

## بررسی خصوصیات دینامیکی - مکانیکی و حرارتی نانو چند سازه حاصل از آرد ساقه کلزا/ نانو گرافن و پلی اتیلن سنگین

### چکیده

این پژوهش با هدف بررسی عملکرد مکانیکی، پایداری حرارتی و خصوصیات ویسکو الاستیک چندسازه‌های تقویت شده آرد ساقه کلزا/ پلی اتیلن سنگین با مقادیر مختلف نانوگرافن انجام شد. آرد ساقه کلزا و پلی اتیلن سنگین با نسبت وزنی مساوی، به همراه سازگار کننده (۳ phc) و نانوگرافن در چهار سطح ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ phc برای ساخت نمونه‌ها استفاده شد. رفتار ویسکوالاستیک و حرارتی نمونه‌ها توسط دستگاه دینامیکی - مکانیکی - گرمایی (DMTA)، دستگاه وزن سنجی گرمایی (TGA) و دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین نحوه پراکنش نانو ذرات گرافن در چندسازه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد افزودن نانوگرافن به چندسازه سبب افزایش مدول ذخیره و اتلاف شده و بهبود پایداری گرمایی چندسازه از طریق افزایش دمای تخریب اکسیداسیون گرمایی و زغال باقیمانده شده است. تصاویر میکروسکوپی نشان داد که استفاده از نانوگرافن سبب بهبود چسبندگی بین پرکننده و پلیمر شده است.

**واژگان کلیدی:** نانوگرافن، آرد کلزا، دمای انتقال شیشه‌ای، پایداری حرارتی، رفتار ویسکوالاستیک.

زهرا یاری فیروزآبادی<sup>۱\*</sup>

وحید وزیری<sup>۲</sup>

بهزاد کرد<sup>۳</sup>

لعیا جمالی راد<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، فرآورده‌های چند سازه چوبی، دانشگاه گنبد کاووس، گنبد کاووس، ایران

<sup>۲</sup> استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه گنبد کاووس، گنبد کاووس، ایران

<sup>۳</sup> استادیار علوم و صنایع چوب و کاغذ، گروه پژوهشی سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

<sup>۴</sup> دانشیار فرآورده‌های مرکب چوب، دانشگاه گنبد کاووس، گنبد کاووس، ایران

مسئول مکاتبات:

[Zahra.yar.1990sss@gmail.com](mailto:Zahra.yar.1990sss@gmail.com)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۲۰

### مقدمه

طبیعی استفاده می‌شود، زیرا دارای ویژگی‌های بسیار سودمندی مانند چگالی کم، استحکام و مدول ویژه بالا و سهولت اصلاح سطح الیاف می‌باشند، همچنین به‌طور گسترده در دسترس هستند [۳]. یکی از پسماندهای کشاورزی که در ایران به‌وفور در دسترس است کلزا است. گیاه کلزا مناطق وسیعی در شمال و جنوب ایران را پوشش می‌دهد. سالانه حدود ۱،۱ میلیون تن کلزا در ایران تولید می‌شود [۱]. استفاده از ساقه کلزا به‌عنوان ضایعات کشاورزی در تولید چندسازه‌های چوب پلاستیک می‌تواند به کاهش تقاضا برای الیاف چوب و همچنین اثرات

چندسازه‌های چوب پلاستیک (WPC) در اوایل دهه ۱۹۹۰ ساخته شدند. در ساخت این چندسازه‌ها از چوب و پلیمرهایی مانند پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE)<sup>۱</sup>، پلی پروپیلن (PP)<sup>۲</sup>، پلی استایرن (PS)<sup>۳</sup> و ... همراه با پرکننده‌های سلولزی مانند آرد و الیاف چوبی، مواد لیگنوسلولزی مانند کاه و کلش، بامبو و ... استفاده می‌شود [۱ و ۲]. در ساخت چندسازه‌های چوب پلاستیک از الیاف

<sup>1</sup> Polyethylene

<sup>2</sup> polypropylene

<sup>3</sup> High-density polyethylene

آرد چوب، عامل جفت کننده، نانو پلاکت‌های گرافن<sup>۱</sup> (GNPs) و آزودی کربن آمید به‌عنوان عامل فوم کننده بودند که در یک اکسترودر دو مارپیچ مذاب ترکیب شدند. در این پژوهش گرافن در چهار سطح ۰، ۱، ۲ و ۴ phc<sup>۲</sup> افزوده شد، نتایج بررسی نشان می‌دهد که فوم‌های تولیدشده با سطح ۴ phc مقاومت بالایی در برابر جذب آب دارند و پایداری ابعادی را نشان می‌دهد، همچنین بالاترین مقادیر خمشی و کششی در گرافن ۱ phc دیده شد [۹]. Solati و همکاران (۲۰۱۹) تأثیر نانو ذرات گرافن بر خواص مکانیکی، بلورینگی و مورفولوژی نشاسته ترموپلاستیک/ پلی لاکتیک اسید را مورد بررسی قرار دادند، در این بررسی مشاهده شد که افزودن نانو ذرات گرافن با درصد وزنی یک درصد سازگاری بین دو فاز را افزایش می‌دهد، همچنین دمای انتقال شیشه‌ای در هر دو پلیمر به هم نزدیک شده است [۱۰]. Sabet و Soleimani (۲۰۱۸) در پژوهشی با بررسی اثر افزودن گرافن بر خواص مکانیکی و حرارتی چندسازه LDPE-گرافن به این نتیجه رسیدند که توزیع ذرات گرافن در ماتریس پلیمر، ثبات حرارتی و افزایش در خواص مکانیکی چندسازه LDPE<sup>۳</sup>-گرافن را به همراه داشته است [۱۱]. Beigloo و همکاران (۲۰۱۷) با مطالعه تأثیر افزودن نانوغرافن به چندسازه آرد چوب پلی اتیلن بازیافتی با دانسیته بالا به این نتیجه رسیدند که با افزایش مقدار نانوغرافن تا ۰.۵ درصد وزنی، استحکام خمشی، مدول خمشی و مقاومت به ضربه چندسازه افزایش یافت [۱۲]. این تحقیق با هدف بررسی تأثیر ذرات نانوغرافن بر خصوصیات ویسکوالاستیک، حرارتی و مورفولوژیکی چندسازه چوب پلاستیک حاصل از پلی اتیلن سنگین - آرد ساقه کلزا صورت گرفت.

### مواد و روش‌ها

در این پژوهش برای ماده زمینه پلیمری از پلی اتیلن سنگین از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی با شاخص جریان مذاب ۱۸ g/10min و چگالی ۰/۹۵۲ g/cm<sup>۳</sup> و هم چنین برای تقویت کننده از ساقه کلزا تهیه شده از زمین‌های

زیست محیطی مرتبط با برداشت الیاف چوب کمک کند [۴ و ۱]. چندسازه‌ها به دلیل مقاومت در برابر خوردگی بالا و هزینه‌های ساخت کم و همچنین مقاومت بالا در جذب رطوبت و واکنشیدگی ضخامت برای کاربردهای داخلی و خارجی مختلفی از جمله انواع مبلمان، استفاده در فضای باز، میز، قاب و لولای در و پنجره و... کاربرد دارد [۲ و ۱]. استفاده از نانو مواد، خواص این چندسازه‌ها را بهبود می‌بخشد و تولید محصولات جدید با ارزش افزوده بالا و کارایی بیشتر را ممکن می‌سازد [۵]. در حال حاضر، رویکردهای بر پایه فناوری نانو برای تقویت چندسازه‌ها در نظر گرفته شده است. در میان انواع مختلف نانو ذراتی که در ساخت چندسازه‌های چوب پلاستیک استفاده می‌شود، در سال‌های اخیر گرافن به دلیل خواص استثنایی آن از جمله ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و نوری قابل توجه است [۶]. گرافن نانوذره‌ای صفحه‌ای و دارای ساختاری دو بعدی است و ضخامت آن در حدود یک اتم کربن است. اتم‌های کربن در این صفحات در یک شبکه شش ضلعی با یکدیگر پیوند خورده‌اند. نانو ذرات گرافن همچنین به دلیل فراوانی گرافیت در طبیعت که ماده اصلی تشکیل دهنده آن می‌باشد، جایگزین مناسبی برای سایر نانوذره‌ها از جمله نانولوله‌های کربنی به منظور استفاده در ساخت نانو چندسازه‌های پلیمری محسوب می‌شوند [۷]. همچنین، با توجه به خواص منحصربه‌فرد گرافن از جمله خواص گرمایی، مکانیکی، الکتریکی، الکتروشیمیایی و سطح ویژه زیاد، باعث افزایش قابلیت استفاده از این ماده شده است که از این کاربردها می‌توان به حسگرها، کاتالیزورها، منابع ذخیره انرژی و انواع چندسازه‌ها اشاره کرد. در سال‌های اخیر مطالعات بسیاری در راستای شناسایی خواص نانو چندسازه‌های پلیمری و توسعه کاربردی این گروه مواد شکل گرفته است که دلیل اصلی مورد توجه بودن این موضوع نانو چندسازه‌ها ناشناخته بودن ساز و کار این مواد است [۸]. در این راستا Dahmardeh و Kord (۲۰۲۱) در پژوهشی به بررسی اثرات نانوغرافن بر مورفولوژی سلولی، استحکام مکانیکی و رفتار جذب آب در چندسازه‌های فوم شده پلیمری چوب پرداختند، مواد چندسازه‌ای حاوی پلی اتیلن با چگالی بالا،

<sup>1</sup> Graphene nanoplates

<sup>2</sup> Parts per hundred compounds

<sup>3</sup> Low-density polyethylene

(MAPE) با درصد خلوص ۹۸ درصد، محصول شرکت کرانگین ایران استفاده گردید و پودر نانوغرافن نوع AO-4 با طول ۳-۷ میکرون و ضخامت ۳۰-۶۰ نانومتر از شرکت US-Nano با نام تجاری گرافن سوپر مارکت ایالات متحده آمریکا به کار برده شد.

زراعی دانشگاه گنبدکاووس استفاده شد. خصوصیات شیمیایی ساقه کلزا مورد اندازه‌گیری قرار گرفت (جدول ۱). ساقه‌های کلزا به کارگاه منتقل شده و در کارگاه دانشگاه در آون خشک شده و با استفاده از خردکن چکشی به آرد ۶۰ مش تبدیل شدند. عامل سازگار کننده در این پژوهش مالئیک‌انیدرید پیونده شده با پلی‌اتیلن

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی ساقه کلزا

سلولز (%)	لیگنین (%)	مواد استخراجی (%)	خاکستر (%)
۴۲/۷	۱۹/۱	۶/۷	۷/۱

که پس از اختلاط مواد، چندسازه بی‌شکل تولید شده پس از سرد شدن دوباره آسیاب شده و به دستگاه قالب‌گیری تزریقی (مدل EM80 ساخت ایران) منتقل شده و این دستگاه در دمای ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد پس از ذوب مجدد، ماده مذاب را به درون قالب‌هایی تزریق نموده و نمونه‌های موردنظر برای آزمون‌های مکانیکی تهیه می‌شوند.

### فرآیند اختلاط

به‌منظور بررسی تأثیر نانوغرافن بر خواص چندسازه چوب پلاستیک حاصل از پلی‌اتیلن سنگین- آرد ساقه کلزا، نانوغرافن در پنج سطح صفر، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲phc مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۲). فرآیند اختلاط مواد با دستگاه مخلوط‌کن داخلی (مدل SYS90 ساخت شرکت HAAKE از کشور آلمان) با دمای اختلاط ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت اختلاط ۶۰ دور در دقیقه انجام شد،

جدول ۲- درصد وزنی اجزای ماده مرکب چوب پلاستیک در تیمارهای مختلف

شماره تیمار	کد تیمار	آرد ساقه کلزا (%)	پلی‌اتیلن سنگین (%)	سازگار کننده (phc <sup>۱</sup> )	نانوغرافن (phc)
۱	CS	۵۰	۵۰	۳	۰
۲	Gr 0.05%	۵۰	۵۰	۳	۰/۵
۳	Gr 1%	۵۰	۵۰	۳	۱
۴	Gr 1.5%	۵۰	۵۰	۳	۱/۵
۵	Gr 2%	۵۰	۵۰	۳	۲

<sup>1</sup> parts per hundred compounds

## بررسی خواص

### تحلیل دینامیکی- مکانیکی- حرارتی<sup>۱</sup>

به منظور انجام این آزمون نمونه‌های DMTA به ابعاد نهایی  $50 \times 10 \times 2$  میلی‌متر از آزمون‌های استاندارد خمشی بریده شدند. تحلیل دینامیکی- مکانیکی- حرارتی آزمون‌ها توسط یک تحلیل‌گر ساخت شرکت NETZSCH مدل DMA 242 ساخت کشور آلمان واقع در دانشکده رنگ و پلیمر دانشگاه امیرکبیر در مد خمشی و فرکانس نوسان ثابت (1 Hz) انجام شده است. دامنه دمایی اعمال شده بین  $80^-$  تا  $200^+$  درجه سانتی‌گراد و با نرخ گرم کردن  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  در نظر گرفته شده بود.

### خواص حرارتی

#### آزمون وزن سنجی گرمایی<sup>۲</sup>

آزمون TGA برای بررسی تأثیر درصد گرافن و آرد ساقه کلزا بر پایداری گرمایی چندسازه‌ها انجام شد. برای این بررسی از دستگاه TGA (مدل TGA Q50) ساخت شرکت TA ایالات متحده آمریکا واقع در پژوهشگاه شیمی استفاده شده است. برای انجام این آزمون آزمون‌هایی با وزن تقریبی  $2-5$  mg تهیه و در دستگاه قرار داده شد. آزمون‌ها در دامنه دمایی  $25$  تا  $600$  درجه سانتی‌گراد و با نرخ افزایش دمایی  $10$  درجه سانتی‌گراد بر دقیقه حرارت داده شدند و در نهایت تغییرات جرم آزمون‌ها در رابطه با افزایش دما ثبت و سرعت کاهش وزن آنها نیز از نمودار  $DTG^3$  و نرم‌افزار دستگاه محاسبه شده است. لازم به ذکر است که این آزمون در مجاورت گاز نیتروژن انجام شد تا از اکسایش آزمون‌ها جلوگیری شود.

#### آزمون گرماسنجی روبشی نفاضلی<sup>۴</sup>

برای انجام این آزمون آزمون‌هایی به وزن  $5-7$  mg در محفظه‌های آلومینیومی کوچک به کمک پرس دستی فشرده شده و سپس در دستگاه DSC مدل DSC Q100 ساخت کشور سوئیس واقع در دانشکده رنگ و پلیمر

دانشگاه امیرکبیر قرار داده شدند. تغییرات دمایی با نرخ  $10$  درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از  $25$  تا  $300$  درجه سانتی‌گراد در مرحله گرمادهی و از  $300$  تا  $25$  درجه سانتی‌گراد در مرحله سرمادهی و گرمادهی مجدد  $25$  تا  $300$  درجه سانتی‌گراد انجام شد. دمای ذوب ( $T_m$ )، آنتالپی ذوب ( $\Delta H_m$ )، دمای بلورینگی ( $T_c$ ) و آنتالپی بلورینگی ( $\Delta H_c$ ) از روی نمودارهای مرحله گرمادهی و سرمایش به دست آمدند و درصد بلورینگی ( $X_c$ ) با معادله (۱) محاسبه شده است.

#### معادله (۱)

در آن:

$W$  = میزان پلیمر مصرف شده در ساخت چندسازه

$\Delta H_m$  = آنتالپی ذوب آزمون

$\Delta H_m^*$  = آنتالپی ذوب پلی اتیلن صد در صد بلور (J/g)

(۲۹۳)

### مطالعه ریخت شناسی نانو چندسازه

به منظور تحلیل بهتر نتایج به دست آمده و مطالعه ریخت شناسی چندسازه‌ها جهت بررسی چسبندگی بین پلیمر و الیاف چوب و گرافن و نحوه پراکنش نانو ذرات گرافن در ماده زمینه، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان<sup>۵</sup> واقع در متالوژی رازی استفاده شده است. تصاویر سطح شکست مقاطع حاصل از آزمون‌ها آزمون کشش توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی با مدل MIRA3TESCAN-XMU ساخت کشور چک تهیه شدند. سطح آزمون‌ها با لایه‌ای از طلا به ضخامت  $25$  نانومتر جهت جلوگیری از تجمع بار الکتریکی، پوشش داده شدند. ولتاژ مورد استفاده برای تصویربرداری  $15$  Kv در نظر گرفته شد.

### نتایج و بحث

خصوصیات دینامیکی- مکانیکی- حرارتی برای ارزیابی تأثیر دما بر رفتار مکانیکی چندسازه‌ها در مقدارهای مختلف نانوگرافن استفاده شد، همان گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود مدول ذخیره نمونه‌ها با افزودن نانوگرافن

<sup>1</sup> Dynamic mechanical thermal analysis

<sup>2</sup> Thermogravimetric Analysis

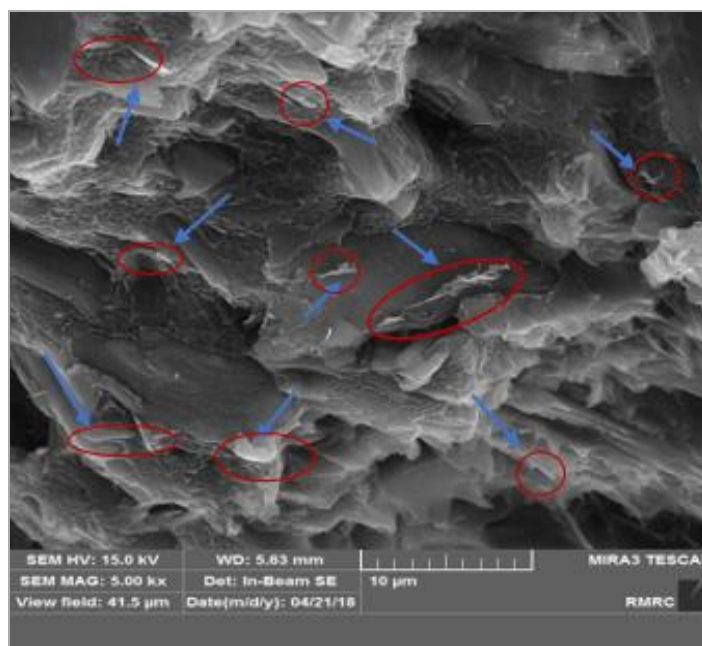
<sup>3</sup> Derivative Thermogravimetric

<sup>4</sup> Differential scanning calorimetry

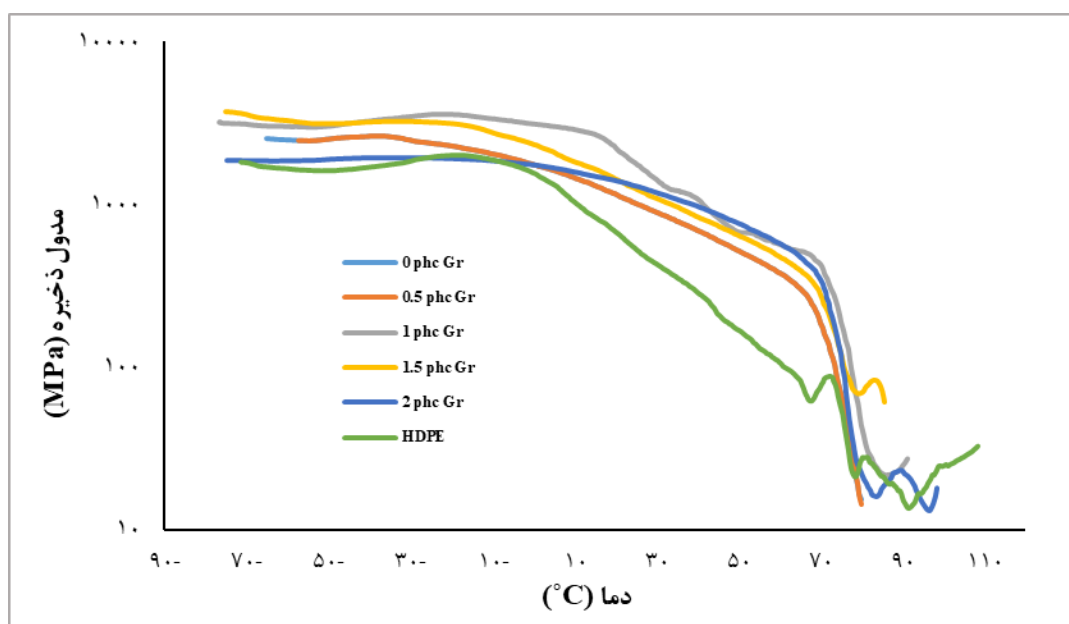
<sup>5</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope

می‌یابد [۱۵]. همچنین مشاهده شد که نمونه‌های پرشده با ۱ phc نانوغرافن بالاترین مقادیر را در بین انواع دیگر نمونه‌ها نشان دادند که به وضوح نشان می‌دهد افزودن نانوغرافن بیشتر از این مقدار نمی‌تواند مدول ذخیره‌سازی را به‌طور قابل توجهی بهبود بخشد، که می‌توان به دلیل تجمع نانوغرافن‌ها توضیح داد (شکل ۱) [۱۴].

در اکثر محدوده دما افزایش می‌یابد. این بهبود مربوط به نسبت ابعاد بزرگ و سطح تماس سطحی بالا در نانوغرافن است که امکان انتقال تنش را در فاز میانی بین پرکننده و ماتریس پلیمری فراهم می‌کند [۱۴ و ۱۵]. علاوه بر این، برهم‌کنش قوی پرکننده و ماده زمینه در حضور نانوغرافن باعث کاهش تحرک زنجیره‌های مولکولی در سطح مشترک می‌شود، در نتیجه مقادیر مدول ذخیره افزایش



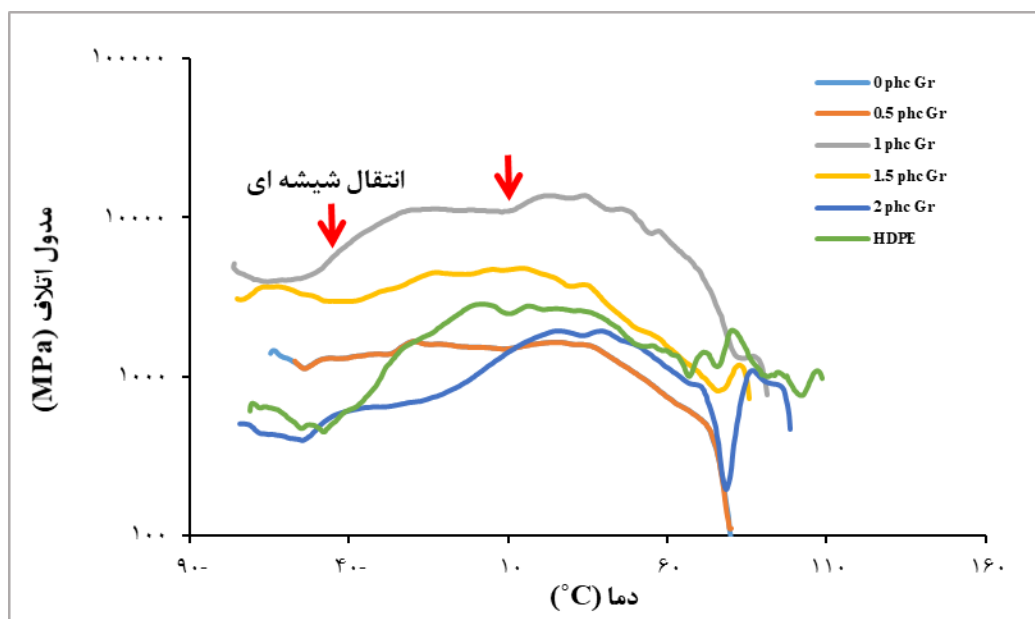
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانو چندسازه با مقدار ۲ phc تجمع نانوغرافن



شکل ۲- تأثیر نانوغرافن بر مدول ذخیره‌سازی چندسازه‌های آرد ساقه کلزا-پلی اتیلن سنگین

ملاحظه می‌باشد، که به نظر می‌رسد اثر گرافن بر انتقال آلفا بسیار بیشتر از انتقال شیشه‌ای می‌باشد. مقادیر مدول اتلاف با افزودن نانوگرافن افزایش می‌یابد و به حداکثر می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد. در نتیجه، نمونه‌های حاوی ۱ phc نانوگرافن دارای بالاترین مدول اتلاف در مقایسه با نمونه‌های دیگر بودند. افزایش مدول اتلاف چندسازه‌ها به واسطه افزودن نانوگرافن ناشی از افزایش اصطکاک درونی است که موجب اتلاف انرژی مکانیکی بیشتر می‌گردد [۱۵]. علاوه بر این، افزایش ارتفاع پیک مدول اتلاف با ادغام نانوگرافن‌ها احتمالاً به دلیل مهار فرآیند آرامش در چندسازه‌ها، از طریق افزایش تعداد بخش‌های زنجیره و حجم آزاد بالاتر ناشی از افزودن نانوگرافن اتفاق افتاده است.

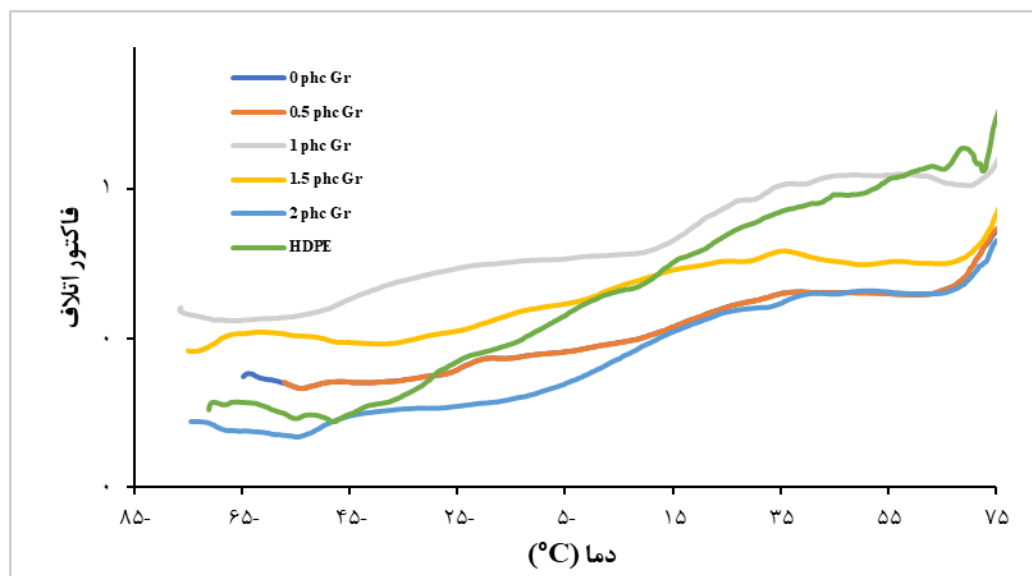
تأثیر مقدار نانوگرافن بر مدول اتلاف با دما برای چندسازه‌های ساخته شده از کلزا- پلی‌اتیلن سنگین در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مدول اتلاف نیز روندی مشابه مدول ذخیره نشان داد. منحنی مدول اتلاف، اساساً دارای دو پیک یا سه منطقه مشخص می‌باشد. که اولین پیک در دماهای پایین اتفاق افتاده و مربوط به انتقال  $\beta$  (انتقال شیشه‌ای) بوده و دومین پیک مربوط به انتقال  $\alpha$  مواد می‌باشد. انتقال دوم برای نمونه‌های ساخته شده با ۲ phc و ۵/۵، ۱، ۱، ۰، ۰، ۰ گرافن در حدود دمای  $45^{\circ}\text{C}$  و برای نمونه پلی‌اتیلن سنگین در محدوده دمایی بالاتر و در حدود دمای  $77^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. گرچه در مورد دمای انتقال شیشه‌ای اختلاف چندانی بین نمونه‌های ملاحظه نمی‌شود، ولی در مورد دمای انتقال آلفا این اختلاف بین نمونه‌های فاقد گرافن و دارای گرافن قابل



شکل ۳- تأثیر نانوگرافن بر مدول اتلاف چندسازه‌های آرد ساقه کلزا- پلی‌اتیلن سنگین

در فازهای آمورف نامحدود و فازهای کریستالی در محدوده زنجیره‌های پلیمری با ادغام نانوگرافن‌ها تحت تأثیر قرار می‌گیرند. برای نمونه‌هایی که با ۱ phc نانوگرافن تولید می‌شوند، فاکتور اتلاف گسترده‌تر و کمتری به دست می‌آید که هم به کاهش پیک‌های میرایی و هم جابجایی ارتفاعات پیک به انتقال تنش معتبر بین فیبر و ماتریس اشاره دارد. کاهش پیک‌های میرایی نیز با کاهش زنجیره‌های پلیمری به دلیل افزودن نانوگرافن همراه است.

منحنی تغییرات فاکتور اتلاف ( $\tan \delta$ ) برحسب دما برای چندسازه‌های ساخته شده از کلزا- پلی‌اتیلن سنگین حاوی مقادیر مختلف نانوگرافن در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزودن نانوگرافن و افزایش دما، مقادیر فاکتور اتلاف کاهش یافت. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل منحنی‌های میرایی نشان می‌دهد که قله‌های میرایی کاهش یافته‌اند، و قله‌های آرامش (انتقال  $\alpha$ - $\beta$ ) به دماهای بالاتر منتقل شده‌اند. این نشان می‌دهد که حرکات مولکولی

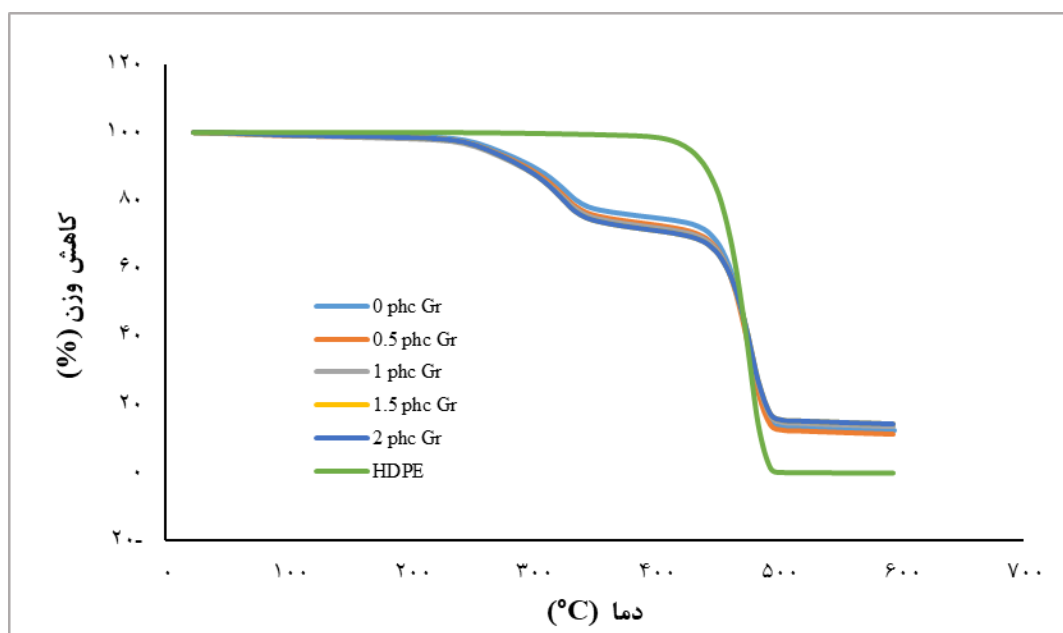


شکل ۴- تأثیر نانوگرافن بر فاکتور اتلاف چندسازه‌های آرد ساقه کلزا- پلی اتیلن سنگین

### خواص گرمایی

و این پیک در حدود ۴۳۰ درجه سانتی‌گراد است. همان‌طور که در نمودارها دیده می‌شود، تخریب کلزا در دمای ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد شروع شد که مربوط به مرحله دمای پایین ناشی از تجزیه سلولز و همی سلولز و مرحله دمای بالا از تجزیه لیگنین بود. دمای تخریب حرارتی همی سلولزها، سلولز و لیگنین به ترتیب بین ۱۵۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، ۲۷۵-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۵۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است [۱۶]. بنابراین، منابع مهم اولین مرحله تخریب حرارتی در چندسازه‌ها، تجزیه همی سلولز، سلولز و لیگنین است [۱۷]. همان‌طور که از شکل ۵ مشخص است، با افزایش مقدار نانوگرافن، پایداری حرارتی نمونه‌ها افزایش یافت. دلیل اصلی افزایش پایداری حرارتی این است که ماتریس معدنی می‌تواند تشکیل زغال خود عایق بر روی سطوح چندسازه را افزایش دهد و از انتقال حرارت جلوگیری شود. همچنین، برهمکنش قوی بین نانوگرافن و ماتریس پلیمری می‌تواند حرکات زنجیره را محدود کند و در نتیجه انتقال رادیکال‌های آزاد تولیدشده در طی فرآیند تکه تکه شدن پلیمر در نتیجه تخریب حرارتی را به تأخیر بیندازد [۱۲ و ۱۳].

تأثیر درصد گرافن بر درصد کاهش وزن چندسازه آرد ساقه کلزا- پلی اتیلن سنگین در طول زمان گرمادهی (از دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل مشخص شده است که همه نمونه‌ها دو پیک اصلی دارند، در ابتدا یک کاهش وزن اولیه زیر دمای ۱۵۰°C مشاهده شد. همان‌طور که کاملاً مشخص است کاهش وزن چندسازه‌ی فاقد نانوگرافن و چند سازه تیمار شده با  $\Delta\text{phc} \approx 0$  تقریباً یکنواخت‌تر از سایر نمونه‌ها است. این موضوع احتمالاً به دلیل تأثیر مثبت گرافن بر به تأخیر انداختن تخریب ماده زمینه پلیمری می‌باشد. اولین پیک تجزیه نشان‌دهنده تخریب کلزا در دمای حدود ۳۲۰ درجه سانتی‌گراد (نزدیک به تخریب اولیه سلولز) و پیک دوم تجزیه پلی اتیلن در حدود ۴۳۰ درجه سانتی‌گراد است. با توجه به نمودارهای TGA که نشان می‌دهند اولین پیک تجزیه نشان‌دهنده تخریب کلزا در دمای حدود ۳۲۰ درجه سانتی‌گراد (نزدیک به تخریب اولیه سلولز) و پیک دوم عمدتاً "مربوط به تجزیه ماده زمینه که در اینجا پلی اتیلن است، را نمایش می‌دهد



شکل ۵- تأثیر نانوگرافن بر کاهش وزن چندسازه‌های آرد ساقه کلزا- پلی اتیلن سنگین

#### مطالعه میکروسکوپ الکترونی

وضعیت پراکندگی نانوگرافن در چندسازه‌ها با تجزیه و تحلیل FE-SEM مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۵). تصاویر به وضوح نشان دادند که در چندسازه‌های حاوی نانوگرافن در مقدار کمتر، نانو ذرات به خوبی پراکنده شده و منجر به توزیع تنش یا کرنش بهتری در چندسازه شده است (شکل ۵ ب و پ). این پراکندگی نشان داد که چسبندگی سطحی بین نانو ذرات، پرکننده و ماتریس پلیمری به طور قابل توجهی بهبود یافته و بیشتر به انتقال تنش از فیبر به نانوگرافن کمک می‌کند، که در نتیجه عملکرد چندسازه‌ها را افزایش می‌دهد [۱۸، ۱۹]. همان‌طور که در شکل‌های ۵ ت و ث نشان داده شده است، اندازه نانوگرافن‌ها با افزایش سطح بارگیری تا ۲ phc تجمع و کلوخه شدن نانوگرافن قابل مشاهده است که عدم پخش مناسب نانوگرافن و گلوله شدن آنها و تشکیل نواحی ضعیف است که عملکرد مورد انتظار الیاف را مختل نموده است. (شکل ۶)

خواص حرارتی نمونه‌های نانو چندسازه نیز با استفاده از ترموگرام‌های DSC تعیین شد. دمای بلورینگی<sup>۱</sup>، دمای ذوب<sup>۲</sup>، آنتالپی بلورینگی<sup>۳</sup>، آنتالپی ذوب<sup>۴</sup> و درجه کریستالینیت<sup>۵</sup> همه نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است. نتایج نشان می‌دهد که ضخامت بلورهای پلیمری با ادغام نانوگرافن‌ها و توزیع فضایی آن در فازهای مختلف بخش پلیمری چندسازه‌ها تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد. جدول ۲ همچنین نشان می‌دهد که Tc نانو چندسازه‌ها کوچک‌تر از نمونه‌های بدون نانوگرافن است، این نشان می‌دهد که افزودن نانوگرافن به چندسازه‌ها نرخ تبلور را به دلیل محدودیت تحرک زنجیره مولکولی کاهش می‌دهد. همچنین می‌توان از جدول ۲ مشاهده کرد که درجه بلورینگی نمونه‌ها پس از افزودن نانوگرافن تغییر کرده است، به این معنی که اندازه کریستال پلی-اتیلن سنگین تغییر کرده است. مقدار کم درجه بلورینگی نمونه‌های حاوی نانوگرافن نشان می‌دهد که فرآیند ناقص به نظر می‌رسد. این به دلیل محدودیت‌های ساختاری به کندی اتفاق می‌افتد [۱۹ و ۲۰].

<sup>1</sup> Crystallization temperature (Tc)

<sup>2</sup> Melting temperature (Tm)

<sup>3</sup> Enthalpy of crystallization ( $\Delta H_c$ )

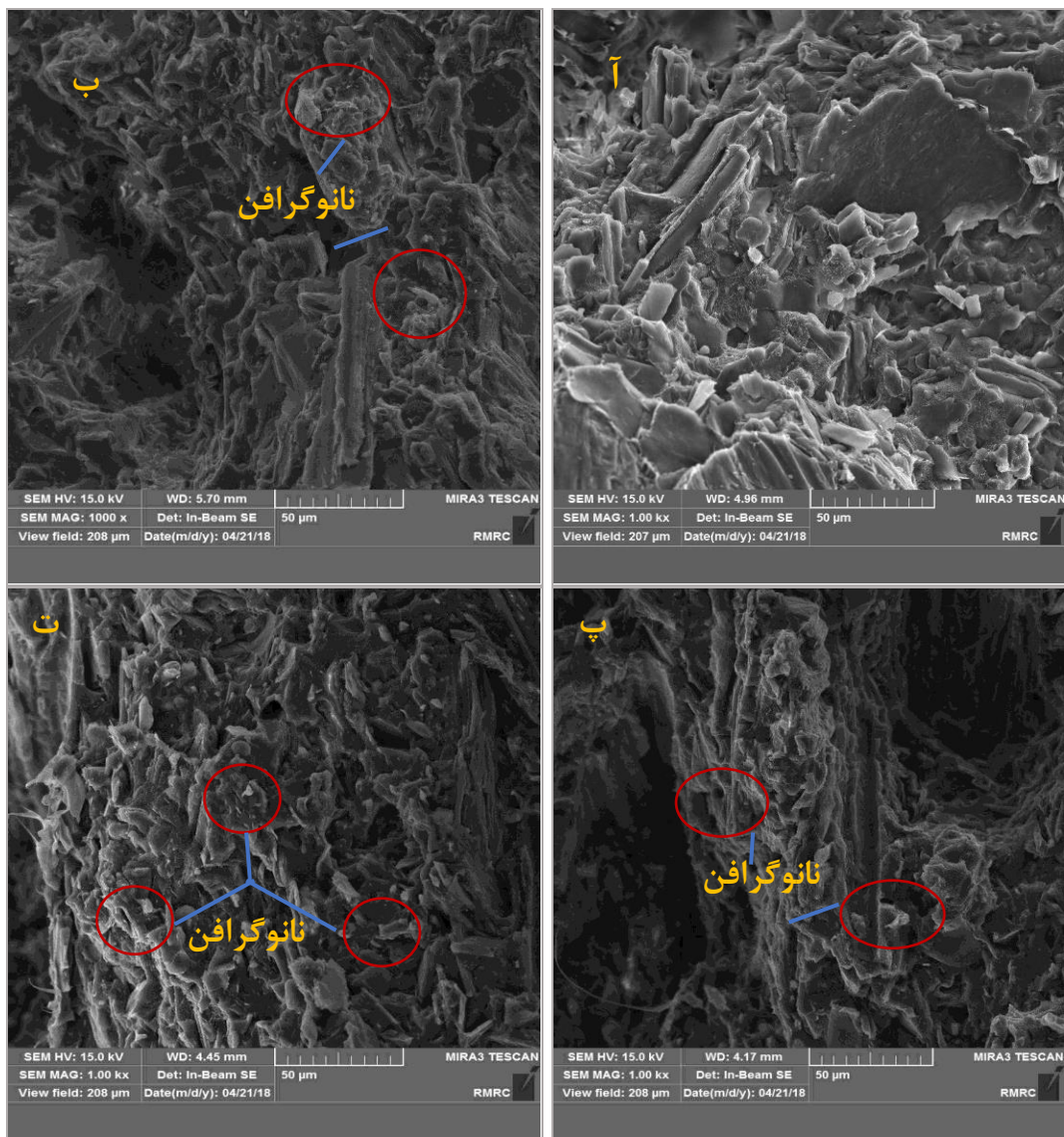
<sup>4</sup> Enthalpy of melting ( $\Delta H_m$ )

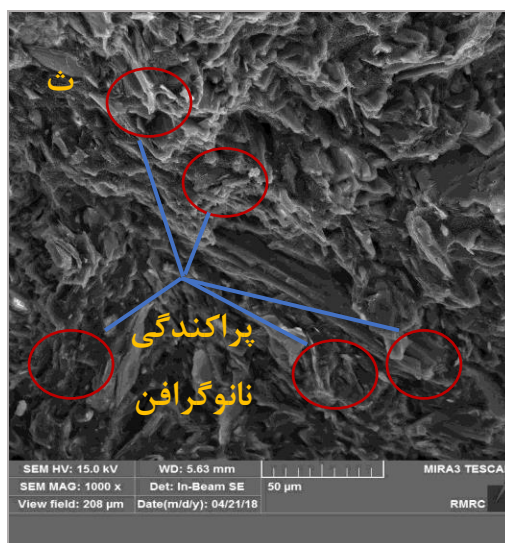
<sup>5</sup> Crystallinity index (Xc)



جدول ۲- تأثیر نانوگرافن بر ویژگی‌های گرمایی چندسازه‌های ساخته شده از آرد ساقه کلزا- پلی اتیلن سنگین

Xc (%)	$\Delta H_c$ (j/g)	Tc (°C)	$\Delta H_m$ (j/g)	Tm (°C)	تیمار
۴۷	۶۱/۷۹	۱۱۶	۶۸/۷۴	۱۲۷	CS
۴۴	۶۰/۵۷	۱۱۵	۶۵/۷۱	۱۲۶/۹	Gr 0.05%
۴۲	۴۹/۳۵	۱۱۴	۶۱/۹۲	۱۲۸	Gr 1%
۴۲	۴۵/۳۱	۱۱۴/۵	۶۱/۳۲	۱۲۷/۴	Gr 1.5%
۴۲	۵۵/۸	۱۱۴/۵	۶۱/۷۹	۱۲۸/۱	Gr 2%





شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانو چندسازه‌ها با مقادیرهای متفاوت نانوگرافن آ، ب، پ، ت، ث، (۰، ۰.۵، ۱، ۱.۵، ۲

### نتیجه‌گیری

این پژوهش به بررسی تأثیر نانوگرافن بر ویژگی‌های در ویسکوالاستیک، حرارتی و مورفولوژیکی چندسازه‌های پلی‌اتیلن تقویت‌شده با آرد کلزا پرداخته شد که نتایج این پژوهش را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

- ۱- مدول دینامیکی چندسازه‌ها با افزودن نانوگرافن بسیار بهبود یافته است. به‌طور کلی، نمونه‌های پرشده با ۱ phc نانوگرافن بالاترین مقادیر ذخیره‌سازی و مدول اتلاف را در مقایسه با نمونه‌های دیگر نشان دادند.
- ۲- افزایش مدول اتلاف چندسازه به‌واسطه افزودن نانو ذرات گرافن ناشی از افزایش اصطکاک درونی است که موجب اتلاف انرژی مکانیکی بیشتر می‌گردد.
- ۳- دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها با افزودن نانوگرافن به دمای بالاتری منتقل شد.
- ۴- حضور نانوگرافن مانند مانعی، تجزیه مواد فرار تولیدشده را به تأخیر می‌اندازد و تأثیر مثبت بهبود خواص حرارتی چندسازه با درصد بیشتر گرافن به خوبی دیده می‌شود. نانو ذرات گرافن به دلیل داشتن ساختار کربنی به تشکیل لایه کربنی (زغالی) در سطح چندسازه کمک شایانی

کرده و از این طریق انتقال حرارت به لایه‌های داخلی چندسازه را به تعویق انداخته و در نتیجه فرآیند تخریب گرمایی را کندتر می‌سازد. از سوی دیگر نانو ذرات گرافن به دلیل تشکیل کلوخه و تجمع در درصدهای وزنی بالاتر به پایداری گرمایی چندسازه می‌انجامد.

۵- داده‌های DSC نشان داد که هم‌دمای کریستالیزاسیون و هم‌درجه تبلور نمونه‌ها در حضور نانوگرافن تمایل به کاهش دارند. با این حال، دمای ذوب نمونه‌های چندسازه با افزودن نانوگرافن افزایش یافت.

۶- افزودن نانوگرافن می‌تواند سطح مشترک بین الیاف و ماتریس پلیمری را بیشتر کند و میزان چسبندگی را به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بهبود می‌بخشد، اما از سوی دیگر استفاده از درصد بالای نانوگرافن (بیشتر از ۱ phc) سبب عدم پراکنش و توزیع مناسب ذرات نانوگرافن و به هم چسبیدن آن‌ها شده که عامل ایجاد کلوخه در چندسازه است که موجب عدم پخش مناسب نانوگرافن و گلوله شدن آنها و تشکیل نواحی ضعیف است که عملکرد مورد انتظار الیاف را مختل نموده است.

## منابع

- [1] Yari Firouzabadi, Z., Vaziri, V., Kord, B. and Jamalirad, L., 2020. Investigation of the effect of nanographene particles on physical and mechanical properties of high-density polyethylene- rapeseed stalk flour composite. *Iranian Journal of wood and paper Industries*, 10(4):269-641. (In Persian)
- [2] Radovanovic, I., Kretschmer, K. and Bastian, M.J.G.G.F.K., 2010. Wood Plastic Composites. *GAK Gummi Fasern Kunstst*, 63:150–156.
- [3] Nadali, E., Layeghi, M., Ebrahimi, Gh., Jonoobi, M. and Chaharmahali, M., 2017. Effect of recycling process on physical and mechanical properties of wood flour high-density polyethylene composites. *Iranian Journal of wood and paper Industries*, 8(3):335-347. (In Persian)
- [4] Yousefi, H., 2009. Canola straw as a bio-waste resource for medium-density fiberboard (MDF) manufacture. *Waste Management*, 29:2644-2648.
- [5] Zhou, Z., Xu, M., Yang, Z., Li, X. and Shao, D., 2014. Effect of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene on the Properties of Chopped Carbon Fiber/Wood Plastic Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composite*. 33:1216–1225.
- [6] Hemmasi, A. H., Ghasemi, I., Bazyar, B. and Samariha, A., 2013. Studying the effect of size of bagasse and nano clay particles on mechanical properties and morphology of bagasse flour/recycled polyethylene composites. *BioResources*. 8(3):3791-3801.
- [7] Ramezani, H., Sharif, M. and Khorram Shokooh, A., 2014. Graphene-Based Polymer Nanocomposites. *Polymerization*. 4(3):86-107. (In Persian).
- [8] Kotov, N.A., 2006. *Materials Science: Carbon Sheet Solutions*. *Nature*, 442:254–255.
- [9] Dahmardeh, M. and Kord, B., 2021. Preparation, characterization, and performance evaluation of wood flour/HDPE foamed composites reinforced with graphene nanoplatelets. *Journal of Composite Materials*, 55(4) 531–540.
- [10] Solati, M., Saeidi, A. and Ghasemi, I., 2019. The effect of graphene nanoplatelets on dynamic properties, crystallization, and morphology of a biodegradable blend of poly (lactic acid)/thermoplastic starch. *Iranian Polymer Journal*. 28: 649-658.
- [11] Sabet, M. and Soleimani, H., 2018. Broad studies of graphene and low-density polyethylene composite. *Journal of Elastomers & Plastics*, 51(6):1-35.
- [12] Beigloo, J., Khademi Eslam, H., Hemmasi, A.H., Bazyar, B. and Ghasemi, I., 2017. Effect of Nanographene on Physical, Mechanical, and Thermal Properties and Morphology of Nanocomposite Made of Recycled High-Density Polyethylene and Wood Flour. *Bioresources*, 12(1):1382-1394.
- [13] Chaharmahali, M., Hamzeh, Y., Ebrahimi, G., Ashori, A. and Ghasemi, I., 2014. Effects of nano-graphene on the physicomechanical properties of bagasse/polypropylene composites. *Polymer Bull*, 71:337–349.
- [14] Ashenaee Ghasemi, F., Ghorbani, A. and Ghasemi, I., 2017. Mechanical, Thermal and Dynamic Mechanical Properties of PP/GF/xGnP Nanocomposites, *Mechanics of composite materials*, 53:131-138.
- [15] Long, W. J., Wei, J. J., Ma, H. and Xing, F., 2017. Dynamic Mechanical Properties and microstructure of Graphene Oxide Nanosheets Reinforced Cement Composite, *Nanomaterials*, 53:131-138.
- [16] Tajvidi, M. and Takemura, M., 2009. Effect of fiber content and type, compatibilizer, and heating rate on thermogravimetric properties of natural fiber high-density polyethylene composites. *Polymer Composites*, 30:1226-1233.
- [17] Ndiaye, D. and Tidjani, A., 2012. Effects of coupling agents on thermal behavior and mechanical properties of wood flour/polypropylene composites. *Journal of Composite Materials*, 46(24):3067–3075.
- [18] Zabihzadeh, S. M., Ebrahimi, Gh. and Enayati, A., 2011. Effect of compatibilizer on mechanical, morphological, and thermal properties of chemi-mechanical pulp reinforced PP composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 24:221-231.
- [19] Mucha, M., Tylman, M. and Mucha, J., 2015. Crystallization kinetics of polycaprolactone in nanocomposites. *Polimery*, 60:686-692.
- [20] Liao, R., Yang, B., Yu, W. and Zhou, C., 2007. Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(1):310-317.

## Investigation of the mechanical-dynamic and thermal properties of nanocomposites manufactured from rapeseed stalk flour/ nanographene and high-density polyethylene

### Abstract

This research aimed to investigate the mechanical performance, thermal stability, and viscoelasticity of reinforced rapeseed flour/ high-density polyethylene composites with different amounts of nanographene. Rapeseed flour and high-density polyethylene with equal weight ratio, along with compatibilizer (3 phc) and nanographene at four levels of 0, 0.5, 1, 1.5, and 2 phc were used to make the samples. The viscoelastic and thermal behavior of the samples were evaluated by dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA), thermogravimetric analysis (TGA), and differential scanning calorimetry (DSC). Also, the dispersion distribution of graphene nanoparticles in composites was studied by a field emission scanning electron microscope (FE-SEM). The results showed that the addition of nanographene to the composites increased the storage and loss modulus and improved the thermal stability of the composites by increasing the thermal oxidation degradation temperature and residual carbon. The results showed that the addition of nanographene to the composites increased the storage and loss modulus and improved the thermal stability of the composite via increasing the thermal oxidation degradation temperature and residual char. The microscopic images showed that the use of nanographene improved the adhesion between filler and polymer.

**Keywords:** Nanographene, Rapeseed flour, Glass transition temperature, Thermal Stability, Viscoelastic behavior.

**Z. Yarifirouzabadi**<sup>1\*</sup>

**V. Vaziri**<sup>2</sup>

**B. Kord**<sup>3</sup>

**L. Jamalirad**<sup>4</sup>

<sup>1</sup> M.Sc. Student, Wood Composite Products, Gonbad Kavous University, Gonbad Kavous, Iran

<sup>2</sup> Assistant Prof, Department of Wood, and Paper Science and Technology, Gonbad Kavous University, Gonbad Kavous, Iran

<sup>3</sup> Assistant Prof, Wood, and Paper Science and Technology, Cellulose and Packaging Research Group, Institute of Chemistry and Petrochemical, Standard Research Institute, Karaj, Iran

<sup>4</sup> Associate Prof, Wood, and Paper Science and Technology, Gonbad Kavous University, Gonbad Kavous, Iran

Corresponding author:  
[Zahra.yar.1990sss@gmail.com](mailto:Zahra.yar.1990sss@gmail.com)

Received: 2022/10/25

Accepted: 2022/12/11