، تصفیه آب و ذخیره‌سازی انرژی دارند. به ویژه، این پژوهش بر پتانسیل بالای این مواد در توسعه بسته‌بندی‌های فعال ضدمیکروبی با خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری تأکید کرد که می‌توانند به کاهش آلودگی‌های پلاستیکی کمک کنند.

الیاف کنف به عنوان یکی از مهم‌ترین الیاف طبیعی لیگنوسلولزی، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی مانند استحکام کششی بالا، وزن سبک و زیست‌تخریب‌پذیری کامل، جایگاه ویژه‌ای در توسعه کامپوزیت‌های سبز پیدا کرده است. این الیاف که از ساقه گیاه کنف[8] استخراج می‌شوند، دارای ساختار میکروفیبریلی متشکل از 70 تا 80 درصد سلولز، همی‌سلولز و لیگنین هستند که ترکیب مناسبی از خواص مکانیکی و پایداری حرارتی را ارائه می‌دهند. در نانوکامپوزیت‌های پلیمری، الیاف کنف به عنوان تقویت‌کننده‌های طبیعی عمل کرده و با ایجاد شبکه‌ای مستحکم در ماتریس پلیمری، استحکام کششی و مقاومت به ضربه کامپوزیت را به طور همزمان بهبود می‌بخشند. مزیت کلیدی این الیاف، سازگاری شیمیایی خوب با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مانند PLA است که امکان ایجاد پیوندهای بین‌فازی قوی را فراهم می‌کند. علاوه بر این، استفاده از الیاف کنف به جای الیاف مصنوعی، نه تنها هزینه تولید را کاهش می‌دهد، بلکه مزایای زیست‌محیطی قابل توجهی نیز به همراه دارد [19 و 20]. آسیراف و همکارانش [21] به بررسی سیستماتیک رفتار دینامیکی- مکانیکی کامپوزیت‌های زیستی تقویت‌شده با الیاف سلولزی کنف تحت تأثیر روش‌های مختلف شیمیایی پرداختند. آنها نشان دادند که اصلاح شیمیایی الیاف کنف می‌تواند به طور قابل توجهی پارامترهای دینامیکی- مکانیکی شامل مدول ذخیره‌سازی (تا 45٪ افزایش)، مدول اتلاف (تا 30٪ بهبود) و دمای انتقال شیشه‌ای (حدود 10-15 درجه سانتیگراد جابجایی) را تحت تأثیر قرار دهد. همچنین در مطالعه مروری که توسط کومار[9] و همکارانش [22] انجام شد، پژوهشگران به بررسی سیستماتیک عملکرد مکانیکی، روش‌های اصلاح و چالش‌های پیش روی کامپوزیت‌های زیستی تقویت شده با الیاف کنف پرداختند. نتایج تحقیق آنها نشان داد که با بهینه‌سازی پارامترهای ساخت، این کامپوزیت‌ها می‌توانند به استحکام کششی در محدوده 58 تا 110 مگاپاسکال و مدول الاستیسیته 8 تا 12 گیگاپاسکال دست یابند که آنها را به رقیبی جدی برای کامپوزیت‌های مصنوعی متداول تبدیل می‌کند.

[6] Rodrigues
[7] Ilyas
[8] Cannabis sativa
[9] Kumar

هدف اصلی این مطالعه، بهینه‌سازی استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر تقویت‌شده با الیاف کنف و کیتوسان است. این تحقیق با استفاده از روش باکس بنکن برای طراحی آزمایش، به دنبال تعیین تأثیر دقیق درصدهای مختلف تقویت‌کننده‌ها بر خواص کششی است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، از ترکیب چهار ماده اصلی شامل پلی‌لاکتیک اسید (PLA) به عنوان ماتریس پلیمری، لاستیک طبیعی SMR20 به عنوان اصلاح‌کننده انعطاف‌پذیری، نانوکیتوسان به عنوان تقویت‌کننده نانومتری و الیاف کنف به عنوان تقویت‌کننده ماکروسکوپی استفاده شد. مواد اولیه با دقت انتخاب شدند تا بهترین تعادل بین خواص مکانیکی، هزینه تولید و سازگاری محیطی حاصل شود. گرانول پلی‌لاکتیک اسید مورد استفاده در این تحقیق با گرید 4042D از شرکت NatureWorks LLC خریداری شده است. این ماده دارای مدول یانگ حدود 3/5 گیگاپاسکال، استحکام کششی حدود 53 مگاپاسکال و کرنش تا نقطه شکست حدود 3% است. همچنین، دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) آن حدود 58 درجه سلسیوس است که آن را برای کاربردهای مختلف مناسب می‌کند. لاستیک طبیعی SMR20 از شرکت Malaysian Rubber Board با محتوای پلی‌ایزوپرن بیش از 92٪ و ناخالصی کمتر از 0,8٪ تأمین گردید. نانوکیتوسان با درجه استیل‌زدایی 85-90٪ و اندازه ذرات 50-100 نانومتر از شرکت Primex ایسلند خریداری شد. الیاف کنف نیز از شرکت HempFlax هلند با طول 5-10 میلی‌متر و قطر 15-25 میکرون تهیه گردید.

آماده‌سازی نمونه‌ها

برای آماده‌سازی نمونه‌های نانوکامپوزیت زیست‌تخریب‌پذیر، از مواد اولیه شامل پلی‌لاکتیک اسید (PLA)، لاستیک طبیعی SMR20، نانوکیتوسان و الیاف کنف استفاده شد. تمامی مواد بلافاصله پس از تهیه شدن مورد استفاده قرار گرفتند تا از خلوص و کیفیت آن‌ها اطمینان حاصل شود. قبل از شروع فرآیند اختلاط، نانوکیتوسان به منظور حذف رطوبت باقی‌مانده، در دستگاه گرمکن با دمای ثابت 90 درجه سلسیوس به مدت 2 ساعت خشک شد. این مرحله برای جلوگیری از تشکیل حباب‌های هوا در ماتریس پلیمری و بهبود کیفیت نهایی نانوکامپوزیت ضروری بود. الیاف کنف ابتدا تحت تیمار قلیایی با محلول NaOH 5% به مدت 2 ساعت در دمای 70 درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا ناخالصی‌های سطحی حذف شوند. پس از شستشو با آب دیونیزه تا رسیدن به PH خنثی، الیاف در آون خلأ در دمای 80 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت خشک شدند. فرآیند آماده‌سازی نمونه‌ها با استفاده از روش اختلاط مذاب انجام شد. برای این منظور، از دستگاه مخلوط‌کن داخلی مدل BRABENDER موجود در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده شد که با سرعت 60 دور بر دقیقه (rpm) و در دمای 200 درجه سلسیوس تنظیم شده بود. در ابتدا، PLA به عنوان ماده پایه در دستگاه مخلوط‌کن داخلی ذوب شد. سپس، لاستیک طبیعی در سه درصد وزنی مختلف شامل 10، 20 و 30 درصد به ترکیب اضافه شد تا زمینه پلیمری نهایی شکل بگیرد. در مرحله بعد، نانوکیتوسان در سه درصد وزنی 2، 4 و 6 درصد و الیاف کنف در سه درصد وزنی 5، 10 و 15 درصد به ترکیب اضافه شدند. این مواد به صورت دقیق وزن شده و به آرامی به مخلوط اضافه شدند تا توزیع یکنواخت آن‌ها در ماتریس پلیمری تضمین شود. زمان اختلاط برای تمامی نمونه‌ها 10 دقیقه در نظر گرفته شد. پس از اتمام فرآیند اختلاط، نمونه‌ها برای آزمون‌کشش آماده‌سازی شدند. نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پرس گرم در دمای 180 درجه سلسیوس و تحت فشار 2/5 مگاپاسکال در قالب‌های مخصوص طبق استاندارد ISO 527-1 آماده شدند. تصویر مراحل قالب‌گیری و آماده‌سازی نمونه‌ها در شکل شماره 1 نشان داده است.

شکل 1- تصویر مراحل قالب‌گیری و آماده‌سازی نمونه‌ها

برای اطمینان از دقت و قابلیت تکرارپذیری نتایج، از هر ترکیب، 5 نمونه استاندارد برای هر آزمون ساخته شد. تمامی نمونه‌ها تحت شرایط یکسان تهیه شدند تا تأثیر متغیرهای مختلف بر خواص مکانیکی به صورت دقیق و قابل اعتماد بررسی شود.

طراحی آزمایش

در این تحقیق، به منظور برقراری یک رابطه کمی بین خواص مکانیکی و متغیرهای مؤثر و همچنین ایجاد قابلیت مدل‌سازی برای خواص مورد بررسی، از روش طراحی آزمایش بر پایه رویه پاسخ[10] استفاده شده است. این روش به طور گسترده برای مدل‌سازی و تحلیل مسائلی به کار می‌رود که در آن‌ها پاسخ مورد نظر تحت تأثیر چندین متغیر قرار دارد. در این رویکرد، پاسخ به صورت یک رویه یکپارچه ارائه می‌شود که به تحلیل دقیق رفتار سیستم کمک می‌کند. یکی از مزایای مهم این روش، کاهش تعداد آزمایش‌های لازم برای دستیابی به نتایج قابل اعتماد است. در اینجا، از یک مدل چندجمله‌ای درجه اول یا دوم برای مدل‌سازی پاسخ استفاده شده است. مدل‌های مرتبه اول و دوم به ترتیب به صورت معادلات (1) و (2) بیان می‌شوند [23].

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \varepsilon \quad (1)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

در معادلات مورد استفاده، y نشان‌دهنده پاسخ، kتعداد پارامترها، X_i و X_jمتغیرهای مستقل و β_0، β_i، β_{ii} و β_{ij} به ترتیب ضرایب رگرسیونی برای عرض از مبدأ، ضرایب خطی، ضرایب درجه دوم و اثرات متقابل هستند [23].

یکی از مهم‌ترین مزایای استفاده از این طرح آزمایش، کاهش چشمگیر تعداد آزمایش‌های لازم است. این موضوع به‌ویژه در شرایطی حائز اهمیت است که به دلیل محدودیت‌های فیزیکی فرآیند، تولید برخی نمونه‌ها غیرممکن یا از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نباشد. طرح باکس- بنکن[11] به دلیل نیاز به تعداد نقاط کمتر نسبت به طرح مرکب مرکزی در تعداد عامل‌های برابر، از لحاظ هزینه و زمان اجرای آزمایش‌ها مقرون‌به‌صرفه‌تر است. علاوه بر این، این طرح دارای خاصیت دوران‌پذیری است، به این معنا که فاصله تمام نقاط موجود در طراحی آزمایش از نقطه مرکزی یکسان است. این ویژگی باعث می‌شود که واریانس خطا در تمام نقاط طراحی یکسان باشد و دقت نتایج بهبود یابد. تعداد نقاط لازم برای اجرای آزمایش در طرح باکس- بنکن با استفاده از رابطه (3) محاسبه می‌شود که در آن، N نشان‌دهنده تعداد آزمایش‌های لازم،k تعداد متغیرها وm تعداد تکرارهای نقطه مرکزی است [24].

$$N = 2k(K-1) + m \quad (3)$$

در این تحقیق، متغیرهای مورد نظر برای آزمایش شامل درصد وزنی لاستیک طبیعی SMR20، درصد وزنی نانوکیتوسان و درصد وزنی الیاف کنف هستند. در این راستا، مقدارSMR20 در سه سطح 10، 20 و 30 درصد، نانوکیتوسان در سه سطح 2، 4 و 6 درصد و الیاف کنف نیز در سه سطح 5، 10 و 15 در نظر گرفته شدند. سپس، بر اساس طراحی آزمایش انجام‌شده توسط نرم‌افزار Design-Expert، تعداد 15 حالت مختلف برای ترکیب نمونه‌های مورد آزمایش تعیین شدند که در جدول 1 ارائه می‌گردد.

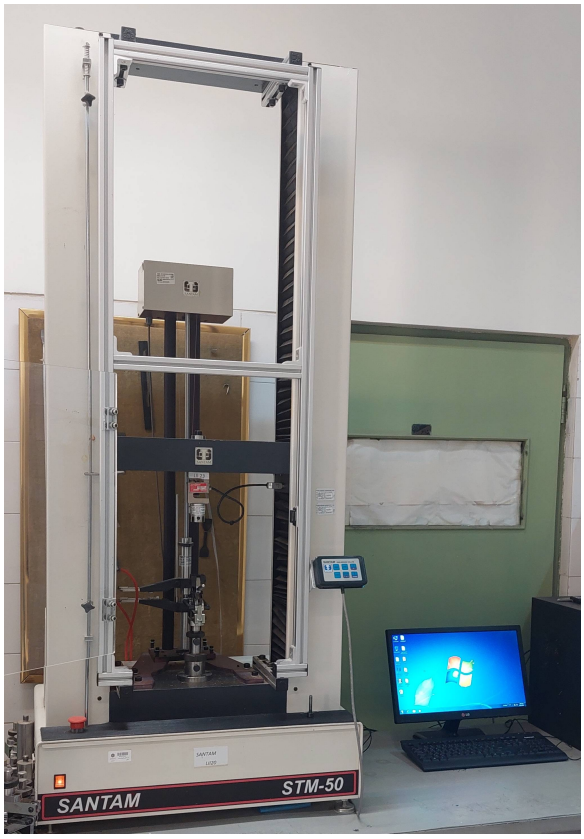
جدول 1- درصد وزنی ترکیبات طراحی شده توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت

ردیف	نانو کیتوسان (wt%)	الیاف‌کنف (wt%)	SMR20 (wt%)	PLA (wt%)
1	2	5	20	73
2	6	5	20	69
3	2	15	20	63
4	6	15	20	59
5	2	10	10	78
6	6	10	10	74
7	2	10	30	58
8	6	10	30	54
9	4	5	10	81
10	4	15	10	81
11	4	5	30	61
12	4	15	30	51
13	4	10	20	66
14	4	10	20	66
15	4	10	20	66

[10] Response Surface Methodology
[11] Box-Behnken

آزمون کشش

آزمون کشش با استفاده از دستگاه زوبیک رول مدل Z100 (شکل **2**) و مطابق با استاندارد ISO 527-1 انجام شد. در این آزمون، سرعت حرکت فک‌ها برابر با 5 میلی‌متر بر دقیقه تنظیم شد و نمونه‌ها تا لحظه گسیختگی کامل تحت کشش قرار گرفتند. تصاویر مربوط به نمونه‌های آزمون کشش قبل و بعد از شکست در شکل **3** و **4** ارائه شده است.



شکل 2- دستگاه آزمون کشش زوبیک رول مدل Z100

شکل 3- تصویر نمونه‌ها قبل از آزمون کشش

شکل 4- تصویر نمونه‌ها بعد از آزمون کشش

نتایج و بحث

در این قسمت از تحقیق، حضور همزمان متغیرهای SMR20، الیاف کنف و نانوکیتوسان در ماتریس پلیمری پلی‌لاکتیک اسید مورد بررسی قرار گرفته است. پس از انجام آزمون کشش، میانگین نتایج آزمون‌ها برای استحکام کششی و ازدیاد طول تا شکست برای هر نمونه در جدول **2** نشان داده شده است.

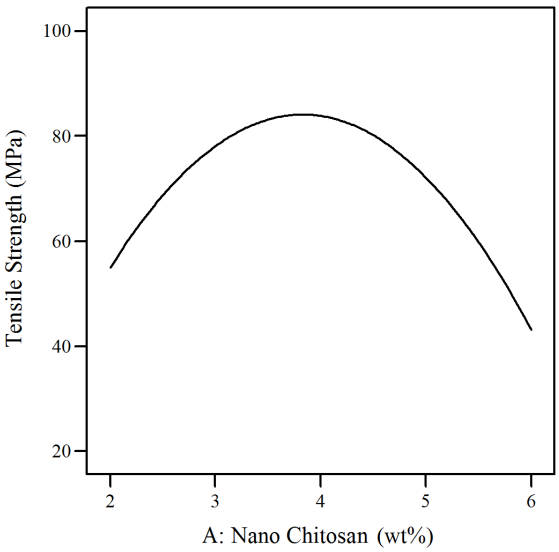
جدول 2- نتایج آزمون کشش

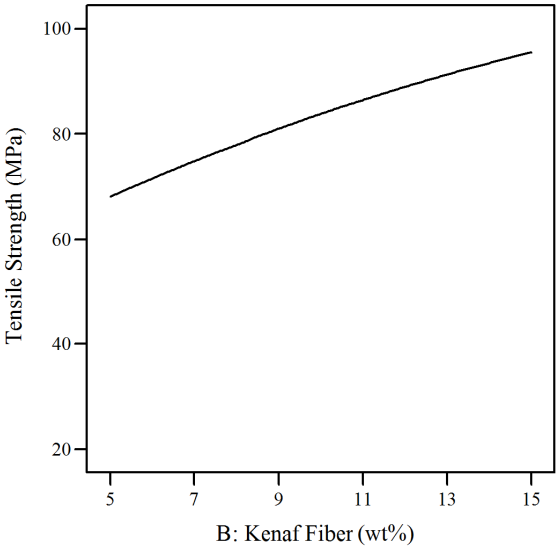
کد نمونه	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول تا شکست (%)
1	40/30	4/2
2	25/08	2/1
3	65/70	3/4
4	57/73	5/0
5	59/05	3/2
6	42/54	3/1
7	41/64	4/5
8	33/74	4/4
9	83/12	2/9
10	91/27	3/1
11	45/19	4/5
12	88/32	6/1
13	83/10	4/1
14	84/13	4/2
15	84/27	4/5

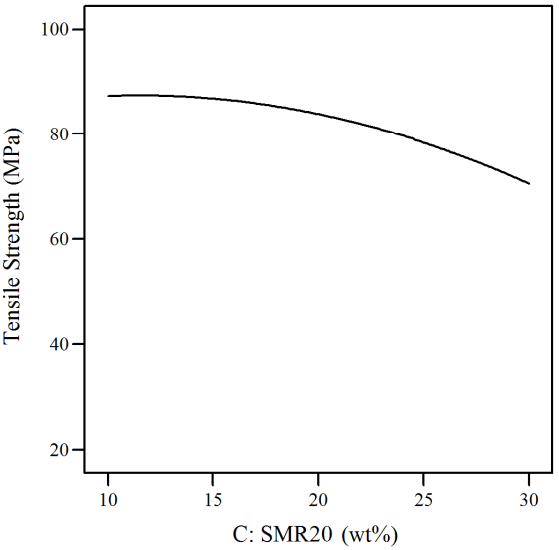
بررسی استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها

نتایج مربوط به تأثیر هر یک از مواد بر استحکام کششی در نمودارهای موجود در شکل **5** نشان داده شده است. همانطورکه مشاهده می‌شود، افزایش درصد نانوکیتوسان تا 4% وزنی منجر به بهبود قابل توجه استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها شده است، در حالی که افزایش بیشتر آن تا 6% وزنی نه تنها این روند بهبودی را متوقف کرده، بلکه باعث کاهش استحکام کششی به میزان کمتر از نمونه PLA خالص نیز شده است. افزایش استحکام کششی در محدوده 1-4% وزنی نانوکیتوسان عمدتاً ناشی از سه عامل کلیدی است. اولاً، نانوذرات کیتوسان به دلیل سطح ویژه بالا و گروه‌های عاملی فعال (آمین و هیدروکسیل) قادر به ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی با ماتریس PLA هستند که انتقال بار مؤثر بین فازها را امکان‌پذیر می‌سازد. ثانیاً، توزیع یکنواخت این نانوذرات در غلظت‌های پایین، ساختار شبکه‌ای مستحکمی در ماتریس ایجاد می‌کند که مانع از گسترش ترک‌ها می‌شود. ثالثاً، مطالعات میکروسکوپ الکترونی نشان داده که در این محدوده، نانوکیتوسان با پر کردن حفرات بین الیاف کنف و ماتریس، چسبندگی بین‌فازی را بهینه می‌کند. کاهش غیرمنتظره استحکام کششی در غلظت‌های بالای 4٪ وزنی را می‌توان به چند پدیده مرتبط دانست. مهم‌ترین عامل، تجمع نانوذرات کیتوسان در غلظت‌های بالا است که منجر به تشکیل کلوخه‌های نانومتری می‌شود. این کلوخه‌ها به عنوان نقاط تمرکز تنش عمل کرده و آغازگر ترک‌ها هستند. علاوه بر این، مقادیر زیاد نانوکیتوسان با ایجاد موانع فیزیکی، از تبلور مجدد زنجیره‌های PLA جلوگیری می‌کند که کاهش استحکام کششی را به دنبال دارد [25]. تحلیل‌های بیشتر نشان می‌دهد که در غلظت‌های بهینه (4٪ وزنی)، نانوکیتوسان با تشکیل پل‌های مولکولی بین گروه‌های قطبی لاستیک طبیعی و الیاف کنف، ساختار یکپارچه‌تری ایجاد می‌کند؛ اما در غلظت‌های بالا، این نانوذرات با جذب سطحی بر روی الیاف کنف، مانع از ایجاد پیوند مستقیم بین الیاف و ماتریس می‌شوند. این یافته‌ها از دو جنبه حائز اهمیت هستند. از یک طرف، تأیید می‌کنند که بهینه‌سازی درصد نانوکیتوسان یک پارامتر کلیدی در طراحی نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر است. از طرف دیگر، نشان می‌دهند که افزایش بی‌رویه نانوذرات می‌تواند اثرات معکوس داشته باشد.

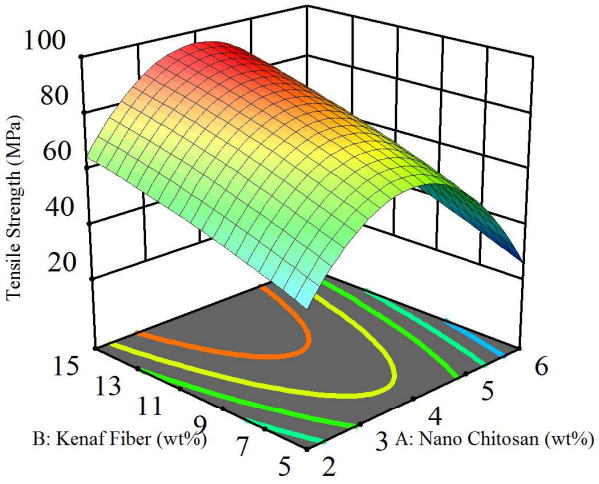
همچنین مشاهده می‌شود که افزودن الیاف کنف در محدوده 5 تا 15 درصد وزنی به نانوکامپوزیت‌های پایه PLA/SMR20 منجر به افزایش پیوسته و قابل توجه استحکام کششی شده است. الیاف کنف به دلیل ساختار لیگنوسلولزی منحصر به فرد خود به عنوان تقویت‌کننده‌های طبیعی بسیار مؤثری عمل می‌کنند. گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح این الیاف با ماتریس PLA تشکیل پیوندهای هیدروژنی می‌دهند که منجر به چسبندگی بین‌فازی قوی می‌شود. علاوه بر این، جهت‌گیری الیاف در ماتریس مسیرهای انتقال بار بهینه‌ای ایجاد کرده و شبکه سه‌بعدی تشکیل شده توسط الیاف از تمرکز تنش در نقاط خاص جلوگیری می‌کند. نکته جالب توجه، همکاری سینرژیک بین الیاف کنف و نانوکیتوسان در بهبود خواص مکانیکی است. نانوکیتوسان با پر کردن حفرات بین الیاف و ماتریس، چسبندگی بین‌فازی را بیشتر افزایش می‌دهد. اگرچه افزایش درصد الیاف کنف تا 15٪ منجر به بهبود مستمر استحکام کششی شده است، اما باید توجه داشت که این روند احتمالاً در درصدهای بالاتر معکوس خواهد شد. مطالعات مشابه نشان داده‌اند که معمولاً پس از 20-25٪ وزنی الیاف، به دلیل تشکیل کلوخه‌های الیاف و کاهش یکنواختی توزیع، استحکام شروع به کاهش می‌کند. همچنین، افزایش بیش از حد الیاف می‌تواند انعطاف‌پذیری کامپوزیت را کاهش دهد [26]. همانطور که مشاهده می‌شود، افزودن لاستیک طبیعی SMR20 منجر به کاهش استحکام کششی می‌شود. این کاهش استحکام عمدتاً ناشی از ماهیت متفاوت این دو ماده و برهمکنش‌های بین‌فازی آنهاست. پلیمر PLAبه عنوان یک پلیمر نیمه بلورین دارای ساختار مولکولی منظم و استحکام کششی نسبتاً بالایی است، در حالی کهSMR20 یک الاستومر طبیعی با ساختار آمورف و انعطاف‌پذیر است که استحکام کششی آن به مراتب کمتر می‌باشد. وقتیSMR20 به ماتریس PLA اضافه می‌شود، چندین مکانیزم کاهش استحکام به طور همزمان فعال می‌شوند. اولاً، ذراتSMR20 به عنوان نقاط نرم در ماتریس سخت PLA عمل می‌کنند که تحت بار کششی به راحتی تغییر شکل می‌دهند. این تغییر شکل موضعی باعث تمرکز تنش در اطراف ذراتSMR20 شده و به عنوان نقاط شروع ترک عمل می‌کنند. ثانیاً، حضور SMR20 چگالی پیوندهای بین مولکولی مؤثر در تحمل بار را کاهش می‌دهد، چرا که زنجیره‌های لاستیکی SMR20 نمی‌توانند به اندازه زنجیره‌های PLAدر انتقال تنش مشارکت کنند [25].

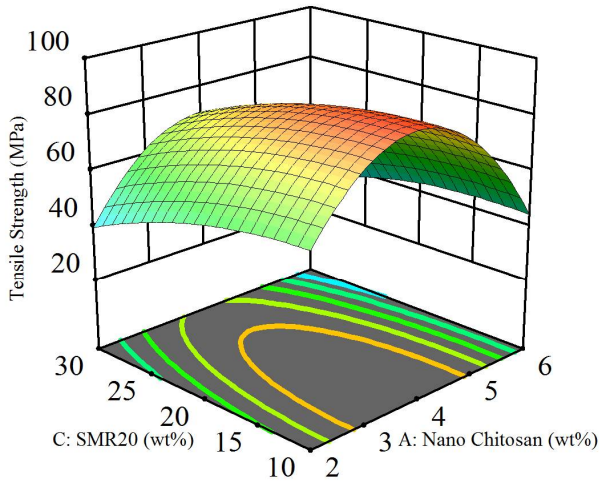


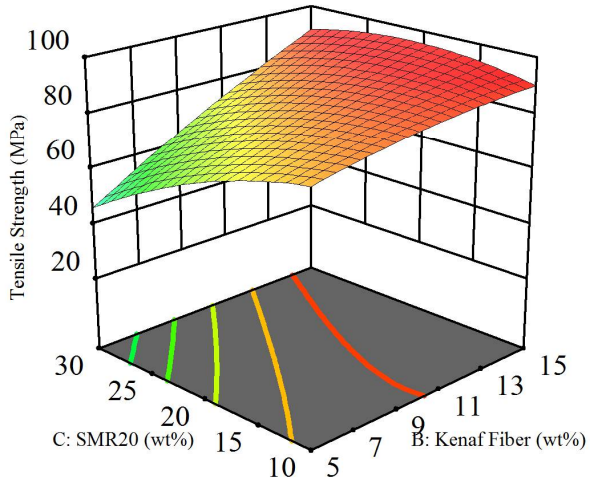




شکل 5- نمودارهای تأثیر نانوکیتوسان، الیاف کنف و SMR20 بر روی استحکام کششی





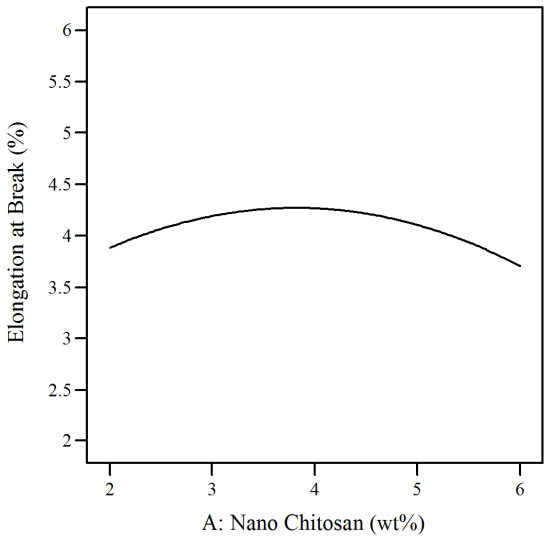


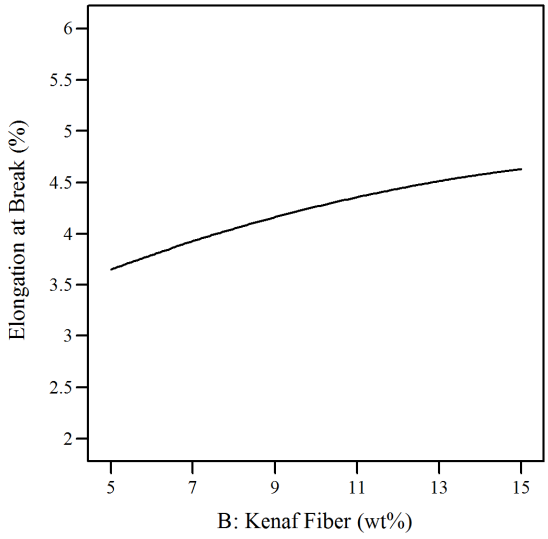
شکل 6- رویه‌های پاسخ مربوط به استحکام کششی در درصدهای وزنی مختلف مواد

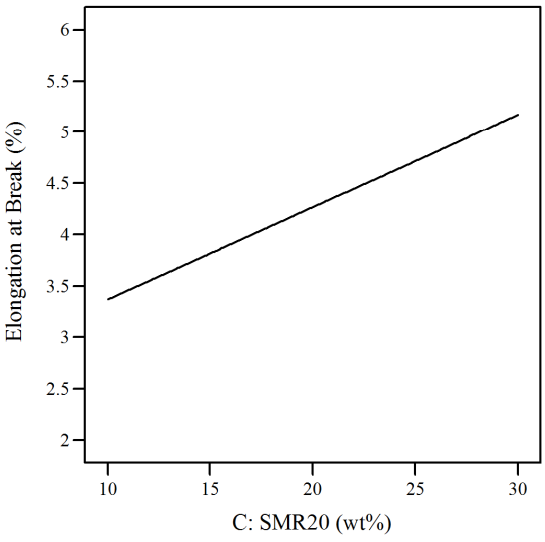
شکل 6 رویه‌های پاسخ مربوط به استحکام کششی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودارها نشان داده است در درصدهای پایین نانوکیتوسان افزایش الیاف کنف باعث افزایش استحکام کششی شده است و در درصدهای بالای نانوکیتوسان تأثیر برعکس داشته و باعث کاهش استحکام کششی گردیده است. همچنین افزودن SMR20 باعث کاهش استحکام کششی گردیده است.

بررسی ازدیاد طول تا شکست نانوکامپوزیت‌ها

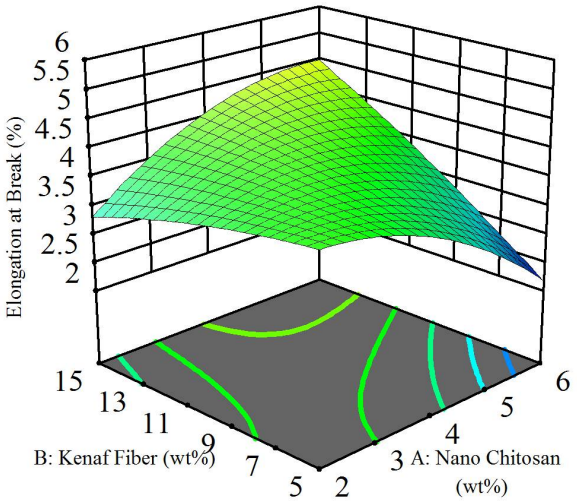
نتایج مربوط به تأثیر هر یک از مواد بر ازدیاد طول تا شکست در نمودارهای موجود در شکل **7** نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در غلظت‌های پایین (تا 4% وزنی)، نانوکیتوسان با ایجاد شبکه‌ای از پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های عاملی خود و زنجیره‌های PLA، ساختاری نیمه-پیوندی تشکیل می‌دهد که همزمان هم استحکام و هم انعطاف‌پذیری را بهبود می‌بخشد. این شبکه مولکولی به زنجیره‌های پلیمری اجازه می‌دهد تحت تنش، تغییر شکل داده و بازآرایی شوند بدون آنکه پیوندهای اصلی گسسته شوند. در واقع در این محدوده، ویسکوالاستیسیته ماتریس بهینه شده و انرژی کرنش به طور مؤثری در سراسر ساختار توزیع می‌شود. با افزایش غلظت نانوکیتوسان به 6٪ وزنی، پدیده‌های فیزیکی متفاوتی رخ می‌دهد. تراکم بالای نانوذرات منجر به تشکیل مناطق متراکم و کلوخه‌ای می‌شود. این کلوخه‌ها به دو طریق رفتار کششی را تحت تأثیر قرار می‌دهند؛ اولاً به عنوان نقاط تمرکز تنش عمل کرده و آغازگر ترک‌ها می‌شوند، ثانیاً با محدود کردن حرکت زنجیره‌های پلیمری، قابلیت تغییر شکل پلاستیک ماده را کاهش می‌دهند. برهمکنش نانوکیتوسان با سایر اجزای سیستم نیز در این رفتار نقش کلیدی دارد. در غلظت‌های بهینه، نانوذرات با پر کردن فضای بین الیاف کنف و ماتریس، یک ساختار پیوسته ایجاد می‌کنند که تنش را به طور یکنواخت توزیع می‌کند؛ اما در غلظت‌های بالا، نانوذرات اضافی نه تنها این فضاها را پر نمی‌کنند، بلکه با پوشاندن سطح الیاف، از تشکیل پیوندهای مستقیم بین الیاف و ماتریس جلوگیری می‌کنند [27]. همچنین مشاهده شد که افزودن الیاف کنف در محدوده 5-15٪ وزنی نه تنها استحکام، بلکه ازدیاد طول تا شکست را نیز به طور پیوسته بهبود می‌بخشد. این پدیده ناشی از مکانیزم‌های چندمقیاسی در این سیستم هیبریدی می‌باشد. در سطح ماکروسکوپی، الیاف کنف با ساختار سلولزی لایه‌لایه خود، رفتار تغییر شکل منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند. هنگام اعمال تنش، این الیاف به جای شکست ناگهانی، به تدریج انرژی کرنش را از طریق لغزش بین لایه‌ها جذب می‌کنند. برهمکنش بین الیاف کنف و نانوکیتوسان نیز سهم مهمی در این بهبود دارد. نانوکیتوسان با پر کردن حفرات میکروسکوپی بین الیاف و ماتریس، از تمرکز تنش در این نواحی جلوگیری می‌کند. این امر به ماتریس اجازه می‌دهد تا تغییر شکل یکنواخت‌تری داشته باشد [28]. همچنین مشاهده می‌شود که افزودن لاستیک طبیعی SMR20 به ماتریس PLAموجب تحول چشمگیری در رفتار کششی نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. در سطح مولکولی، ساختار منحصر به فرد SMR20 با بیش از 92٪ پلی‌ایزوپرن، امکان تغییر شکل‌پذیری استثنایی را فراهم می‌آورد. زنجیره‌های پلیمری با پیوندهای عرضی فیزیکی، شبکه‌ای انعطاف‌پذیر تشکیل می‌دهند که تحت تنش قادر به کشش تا 800٪ بوده و با تشکیل بلورهای کششی موقت، از گسیختگی زودرس جلوگیری می‌کنند. این ویژگی‌های ذاتی با کاهش دمای انتقال شیشه‌ای PLA از 60°C به حدود 45°C همراه می‌شود که ناشی از افزایش فاصله بین زنجیره‌های پلیمری و آزادسازی حرکت مولکولی است. در سطح میکروسکوپی، ذرات لاستیک طبیعی با توزیع یکنواخت در ابعاد 1-5 میکرومتر در ماتریس PLA، به عنوان مراکز فعال جذب انرژی عمل می‌کنند. این ذرات با ایجاد تمرکز تنش کنترل شده، تشکیل حفره‌های ریز در اطراف خود را تسهیل کرده و مسیر ترک‌ها را تغییر می‌دهند. این فرآیند منجر به افزایش مسیر شکست مؤثر و بهبود چقرمگی ماده می‌شود. مطالعات رئولوژی نشان می‌دهد که این ساختار، ویسکوالاستیسیته متعادلی ایجاد می‌کند که تغییر شکل پلاستیک یکنواخت را ممکن می‌سازد. در سطح ماکروسکوپی، همکاریSMR20 با سایر اجزای کامپوزیت (نانوکیتوسان و الیاف کنف) بهینه می‌شود. نانوکیتوسان با تشکیل پل‌های مولکولی بین لاستیک و ماتریس، چسبندگی بین‌فازی را افزایش داده و الیاف کنف با ایجاد شبکه‌ای ساختاری، توزیع یکنواخت تنش را ممکن می‌سازند. این همکاری در محدوده بهینه 10-25% وزنیSMR20 بیشترین تأثیر را دارد و منجر به بهبود انعطاف‌پذیری می‌شود [29]. شکل **8** رویه‌های پاسخ مربوط به ازدیاد طول تا شکست را نشان می‌دهد.

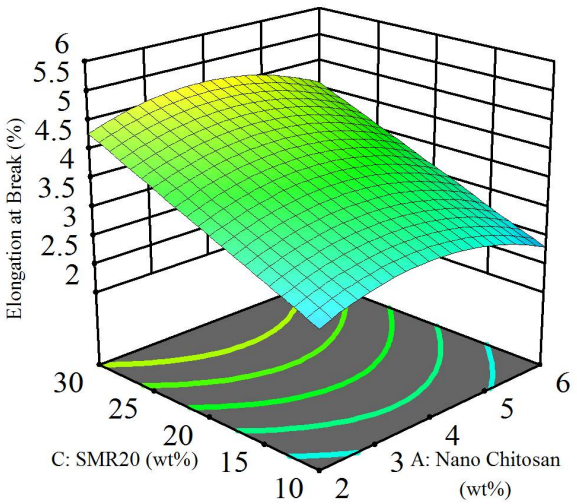


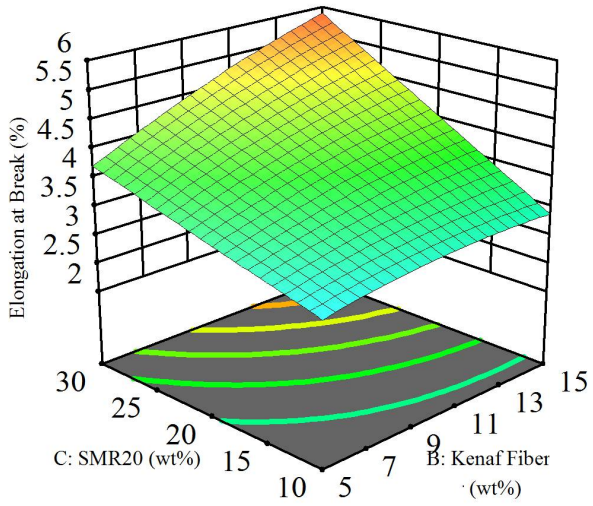




شکل 7- نمودارهای تأثیر نانوکیتوسان، الیاف کنف و SMR20 بر روی ازدیاد طول تا شکست







شکل 8- رویه‌های پاسخ مربوط به ازدیاد طول تا شکست در درصدهای وزنی مختلف مواد

در این رویه‌ها تأثیر دو پارامتر با ثابت نگه‌داشتن پارامتر سوم در حد وسط خود بررسی شده است. همانطور که مشاهده می‌شود افزایش نانوکیتوسان در درصدهای وزنی پایین باعث افزایش ازدیاد طول تا شکست و در درصدهای وزنی بالاتر این نانوذره شاهد کاهش ازدیاد طول تا شکست هستیم. همچنین افزایش الیاف کنف و SMR20 باعث افزایش ازدیاد طول تا شکست گردیده که در قسمت قبل درباره علت آن توضیح داده شد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، به بررسی تجربی خواص کششی نانو کامپوزیت‌های طبیعی با زمینه پلیمری PLA/SMR20 تقویت شده با نانوکیتوسان و الیاف کنف به روش رویه پاسخ پرداخته شده است. نتایج نشان داد:

- افزودن نانوکیتوسان در درصدهای پایین (تا 4 درصد وزنی) به ماتریس پلیمری PLA/SMR20 باعث افزایش 34 درصدی استحکام کششی گردید. با افزایش این نانوذره تا درصدهای بالاتر روند کاهشی 38 درصدی در استحکام کششی مشاهده گردید. افزودن الیاف کنف تا 15 درصد وزنی باعث افزایش 27 درصدی استحکام کششی گردید. همچنین افزودن لاستیک طبیعی SMR20 نیز بر روی استحکام کششی تأثیر منفی داشته و باعث کاهش 18 درصدی استحکام کششی گشته است.
- افزودن نانوکیتوسان تا 4 درصد وزنی به ماتریس پلیمری PLA/SMR20 باعث افزایش 5 درصدی استحکام کششی گردید. با افزایش این نانوذره تا 6 درصد وزنی روند کاهشی در ازدیاد طول تا شکست مشاهده گردید. افزودن الیاف کنف تا 15 درصد وزنی باعث افزایش 18 درصدی ازدیاد طول تا شکست گردید. همچنین افزودن لاستیک طبیعی SMR20 نیز باعث افزایش 43 درصدی ازدیاد طول تا شکست گشته است.

منابع و مراجع

[1] Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, 3(7), e1700782.

[2] Raza, Z. A., Abid, S., & Banat, I. M. (2018). Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 126, 45–56.

[3] Averous, L., & Pollet, E. (2012). *Environmental silicate nano-biocomposites*. Springer.

[4] Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications-A comprehensive review. *Advanced drug delivery reviews*, 107, 367–392.

[5] Siakeng, R., Jawaid, M., Ariffin, H., Sapuan, S. M., Asim, M., & Saba, N. (2019). Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review. *Polymer Composites*, 40(2), 446–463.

[6] Olaniyan, O. T., Adeyomoye, O., Adetunji, C. O., & Oloruntoba, A. (2024). Biocomposites for aerospace engineering applications. In *Advances in Biocomposites and their Applications* (pp. 285–298). Woodhead Publishing.

[7] Farhan, M., Mastura, M. T., Ansari, S. P., Muaz, M., Azeem, M., & Sapuan, S. M. (2022). Advanced potential hybrid biocomposites in aerospace applications: a comprehensive review. In *Advanced Composites in Aerospace Engineering Applications* (pp. 127–148).

[8] Koronis, G., & Silva, A. (Eds.). (2018). *Green composites for automotive applications*. Woodhead Publishing.

[9] Pal, K., Sarkar, P., & Cerqueira, M. (Eds.). (2024). *Advances in Biopolymers for Food Science and Technology*. Elsevier.

[10] Wardhono, E. Y., & Kanani, N. (2020). Development of polylactic acid (PLA) bio-composite films reinforced with bacterial cellulose nanocrystals (BCNC) without any surface modification. *Journal of Dispersion Science and Technology*.

[11] Alias, N. F., Ismail, H., & Ku Ishak, K. M. (2020). Tailoring Properties of polylactic acid/rubber/kenaf biocomposites: Effects of type of rubber and kenaf loading. *BioResources*, 15(3), 5679.

[12] Abraham, E., Elbi, P. A., Deepa, B., Jyotishkumar, P., Pothen, L. A., Narine, S. S., & Thomas, S. (2012). X-ray diffraction and biodegradation analysis of green composites of natural rubber/nanocellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 97(11), 2378–2387.

[13] Kumagai, A., Tajima, N., Iwamoto, S., Morimoto, T., Nagatani, A., Okazaki, T., & Endo, T. (2019). Properties of natural rubber reinforced with cellulose nanofibers based on fiber diameter distribution as estimated by differential centrifugal sedimentation. *International journal of biological macromolecules*, 121, 989–995.

[14] Ruz-Cruz, M. A., Herrera-Franco, P. J., Flores-Johnson, E. A., Moreno-Chulim, M. V., Galera-Manzano, L. M., & Valadez-González, A. (2022). Thermal and mechanical properties of PLA-based multiscale cellulosic biocomposites. *J Mater Res Technol*, 18, 485–495.

[15] Pongputthipat, W., Ruksakulpiwat, Y., & Chumsamrong, P. (2023). Development of biodegradable biocomposite films from poly (lactic acid), natural rubber and rice straw. *Polym Bull*, 80(9), 10289–10307.

[16] Pillai, S. K., & Ray, S. S. (2012). Chitosan-based nanocomposites.

[17] Rodrigues, C., De Mello, J. M., Dalcanton, F., Macuvele, D. L., Padoin, N., Fiori, M. A., Soares, C., & Riella, H. G. (2020). Mechanical, thermal and antimicrobial properties of chitosan-based-nanocomposite with potential applications for food packaging. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(4), 1216–1236.

[18] Ilyas, R. A., Aisyah, H. A., Nordin, A. H., Ngadi, N., Zuhri, M. Y., Asyraf, M. R., Sapuan, S. M., Zainudin, E. S., Sharma, S., Abral, H., & Asrofi, M. (2022). Natural-fiber-reinforced chitosan, chitosan blends and their nanocomposites for various advanced applications. *Polymers*, 14(5), 874.

[19] Sinha, S., & Devnani, G. L. (2023). *Natural fiber composites: processing, characterization, applications, and advancements*. CRC Press.

[20] Thapliyal, D., Verma, S., Sen, P., Kumar, R., Thakur, A., Tiwari, A. K., Singh, D., Verros, G. D., & Arya, R. K. (2023). Natural fibers composites: origin, importance, consumption pattern, and challenges. *Journal of Composites Science*, 7(12), 506.

[21] Asyraf, M. R., Rafidah, M., Azrina, A., & Razman, M. R. (2021). Dynamic mechanical behaviour of kenaf cellulosic fibre biocomposites: A comprehensive review on chemical treatments. *Cellulose*, 28(5), 2675–2695.

[22] Kumar, M., Karki, B. S., & Gope, P. C. (2025). Kenaf Fiber-Reinforced Biocomposites: A Review of Mechanical Performance, Treatments, and Challenges. *J. Mater. Environ. Sci.*, 16(6), 1092–1108.

[23] Montgomery, D. C. (2017). *Design and analysis of experiments*. Wiley.

[24] Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneh-Wold, N., Wikström, C., & Wold, S. (2000). *Design of experiments: principles and applications*. Learn Ways AB.

[25] Abifarin, J. K., Prakash, C., & Singh, S. (2022). Optimization and significance of fabrication parameters on the mechanical properties of 3D printed chitosan/PLA scaffold. *Materials Today: Proceedings*, 50, 2018–2025.

[26] Mohammed, M., Oleiwi, J. K., Mohammed, A. M., Jawad, A. J., Osman, A. F., Adam, T., Betar, B. O., & Gopinath, S. C. (2024). A Review on the Advancement of Renewable Natural Fiber Hybrid Composites: Prospects, Challenges, and Industrial Applications. *Journal of Renewable Materials*, 12(7).

[27] Suryani, S., Rihayat, T., Fitria, F., Sariadi, S., Yunus, M., Hasanah, U., & Safitri, A. (2024). The Impact of Chitosan Incorporation on the Mechanical Characteristics of Biodegradable Packaging based on PLA/PCL Blend. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 503, p. 08004). EDP Sciences.

[28] Huang, Y., Sultan, M. T., Shahar, F. S., Łukaszewicz, A., Oksiuta, Z., & Grzejda, R. (2025). Kenaf fiber-reinforced biocomposites for marine applications: A review. *Materials*, 18(5), 999.

[29] Othman, N., & Musa, M. S. (2025). Natural Rubber-Based Biocomposites and Bionanocomposites. In *Rubber Based Bionanocomposites: Applications* (pp. 71–106).