

تأثیر روش اختلاط و نانورس بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ریخت‌شناسی چندسازه چوب پلاستیک حاصل از مخلوط پلی‌اتیلن سبک و سنگین بازیافتی

مسعودرضا حبیبی^۱، سعید کاظمی نجفی^{۲*}، اسماعیل قاسمی^۳

۱. دانش‌آموخته دکتری فرآورده‌های چندسازه چوب، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۲. استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۳. استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۲۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۳/۱۹

چکیده

در این پژوهش، تأثیر روش اختلاط و مقدار نانورس بر ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و ریخت‌شناسی چندسازه چوب پلاستیک بررسی شد. چوب پلاستیک با استفاده از مخلوط پلی‌اتیلن‌های بازیافتی (پلی‌اتیلن سبک و سنگین)، نانورس و آرد چوب ساخته شد. مقدار ماتریس پلیمری ۶۰ درصد (۳۴ درصد پلی‌اتیلن سبک بازیافتی و ۲۶ درصد پلی‌اتیلن سنگین بازیافتی) و مقدار ماده لیگنوسلولزی ۴۰ درصد و مقدار نانورس در دو سطح وزنی ۰ و ۳ درصد (بر اساس وزن چندسازه) استفاده شد. برای ساخت نمونه‌ها از دو روش اختلاط همزمان و پیش‌اختلاط مذاب استفاده شد. نتایج نشان داد که ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نمونه‌های ساخته‌شده به روش پیش‌اختلاط مذاب نسبت به نمونه‌های ساخته‌شده به روش اختلاط همزمان بهتر است. با افزایش درصد نانورس، خواص مقاومتی کاهش و جذب آب افزایش یافت. نتایج همچنین بیانگر کلوخه‌های نانورس و توزیع نامناسب آن در ماتریس پلیمری بود. در مقایسه با روش اختلاط همزمان، ذرات نانورس در نمونه‌های ساخته‌شده با روش پیش‌اختلاط مذاب، توزیع و پراکنش مناسب‌تری داشتند.

واژگان کلیدی: اختلاط همزمان، پیش‌اختلاط مذاب، پلی‌اتیلن سبک، پلی‌اتیلن سنگین، چندسازه چوب پلاستیک.

مقدمه

در مناطق و فصول مختلف، تغییر می‌کند که باید در بازیافت پلاستیک‌ها مدنظر قرار گیرد. یکی از راه‌های بازیافت پلاستیک‌ها، استفاده از آنها در ساخت چندسازه‌های چوب پلاستیک است. در اغلب پژوهش‌ها ساخت چندسازه چوب پلاستیک از یک نوع پلیمر بازیافتی بررسی شده که بیشتر بر پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و پلی‌وینیل کلراید (PVC) تمرکز داشته‌اند [۱]، اما ساخت چندسازه‌های چوب پلاستیک از مخلوط پلاستیک‌های بازیافتی نیز در تحقیقات محدودی لحاظ شده است [۲]. مراجعه به یک کارخانه بازیافت زباله در مجتمع خلیج فارس تهران نشان می‌دهد که حدود ۴۶ درصد از زباله‌های

روزانه مقدار زیادی از زباله‌های پلاستیکی به محیط زیست وارد می‌شود که بازیافت آنها، اهمیت اقتصادی و زیست‌محیطی زیادی دارد. به‌طور کلی پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن ترفتالات، پلی‌استایرن و پلی‌وینیل کلراید اجزای اصلی پلاستیک‌ها را در ضایعات جامد شهری تشکیل می‌دهند [۱]. با توجه به هزینه‌بر بودن جداسازی پلاستیک‌ها، بازیافت آنها به‌صورت مخلوط مورد توجه است. از طرف دیگر نوع و ترکیب پلاستیک‌های موجود در زباله‌های شهری

* نویسنده مسئول تلفن: ۰۱۱۴۴۵۵۳۱۰۱

Email: skazemi@modares.ac.ir

پلاستیک دارد [۶، ۷]، به ویژه وقتی که از مخلوط چند نوع پلاستیک به عنوان ماتریس پلیمری استفاده می‌شود. هرچه پراکنش آرد چوب یکنواخت‌تر باشد، محصول از ویژگی‌های بهتری برخوردار است. به نظر می‌رسد نحوه مخلوط کردن پلیمرهای بازیافتی و آرد چوب می‌تواند در توزیع و پراکنش آرد چوب در بستر پلیمری تأثیرگذار باشد. به همین دلیل در این تحقیق، دو روش مخلوط کردن مدنظر قرار گرفته است:

- اختلاط همزمان کلیه اجزا (روش الف)؛

- پیش اختلاط مذاب ماتریس پلیمری و سپس اختلاط با دیگر اجزا (روش ب).

با توجه به مباحث یادشده، هدف این پژوهش بررسی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی چندسازه‌های ساخته شده از مخلوط پلی اتیلن سنگین و سبک بازیافتی و آرد چوب بود که طی آن سعی شد تأثیر روش اختلاط و نانوذره رس نیز بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه بررسی شود.

مواد و روش‌ها

در این بررسی از آرد چوب صنوبر عبورکرده از الک با اندازه چشمه ۴۰ مش و باقی مانده بر روی الک با اندازه چشمه ۶۰ مش به عنوان ماده پرکننده، از پلی اتیلن سنگین (HDPE) محصول پتروشیمی شازند اراک با نام تجاری HD5620EA با شاخص جریان مذاب ۲۰ گرم بر ۱۰ دقیقه و چگالی ۰/۹۵۶ گرم بر سانتیمتر مکعب و پلی اتیلن سبک (LDPE) محصول پتروشیمی بند امام با نام تجاری LF0200 با شاخص جریان مذاب ۲ گرم بر ۱۰ دقیقه و چگالی ۰/۹۲۰ گرم بر سانتیمتر مکعب به عنوان ماتریس پلیمری و برای ایجاد سازگاری میان آرد چوب و پلی اتیلن بازیافتی از انیدرید مالئیک پیوندیافته با پلی اتیلن (MAPE) محصول شرکت کرانگین (مقدار گرفت انیدرید مالئیک ۱/۵ درصد) با شاخص جریان مذاب ۷-۵ گرم بر ۱۰ دقیقه و نام تجاری KARABOND EHM به مقدار ۳ درصد

پلاستیکی را پلی اتیلن (۲۶ درصد پلی اتیلن سبک و ۲۰ درصد پلی اتیلن سنگین) تشکیل می‌دهد. نظر به مشکلات و هزینه‌بر بودن جداسازی این دو پلاستیک، بازیافت آنها به صورت مخلوط برای استفاده در ساخت چندسازه چوب پلاستیک علاوه بر حل این معضل، ارزش اقتصادی و زیست محیطی زیادی خواهد داشت.

با توجه به اینکه بیشتر پلیمرها با یکدیگر ناسازگار و امتزاج ناپذیرند، استفاده از آنها به صورت مخلوط مشکلاتی مانند کاهش ویژگی‌های مقاومتی به همراه دارد. به دلیل ناسازگاری این نوع پلیمرها، محصول تولیدشده از مورفولوژی چندفازی برخوردار خواهد بود [۳]. ویژگی‌های مکانیکی چنین ترکیب‌هایی به شدت تحت تأثیر مورفولوژی فازها و خصوصیات فصل مشترک آنها قرار دارد. از معمول‌ترین روش‌های اصلاح در این زمینه، استفاده از سازگارکننده است. افزودن سازگارکننده مناسب به ترکیب پلیمری، ضمن کاهش کشش سطحی بین فازها، موجب سازگاری و امتزاج پذیری دو نوع پلیمر شده و علاوه بر پخش بهتر فازها، سبب چسبندگی بین سطحی و در نهایت بهبود ویژگی‌های مکانیکی می‌شود. یافته‌های محققان نشان داده است که سازگارکننده EPDM^۱ سبب سازگاری و بهبود ویژگی‌های مکانیکی چندسازه‌های حاصل از مخلوط‌های پلیمری می‌شود [۴].

از سوی دیگر، امروزه به استفاده از فناوری نانو برای تقویت چندسازه‌ها توجه می‌شود. از بین انواع نانوذراتی که در ساخت چندسازه‌های چوب پلاستیک استفاده می‌شوند، نانورس به دلیل فراوانی بیش از بیش از دیگر نانوذرات با توجه مواجه شده است. نانورس به علت ضریب ظاهری زیاد در مقایسه با دیگر پرکننده‌ها، در مقادیر بسیار اندک موجب بهبود خواص چندسازه‌های پلیمری می‌شود [۵].

نحوه پراکنش آرد چوب در ماتریس پلیمری نیز تأثیر زیادی بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی چندسازه چوب

1. Ethylene propylene diene monomer

شاخص جریان مذاب نمونه‌های پلی‌اتیلن سبک و سنگین بکر و بازیافتی براساس استاندارد ASTM D 1238-98 توسط دستگاه Gottfert/MI-4 ساخت آلمان اندازه‌گیری شد.

اختلاط مواد

ماتریس پلیمری (پلی‌اتیلن سبک و سنگین بازیافتی)، آرد چوب، سازگارکننده (MAPE)، سازگارکننده بین‌پلیمری (EPDM) و نانورس Cloisite 20A (مطابق جدول ۱) با دو روش مختلف با هم مخلوط شدند:

روش الف) اختلاط همزمان پلیمرهای بازیافتی، آرد چوب، نانورس و سازگارکننده؛
روش ب) پیش‌اختلاط مذاب بستر پلیمری شامل مراحل زیر:

- اختلاط مذاب پلیمرهای بازیافتی؛
- آسیاب کردن مخلوط مرحله اول و اختلاط آن با آرد چوب، نانورس و سازگارکننده.

استفاده شد. همچنین به‌منظور بهبود ترکیب بین دو فاز پلیمری پلی‌اتیلن سبک و سنگین بازیافتی از سازگارکننده EPDM با نام تجاری KEP270 محصول شرکت KUMHO کره جنوبی به مقدار ۲ درصد استفاده شد. نانورس با نام تجاری Cloisite 20A ساخت شرکت Southern Clay آمریکا در دو سطح صفر و ۳ درصد به‌کار گرفته شد. فاصله بین لایه‌ها در ذرات نانورس ۲۴/۲ آنگستروم بود. نانورس استفاده‌شده از نوع مونت موریلونیت طبیعی بود که با نمک آمونیوم اصلاح شده بود.

بازیافت پلاستیک‌ها

به‌منظور مشابه‌سازی اثر بازیافت، پلیمرها تحت تأثیر دو مرحله تخریب حرارتی - مکانیکی با استفاده از اکسترودر دو ماریپچ همسوگرد برابندر ساخت آلمان قرار گرفتند. سرعت چرخش ماریپچ ۱۰۰ دور در دقیقه و نسبت طول به قطر ماریپچ ۴۰ بود. پس از هر بار اکسترودر کردن، مواد خروجی به‌وسیله خردکن به دانه تبدیل شد.

جدول ۱. درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده ترکیب تیمارهای مختلف چندسازه چوب پلاستیک

کد تیمار	روش مخلوط کردن	آرد چوب (درصد)	پلی‌اتیلن بازیافتی (درصد)		MAPE*	EPDM**	نانورس*
			سنگین	سبک			
الف	همزمان	۴۰	۲۶	۳۴	۳	۲	۰
	همزمان	۴۰	۲۶	۳۴	۳	۲	۳
ب	پیش‌اختلاط مذاب پلیمرها	۴۰	۲۶	۳۴	۳	۲	۰
	پیش‌اختلاط مذاب پلیمرها	۴۰	۲۶	۳۴	۳	۲	۳

* براساس وزن کل چندسازه ** براساس وزن کل پلیمر

ساخت نمونه‌ها

برای تهیه نمونه‌ها ابتدا دانه‌های به‌دست‌آمده از هر ترکیب به‌مدت ۲۴ ساعت در خشک‌کن با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند و سپس با استفاده از دستگاه قالب‌گیری تزریقی نیمه‌صنعتی مدل MPC-40 (دمای سیلندر ۱۵۰، ۱۵۵، ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، فشار تزریق ۸۰ بار) ساخت شرکت اصلاتیان (تهران، ایران) نمونه‌های آزمونی

برای پیش‌اختلاط مذاب پلیمرهای بازیافتی از اکسترودر دو ماریپچ همسوگرد و برای اختلاط ماتریس پلیمری (روش الف و روش ب) با آرد چوب، سازگارکننده و نانورس از اکسترودر ناهمسوگرد کولین ساخت آلمان استفاده شد. سرعت چرخش ماریپچ ۱۰۰ دور در دقیقه و نسبت طول به قطر ماریپچ ۱۶ بود. پس از فرایند اختلاط، مواد خروجی از اکسترودر به‌وسیله یک آسیاب نیمه‌صنعتی به دانه تبدیل شدند.

تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از آزمون فاکتوریل 2×2 (دو روش اختلاط و دو سطح نانورس) در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت و در صورت معنی‌دار بودن اختلاف میانگین‌ها، از آزمون چنددامنه دانکن برای مقایسه میانگین‌ها استفاده شد.

نتایج و بحث

شاخص جریان مذاب

شاخص جریان مذاب مقدار سیالیت پلیمر را نشان می‌دهد و تغییر آن نشان‌دهنده بروز تغییرات در ساختار پلیمر است. نتایج نشان داد با دو بار بازیافت، شاخص جریان مذاب LDPE از $1/83$ گرم بر 10 دقیقه برای پلیمر بکر به $1/93$ گرم بر 10 دقیقه افزایش می‌یابد که بیانگر کاهش گرانیروی به دلیل شکست زنجیره‌های پلیمری است که شامل شکست زنجیر اصلی و شاخه‌های آن است. آباد و همکاران (۲۰۰۴) نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند [۸]. شاخص جریان مذاب HDPE بعد از دو بار بازیافت، از $21/66$ گرم بر 10 دقیقه برای پلیمر بکر به $21/13$ گرم بر 10 دقیقه کاهش یافت. افزایش گرانیروی طی فرایند بازیافت احتمالاً ناشی از شکست زنجیره اصلی، شاخه‌ای شدن یا ایجاد اتصال‌های عرضی است [۹]. نتایج مشابهی توسط دیگر محققان در تخریب حرارتی - مکانیکی HDPE گزارش شده است [۱۰].

طیف XRD

نتایج طیف XRD چندسازه‌های بررسی شده، در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک پراش اشعه X نانورس خالص در زاویه $2\theta = 3/69^\circ$ ایجاد شده و فاصله بین صفحات نانورس $23/92$ Å است. پیک XRD در نانوجندسازه‌های تهیه شده با هر دو روش به سمت چپ و زوایای کوچک‌تر ($2/69^\circ$ و $2/74^\circ$) به ترتیب برای روش‌های الف و ب) انتقال یافت. با توجه

به منظور آزمایش‌های کشش، خمش، مقاومت به ضربه فاق‌دار، بدون فاق و جذب آب ساخته شدند. قبل از آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی، نمونه‌های ساخته شده برای رسیدن به رطوبت تعادل به مدت دو هفته در شرایط کلیما (دمای 20 ± 2 درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی 65 ± 5 درصد) قرار گرفتند.

برای انجام دادن آزمون‌های کشش، خمش، مقاومت به ضربه و خواص فیزیکی شامل جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت طولانی مدت (۱۲ هفته) به ترتیب از استانداردهای ASTM D-256، ASTM D-790-10، ASTM D-638-10 و ASTM D7031-04 استفاده شد. همچنین آزمون‌های مذکور با پنج تکرار برای هر تیمار انجام گرفت.

آزمون تفرق اشعه ایکس

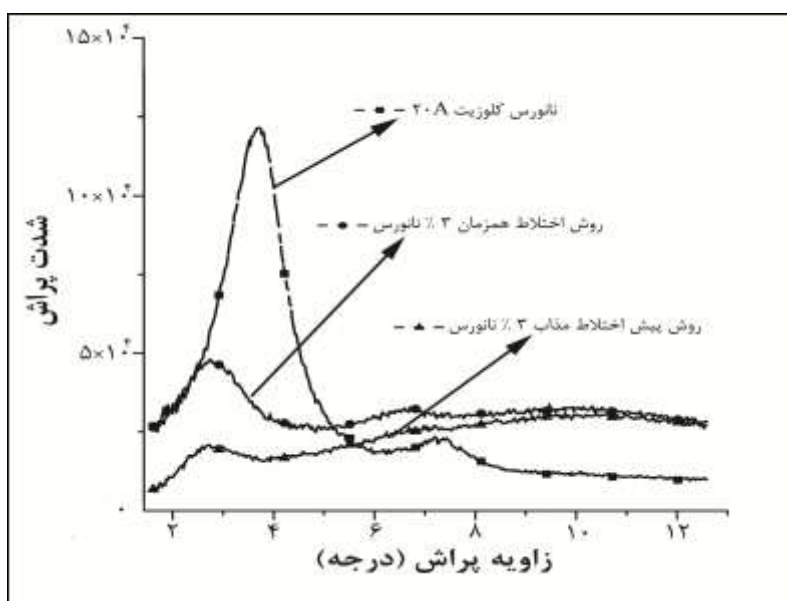
بررسی چگونگی پراکنش سیلیکات‌های لایه‌ای نانورس در ماتریس پلیمری با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس با نام X Pert Pro MPD شرکت PANalytical هلند و در محدوده زاویه‌ای $10^\circ - 20^\circ$ صورت گرفت. جریان دستگاه 40 میلی‌آمپر، ولتاژ آن 40 کیلوولت، گام آن $0/026$ درجه و سرعت $0/033$ درجه بر ثانیه بود. در این دستگاه از پرتو اتم مس با طول موج $\lambda = 1/54056$ Å به عنوان آشکارساز استفاده شد. از کاربردهای مهم این روش، محاسبه فاصله بین لایه‌ها است که با استفاده از معادله براگ ($d = \lambda n / 2 \sin \theta$) تعیین می‌شود. در این رابطه d فاصله صفحات (nm)، n عدد صحیح، θ زاویه پراش و λ طول موج اشعه X است.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA-II، ساخت شرکت TESCAN برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌های چوب پلاستیک مورد تحقیق استفاده شد. همچنین به وسیله روش EDX نانورس‌ها شناسایی شده و وضعیت پراکنش آنها در نمونه‌های چوب پلاستیک بررسی شد.

نانورس است که کاملاً از بین نمی‌رود و فقط به‌سمت ۲۰ لایه‌های پایین‌تر کاهش می‌یابد. همچنین در ساختار بین‌لایه‌ای، فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی نانورس به دلیل نفوذ زنجیره‌های پلیمری در هر دو روش اختلاط، افزایش یافت [۱۱].

به طیف‌های به‌دست‌آمده، فاصله صفحات نانورس در چندسازه‌های مورد پژوهش به حدود 32 \AA افزایش یافته است. در واقع اختلاف محسوسی بین دو روش مشاهده نشد. ساختار ریخت‌شناسی در هر دو روش اختلاط، از نوع بین‌لایه‌ای است. در ساختار بین‌لایه‌ای، قله‌هایی در طیف‌ها نمایان است که مربوط به ناحیه بلوری



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس نانورس خالص و چندسازه‌های چوب پلاستیک ساخته‌شده به روش اختلاط همزمان و پیش‌اختلاط

درصد بیشتر از مقاومت خمشی چندسازه‌های ساخته‌شده به روش اختلاط همزمان است. مدول و مقاومت کششی چندسازه‌ها نیز در روش پیش‌اختلاط به ترتیب در حدود ۲۴ و ۱۶ درصد بیشتر از چندسازه‌های ساخته‌شده به روش اختلاط همزمان است. میانگین مقاومت به ضربه بدون فاق چندسازه‌ها در روش پیش‌اختلاط نسبت به روش اختلاط همزمان، حدود ۱۴ درصد افزایش نشان می‌دهد.

همانند ویژگی‌های مکانیکی، روش اختلاط بر جذب آب و واکنشیدگی ضخامت طولانی مدت چندسازه‌های بررسی‌شده تأثیرگذار بود، به نحوی که جذب آب و واکنشیدگی ضخامت طولانی مدت چندسازه‌های ساخته‌شده به روش پیش‌اختلاط به ترتیب حدود ۳۰ و ۴۱ درصد کمتر از چندسازه‌های ساخته‌شده به روش اختلاط همزمان است.

اثر روش اختلاط بر ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی

نتایج تجزیه واریانس اثر مستقل روش اختلاط بر مقاومت خمشی، مدول و مقاومت کششی، مقاومت به ضربه بدون فاق و فاق‌دار، مقدار جذب آب و واکنشیدگی ضخامت طولانی مدت چندسازه‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. همچنین جدول مذکور اثر مستقل روش اختلاط بر مقادیر میانگین ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی را بیان می‌کند. براساس جدول ۲، اثر روش اختلاط بر مدول کششی، مقاومت‌های خمشی و کششی، مقاومت به ضربه بدون فاق، جذب آب و واکنشیدگی ضخامت طولانی مدت معنی‌دار بود، ولی بر دیگر ویژگی‌های بررسی‌شده معنی‌دار نبود.

جدول ۲ نشان می‌دهد که مقاومت خمشی چندسازه‌های ساخته‌شده به روش پیش‌اختلاط حدود ۱۶

جدول ۲. اثر مستقل عوامل بررسی شده بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی

واکشی‌دگی ضخامت طولانی مدت (درصد)	جذب آب طولانی مدت (درصد)	مقاومت به ضربه (kJ/m ²)		کششی (MPa)		خمشی (MPa)		ویژگی بررسی شده اثر مستقل
		بدون فاق	فاق دار	مدول	مقاومت	مدول	مقاومت	
۴/۴*	۷/۶**	۷/۸**	۴/۶ ^{ns}	۳۶۱۴*	۱۸/۷**	۱۹۹۶ ^{ns}	۳۳/۵**	همزمان
(۱/۲)	(۲/۳)	(۱/۴)	(۰/۳)	(۶۰۳/۹)	(۲/۴)	(۱۰۰/۲)	(۲/۸)	روش
۲/۶*	۵/۳**	۸/۹**	۴/۶ ^{ns}	۴۱۸۶/۰*	۲۳/۳**	۲۰۸۲ ^{ns}	۳۹/۰**	پیش اختلاط
(۱/۵)	(۲/۳)	(۲/۶)	(۰/۲)	(۳۳۹/۹)	(۶/۸)	(۱۱۰/۸)	(۸/۳)	
۳/۲ ^{ns}	۵/۶*	۱۰/۱**	۴/۸**	۴۱۲۳ ^{ns}	۲۵/۱**	۲۰۷۵ ^{ns}	۴۱/۲**	•
(۱/۴)	(۲/۲)	(۱/۵)	(۰/۱)	(۳۵۱/۹)	(۵)	(۱۰۸/۲)	(۶/۱)	نانورس (درصد)
۳/۸ ^{ns}	۷/۴*	۶/۶**	۴/۴**	۳۶۷۷/۰ ^{ns}	۱۶/۹**	۲۰۰۳ ^{ns}	۳۱/۴**	۳
(۱/۷)	(۲/۷)	(۰/۶)	(۰/۲)	(۶۳۰/۹)	(۱)	(۱۰۹/۱)	(۲/۷)	

اعداد داخل پرانتز انحراف از معیار است. * معنی دار در سطح اطمینان ۹۵ درصد ** معنی دار در سطح اطمینان ۹۹ درصد ns معنی دار نبود

افزایش می‌یابد؛ در نتیجه افزایش مقاومت خمشی، مدول و مقاومت کششی در چندسازه‌های ساخته شده با این روش را می‌توان به دلیل پراکنش بهتر و یکنواخت الیاف در ماتریس پلیمری و در نتیجه، افزایش برهمکنش بین ماده لیگنوسولوزی و ماتریس پلیمری و در نهایت افزایش تنش قابل تحمل نسبت داد. گائو و همکاران (۲۰۰۸) نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند [۱۲].

افزایش مقاومت به ضربه در روش پیش اختلاط را می‌توان به بهبود کیفیت اتصال در فصل مشترک بین ترکیب پلیمری و چوب، و سازگاری بین دو پلیمر نسبت داد که می‌تواند به طور مؤثر تنش را از ماتریس به ذرات چوب منتقل کند. دیگر پژوهشگران نیز در این زمینه نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند [۱۳].

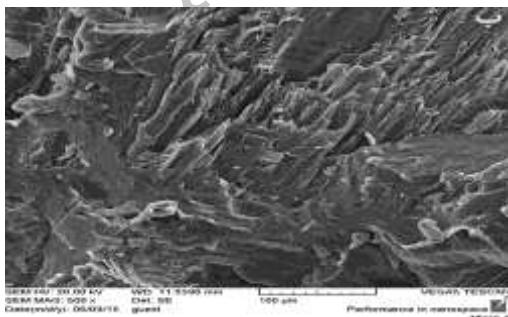
جذب رطوبت توسط چوب پلاستیک متأثر از ساختار آب دوست ماده لیگنوسولوزی و همچنین چسبندگی ضعیف در فصل مشترک است که سبب ایجاد فضای خالی در اطراف ذرات چوب شده و سرانجام موجب افزایش جذب آب می‌شود [۷]. کاهش جذب آب و واکنشیدگی ضخامت در روش پیش اختلاط را می‌توان به پراکنش بهتر الیاف در ماتریس پلیمری و بهبود اتصال فصل مشترک بین ذرات چوب و پلیمر نسبت داد. بهبود کیفیت چسبندگی در فصل

شایان ذکر است که همگنی چوب پلاستیک (پراکنش آرد چوب و تر شدن آن)، به منظور بهبود خواص، ضروری است و در این زمینه، گرانیوی ماتریس اهمیت بسزایی در پراکنش آرد چوب دارد. مواد لیگنوسولوزی به دلیل ماهیت قطبی در هنگام اختلاط با ماتریس پلیمری غیرقطبی، تمایل به چسبیدن به یکدیگر دارند و در نتیجه پراکنش یکنواختی ندارند. در نتیجه این وضعیت و همچنین در اثر چسبندگی ضعیف در فصل مشترک، ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی چندسازه چوب پلاستیک کاهش می‌یابد [۶، ۷].

همان‌طور که پیشتر ذکر شد، شاخص جریان مذاب پلی اتیلن سبک و سنگین بازیافتی به ترتیب ۱/۹۳ و ۲۱/۱۳ گرم بر ۱۰ دقیقه تعیین شد. در هنگام اختلاط همزمان، با توجه به تفاوت فاحش شاخص جریان مذاب پلیمرهای مورد استفاده و در نتیجه، تفاوت در مقدار ترکندگی آرد چوب توسط این دو ماتریس پلیمری، پراکنش آرد چوب در آنها نسبت به روش پیش اختلاط مناسب نخواهد بود. در صورتی که در روش پیش اختلاط، ابتدا مورفولوژی ماتریس پلیمری شکل می‌گیرد و پس از آن، آرد چوب اضافه می‌شود. این امر سبب پراکنش یکنواخت تر آرد چوب در ماتریس پلیمری می‌شود و برهمکنش بین آرد چوب و ماتریس پلیمری، نسبت به روش اختلاط همزمان

شد. مقاومت به ضربه فاق‌دار و بدون فاق نیز با افزودن نانورس به ترتیب حدود ۸ و ۳۵ درصد کاهش یافت.

تأثیر نانوذرات بر خواص مکانیکی نانوجندسازه‌های پلیمری به عواملی چون اندازه، شکل، نوع، ضریب ظاهری، ساختار بلوری، مقدار، وضعیت پراکنش و نحوه اتصال آنها با پلیمر بستگی دارد. به‌طور کلی مقاومت کششی به‌سختی در اثر افزودن نانورس بهبود می‌یابد و نتایج برخی از تحقیقات در این زمینه، حاکی از اثر منفی افزودن نانورس بر این خاصیت مکانیکی، به‌دلیل نفوذ نانورس به فصل مشترک الیاف و ماتریس پلیمری است [۱۵]. کاهش مقاومت خمشی در اثر افزودن نانورس، علاوه بر دلیل ذکرشده در بالا، ممکن است ناشی از جذب ماده سازگارکننده MAPE توسط نانورس در حین اختلاط نیز باشد که در اثر این برهمکنش، کیفیت فصل مشترک کاهش خواهد یافت [۱۶]. همچنین، نتایج حاصل از عکس‌های SEM از نمونه‌های حاوی ۳ درصد نانورس در هر دو روش اختلاط، حاکی از پخش نامناسب و همچنین وجود کلوخه‌های (Agglomeration) آنها، در نمونه‌هاست (شکل ۳ الف، ب). بدین ترتیب، هنگامی که به نمونه‌ها تنش وارد می‌شود، در اثر وجود این کلوخه‌ها، این تنش‌ها منتقل نمی‌شود و به‌دلیل تمرکز تنش در این نقاط، ویژگی‌های مقاومتی چندسازه‌ها کاهش می‌یابد.

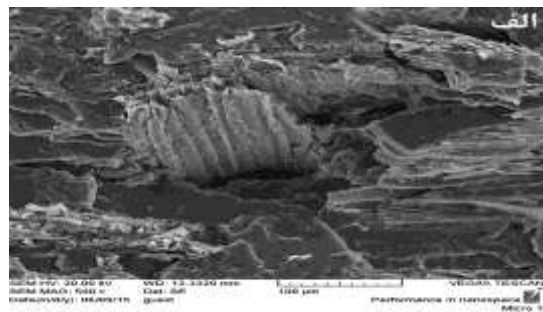


مشترک، می‌تواند نرخ انتشار آب بین ذرات چوب از طریق نقص در فصل مشترک را کاهش دهد [۱۴].

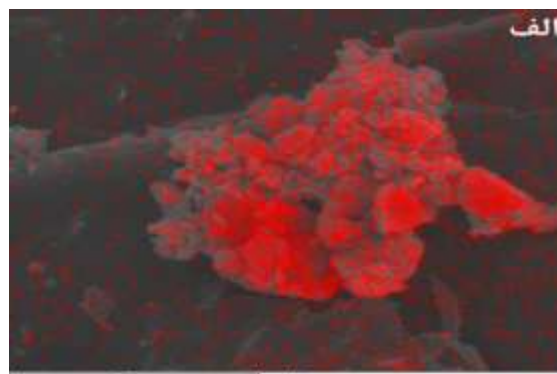
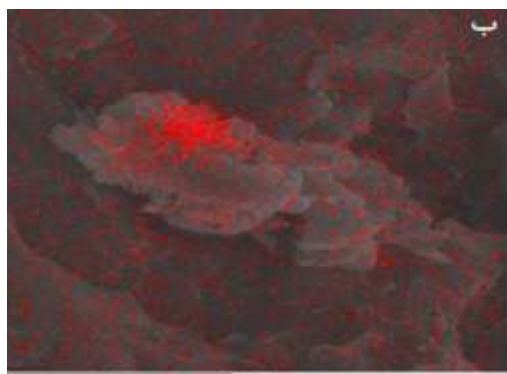
تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از سطح مقطع شکست نمونه‌های دو روش اختلاط در شکل ۲ الف و ب نشان داده شده است. با توجه به شکل الف در بعضی از بخش‌های نمونه‌های حاصل از اختلاط همزمان، فضاهای خالی مشاهده می‌شود که بیانگر تر شدن کمتر الیاف و در نتیجه ایجاد اتصال‌های ضعیف بین الیاف و پلیمر در ناحیه فصل مشترک آنهاست؛ درحالی که در نمونه‌های پیش‌اختلاط (شکل ب)، هیچ‌گونه فضای خالی بین ماده لیگنوسولزی و ماتریس پلیمری وجود ندارد و یکنواختی و انسجام بیشتری مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده پراکنش بهتر الیاف درون ماده زمینه، تر شدن بهتر آنها و ایجاد اتصال‌های قوی بین پلیمر و پرکننده است. نتیجه این امر، بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌های تهیه‌شده به‌روش پیش‌اختلاط است.

اثر نانورس بر ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۲) نشان می‌دهد که اثر مستقل نانورس بر مقاومت خمشی، مقاومت کششی، مقاومت به ضربه بدون فاق و فاق‌دار و مقدار جذب آب طولانی‌مدت چندسازه‌ها معنی‌دار است. با توجه به جدول ۲ افزودن نانورس به مقدار ۳ درصد، سبب کاهش مقاومت خمشی و کششی به ترتیب حدود ۲۴ و ۳۳ درصد



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی الف) اختلاط همزمان، ب) پیش‌اختلاط



شکل ۳. وضعیت پراکنش نانورس با استفاده از تکنیک EDX الف) روش اختلاط همزمان و ب) روش پیش‌اختلاط

جذب آب نمونه‌ها در اثر وجود کلوخه نانورس افزایش یافت. به و همکاران (۲۰۱۰) و گو و همکاران (۲۰۱۰) نتایج مشابهی به دست آوردند [۱۷،۱۶].

اثر متقابل روش اختلاط و نانورس بر ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر متقابل روش اختلاط و نانورس بر مقاومت خمشی، کششی و مقاومت به ضربه بدون فاق معنی‌دار است. جدول ۳ مقادیر میانگین ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی تیمارهای مختلف به همراه گروه‌بندی دانکن ویژگی‌های مذکور را نشان می‌دهد. حداکثر مقاومت خمشی، کششی و مقاومت به ضربه بدون فاق مربوط به چندسازه‌های فاقد نانورس و ساخته شده به روش پیش‌اختلاط مذاب است. همچنین به‌طور کلی چندسازه‌های حاوی نانورس و ساخته شده به روش اختلاط همزمان نسبت به روش پیش‌اختلاط، از مدول خمشی و کششی کمتر و جذب آب و واکنشیدگی ضخامت طولانی مدت بیشتری برخوردار بودند. با مراجعه به شکل ۳ می‌توان استنباط کرد که در روش پیش‌اختلاط، توزیع و پراکنش نانوذرات رس نیز در چندسازه بهبود می‌یابد و از نقاط تجمع ذرات کاسته می‌شود که این وضعیت ممکن است از تأثیر کاهش‌دهنده افزودن نانوذرات رس بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی بکاهد.

وجود ذرات نانورس در ماتریس پلیمری سبب کاهش قابلیت تحرک زنجیرها شده و در صورتی که به آنها نیرو وارد شود، امکان اتلاف آن را نخواهند داشت. بدین ترتیب مقاومت به ضربه کاهش خواهد یافت. از سوی دیگر به دلیل وجود کلوخه‌های نانورس در نمونه‌ها (شکل ۳ الف و ب)، در هنگام اعمال نیرو، تنش در این نقاط تمرکز می‌یابند که این امر نیز سبب کاهش مقاومت به ضربه خواهد شد. به همین دلیل، نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار نانورس مقاومت به ضربه فاق‌دار و بدون فاق چندسازه چوب پلاستیک کاهش یافت که با یافته‌های پژوهشگران دیگر مطابقت دارد [۱۷،۱۵].

با توجه به جدول ۲، میانگین جذب آب طولانی مدت چندسازه‌های دارای نانورس حدود ۳۲ درصد بیشتر از چندسازه‌های بدون نانورس است. به‌طور کلی نانورس در رابطه با جذب آب، می‌تواند دو کارکرد کاملاً متفاوت داشته باشد. پراکنش مناسب نانورس در مقادیر مصرف کم، سبب مسدود شدن منافذ چندسازه می‌شود و در نتیجه جذب آب کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، پراکنش نامناسب آنها و مصرف زیاد، سبب بروز کلوخه ذرات می‌شود که به دلیل آب‌دوست بودن آنها، ویژگی‌های جذب آب چندسازه‌ها افزایش می‌یابد [۱۷]. در مقدار مصرف ۳ درصد نانورس، شاهد وجود کلوخه ذرات بودیم که از پراکنش مناسبی برخوردار نبودند (شکل ۳ الف و ب)؛

جدول ۳. میانگین خواص فیزیکی و مکانیکی تیمارهای بررسی شده

واکنشیدگی ضخامت طولانی مدت (درصد)	جذب آب طولانی مدت (درصد)	مقاومت به ضربه (kJ/m ²)		کششی (MPa)		خمشی (MPa)		نانورس (درصد)	
		بدون فاق	فاق دار	مدول	مقاومت	مدول	مقاومت		
۴/۴ (۰/۲)	۶/۷ (۲/۶)	۸/۹ ^b (۱/۱)	۴/۷ (۰/۱)	۳۸۹۵ (۳۰۸۷)	۲۰/۵ ^b (۱/۶)	۲۰۳۶ (۹۷/۸)	۳۴/۵ ^b (۱/۵)	۰	
۴/۴ (۱/۶)	۸/۵ (۰/۶)	۶/۷ ^c (۰/۷)	۴/۴ (۰/۳)	۳۳۳۲/۰ (۶۹۴/۴)	۱۶/۸ ^c (۱/۳)	۱۹۵۵ (۹۴/۲)	۳۳/۵ ^{bc} (۳/۶)	۳	روش الف
۱/۹ (۰/۱)	۴/۴ (۰/۲)	۱۱/۳ ^a (۰/۸)	۴/۸ (۰/۲)	۴۳۵۰ (۳۲۵/۹)	۲۹/۳ ^a (۰/۶)	۲۱۱۳ (۱۱۴/۴)	۴۷/۸ ^a (۰/۹)	۰	
۳/۲ (۱/۷)	۶/۲ (۲/۹)	۶/۵ ^c (۰/۵)	۴/۴ (۰/۱)	۴۰۳۲ (۳۴۱)	۱۶/۹ ^c (۰/۹)	۲۰۵۰ (۱۱۰/۸)	۳۰/۳ ^c (۰/۹)	۳	روش ب

اعداد داخل پرانتز انحراف از معیار و حروف انگلیسی نشان‌دهنده گروه‌بندی دانکن است.

ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی بهتری را نسبت به چندسازه‌های ساخته‌شده با روش اختلاط همزمان دارند. همچنین در مواردی که از نانوذرات رس در فرمولاسیون چندسازه‌های چوبی ساخته‌شده از مخلوط پلیمرها استفاده می‌شود، استفاده از روش پیش‌اختلاط مذاب، تا حدودی سبب بهبود توزیع نانوذرات در بستر پلیمری می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که وقتی از مخلوط پلیمرها به‌عنوان ماده زمینه در ساخت چندسازه چوب پلاستیک استفاده می‌شود، نحوه اختلاط مواد بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی چندسازه‌های حاصل تأثیرگذار است، به‌طوری که چندسازه‌های ساخته‌شده با روش پیش‌اختلاط مذاب،

References

- [1]. Kazemi Najafi, S. (2013). Use of recycled plastics in wood plastic composites—A review. *Waste management*, 33(9): 1898-1905.
- [2]. Deka, B.K., and Maji, T.K. (2010). Effect of coupling agent and nanoclay on properties of HDPE, LDPE, PP, PVC blend and *Phargamites karka* nanocomposite. *Composites science and technology*, 70(12): 1755-1761.
- [3]. Faker, M., Razavi Aghjeh, M.K., Ghaffari, M., and Seyyedi, S.A. (2008). Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (PE/EVA) blends. *European Polymer Journal*, 44(6): 1834-1842.
- [4]. Firouzeh, M., Kazemi Najafi, S., and Ghasemi, I. (2011). Production of Wood/Plastic Composites Based on PP/HDPE Blends: Determination of Optimum Conditions. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24(1): 43-53.
- [5]. Kord, B., Ekrami, M., Roohani, M. (2014). Effect of nanoclay particles content on the mechanical properties of wood flour-polypropylene composites using dynamic mechanical thermal analysis. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 5(2): 15-26.
- [6]. Le Baillif, M., and Oksman, K. (2009). The effect of processing on fiber dispersion, fiber length, and thermal degradation of bleached sulfite cellulose fiber polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 22(2): 115-133.
- [7]. Ghani, M.H.A., and Ahmad, S. (2011). The comparison of water absorption analysis between counterrotating and corotating twin-screw extruders with different antioxidants content in wood plastic composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2011, Article ID 406284, 4 pages.
- [8]. Abad, M.J., Ares, A., Barral, L., Cano, J., Diez, F.J., García-Garabal, S., Lopez, J., and Ramirez, C. (2004). Effects of a mixture of stabilizers on the structure and mechanical properties of polyethylene during reprocessing. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(6): 3910-3916.

- [9]. Zahavich, A.T.P., Latto, B., Takacs, E., and Vlachopoulos, J. (1997). The Effect of Multiple Extrusion Passes During Recycling of High Density Polyethylene. John Wiley and Sons, Inc. *Adv in Polym Techn*, 16: 11-24.
- [10]. Mendes, A.A., Cunha, A.M., and Bernardo, C.A. (2011). Study of the degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*, 96(6): 1125-1133.
- [11]. Zhang, M., and Sundararaj, U. (2006). Thermal, rheological, and mechanical behaviors of LLDPE/PEMA/clay nanocomposites: effect of interaction between polymer, compatibilizer, and nanofiller. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(6): 697-706.
- [12]. Gao, H., Song, Y.M., Wang, Q.W., Han, Z., and Zhang, M.L. (2008). Rheological and mechanical properties of wood fiber-PP/PE blend composites. *Journal of Forestry Research*, 19(4): 315-318.
- [13]. Herrera-Franco, P.J., and Valadez-González, A. (2005). A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, 36(8): 597-608.
- [14]. Xie, Y., Xiao, Z., Grüneberg, T., Militz, H., Hill, C.A., Steuernagel, L., and Mai, C. (2010). Effects of chemical modification of wood particles with glutaraldehyde and 1, 3-dimethylol-4, 5-dihydroxyethyleneurea on properties of the resulting polypropylene composites. *Composites. Science and Technology*, 70(13): 2003-2011.
- [15]. 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 Polymers and the Environment*, 16(2): 123-130.
- [16]. Yeh, S.K., and Gupta, R.K. (2010). Nanoclay-reinforced, polypropylene-based wood-plastic composites. *Polymer Engineering and Science*, 50(10): 2013-2020.
- [17]. Gu, R., Kokta, B.V., Michalkova, D., Dimzoski, B., Fortelny, I., Slouf, M., and Krulis, Z. (2010). Characteristics of wood-plastic composites reinforced with organo-nanoclays. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(24): 3566-3586.

Archive

The effect of mixing method and nanoclay on physical, mechanical and morphological properties of wood plastic composite made from recycled low and high density polyethylene blends

M. Habibi; PhD., Wood Based Composite, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, I.R. Iran

S. KazemiNajafi*; Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, I.R. Iran

I. Ghasemi; Professor, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, I.R. Iran

(Received: 16 February 2016, Accepted: 08 June 2016)

ABSTRACT

In this study, the effect of mixing method and nanoclay content on the physical, mechanical and morphological properties of wood plastic composite (WPC) were evaluated. Wood plastic composites were produced from recycled polyethylenes (low and high density) mixture, nanoclay and wood flour. The matrix and wood flour content were 60 wt% (LDPE 34% & HDPE 26%) and 40 wt%, respectively. Also, nanoclay was added in two levels 0 and 3 wt%. Simultaneous mixing and premixing method were used to manufacture the samples. The melt premixing samples exhibited superior physical and mechanical properties compared to the samples made by simultaneous mixing method. The composites containing nanoclay exhibited higher water absorption and lower strength properties. The results also indicated nanoclay agglomeration and poor distribution in the polymer matrix. Compared with the simultaneous mixing method, better distribution has been found for nanoclay particles in the samples made from the premixing method.

Keywords: Simultaneous mixing, Wood plastic composite, Low density polyethylene, High density polyethylene, Melt premixing.

* Corresponding Author, Email: skazemi@modares.ac.ir, Tel: +981144553101