Archive of SID

مطالعه رفتار حرارتی و مورفولوژیک کامپوزیت هیبریدی پلی پروپیلن / آرد چوب / مونتموریلونیت *

سارا پورعباسی[1]، بهزاد کُرد[2]، بهروز کُرد[3]

چکیده

در این پژوهش، رفتار حرارتی و ریخت‌شناسی کامپوزیت هیبریدی حاصل از پلی‌پروپیلن - آرد چوب و مونتموریلونیت (خاک رس اصلاح شده) مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، آرد چوب و پلی‌پروپیلن با نسبت وزنی60 به 40 درصد با یکدیگر مخلوط شدند و مونتموریلونیت نیز با نسبت وزنی 0، 2، 4 و phc 6 استفاده گردید، همچنین سازگارکننده پلی-پروپیلن مالئیک‌دار نیز به میزان phc 2 در تمام ترکیب‌ها به‌کار رفت. سپس نانوکامپوزیت چوب پلاستیک با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی ساخته شد و پارامترهای حرارتی شامل دمای ذوب شدن، دمای بلورینگی و درجه بلورینگی توسط تکنیک‌های حرارتی TGA و DSC برروی نمونه‌ها انجام گرفت. همچنین به‌منظور بررسی ریخت شناسی نانوکامپوزیت حاصل از آزمون تفرق اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار مونتموریلونیت (خاک رس اصلاح شده)، دمای ذوب شدن، دمای بلورینگی و درجه بلورینگی نانوکامپوزیت حاصل افزایش یافته و پایداری حرارتی آن بهبود می‌یابد. همچنین مطالعات ساختاری نانوکامپوزیت چوب پلاستیک به‌روش پراش اشعه ایکس نشان داد که توزیع ذرات مونتموریلونیت در زمینه پلیمری از نوع بین لایه‌ای است و با افزایش مقدار آن فاصله بین لایه‌ها کاهش می‌یابد.

واژه های کلیدی: کامپوزیت هیبریدی، رفتار حرارتی، مونتموریلونیت، ریخت‌شناسی

---

* مستخرج از طرح پژوهشی مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد ملایر

1- عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد ملایر

2- مسئول مکاتبات، استادیار دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس.Behzadkord@ iauc.ac.ir

3- استادیار دانشگاه آزاد اسلامی واحد ملایر

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

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 کامپوزیت‌ها است. از این‌رو 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[1] اشاره کرد که به‌علت ابعاد خاص و ضریب ظاهری[2] 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 به‌عنوان پرکننده نانو در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری در حجم قابل توجهی مورد استفاده قرار می‌گیرد، به‌طوری‌که 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 [7 و8]. بنابراین 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 از مواد شکل گرفته‌است [1].

وانگ[3] و همکاران (2001) اظهار داشتند که تأثیر پرکننده ذرات نانورس بر خصوصیات کامپوزیت‌ها به‌شکل، اندازه، ضریب ظاهری، نوع، مقدار و کیفیت پراکنده شدن ذرات و چسبندگی آنها در سطح اتصال بستگی دارد. آنها همچنین بیان کردند که افزودن مقادیر اندک ذرات نانورس موجبات بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و ثبات ابعاد در کامپوزیت‌ها را فراهم می‌سازند [9]. کاستاچ[4] و همکاران (2007) با مطالعه تخریب حرارتی نانوکامپوزیت حاصل از پلی‌متیل‌متاکریلات و خاک‌رس مونتموریلونیت بیان کردند که ذرات نانورس به‌خاطر داشتن ضریب ظاهری بالا، تشکیل ساختار لایه لایه‌ای[5] و بین لایه‌ای[6] و ایجاد مکانیسم نفوذناپذیری موجب افزایش دمای تجزیه حرارتی، کاهش سرعت آزادسازی حرارت و تأخیر زمان اشتعال نانوکامپوزیت می‌گردند [3]. وو[7] و همکاران (2007) دریافتند که با اضافه نمودن تنها 2% ذرات نانورس به نانوکامپوزیت حاصل از آرد چوب کاج و پلی‌اتیلن سنگین، مقاومت خمشی از 19/6% به 24% و مقاومت کششی از 11/8% به 13% افزایش می یابد در صورتی که مقدار جذب آب و واکشیدگی ضخامت به

[1] Nanoclay
[2] Aspect Ratio
[3] Wang
[4] Costach
[5] Exfoliation
[6] Intercalation
[7] Wu

www.SID.ir

Archive of SID

میزان5تا7% کاهش می‌یابد. همچنین آنها بیان کردند که دمای انتقال شیشه‌ای، مدول کاهش، مدول ذخیره و سطح بلوری شدن کامپوزیت چوب پلاستیک به‌واسطه هیبریدشدن با ذرات نانورس افزایش قابل‌ملاحظه می‌یابد و در نهایت بهبود پایداری حرارتی و مقاومت در برابر آتش‌گیری را به‌همراه دارد [10]. گولبسکی و گالسکی[1] (2007) پایداری حرارتی کامپوزیت‌های پلیمری بر پایه پلی پروپیلن- نانورس را توسط آزمون TGA[2] و DSC[3] مورد مطالعه قرار دادند. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که میزان نفوذ اکسیژن به کامپوزیت به‌هنگام استفاده از نانورس به‌میزان قابل‌توجهی کاهش می‌یابد. همچنین میزان تخریب حرارتی در کامپوزیت پلیمری به‌واسطه افزودن ذرات نانورس از طریق کاهش انتشار اکسیژن، و خروج بهتر و گسترده‌تر گازها و ممانعت از تجزیه گازهای فرار به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش یافته و موجب بهبود پایداری حرارتی نانوکامپوزیت گردید[4].

از این‌رو، این تحقیق با هدف بررسی تأثیر مقدار ذرات مونتموریلونیت (خاک رس اصلاح شده) بر رفتار حرارتی و ریخت‌شناسی کامپوزیت چوب پلاستیک حاصل از آرد چوب و پلی پروپیلن صورت گرفت.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از پلی‌پروپیلن، تولید شده توسط شرکت پتروشیمی اراک با شاخص جریان مذاب 18g/10min و چگالی 0/9g/cm^3 با نام تجاری Moplen V30S به‌عنوان ماده پلیمری، از مالئیک انیدرید پیوند شده با پلی‌پروپیلن از محصولات شرکت بلژیکی Solvay با شاخص جریان مذاب 64g/10minو نام تجاری Priex 20070 به‌عنوان عامل سازگارکننده، و آرد چوب نراد تولید شده توسط شرکت صنعت سلولز آریا، با اندازه ابعاد 100 میکرون مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از مونتموریلونیت اصلاح شده تولیدی توسط شرکت Southern-Clay کشور آمریکا با نام تجاری (Cloisite 30B (d_{001}= 18.5 A^0 استفاده گردید.

فرآیند اختلاط

به‌منظور بررسی اثر میزان ذرات خاک رس اصلاح شده بر خواص کامپوزیت چوب پلاستیک حاصل از پلی پروپیلن - آرد چوب، مونتموریلونیت کلویزیت 30B در چهار سطح 0، 2، 4 و 6 phc مورد استفاده قرار گرفت (جدول 1). فرآیند اختلاط مواد با دستگاه مخلوط کن داخلی[4] در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران با دمای اختلاط 180°C، سرعت اختلاط 60 دور در دقیقه انجام شد، که پس از اختلاط مواد، چند سازه بی‌شکل تولید شده پس از سرد شدن دوباره آسیاب شده و به دستگاه قالب گیری تزریقی[5] منتقل شده

[1] Golebiewski & Galeski
[2] Thermogravimetrical Analysis
[3] Differental Scanning Calorimetre
[4] Haake Internal Mixer
[5] Injection Molding

www.SID.ir

Archive of SID

و این دستگاه پس از ذوب مجدد، ماده مذاب را به درون قالب‌هایی تزریق نموده و نمونه‌های مورد نظر تهیه شد.

جدول 1- درصد وزنی اجزای به‌کاررفته در ساخت کامپوزیت هیبریدی در تیمارهای مختلف

شماره تیمار	کد تیمار	آرد چوب (%)	پلی پروپیلن (%)	سازگارکننده (phc)*	نانورس (phc)
1	60%WF40%PP2phcMAPP	60	40	2	0
2	60%WF40%PP2phcMAPP2phcNANO	60	40	2	2
3	60%WF40%PP2phcMAPP4phcNANO	60	40	2	4
4	60%WF40%PP2phcMAPP6phcNANO	60	40	2	6

*Per hundred compound

اندازه گیری خواص حرارتی

مطالعه رفتار حرارتی شامل: دمای ذوب شدن، دمای بلورینگی و دمای نرم‌شدگی مطابق استاندارد شماره D 2863 آیین نامه ASTM آزمون TGA و آزمون DSC انجام شد[2]. در آزمون TGA نمونه‌ها با وزن کوچکتر یا مساوی 5 گرم تحت تأثیر درجه حرارت 40 تا 500 درجه سانتی‌گراد با سرعت حرارتی 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در محیط نیتروژنی قرارگرفتند و در نهایت کاهش وزن نمونه‌های کامپوزیتی به‌عنوان شاخص پایداری حرارتی ثبت شد. در آزمون DSC نمونه‌ها تحت تأثیر درجه حرارت 40 تا 210 درجه سانتی‌گراد با سرعت حرارتی 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در محیط نیتروژنی قرارگرفتند و نمونه‌ها به‌مدت 5 دقیقه در این شرایط نگه داشته شدند، سپس نمونه‌ها در دمای40 درجه سانتی‌گراد با سرعت حرارتی 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه خنک شدند و دمای ذوب شدن و دمای نرم‌شدگی نمونه‌های کامپوزیتی ثبت شد.

آزمون تفرق اشعه ایکس

پراش پرتو اشعه ایکس امکان شناخت نوع ساختار کریستالوگرافی (ساختار لایه لایه‌ای و بین لایه‌ای) ذرات مونتموریلونیت در نانوکامپوزیت‌های پلیمری و چگونگی توزیع خاک رس اصلاح شده را در زمینه ماتریس پلیمری فراهم می‌کند. از کاربردهای بسیار مهم این روش، محاسبه فاصله بین لایه ها می باشد، که با استفاده از معادله براگ به‌صورت زیر محاسبه می‌شود [7].

$$d_{00} = n\lambda / 2\sin\theta$$

در رابطه فوق، n عدد صحیح، θ زاویه پراکنش پرتو اشعه و λ طول موج اشعه می‌باشد.

در این تحقیق آزمون اشعه ایکس توسط دستگاه XRD با تشعشع لامپ CuKa، طول موج λ=1.54 nm، گام 0/02 درجه، سرعت 0/3 درجه بر دقیقه و زاویه تابش 2θ در دامنه 0 تا 12 درجه انجام شد. نمونه‌ها به‌صورت ورقه‌ای با ابعاد 10×10×1 mm جهت انجام این آزمون تهیه شدند.

www.SID.ir

Archive of SID

تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار آماری SPSS Version 13 در قالب طرح آنالیز واریانس یک‌طرفه انجام شد و در نهایت مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها به‌کمک آزمون دانکن در سطح اطمینان 99% انجام گرفت.

نتایج

نتایج آماری حاصل از تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر مقدار ذرات مونتموریلونیت بر خواص حرارتی و مکانیکی نانوکامپوزیت چوب در سطح اطمینان 99% معنی‌دار است (جدول 2). همان‌طور مشاهده می‌شود با افزایش مقدار خاک رس اصلاح شده از 0 به 6 phc، دمای ذوب شدن، دمای بلورینگی و دمای نرم‌شدگی نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد (شکل‌های 1 تا 3).

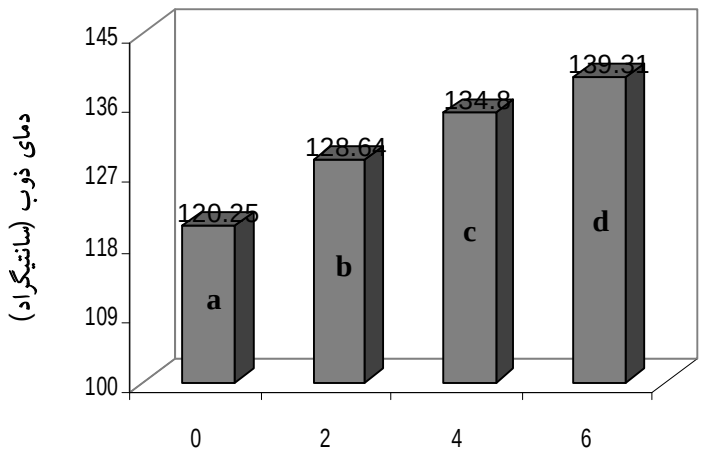
جدول 2- تجزیه و تحلیل آماری تأثیر مقدار ذرات مونتموریلونیت بر خواص نانوکامپوزیت چوب پلاستیک

ویژگی	منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	P Value
دمای ذوب	تیمار	18/660	3	6/22	1/146*	0/003
	خطاء	30/195	6	5/033		-
	کل	48/855	9	-		-
دمای بلورینگی	تیمار	17/254	3	5/751	1/243*	0/000
	خطاء	24/368	6	4/061	-	
	کل	41/622	9	-	-	
دمای نرم‌شدگی	تیمار	27/205	3	9/068	1/188*	0/001
	خطاء	41/481	6	6/914	-	
	کل	68/686	9	-	-	

* - معنی‌دار در سطح 1%

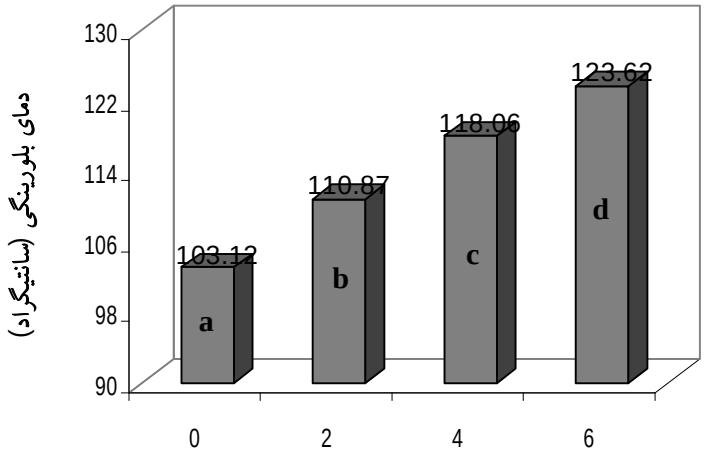
www.SID.ir

Archive of SID



مقدار مونتموریلونیت (**phc**)

شکل1- تأثیر مقدار مونتموریلونیت بر دمای ذوب نانوکامپوزیت چوب پلاستیک

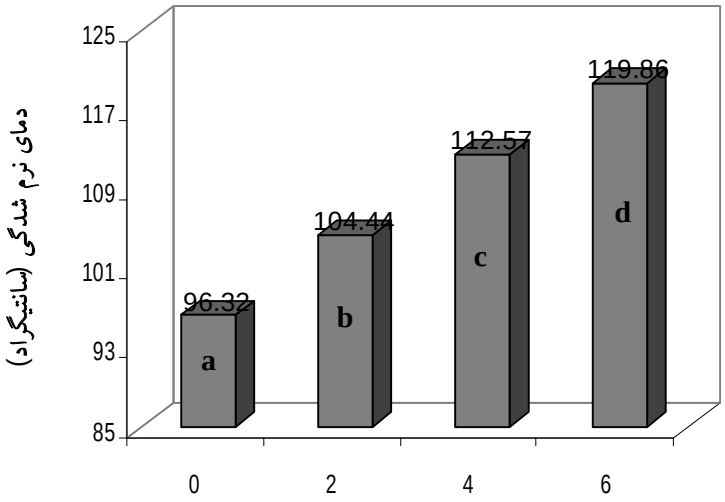


مقدار مونتموریلونیت (**phc**)

شکل2- تأثیر مقدار مونتموریلونیت بر دمای بلورینگی نانوکامپوزیت چوب پلاستیک

www.SID.ir

Archive of SID



مقدار مونتموریلونیت (**phc**)

شکل3- تأثیر مقدار مونتموریلونیت بر دمای نرم‌شدگی نانوکامپوزیت چوب پلاستیک

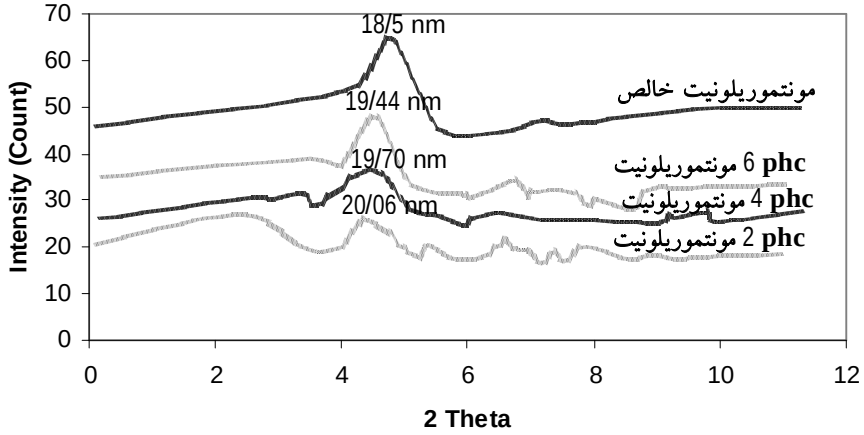
مطالعه ساختاری

شکل 4 مطالعات پراش پرتو اشعه X نشان می‌دهد که با افزایش مقدار ذرات مونتموریلونیت از 0 به 6 phc، زاویه پیک 2θ افزایش یافته و در نتیجه فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی صفحات خاک رس[1] کاهش یافته (بر طبق معادله براگ)، براساس این شکل، پیک تفرق اشعه ایکس نانورس اصلاح شده در زاویه $2\theta=4/76^0$ مربوط به فاصله بین‌لایه‌ای $d_{001}=18/5$ nm ایجاد می‌گردد که با افزایش مقدار ذرات مونتموریلونیت پیک تفرق اشعه ایکس در نانوکامپوزیت تغییر کرده و به سمت عقب حرکت کرده است. این امر موجب افزایش درهمرفتگی توده‌های رس و تشکیل دالان‌های رسی بیشتر در ساختار نانوکامپوزیت حاصل می‌گردد. همان‌طورکه در این شکل مشاهده می‌شود ساختار تشکیل شده در نانوکامپوزیت از نوع بین لایه‌ای است، زیرا قله مربوط به ناحیه بلوری نانورس کاملاً از بین نرفته و فقط به سمت عقب و 2θ های پایین‌تر کاهش یافته است، ولی ازهم گسیختگی کامل لایه‌های رس رخ نداده است، این درحالی است که اگر ساختار نانوکامپوزیت از نوع ساختار لایه‌لایه‌ای باشد، به‌دلیل متلاشی شدن ساختار بلوری هیچ قله‌ای در منحنی باقی نمی‌ماند.

[1]-d spacing

www.SID.ir

Archive of SID



شکل4- پراش پرتو اشعه ایکس ذرات مونتموریلونیت در نانوکامپوزیت چوب پلاستیک

بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تأثیر مقدار ذرات مونتموریلونیت (خاک رس اصلاح شده) بر رفتار حرارتی و ریخت-شناسی کامپوزیت چوب پلاستیک حاصل از آرد چوب و پلی پروپیلن مورد بررسی قرار گرفت، نتایج این بررسی نشان داد:

1- با افزایش مقدار مونتموریلونیت، دمای ذوب شدن، دمای بلورینگی و و دمای نرم‌شدگی نانوکامپوزیت حاصله افزایش می‌یابد، به عبارت ساده‌تر ذرات خاک رس موجب بهبود پایداری حرارتی در نانوکامپوزیت چوب پلاستیک شده است. زیرا ذرات نانورس به‌علت داشتن خاصیت هسته‌سازی[1] موجب تشکیل ساختار بلوری در کامپوزیت می‌گردند که این امر منجر به بالارفتن دمای تخریب حرارتی در نانوکامپوزیت چوب پلاستیک و بهبود خاصیت حرارتی آن می‌شود. به‌نظر می‌رسد افزایش پایداری حرارتی در نانوکامپوزیت حاصل ناشی از ورقه شدن لایه‌های سیلیکاتی رس و تشکیل ساختارهای لایه لایه‌ای و بین لایه‌ای است که به‌عنوان عامل جداکننده و مانع عبور جرم عمل می‌کند و نفوذ و پخش حرارت به درون پلیمر را به تعویق می‌اندازند [3 و4].

4- مطالعات ریخت شناسی نانوکامپوزیت چوب پلاستیک به‌کمک روش پراش اشعه ایکس نشان داد که توزیع ذرات نانورس در زمینه پلیمری از نوع ساختار بین لایه‌ای است و با افزایش مقدار ذرات نانورس فاصله بین لایه‌ها کاهش می‌یابد.

[1]- Nucleating Agent

www.SID.ir

Archive of SID

منابع

1-Alexandre, M. and Dubois, P. 2000. Polymer-Layered silicate nanocomposites: Preperation, properties and use of a new class of materials; A review. Journal of Materials Science and Engineering, Vol 28, 1-63pp.

2-ASTM. 2006. Evaluating Mechanical and Physical properties of wood-plastic composites products. American Society For Testing And Materials.

3-Costache, M.C., Wang, D., Heidecker, J., Manias, E. and Wilkie, C. 2006. The thermal degradation of poly (methyl methacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes. Journal Applied Polymer Science (102), 2356-2361pp.

4-Golebiewski, J., Galeski , A. 2007. Thermal Stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA, Journal of Composite Science and Technology, 330-336pp.

5-Han, G., Lei, Y., Wu, Q., Kojima, Y. and Suzuki, S. 2008. Bamboo–fiber filled high density polyethylene composites; effect of coupling treatmentand nanoclay. Journal of Polymer Environment, Vol 21, 1567-1582pp.

6-Hetzer, M., Kee, D. 2008. Wood/polymer/nanoclay composites, environmentally friendly sustainable technology; A review. Journal of Chemical Engineering Research and Design, Vol 16, 1016-1027pp.

7-Tjong, S.C. 2006. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites; A review. Journal of Materials Science and Engineering, Vol 53, 73–197pp.

8-Utracki, L.A., Sepehr, M. and E.Boccaleri, E. 2007. Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs); A review. Journal of Polymers for Advanced Technologies, Vol 18, 1-37pp.

9-Wang, H., C, Zheng., M, Elkovitch., L.J, Lee and K.W, Koelling. 2001. Processing and properties of polymeric nanocomposites, Polymer Engineering Science 41(11), 236-246pp.

10-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), 108-115pp.

www.SID.ir