

بررسی تأثیر ذرات نانورس بر خواص مکانیکی کامپوزیت آرد چوب- پلی پروپیلن با استفاده از تحلیل گرمایی- مکانیکی- دینامیکی

چکیده

این تحقیق با هدف بررسی تأثیر مقدار ذرات نانورس بر خواص مکانیکی کامپوزیت آرد چوب- پلی پروپیلن با استفاده از تحلیل گرمایی- مکانیکی- دینامیکی انجام شد. برای این منظور، آرد چوب با نسبت وزنی ۶۰ درصد با پلی پروپیلن مخلوط شد و نانورس نیز در سه سطح ۰، ۳ و ۵ phc استفاده گردید، همچنین ماده سازگارکننده مالئیکدار به میزان ۲ phc در تمام ترکیبها بکار رفت. در نهایت نمونه‌های آزمونی با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی ساخته شدند. آزمون‌های استاتیک شامل خمش و کشش بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. آزمون گرمایی- مکانیکی- دینامیکی در محدوده دمایی ۶۰- تا ۱۵۰+ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت دهی ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و فرکانس ۱ هرتز انجام گردید. همچنین به منظور مطالعه نحوه پراکنش ذرات نانورس در نمونه‌ها از دستگاه تفرق اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش مقدار نانورس از ۰ به ۳ phc، استحکام مکانیکی و مدول ذخیره نمونه‌ها افزایش یافته و سپس با افزایش مقدار نانورس تا ۵ phc، کاهش می‌یابد. همچنین انتقال آلفا و بتا (دمای انتقال شیشه‌ای) در نمونه‌ها بر اثر افزودن نانورس به دماهای بالاتر انتقال می‌یابد. مطالعات ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها به کمک روش پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که توزیع ذرات نانورس در زمینه پلیمری از نوع ساختار بین‌لایه‌ای است.

واژگان کلیدی: کامپوزیت آرد چوب- پلی پروپیلن، مدول ذخیره، دمای انتقال شیشه‌ای، فاکتور اتلاف مکانیکی، ساختار بین‌لایه‌ای.

بهزاد کرد^{۱*}

محمدامین اکرامی^۲

مهدی روحانی^۱

^۱ استادیار گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

^۲ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، چالوس، ایران

*مسئول مکاتبات:

b.kord@standard.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۳/۱۱

مقدمه

توسعه فناوری عصر حاضر در واقع وابسته به پیشرفت‌هایی است که در زمینه مواد حاصل شده و گسترش آتی آن درگرو یافتن مواد جدید و قابل استفاده است. لذا با توجه به رشد

روزافزون جمعیت و افزایش نیازها، احتیاج به طیف گسترده و منابع عظیمی از مواد به شدت احساس می‌شود، از طرفی طیف وسیع نیازهای مهندسی امروزی، مشکلات زیست‌محیطی و هزینه تولید سبب شده است تا

کامپوزیت‌ها است. از این رو نانوکامپوزیت‌ها در واقع طبقه جدیدی از کامپوزیت‌های پلیمری را تشکیل می‌دهند که در ساختار آن‌ها ذرات با ابعاد نانو مورد استفاده قرار می‌گیرد، که از جمله این نانوذرات می‌توان به ذرات نانورس^۱ اشاره کرد که به علت ابعاد خاص و ضریب ظاهری^۲ بالا در مقایسه با سایر پرکننده‌ها، در مقادیر بسیار اندک موجب بهبود خواص کامپوزیت‌های پلیمری می‌گردند. به همین خاطر در طی سال‌های اخیر استفاده از خاک رس اصلاح شده به عنوان پرکننده نانو در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری در حجم قابل توجهی مورد استفاده قرار می‌گیرد، به طوری که مصرف مقادیر اندکی از آن سبب افزایش مدول، استحکام، مقاومت گرمایی، کاهش نفوذپذیری گاز، مقاومت در برابر اشتعال و بهبود خواص فیزیکی می‌گردند، همچنین این افزایش خواص در اکثر مواقع باعث کاهش خواص در موارد دیگر نمی‌شوند [۷-۱۰].

Wang و همکاران (۲۰۰۵) خصوصیات ریخت‌شناسی و مکانیکی- گرمایی کامپوزیت‌های تقویت‌شده با ذرات نانورس را مورد مطالعه قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که این پرکننده‌ها به علت ساختار متورق لایه‌ای موجب پراکنش بهتر ذرات در ماده زمینه پلیمری شده و در نهایت مدول کششی، مقاومت کششی و سختی کامپوزیت افزایش می‌یابد، از طرفی موجب افزایش مدول ذخیره نیز می‌گردند. آن‌ها همچنین بیان کردند که دمای انتقال شیشه‌ای کامپوزیت‌ها به واسطه اضافه نمودن مقدار ۱٪ ذرات نانورس به بالاترین حد خود می‌رسد [۱۱]. Wu و همکاران (۲۰۰۷) دریافتند که با اضافه نمودن تنها ۲٪ ذرات نانورس به نانوکامپوزیت‌ها حاصل از آرد چوب کاج و پلی اتیلن سنگین، مقاومت خمشی از ۱۹/۶٪ به ۲۴٪ و مقاومت کششی از ۱۱/۸٪ به ۱۳٪ افزایش می‌یابد در صورتی که مقدار جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت به میزان ۷-۵٪ کاهش می‌یابد. همچنین آن‌ها بیان کردند که دمای انتقال شیشه‌ای، مدول ذخیره، مدول اتلاف و سطح بلوری شدن کامپوزیت به واسطه هیبرید شدن با ذرات نانورس افزایش قابل ملاحظه می‌یابد [۱۲].

Kord (۲۰۰۹) در بررسی خواص نانوکامپوزیت‌ها چوب پلاستیک دریافت که با افزایش مقدار نانورس تا ۳ phc^۳

تولیدکنندگان مواد پلیمری با به کارگیری مواد مناسب و تولید چندسازه‌ها، خواص مهندسی آن‌ها را اصلاح نمایند، در این میان مواد مرکب (کامپوزیت‌ها) معرف قدم‌های بزرگی هستند که در راه تکامل مواد مهندسی برداشته شده است. به این ترتیب امکان این امر وجود دارد که با ترکیب مواد مختلف بتوان انواع جدیدی از محصولات را برای رفع نیاز بشر تولید کرد [۱]. به همین خاطر می‌توان با ترکیب مواد لیگنوسلولزی یا بازمانده‌های کشاورزی با پلیمرها گروه جدیدی از کامپوزیت‌ها با خصوصیات بهتر از تک‌تک آن‌ها را ایجاد نمود، که سرانجام این امر منجر به تولید کامپوزیت‌های چوب پلاستیک شده است که امروزه به دلیل خواص خوبی که دارند دامنه کاربرد آن‌ها رو به گسترش است [۲-۳].

در طی سال‌های اخیر استفاده از الیاف طبیعی به عنوان تقویت‌کننده و یا پرکننده در ساخت کامپوزیت‌های الیاف و پلیمرهای گرمانرم مورد توجه بسیاری از محققین و نیز بخش عمده‌ای از صنعت قرار گرفته است. این الیاف در مقایسه با دیگر تقویت‌کننده‌های رقیب خود مانند الیاف شیشه و پرکننده‌های معدنی دارای مزیت‌های فراوانی از جمله دانسیته کمتر، مقاومت و مدول ویژه بالاتر، ساینده‌گی نسبی کم و سهولت اصلاح سطح الیاف بوده و ضمناً به طور گسترده‌ای در دسترس می‌باشند. همچنین این الیاف ارزان‌تر از الیاف مصنوعی بوده و می‌توانند در بسیاری از کاربردهایی که در آن‌ها صرفه جویی در هزینه‌بر خواص مقاومتی محصول ارجح است، جایگزین الیاف مصنوعی گردند [۴-۶]. از این رو در طی سال‌های اخیر استفاده از الیاف طبیعی به عنوان تقویت‌کننده و یا پرکننده در ساخت چندسازه‌های چوب پلاستیک مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است و تحقیقات بنیادی و کاربردی در زمینه پلاستیک‌های تقویت‌شده با الیاف طبیعی به سرعت در حال رشد است [۴-۶].

از طرفی امروزه با ورود فناوری نانو در عرصه علم مواد، پلیمرهای تقویت‌شده با پرکننده‌های نانو مورد توجه جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته است و از نظر علمی موضوع جدیدی در پژوهش‌ها در مقیاس حدواسط مطالعات در مقیاس‌های میکرو، گشوده شده و شناخت رفتار و برهمکنش مواد در محدوده نانو در زمره اولویت‌های پژوهشی قرار گرفته است. از دیدگاه صنعتی آنچه باعث جلب توجه بسیاری از صنایع به این موضوع شده، بهبود چشمگیر خواص

1-Nanoclay

2-Aspect ratio

3-Per hundred compounds (phc)

مواد مرکب فاقد سازگارکننده افزایش می‌یابد [۱۷]. Yin و همکاران (۲۰۰۳)، خواص دینامیکی چندسازه پلی‌پروپیلن ترکیب‌شده با پودر چوب را مورد مطالعه قرار دادند و گزارش کردند که با افزودن پودر چوب دمای انتقال شیشه‌ای کاهش و مدول ذخیره افزایش می‌یابد. همچنین افزودن سازگارکننده باعث تغییر دمای انتقال شیشه‌ای به دماهای بالاتر گشته است [۱۸].

با توجه به اهمیت موضوع و رویکرد جهانی به‌سوی نانوکامپوزیت‌ها و ناشناخته بودن سازوکار این مواد، در سال‌های اخیر مطالعات بسیاری در راستای شناسایی خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری-خاک رس و توسعه کاربردی این گروه مواد شکل گرفته است. با وجودی که پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه مطالعه خواص نانوکامپوزیت‌های هیبریدی حاصل از نانورس و پرکننده‌های لیگنوسلولزی انجام شده است، اما مطالعه رفتار مکانیکی-دینامیکی این دسته از کامپوزیت‌ها کمتر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. از این رو، این تحقیق با هدف بررسی تأثیر ذرات نانورس بر خواص مکانیکی کامپوزیت آرد چوب-پلی‌پروپیلن با استفاده از تحلیل گرمایی-مکانیکی-دینامیکی صورت گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

در این تحقیق از پلی‌پروپیلن، تولیدشده توسط شرکت پتروشیمی اراک با شاخص جریان مذاب ۱۸ g/10min و چگالی 0.9 g/cm^3 با نام تجاری V30S به‌عنوان ماده پلیمری، از مالنیک انیدرید پیوند شده با پلی‌پروپیلن (PP-g-MA) از محصولات شرکت بلژیکی Solvay با شاخص جریان مذاب ۶۴ g/10min و نام تجاری Priex 20070 به‌عنوان عامل سازگارکننده و آرد چوب مخلوط پهن‌برگ تهیه‌شده از شرکت آریا سلولز به‌عنوان ماده پرکننده با اندازه ابعاد ۱۵۰ میکرون استفاده گردید. همچنین از پودر نانورس ساخت شرکت خاک رس جنوبی^۳ کشور آمریکا با نام تجاری کلوزیت A ۱۵ استفاده شد، که مشخصات و ساختار شیمیایی این ماده در جدول ۱ آورده شده است.

مقاومت کششی و خمشی، مدول کششی و خمشی و ازدیاد طول کامپوزیت به علت ضریب ظاهری بالای ذرات نانورس و افزایش فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی رس افزایش‌یافته و سپس با افزودن مقدار ۶ phc نانورس، این خواص به علت تجمع و تراکم ذرات نانورس و همچنین تشکیل توده‌های درهم‌رفته کاهش می‌یابند. از طرفی با افزایش مقدار نانورس تا ۶ phc مقاومت به ضربه فاق‌دار، جذب آب و واکنشیدگی ضخامت کامپوزیت کاهش یافت [۱۳].

یکی از روش‌های نوین مطالعه خواص کامپوزیت‌ها، تحلیل گرمایی-مکانیکی-دینامیکی^۱ است. در این فن، یک‌بار سینوسی به نمونه وارد می‌گردد و پاسخ نمونه به بار اعمال شده ثبت می‌گردد. در این آزمون پاسخ ماده به دو بخش مجزا تقسیم می‌شود و می‌توان پاسخ ماده را در دماهای مختلف در یک آزمایش بررسی نمود و نیز به دلیل دقت و سرعت بسیار بالای انجام این آزمایش‌ها، استفاده از این فن امروزه در مطالعه خواص کامپوزیت‌ها بسیار فراگیر شده است [۱۴].

Oksman و همکاران (۱۹۹۸) از تحلیل مکانیکی-دینامیکی برای بررسی خواص چندسازه آرد چوب-پلی-اتیلن استفاده کردند و نتیجه گرفتند افزایش دمای انتقال به دماهای بالاتر نشانه‌ای از اثر متقابل بین پلیمر و الیاف است که باعث کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری شده است [۱۵]. Sandi و همکاران (۲۰۰۰) در مطالعه خود بر روی لایه‌های حدواسط کریستالی عرضی در مواد مرکب کف-پلی‌پروپیلن، از تحلیل مکانیکی-دینامیکی استفاده کردند و نتیجه گرفتند که انتقال بتا که مربوط به انتقال شیشه‌ای پلیمر بی‌شکل است در صورت استفاده از ماده سازگارکننده به دماهای بالاتری منتقل می‌گردد [۱۶].

Tajvidi و همکاران (۱۳۸۲) با بررسی اثر استفاده از سازگارکننده بر روی خواص مکانیکی مواد مرکب پلی‌پروپیلن و آرد چوب با استفاده از تحلیل مکانیکی-دینامیکی دریافتند که اثر سازگارکننده بر انتقال‌های عمده پلیمر ناچیز بود اما اثر درصد الیاف بر شدت و موقعیت انتقال آلفا کاملاً متناسب با درصد الیاف مشاهده گردید. همچنین اظهار داشتند که دمای انتقال شیشه‌ای^۲ ترکیبات بر اثر افزایش سازگارکننده ثابت باقی می‌ماند، درحالی‌که افزایش درصد الیاف اندکی آن را کاهش می‌دهد. از طرفی طیف فاکتور اتلاف مکانیکی نشان داد که در دماهای بالای ۴۰ درجه سانتی‌گراد اتلاف انرژی

1-Dynamic mechanic thermal analysis (DMTA)

2-Glass transition temperature

3-Southern clay

جدول ۱- مشخصات و ساختار شیمیایی خاک رس اصلاح شده کلوزیت A ۱۵

فاصله بین لایه‌ها (آنگستروم)	غلظت اصلاح‌کننده (میلی اکی والان / ۱۰۰)	اصلاح‌کننده آلی	ساختار شیمیایی
۳۱/۵	۱۲۵	نمک آمونیوم چهارتایی دی متیل، تالو دی هیدروژنه	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$

روش‌ها

فرایند اختلاط و ساخت نمونه

پس از تهیه مواد اولیه و قبل از ساخت نمونه‌ها، ابتدا آرد چوب به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد داخل گرمخانه قرار گرفت تا جهت ساخت نمونه، کاملاً خشک گردد. سپس فرایند اختلاط مواد مطابق جدول ۲ توسط دستگاه مخلوط‌کن داخلی^۱ با دمای اختلاط ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت اختلاط ۶۰ دور در دقیقه انجام شد. پس از اختلاط مواد، چندسازه بی‌شکل تولیدشده پس از سرد شدن دوباره آسیاب شده و به دستگاه قالب‌گیری تزریقی^۲ منتقل شده و این دستگاه پس از ذوب مجدد، ماده مذاب را به درون قالب‌هایی تزریق نموده و نمونه‌های آزمون‌ی تهیه شدند.

آزمون مکانیکی

آزمون خمش و کشش به ترتیب مطابق استاندارد ASTM D 638 و ASTM D 790 توسط دستگاه آزمون مکانیکی (اینسترون مدل ۱۱۸۶) با سرعت بارگذاری ۵ میلی‌متر بر دقیقه بر روی نمونه‌ها انجام گرفت.

آزمون دینامیک

آزمون گرمایی- مکانیکی- دینامیکی (DMTA) مطابق با استاندارد [۱۹] ASTM E1640 با استفاده از دستگاه Polymer Laboratory مدل PL ساخت کشور انگلستان موجود در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران بر روی نمونه‌ها انجام شد. به منظور انجام آزمون دامنه دمایی ۶۰- تا ۱۵۰+ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت دهی ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و فرکانس ۱ هرتز انتخاب گردید. در دستگاه DMTA بر روی نمونه‌ها، در مد خمشی، تنش سینوسی اعمال و سپس مدول ذخیره، مدول اتلاف و

فاکتور اتلاف مکانیکی ($\tan \delta$) به‌عنوان تابعی از درجه حرارت تعیین می‌شود. در مد خمشی، نمونه به شکل مستطیلی توسط گیره از دو انتها بسته‌شده و در نقطه مرکزی توسط گیره متحرک، تحت ارتعاش سینوسی قرار می‌گیرد. همچنین از نیتروژن مایع برای رسیدن به دماهای پایین‌تر از دمای محیط استفاده شد.

آزمون تفرق اشعه ایکس^۳

پراش پرتو اشعه ایکس امکان شناخت نوع ساختار کریستالوگرافی (ساختار لایه‌لایه‌ای^۴ و بین لایه‌ای^۵) ذرات نانورس در نانوکامپوزیت‌های پلیمری و چگونگی توزیع خاک رس را در زمینه ماتریس پلیمری فراهم می‌کند. از کاربردهای بسیار مهم این روش، محاسبه فاصله بین لایه‌ها است، که با استفاده از رابطه ۱ (معادله براگ) به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$d = n \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

که در آن، d فاصله بین لایه‌های رسی، n عدد صحیح، θ زاویه پراکنش پرتو اشعه و λ طول موج اشعه است. و نسبت باز شدن لایه‌ها با استفاده از رابطه ۲ به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$RI = \frac{d - d_0}{d_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن، d فاصله بین لایه‌ها در نانوجندسازه و d_0 فاصله بین لایه‌ها در نانورس خالص است.

1-Haake internal mixer
2-Injection molding
3-X-ray diffraction
4-Exfoliation
5-Intercalation

۲۰ در دامنه ۱۲-۰ درجه انجام شد. نمونه‌ها به صورت ورقه‌ای با ابعاد $10 \times 10 \times 1$ میلی‌متر جهت انجام این آزمون تهیه شدند.

در این تحقیق آزمون اشعه ایکس توسط دستگاه اشعه ایکس با تشعشع لامپ آلفا CuK، طول موج $1/54$ نانومتر، گام $0/02$ درجه، سرعت $0/3$ درجه بر دقیقه و زاویه تابش

جدول ۲- درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده ترکیب تیمارهای مختلف نانوکامپوزیت چوب پلاستیک

شماره تیمار	آرد چوب (%)	پلی پروپیلن (%)	سازگارکننده (phc)	نانورس (phc)
۱	۶۰	۴۰	۲	۰
۲	۶۰	۴۰	۲	۳
۳	۶۰	۴۰	۲	۵

مقدار نانورس تا ۵ phc، زاویه پیک ایجاد شده افزایش یافته و در نتیجه فاصله بین لایه‌ها کاهش می‌یابد. از طرفی ساختار تشکیل شده ذرات رس در ماده زمینه پلیمری از نوع بین‌لایه‌ای است، زیرا زاویه پیک تفرق اشعه ایکس مربوط به ناحیه بلوری نانورس کاملاً از بین نرفته و فقط به سمت زوایای کوچک‌تر کاهش یافته است. به عبارت دیگر فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی نانورس به دلیل نفوذ زنجیره‌های پلیمری افزایش یافته ولی از هم گسیختگی کامل لایه‌های رس رخ نداده است، این در حالی است که اگر ساختار نانوکامپوزیت از نوع ساختار لایه‌لایه‌ای باشد، به دلیل متلاشی شدن ساختار بلوری، زاویه پیک تفرق اشعه ایکس کاملاً از بین خواهد رفت.

به منظور مشاهده ساختار نانوکامپوزیت و تأیید نتایج آزمون اشعه ایکس، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. در شکل ۲، نحوه پراکنش ذرات نانورس در کامپوزیت آرد چوب-پلی پروپیلن نشان داده شده است، که خطوط تاریک مربوط به لایه‌های نانورس و نواحی روشن نشان‌دهنده ماتریس پلیمری است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن مقدار ۵ phc نانورس، میزان تجمع و درهم‌رفتگی ذرات نانورس افزایش یافته و فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی در مقایسه با کامپوزیت حاوی ۳ phc نانورس کمتر است. از طرفی در شکل مشاهده می‌شود که لایه‌های رس به‌طور کامل از یکدیگر جدا نشده‌اند و این عدم جدایش کامل لایه‌ها موجب ایجاد ساختار بین‌لایه‌ای در نانوکامپوزیت شده است، که صحت این تصاویر توسط نتایج آزمون اشعه ایکس نیز تأیید شد.

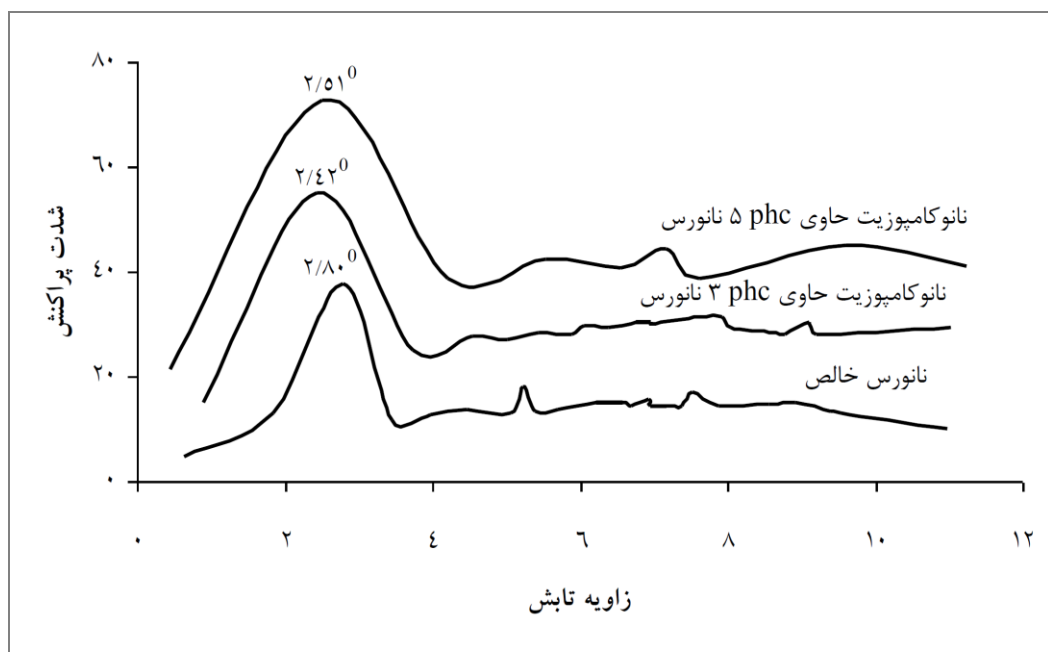
میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱

به منظور مطالعه نحوه پراکنش ذرات نانورس در کامپوزیت آرد چوب-پلی پروپیلن از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل EM 208 ساخت شرکت Philips هلند با شدت ولتاژ 100 KV استفاده شد. البته نمونه‌برداری توسط چاقوی الماسه دستگاه اولترامیکروتوم مدل Leica Ultracut UCT ساخت کشور آلمان با ضخامت $100-60$ نانومتر از نمونه گرفته شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد و در نهایت مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن در سطح اطمینان 95% انجام گرفت.

نتایج و بحث

ریخت‌شناسی

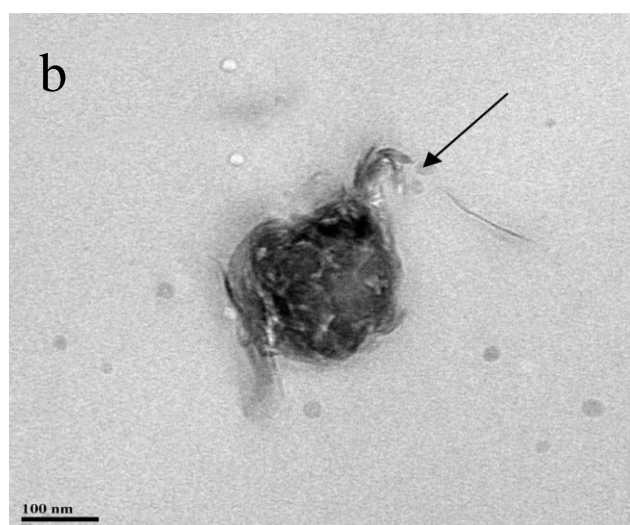
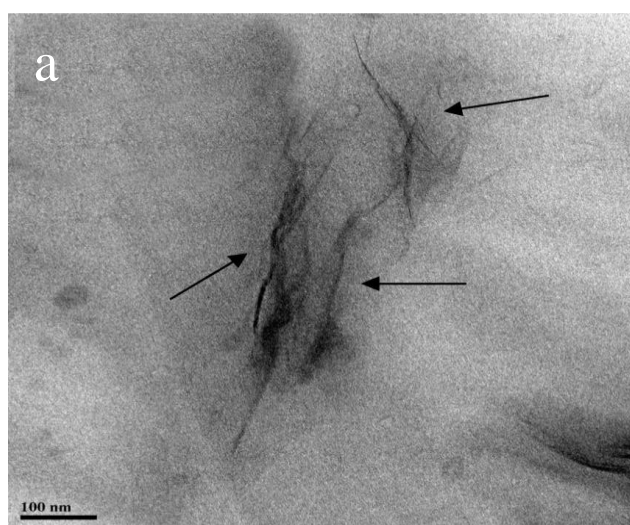
الگوی پراش پرتو اشعه ایکس در کامپوزیت آرد چوب-پلی پروپیلن نشان داد که استفاده از ذرات نانورس موجب تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای در نانو کامپوزیت چوب پلاستیک گردیده است (شکل ۱). همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانورس تا ۳ phc، فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی افزایش یافته و سپس با افزایش مقدار نانورس تا ۵ phc فاصله بین لایه‌ها کاهش می‌یابد. به نحوی که با افزایش مقدار نانورس تا ۳ phc، زاویه پیک تفرق اشعه ایکس در نانوکامپوزیت تغییر کرده و به سمت زوایای کوچک‌تر حرکت کرده و به تبع آن فاصله بین لایه‌ها افزایش یافته است، در حالی که با افزایش



شکل ۱- الگوی پراش پرتو اشعه ایکس نانورس خالص و نانوکامپوزیت‌های حاوی درصدهای مختلف نانورس

جدول ۳- اثر مقدار نانورس بر کیفیت پراکنش لایه‌های سیلیکاتی در کامپوزیت آرد چوب- پلی پروپیلن

نانورس (phc)	زاویه پیک تفرق اشعه (انگستروم)	فاصله بین لایه‌ها (نانومتر)	شاخص باز شدن لایه‌ها (%)
خالص	۲/۸۰	۳/۱۵	-
۳	۲/۴۲	۳/۶۵	۱۵/۸۷
۵	۲/۵۱	۳/۵۱	۱۱/۴۳



شکل ۲- میکروگراف میکروسکوپ الکترونی عبوری کامپوزیت آرد چوب- پلی پروپیلن (a) ۳ phc نانورس (b) ۵ phc نانورس

خواص مکانیکی

نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر ذرات نانورس بر خواص مکانیکی کامپوزیت آرد چوب پلی-پروپیلن در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانورس از ۰ به ۳ phc، مقاومت خمشی و کششی، مدول خمشی و کششی کامپوزیت چوب پلاستیک افزایش یافته و سپس با افزایش مقدار نانورس تا ۵ phc، کاهش می‌یابد. تأثیر ذرات نانورس بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری به شکل، اندازه، ضریب ظاهری، نوع، مقدار، ساختار بلوری، کیفیت و مقدار پراکنش پراکنده شدن ذرات نانورس و نحوه اتصال آن‌ها با پلیمر در سطح اتصال بستگی دارد [۷-۱۰]. از این رو می‌توان افزایش ویژگی‌های خمشی و کششی نانوکامپوزیت را در هنگام استفاده از ۳ phc نانورس، به ضریب ظاهری بالای ذرات نانورس و

تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای در نانوکامپوزیت چوب پلاستیک مرتبط دانست. ضریب ظاهری بالای ذرات نانورس در قابلیت تقویت‌کنندگی بالای ذرات نانورس در کامپوزیت نقش دارد و موجب می‌شود تا سطح مشترک بین دو فاز افزایش پیدا کرده و در نتیجه خواص مکانیکی کامپوزیت افزایش یابد. همچنین تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای در نانوکامپوزیت به دلیل تأثیر بین سطحی زنجیره‌های آلی و ذرات نانورس و نیز جهت یافتگی ذرات سیلیکات لایه‌ای موجب افزایش ویژگی‌های خمشی و کششی کامپوزیت می‌گردد [۱۱-۲۰، ۲۵]. از طرفی با افزایش مقدار نانورس تا ۵ phc، به علت تجمع و تراکم ذرات نانورس و همچنین تشکیل توده‌های درهم‌رفته استحکام خمشی و کششی کامپوزیت کاهش می‌یابد [۱۳، ۲۳ و ۲۵].

جدول ۴- تأثیر مقدار ذرات نانورس بر ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت آرد چوب- پلی پروپیلن

نانورس (phc)	مقاومت خمشی (مگا پاسکال)	مدول خمشی (مگا پاسکال)	مقاومت کششی (مگا پاسکال)	مدول کششی (مگا پاسکال)
۰	۲۰/۶۳ ^a	۲۱۴۴/۱۹ ^a	۱۷/۴۲ ^a	۳۱۵۶/۱۹ ^a
۳	۲۳/۷۸ ^c	۲۳۰۸/۹۶ ^b	۲۱/۹۶ ^c	۳۴۱۲/۴۸ ^b
۵	۲۲/۱۴ ^b	۲۲۶۳/۱۱ ^b	۲۰/۷۵ ^b	۳۳۵۰/۴۱ ^b

حروف کوچک لاتین بیانگر گروه‌بندی دانکن است.

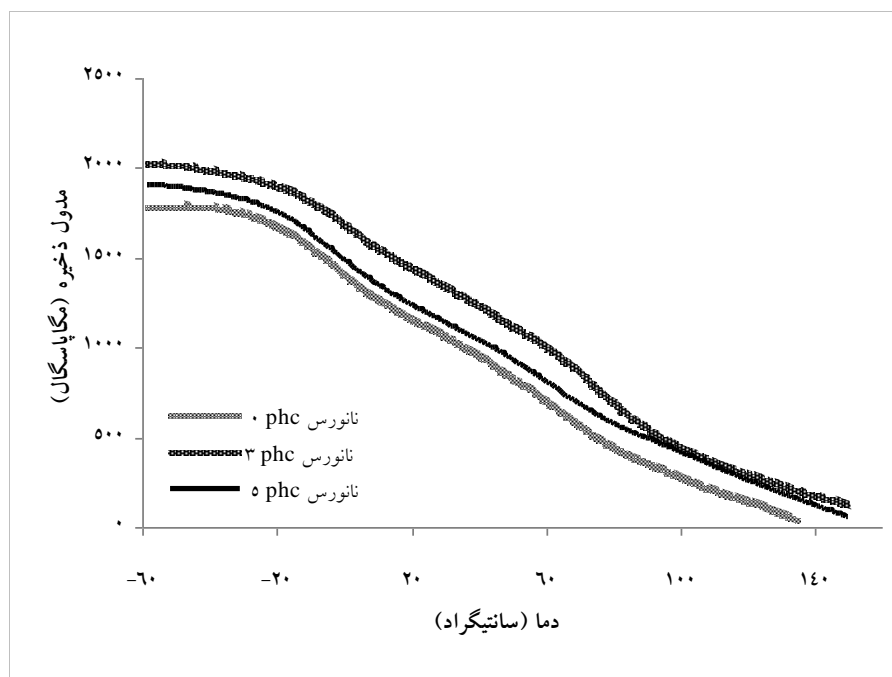
تحلیل گرمایی - مکانیکی - دینامیکی

اثر مقدار نانورس بر مدول ذخیره در کامپوزیت آرد چوب- پلی پروپیلن در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانورس از ۰ به ۳ phc، مدول ذخیره کامپوزیت افزایش یافته و سپس با افزودن مقدار ۵ phc نانورس کاهش می‌یابد. افزایش مدول ذخیره به واسطه حضور ذرات نانورس در ماده زمینه پلیمری را می‌توان به ضریب ظاهری بالا و قابلیت تقویت‌کنندگی ذرات رس نسبت داد که موجب محدود شدن قابلیت تحرک زنجیره‌های پلیمری ماده زمینه و ممانعت از لغزش آن‌ها می‌گردد [۲۸-۲۶]. همچنین بالاتر بودن مدول ذخیره در نمونه‌های حاوی ۳ phc نانورس، نشان‌دهنده پراکنش بهتر آن‌ها در ماده زمینه است،

ولی با افزودن بیشتر نانورس تا ۵ phc به دلیل افزایش گرانیروی و کاهش نفوذ زنجیره‌ها، تجمعات و پراکنش جزئی از نانورس در داخل بستر پلیمر اتفاق می‌افتد که منجر به کاهش مدول ذخیره در کامپوزیت می‌گردد [۳۰-۲۷]. از طرفی با وجود بهبود قابل‌ملاحظه مدول ذخیره بر اثر افزایش مقدار نانورس، روند کاهش مدول ذخیره با افزایش دما، در کلیه ترکیبات به وضوح دیده می‌شود. دلیل این مسئله آن است که با افزایش دما فضای آزاد بین زنجیره‌های پلیمری و آزادی تحرک آن‌ها افزایش یافته و تحرک موضعی زنجیره‌ها تبدیل به تحرک سراسری می‌شود. در نتیجه منحنی مدول ذخیره، از حالت صاف و یکنواخت تغییر کرده و به صورت شیب‌دار شروع به کاهش می‌کند، هر چه

شیشه‌ای است [۶-۵، ۱۸-۱۴]. این انتقال به دلیل افزایش آزادی حرکت بخش‌های آمورف زنجیره‌های پلیمری پلی پروپیلن به وجود می‌آید [۶-۵، ۱۸-۱۴].

شیب این افت شدیدتر باشد نرم‌تر شدن پلیمر شدیدتر است [۱۸-۱۴]. همچنین در دمای حدود صفر درجه سانتی‌گراد، افت ناگهانی مدول ذخیره دیده می‌شود که بیانگر انتقال بتا یا دمای انتقال

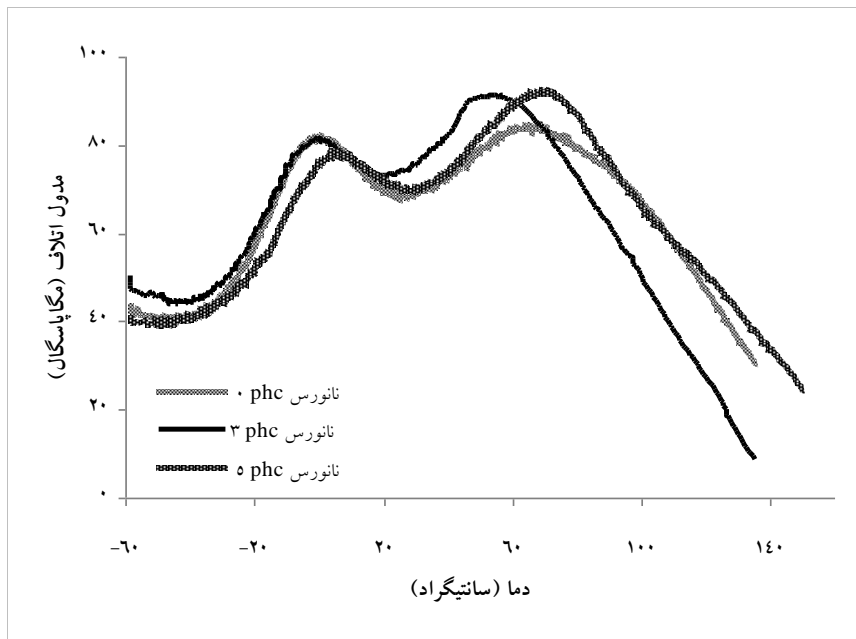


شکل ۳- اثر مقدار نانورس بر مدول ذخیره کامپوزیت آرد چوب- پلی پروپیلن

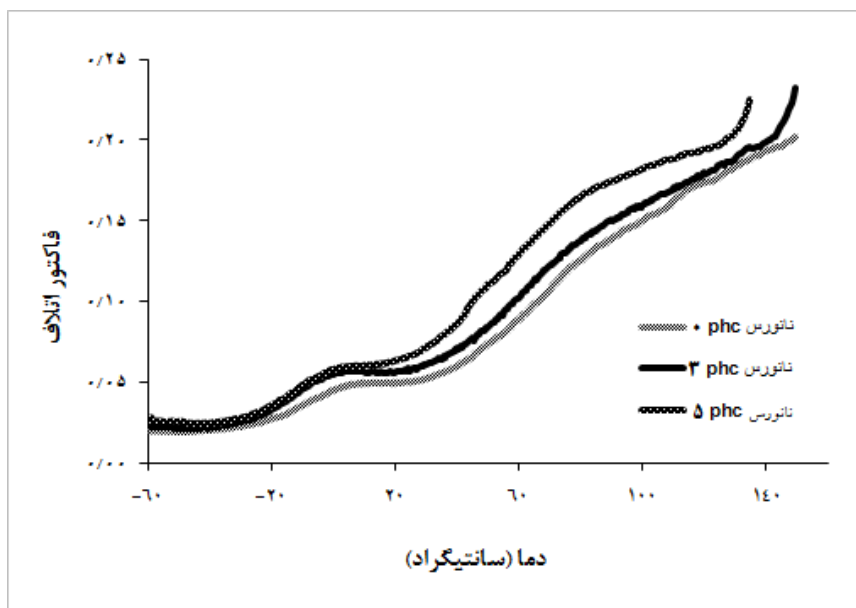
نسبت داد که باعث کاهش قابلیت تحرک زنجیره‌های پلیمری و تأخیر فرایند انتقال شده است [۲۸-۲۶].
منحنی تغییرات فاکتور اتلاف ($\tan \delta$) بر حسب دما برای نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف نانورس در شکل ۵ نشان داده شده است. ناحیه میانی در منحنی فاکتور اتلاف یک ناحیه انتقالی است که در آن معمولاً به بیشینه مقدار خود می‌رسد و این نقطه که همان دمای انتقال شیشه‌ای است، نقطه‌ای است که بیشترین اتلاف در آن صورت می‌پذیرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود یک انتقال عمده (بتا) در دمای حدود صفر درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود که با افزایش مقدار نانورس در ماده زمینه پلیمری، دمای انتقال شیشه‌ای نانو کامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند به دلیل افزودن جزء معدنی و صفحه‌ای شکل ذرات نانورس، افزایش برهم‌کنش بین نانورس و پلیمر و به تأخیر انداختن حرکت زنجیره‌های پلیمری در بین صفحات رس باشد که با افزایش درصد

شکل ۴ اثر مقدار نانورس بر مدول اتلاف نمونه‌های کامپوزیتی را نشان می‌دهد. انتقال‌های عمده در دامنه دمای مورد مطالعه به خوبی در این شکل دیده می‌شوند. نخستین انتقال در محدوده دمای صفر تا ۱۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که به دمای انتقال شیشه‌ای مربوط است. مقدار این دما برای نمونه‌های فاقد نانورس و حاوی ۳ phc نانورس حدود صفر درجه سانتی‌گراد و برای نمونه‌های حاوی ۵ phc نانورس نزدیک ۱۰ درجه سانتی‌گراد است. دومین انتقال، انتقال آلفا است که در محدوده دمای ۶۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود. این انتقال به استهلاک انرژی زنجیره‌های آمورف و محدوده شده پلی پروپیلن ارتباط دارد [۱۸-۱۴].
همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن نانورس دمای انتقال آلفا به تدریج به سمت دماهای بالاتر متمایل می‌گردد. جایابی دمای انتقال آلفا به دماهای بالاتر را می‌توان به حضور ذرات نانورس در ماده زمینه پلیمری

بالاتر نانوذرات رس، دمای انتقال شیشه‌ای نیز افزایش یافته است [۲۶-۲۸].



شکل ۴- اثر مقدار نانورس بر مدول اتلاف کامپوزیت آرد چوب- پلی پروپیلن



شکل ۵- اثر مقدار نانورس بر فاکتور اتلاف مکانیکی کامپوزیت آرد چوب- پلی پروپیلن

گرفت. نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد افزایش مقدار نانورس در ماده زمینه پلیمری تا سطح ۳ phc به دلیل نفوذ زنجیره‌های پلیمری در فواصل بین لایه‌های نانورس، سبب پراکنش

نتیجه‌گیری

در پژوهش اخیر رفتار مکانیکی- دینامیکی کامپوزیت هیبریدی آرد چوب- پلی پروپیلن- نانورس با استفاده از تحلیل گرمایی- مکانیکی- دینامیکی مورد بررسی قرار

پلیمری، دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت‌ها به دلیل افزایش برهم‌کنش بین نانورس و پلیمر و به تأخیر انداختن حرکت زنجیره‌های پلیمری در بین صفحات رس بهبود می‌یابد. همچنین افزایش مدول ذخیره نانوکامپوزیت‌ها نیز به علت ضریب ظاهری بالا و قابلیت تقویت‌کنندگی ذرات رس مشاهده گردید.

لایه‌لایه‌ای آن‌ها می‌گردد ولی با افزایش درصد وزنی آن‌ها به دلیل افزایش گرانش و کاهش نفوذ زنجیره‌ها، تجمعات و پراکنش جزئی از نانورس در داخل بستر پلیمر اتفاق می‌افتد. از این رو استحکام مکانیکی کامپوزیت‌ها تا سطح ۳ phc افزایش یافته و پس از آن با اضافه نمودن نانورس به میزان ۵ phc دچار افت می‌شود. نتایج آزمون DMTA نشان داد که با افزایش مقدار نانورس در ماده زمینه

مراجع

- [1] Agarwal, B.D., and Broutman, L.J., 1980. Analysis and performance of fiber composites, John Willy & Sons, Inc, USA, 342p.
- [2] Wolcott, MP., 1993. Wood fiber polymer composites; Fundamental concept processes and material options, Forest Product Society, USA, 68p.
- [3] Felix, R., 1993. Handbook of polymer- fiber composites, Longman Group, UK, 418p.
- [4] Woodhams, R.T., Thomas, G., and Rodgers, D.K. 1984. Wood fibers as reinforcing fillers for polyoefins. Journal of Polymer Engineering Science, 24: 1166-1171.
- [5] Rowell, R.M., Sandi, A.R., Gatenholm, D.F., and Jacobson, R.E., 1997. Utilization of natural fibers in plastic composites: Problem and opportunities in lignocellulosic composites. Journal of Composite, 18: 23-51.
- [6] Oksman, K., and Sain, M., 2008. Wood-Polymer Composites, Woodhead Publishing Ltd, Great Abington, Cambridge, UK, 366p.
- [7] Tjong, S.C., 2006. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites; A review. Journal of Material Science Engineering, 53: 73-197.
- [8] Utracki, L.A., Sepehr, M., and Boccaleri, E., 2007. Synthetic layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs); A review. Journal of Polymer Additives Technology, 8: 1-37.
- [9] Viswanathan, V., Laha, T., Balani, K., Agarwal, A. and Seal, S., 2006. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques; A review. Journal of Material Science Engineering, 54: 121-285.
- [10] Alexandre, M., and Dubois, P., 2008. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of materials; A review. Journal of Material Science Engineering, 28: 1-63.
- [11] Wang, L., Wang, K., Chen, L., Zhang, Y., and He, C., 2005. Preperation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite. Journal Applied Polymer Science, (103), 1681-1689.
- [12] Wu, Q., Lei, Y., Clemons, C.M., Yao, F., Xu, Y., and Lian, K., 2007. Properties of HDPE/Clay/Wood Nanocomposites. Journal of Plastic Technology, 27(2): 108-115.
- [13] Kord, B., 2009. Investigation on the physical, mechanical and morphological properties of wood flour/polypropylene/nanofiller hybrid composite, PhD Thesis, Science and Research Branch, Islamic Azad University. (In Persian)
- [14] Tajvidi, M., 2003. Investigation on engineering and viscoelastic properties of thermoplastic-natural fiber composites using dynamic mechanical analysis, PhD Thesis, Tehran University. (In Persian)

- [15] Oksman, K., Lindberg, H., and Holmergen, A., 1998. The nature and location of SEBS-MA compatibilizer in polyethylene-wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 201-209.
- [16] Sandi, A.R., and Caulfield, D.F., 2009. Transcrystalline interphases in natural fiber-PP composites: effect of coupling agent. *Composite Interfaces*, 7(1), 31-43.
- [17] Tajvidi, M., Ebrahimi, G.H., and Enayati, A.A., 2003. Dynamic mechanical analysis of compatibilizer effect on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Iranian Journal of Natural Resources*, 47-59. (In Persian)
- [18] Yin, S., Rials, T.G., and Wolcott, M.P., 1999. Crystallization behavior of polypropylene and its effect on wood fiber plastic composites, *Proceeding of 5th International Conference on wood fiber plastic composites*, Forest Product Society & Laboratory, Madison, 139-146.
- [19] ASTM D E1640., 2013. Standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis, American Society of Testing and Materials.
- [20] Lei, Y., Wu, Q., Clemons, C.M., Yao, F. and Xu, Y., 2007. Influence of nanoclay on properties of HDPE/wood composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 18: 1425-1433.
- [21] Zhao, Y., Wang, K., Zhu, F., Xue, P., and Jia, M., 2006. Properties of poly (vinylchloride)/woodflour/montmorillonite composites: effects of coupling agents and layered silicate. *Journal of Polymer Degradation Stability*, 91: 2874-2883.
- [22] Hemmasi, A., Khademieslam, H., Talaiepoor, M., Kord, B., and Ghasemi, I., 2010. Effect of nanoclay on the mechanical and morphological properties of wood polymer nanocomposite. *Journal of Reinforced Plastic and Composites*, 29(7): 964-971.
- [23] Hetzer, M., and Kee, D., 2008. Wood/polymer/nanoclay composites, environmentally friendly sustainable technology; a review. *Journal of Chemical Engineering*, 16: 1016-1027.
- [24] Han, G., Lei, Y., Wu, Q., Kojima, Y., and Suzuki, S., 2008. Bamboo-fiber filled high density polyethylene composites; Effect of coupling treatment and nanoclay. *Journal of Polymer Environment*, 21: 1567-1582.
- [25] Kord, B., Hemmasi, A., and Ghasemi, I., 2011. Properties of PP/wood flour/ organomodified montmorillonite nanocomposite. *Wood Science and Technology*, 45: 111-119.
- [26] Kodgire, P., Kalgaonkar, R., Hambir, S., Bulakh, N., and Jog, J.P., 2001. PP/clay nanocomposites: Effect of clay treatment on morphology and dynamic mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(7): 1786-1794.
- [27] Mohanty, S., and Nayak, S.K., 2007. Effect of clay exfoliation and organic modification on morphological, dynamic mechanical and thermal behavior of melt compounding polyamide-6 nanocomposites. *Journal of Polymer Composite*, 153-162.
- [28] Kord, B., 2011. Nanofiller reinforcement effects on the thermal, dynamic mechanical and morphological behavior of HDPE/rice husk flour composites. *BioResources*, 6(2): 1351-1358.
- [29] Venkatesh, G.S. Deb, A., Ajay Karmarkar, A., and Chauhan, S. 2012. Effect of nanoclay content and compatibilizer on viscoelastic properties of montmorillonite/polypropylene nanocomposites. *Materials and Design*, 37: 285-291.
- [30] Pirani, S.I., Krishnamachari, P., and Hashaikeh, R., 2014. Optimum loading level of nanoclay in PLA nanocomposites: Impact on the mechanical properties and glass transition temperature. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, DOI: 10.1177/0892705712473627, In Press.

Effect of nanoclay particles content on the mechanical properties of wood flour-polypropylene composites using dynamic mechanic thermal analysis

Abstract

In this study, the effect of nanoclay particles content on the mechanical properties of wood flour-polypropylene composites was investigated using Dynamic Mechanic Thermal Analysis (DMTA). To meet this objective, wood flour was mixed with polypropylene at 60 % by weight fiber loading. The concentration was varied as 0, 3 and 5 per hundred compounds (phc) for nanoclay. The amount of coupling agent (PP-g-MA) was fixed at 2 phc for all formulations. The samples were made by melt compounding and injection molding. Static mechanical tests including bending and tensile were performed. DMTA test in the range of -60 to 120 °C with 5 °C/min temperature rate and 1 Hz frequency was done. The morphology of the nanocomposites has been examined by using x-ray diffraction and transmission electron microscopy. Results indicated that the mechanical strength and storage modulus of samples increases with increase of nanoclay up to 3 phc and then decreases with 5 phc nanoclay addition. Also, the alpha and beta transition in samples transmitted to higher temperatures with addition of nanoclay. The morphological studies with XRD and TEM revealed that nanoclay distributed as intercalation structure in polymer matrix.

Keywords: wood flour-polypropylene composite, storage modulus, glass transition temperature mechanical loss factor, intercalation structure.

B. Kord^{1*}
M. Ekrami²
M. Roohani¹

¹ Assistant Professor, Department of Paper and Packaging Technology, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran

² MSc, Department of Wood Science and Technology, Chalous Branch, Islamic Azad University, Chalous, Iran

Corresponding author:
b.kord@standard.ac.ir

Received: 2014.03.09
Accepted: 2014.06.01