Archive of SID

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل
جلد بیستم و سوم، شماره اول، ۱۳۹۵
http://jwfst.gau.ac.ir

تأثیر مقدارلیگنین باقیمانده بر رفتار حرارتی و ریخت‌شناسی چندسازه پلی پروپیلن– خمیر کاغذ کرافت

*مجید کیائی[۱] و بهزاد کرد[۲]

[۱]دانشیار گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، چالوس، ایران،

[۲]استادیار علوم و صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰٤/۲۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۲/۱۳

چکیده

سابقه و هدف: به‌طور کلی تخریب گرمایی به‌عنوان محدودیت اصلی استفاده از الیاف طبیعی در تقویت ماده زمینه پلیمری محسوب می‌شود. الیاف طبیعی اساساً از ترکیباتی نظیر سلولز، همی‌سلولز و لیگنین تشکیل شده‌اند که هریک دارای رفتار گرمایی متفاوتی می‌باشند. در این تحقیق تأثیر مقدار لیگنین باقیمانده بر رفتار حرارتی و ریخت‌شناسی چندسازه ساخته شده از خمیر کرافت چوب ممرز و پلی‌پروپیلن مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: خرده چوب‌های تهیه شده از گونه ممرز با استفاده از فرایند کرافت در سه قلیائیت مؤثر ۱۵، ۲۰ و ۲۵ درصد، زمان پخت ثابت ۱۲۰ دقیقه، دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و سولفیدیته ۲۵ درصد به خمیر تبدیل شده‌اند. سپس مقدار لیگنین باقیمانده در خمیر کرافت با استفاده از استاندارد TAPPI اندازه‌گیری شد. برای ساخت چندسازه، خمیر کرافت با نسبت وزنی ۵۰ درصد با پلی‌پروپیلن به‌همراه phc ٤ ماده سازگارکننده مالئیک‌دار در داخل دستگاه اکسترودر دو ماردون در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت ٦۰ دور در دقیقه با یکدیگر مخلوط شدند. در نهایت نمونه‌های آزمونی با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی ساخته شد. سپس خواص گرمایی چندسازه‌ها شامل کاهش وزن،

*مسئول مکاتبه: mjd_kia59@yahoo.com

www.SID.ir

Archive of SID

دمای ذوب و سطح بلورینگی با استفاده از آزمون‌های وزن سنجی‌گرمایی و گرماسنجی‌روبشی تفاضلی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین ریخت‌شناسی نمونه‌ها نیز توسط عکسبرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش قلیائیت مؤثر از ۱۵ به ۲۵ درصد (با کاهش مقدار لیگنین باقیمانده در خمیر کرافت)، میزان افت وزن، گرمای نهان ذوب و سطح بلورینگی نمونه‌ها افزایش یافته، در حالی‌که میزان دمای ذوب شدن کاهش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که با افزایش درصد قلیائیت مؤثر و کاهش مقدار لیگنین باقیمانده، کیفیت سطح اتصال چندسازه کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری: براساس نتایج این تحقیق می‌توان گفت خروج لیگنین به بهبود پایداری گرمایی چندسازه پلی‌پروپیلن- خمیرکاغذ کرافت به‌واسطه تشکیل بلور و افزایش تحرک زنجیره مولکولی کمک می‌کند.

واژه‌های کلیدی: چندسازه، خمیر کرافت، گرماسنجی روبشی تفاضلی، وزن‌سنجی گرمایی، میکروسکوپ الکترونی پویشی

مقدمه

امروزه چندسازه‌های چوب‌پلاستیک به‌عنوان مواد مهندسی درصنایع مختلفی از جمله خودروسازی، هوافضا، ساختمان‌سازی و غیره کاربرد وسیعی پیداکرده است. اعتقاد براین است که این مواد از دوام بالایی برخوردار بوده و غیرسمی هستند، نیز در تهیه آن‌ها از مواد شیمیایی مضر استفاده نمی‌شود. در سال‌های اخیرکاربرد این چندسازه‌ها به سرعت در اروپا، آمریکای شمالی و آسیا توسعه پیدا کرده است (۱۱).

تحلیل حرارتی چندسازه روشی است که جهت درک رابطه میان ساختار و خصوصیات چندسازه و تسلط کامل بر تکنولوژی ساخت آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (۳). دمای ساخت چندسازه الیاف- پلیمر علاوه‌بر دمای ذوب ماده زمینه به دمای تجزیه حرارتی ترکیبات سلولزی نیز بستگی دارد. یکی از روش‌های مورد قبول جهت مطالعه رفتار حرارتی چندسازه تجزیه وزن‌سنجی حرارتی بوده که شامل اندازه‌گیری فیزیکی کاهش وزن در اثر اعمال حرارت می‌باشد. این تکنیک جهت بررسی تجزیه و ثبات حرارتی تحت شرایط متفاوت مورد استفاده قرار می‌گیرد و روند فرایندهای فیزیکی و شیمیایی رخ

www.SID.ir

Archive of SID

داده در ترکیبات پلیمری را مورد بررسی قرار می‌دهد. تغییر وزن مولکولی پلیمر شدیداً به شرایطی مانند شکل، طبیعت و جرم نمونه، شکل فیزیکی و فشار اتمسفر و همچنین نرخ اسکن دمایی نمونه‌ها بستگی دارد (۵).

رضایی نیارکی و همکاران (۲۰۱٤) در تحقیقی تحت عنوان تأثیر مقدار لیگنین بر خواص مکانیکی چندسازه الیاف چوب و پلی‌پروپیلن اظهار داشتند که بیش‌ترین مقدار مقاومت کششی و مدول‌الاستیسیته کششی در چندسازه حاوی کمترین مقدار لیگنین و بیش‌ترین مقدار جفت کننده مشاهده شد. با فزایش مقدار جفت کننده، مقاومت به ضربه در لیگنین ۲/۷۷ درصد افزایش یافت (۸). کریمی و همکاران (۲۰۰٦) در تحقیقی تحت عنوان تأثیر لیگنین‌زدایی الیاف چوب بر خواص مکانیکی چندسازه ساخته شده از پلی‌پروپلین و خمیر کرافت گزارش نمودند که با کاهش مقدار لیگنین، میزان مقاومت کششی و مدول کششی افزایش می‌یابد، در حالی‌که تأثیر لیگنین بر سختی چندسازه معنی‌دار نیست (٦). بگ و پیکرینگ (۲۰۰۷) در تحقیقی تحت عنوان تأثیر لیگنین باقیمانده بر خواص کششی چندسازه گزارش نمودند که با کاهش مقدار لیگنین میزان مقاومت کششی و مدول کششی به‌ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد (۱). ایچازو و همکاران (۲۰۰۱) اثر عوامل اتصال دهنده گوناگون روی خصوصیات مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی چندسازه پلی‌پروپیلن و الیاف چوب را بررسی کردند. در این تحقیق علاوه‌بر اصلاح الیاف چوب با ترکیب سیلانی و هیدروکسیدسدیم از پلی‌پروپیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید به‌عنوان سازگار کننده، استفاده شد. سپس مطالعات آزمون کششی، گرما سنجی پیمایشی تفاضلی و میکروسکوپ الکترونی پویشی بر چندسازه صورت گرفت. نتایج نشان دهنده بهبود استحکام کششی و رفتار حرارتی بر اثر استعمال سازگارکننده بود (٤). اسپرت و همکاران (۲۰۰٤) رفتار حرارتی چندسازه‌های ساخته شده از الیاف سلولزی (خمیر کاغذ کرافت چوب اکالیپتوس و الیاف پوست نارگیل) و پلی پروپیلن بکر و بازیافتی را با روش DSC بررسی کردند و نتیجه گرفتند که با افزایش مقدار الیاف از ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی، دمای تشکیل بلور و نقطه ذوب چندسازه‌ها کاهش می‌یابد (۲). گلبیوسکی و گالسکی (۲۰۰۷) پایداری حرارتی کامپوزیت‌های پلیمری بر پایه پلی پروپیلن- نانو رس را با DSC و TGA مطالعه کردند.نتایج تحقیقات آن‌ها نشان دادند که میزان نفوذ اکسیژن به چندسازه به هنگام استفاده از نانو رس به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. همچنین میزان تخریب حرارتی در چندسازه پلیمری به واسطه افزودن ذرات نانورس از طریق کاهش انتشار اکسیژن و خروج بهتر و گسترده‌تر گازها و جلوگیری از تجزیه گازهای فرار به‌طورقابل

www.SID.ir

Archive of SID

ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. به‌طور کلی نانو رس به‌علت بالا بردن درجه حرارت، موجب بهبود پایداری حرارتی چندسازه گردید (۵).

تأثیر قلیائیت مؤثر و زمان پخت بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه ساخته شده از پلی‌پروپیلن – خمیر کرافت ممرز توسط نویسندگان این مقاله مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش زمان پخت و قلیائیت موثر، مقدار لیگنین موجود در خمیر کرافت کاهش یافته در حالی‌که مقاومت‌های کششی، مدول کششی، مقاومت خمشی و مدول خمشی افزایش نشان داد. همچنین روند کاهشی در مقاومت به ضربه و جذب آب با افزایش زمان پخت و قلیائیت مؤثر در چندسازه ساخته شده از پلی‌پروپیلن و خمیرکرافت وجود دارد. لذا در راستای تکمیل تحقیقات، این مطالعه با هدف بررسی تأثیر قلیائیت مؤثر بر رفتار حرارتی و ریخت‌شناسی چندسازه حاصل از پلی پروپیلن و خمیر کرافت ممرز صورت پذیرفت.

مواد و روش‌ها

گرده‌بینه‌های ممرز که از جنگل‌های استان مازندران– رویشگاه ساری انتخاب شده بود برای تولید خمیر کرافت استفاده گردید. ابتدا نمونه‌های آزمونی به چیپس تبدیل شدند. این خرده‌چوب‌ها ۲۰ میلیمتر در طول و ٤ میلی‌متر در ضخامت ابعاد داشتند. خمیر کرافت به‌عنوان پرکننده و پلی‌پروپیلن به عنوان ماده زمینه به نسبت ۵۰ به ۵۰ در ساخت چوب پلاستیک استفاده گردید. این پلیمر از کارخانه صنعتی پتروشیمی اراک که دارای شاخص جریان مذاب ۸ گرم بر ده دقیقه و دانسیته ۰/۹۲ گرم بر سانتیمتر مکعب تهیه شد. انیدرید مالئیک با شاخص جریان مذاب ٦٤ گرم بر ده دقیقه به‌عنوان سازگارکننده استفاده گردید که مقدار آن ٤ درصد وزنی (شرکت کیمیا جاوید سپاهان اصفهان) برای همه تیمارها ثابت در نظر گرفته شد. سولفید سدیم و هیدروکسید سدیم که به‌عنوان مایع پخت در خمیر کرافت محسوب می‌شود از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

خمیر کرافت: پس از تهیه خرده چوب به ابعاد مشخص درصد رطوبت نمونه‌ها برای پخت کرافت تعیین گردید. عوامل متغیر شامل قلیائیت مؤثر (۱۵، ۲۰ و ۲۵ درصد) و عوامل ثابت شامل دمای پخت (۱۷۰ درجه سانتی‌گراد)، سولفیدیته (۲۵ درصد) و نسبت مایع پخت به وزن خشک نمونه‌ها (۷ به ۱) و زمان پخت ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در پایان مرحله پخت، خمیرکاغذ پس از شستشو، خشک شدن و تعیین رطوبت، وزن کاملا خشک آن محاسبه شد. عدد کاپا خمیر کاغذ بر اساس استاندارد ۸۵–

www.SID.ir

Archive of SID

cm –T۲۳٦ انجام گرفت. نتایج آزمایش‌های پخت کرافت نشان داد که شدت پخت با قلیائیت مؤثر ۱۵ مناسب نبوده و نتوانسته است خرده چوب‌ها را تبدیل به خمیر کرافت نماید. بنابراین برای تعیین درصد لیگنین این تیمار از استاندارد ۸۸– om –T۲۲۲– استفاده گردید. الیاف به‌دست آمده از قلیائیت مؤثر ۱۵، ۲۰ و ۲۵ درصد با زمان‌های مختلف به وسیله آسیاب به آرد (به‌دلیل یکسان سازی در ابعاد ذرات) تبدیل و سپس برای ساخت چندسازه استفاده شد. نتایج آزمایشات خمیر کرافت نشان داد که با افزایش قلیائیت مؤثر، مقدار عدد کاپا کاهش می‌یابد که علت آن غلظت بیشتر مواد شیمیایی و در نتیجه افزایش سرعت واکنش‌های لیگنین‌زدایی است (۱۰).

جدول ۱- تأثیر قلیائیت و زمان پخت بر لیگنین باقیمانده خمیر کرافت حاصل از چوب ممرز.

Table 1. Effects of effective alkali and cooking time on the residual lignin of hornbeam kraft pulp.

قلیائیت مؤثر (درصد) Effective alkali (%)	زمان پخت (دقیقه) Cooking time (min)	لیگنین (درصد) Lignin (%)	عدد کاپا (درصد) Kappa number (%)
15	120	26.6	–
20	120	7.15	43.37
25	120	5.33	32.35

روش ساخت: ابتدا آرد خمیر کرافت را قبل از اختلاط با پلی پروپیلن در یک خشک‌کن دارای جریان هوا (در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران) به‌مدت ۲٤ ساعت و در دمای ۳±۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا هرگونه رطوبت اضافی خارج شود. عدم استفاده از دمای بیشتر به‌علت جلوگیری از سوختن الیاف در خشک‌کن می‌باشد. اختلاط پلی‌پروپیلن، خمیر کرافت، سازگار کننده به‌صورت نسبت وزنی مشخص توسط دستگاه مخلوط‌ساز شامل یک اکسترودر دو ماردونی[1] (دو مارپیچه) که جهت حرکت ماردون‌های آن خلاف هم می‌باشد در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران با شرایط دمایی ۱۷۰ درجه سانتیگراد با سرعت ٦۰ rpm انجام پذیرفت. آرد خمیر کرافت با اندازه و مقدار مورد نظر، گرانول پلی‌پروپیلن و ماده سازگارکننده MAPP ابتدا در یک همزن دستی به‌خوبی مخلوط شد و سپس به قیف تغذیه دستگاه اکسترودر ریخته شده و شرایط دستگاه برای هر سه فرآیند مخلوط‌سازی

1- Dr. Collien

www.SID.ir

Archive of SID

به‌طور یکسان تنظیم گردید.پس از اختلاط مواد، مواد خروجی از اکسترودر دو مارپیچه درون یک حوضچه آب که در جلوی آن تعبیه شده، سرد شدند. پس از خنک و سخت شدن به‌منظور تهیه گرانول از دستگاه خردکن نیمه صنعتی Wieser مدل WG-Ls 200 ساخت کشور آلمان واقع در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده گردید. به‌منظور حذف رطوبت از گرانول‌ها و آماده‌سازی آن‌ها برای عملیات تزریق، گرانول‌ها به‌مدت ٢٤ ساعت در خشک‌کن و در دمای حدود ٦٥ درجه سانتی‌گراد قرار داده شده است. به‌منظور ساخت نمونه‌های آزمونی استاندارد، گرانول‌ها به دستگاه قالب‌گیر تزریقی[1] تزریق گردید. برای این‌کار از دستگاه تزریق نیمه صنعتی ساخت شرکت ایمن ماشین تهران موجود در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده شد. دمای سیلندر تزریق در هر سه ناحیه ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، دمای قالب ٤٠ درجه سانتی‌گراد، فشار تزریق ۱۰ مگاپاسگال و زمان دوره تزریق کمتر از ۲۰ ثانیه در نظر گرفته شد. عملیات خنک‌کردن قالب با آب سرد انجام شد و نمونه‌ها پس از ۲ دقیقه از قالب بیرون آورده شدند.

اندازه‌گیری خواص حرارتی: اندازه‌گیری رفتار حرارتی چندسازه با دو تکنیک وزن‌سنجی گرمایی[2] و گرماسنجی روبشی تفاضلی[3] مطابق استاندارد ASTM D2863 انجام شد.

الف) آزمون وزن‌سنجی گرمایی: در این آزمون نمونه‌ها با وزن تقریبی ۵ گرم تادمای تخریب ٦٠٠ درجه سانتی‌گراد با سرعت حرارتی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در اتمسفر نیتروژنی قرارگرفته و در نهایت کاهش وزن نمونه‌ها به‌عنوان شاخص پایداری حرارتی ثبت شد. برای انجام این آزمون از دستگاه PL-TGA (مدل TGA-1500 ساخت کشور انگلستان) موجود در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده شد.

ب) آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی: در این آزمون نمونه‌ها تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت حرارتی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در اتمسفر نیتروژنی به‌مدت ۵ دقیقه قرارگرفتند، سپس نمونه‌ها در دمای ٤٠ درجه سانتی‌گراد با سرعت حرارتی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه خنک شده و دمای ذوب شدن و بلورینگی نمونه‌ها ثبت شد. برای انجام این آزمونا دستگاه Netzsch (مدل-F2 Maia ساخت کشور آلمان) موجود در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده شد. از روی الگوی

1- Injection Molding
2- Thermo Gravimetrical Analysis (TGA)
3- Differental Scanning Calorimeter (DSC)

www.SID.ir

Archive of SID

گرمایی به‌دست آمده، دمای ذوب (T_m)، گرمای نهان ذوب (ΔH_m)، دمای بلورینگی (T_c) و گرمای نهان بلورینگی (ΔH_c) تعیین شد. میزان بلورینگی (X_c) با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^o_m \times W} \times 100 \qquad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن ΔH_m گرمای نهان ذوب نمونه، ΔH^o_m گرمای نهان ذوب پلی‌پروپیلن در حالت بلوری کامل (که ۱۶۵ ژول بر گرم در نظر گرفته شد) و W درصد وزنی پلیمر در چندسازه است.

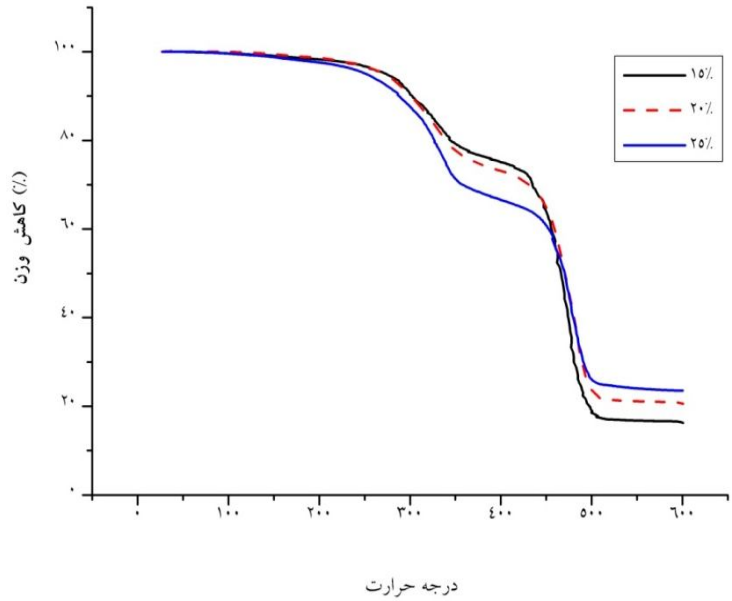
ریخت‌شناسی: به‌منظور تحلیل بهتر نتایج، ریخت‌شناسی چندسازه‌های ساخته شده به‌وسیله عکس‌برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل Leo Oxford، ساختکشور انگلیس) موجود در آزمایشگاه مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران انجام گردید. برای انجام این کار ابتدا نمونه‌ها درون نیتروژن مایع تا زیر دمای ۱۹۶- درجه سانتی‌گراد) برده شده و شکسته شدند، سپس با نشاندن لایه نازکی از طلا برروی سطوح نمونه‌ها قابلیت هدایت الکترونی در نمونه‌ها ایجاد شد تا وضوح تصویر بهبود یابد. در نهایت با قراردادن نمونه‌ها در زیر میکروسکوپ، کلیه نواحی سطح شکست در مانیتور متصل به دستگاه با بزرگنمایی‌های مختلف دیده شد و از بهترین وضعیت مورد نظر، با قابلیت تفسیر مناسب، عکس‌برداری انجام شد.

نتایج و بحث

وزن‌سنجی گرمایی: با افزایش قلیائیت مؤثر، کاهش وزن چندسازه حاصل از خمیرکاغذ کرافت ممرز - پلی‌پروپیلن افزایش می‌یابد. به نحوی که کم‌ترین مقدار کاهش وزن مربوط به قلیائیت مؤثر ۱۵ درصد برابر ۷۳/۶۵ درصد و بیش‌ترین مقدار آن مربوط به قلیائیت مؤثر ۲۵ درصد برابر ۸۳/۷۱ درصد می‌باشد (شکل ۱). هنگامی که چندسازه در معرض حرارت قرار می‌گیرد در مراحل اولیه همی‌سلولزها و به تدریج سلولز و مقادیر کمی از لیگنین دچار تخریب شده و کاهش وزن در چندسازه اتفاق می‌افتد، به تدریج در دماهای بالاتر، لیگنین پس از تخریب حرارتی، لایه زغالی ایجاد نموده و روند تخریب اکسایشی را کاهش داده و متعاقب آن روند کاهش وزن کم می‌گردد (۲، ۷، ۹). بنابراین می‌توان انتظار داشت به‌دلیل کاهش مقدار لیگنین باقیمانده در چندسازه در نتیجه افزایش قلیائیت مؤثر، فرآیند تشکیل لایه زغالی با مشکل مواجه شده و به تبع آن عمل احتراق کامل‌تر و کاهش وزن افزایش یابد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱- تأثیر قلیائیت مؤثر بر کاهش وزن چندسازه حاصل از خمیرکاغذ کرافت ممرز- پلی‌پروپیلن.

Figure 1. Effects of effective alkali on the weight loss hornbeam kraft pulp-polypropylene composites.

آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی: جدول ۲ نتایج تأثیر قلیائیت مؤثر بر خواص گرمایی چندسازه خمیر کرافت ممرز و پلی پروپیلن را نشان می‌دهد. با افزایش قلیائیت مؤثر، دمای ذوب شدن چندسازه حاصل از خمیرکاغذ کرافت ممرز- پلی‌پروپیلن کاهش می‌یابد. به نحوی که کم‌ترین مقدار دمای ذوب شدن مربوط به قلیائیت مؤثر ۲۵ درصد برابر ۳۸۳/٤٤ درجه سانتی‌گراد و بیش‌ترین مقدار آن مربوط به قلیائیت مؤثر ۱۵ درصد برابر ۳۹۲/۳۸ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. زیرا کاهش چسبندگی در نتیجه کاهش لیگنین باقیمانده موجود در خمیرکاغذ به نرم شدن یا روان شدن ماتریس پلیمری کمک کرده و در نهایت دمای ذوب شدن کاهش می‌یابد (۲، ۷). هم‌چنین با افزایش قلیائیت مؤثر، سطح بلورینگی چندسازه حاصل از خمیرکاغذ کرافت- پلی‌پروپیلن افزایش می‌یابد. به نحوی که کم‌ترین مقدار سطح بلورینگی مربوط به قلیائیت مؤثر ۱۵ درصد برابر ۲۳/٤٥ درصد و بیش‌ترین مقدار آن مربوط به قلیائیت مؤثر ۲۵ درصد برابر ۲٦/۰۸ درصد می‌باشد.باید توجه داشت که سلولز با ایجاد نقش هسته‌زایی باعث افزایش سطح بلورینگی در ماده پرکننده لیگنوسلولزی و به تبع آن ماتریس پلیمری می‌گردد، از این‌رو انتظار می‌رود همراه با کاهش مقدار لیگنین باقیمانده در چندسازه در نتیجه افزایش

www.SID.ir

Archive of SID

قلیائیت مؤثر، میزان سلولز موجود در خمیر افزایش یافته و به تبع آن فرایند هسته‌زایی و تشکیل بلـور به‌دلیل افزایش تحرک جنبش زنجیره مولکولی و منظم شدن ساختار بلورین پلیمر، به‌طور کامل انجـام شده که این مسئله منجربه افزایش سطح بلورینگی چندسازه می‌گردد. از طرفی با افزایش قلیائیت مؤثر، گرمای نهان ذوب چندسازه حاصل از خمیرکاغذ کرافت- پلی‌پروپیلن افزایش می‌یابد. بـه نحـوی کـه کم‌ترین مقدار آن مربوط به قلیائیت مؤثر ۱۵ درصد برابر ٦٨/٧٠ ژول بر گرم و بیش‌ترین مقدار مربوط به قلیائیت مؤثر ۲۵ درصد برابر ٧٦/٤١ ژول بر گرم می‌باشد. به‌طورکلی با اضافه شـدن مـاده پرکننـده لیگنوسلولزی به ماتریس پلیمری جنبش مولکول‌ها و رشد کریستال‌ها بـه تـأخیر مـی‌افتـد، از ایـن‌رو گرمای نهان ذوب چندسازه نسبت به پلیمر خالص کاهش می‌یابد. البته گاهی اوقات انتظار می‌رود ماده پرکننده لیگنوسلولزی به‌دلیل داشتن سلولز، نقـش هسـته‌زایـی را انجـام داده و بتوانـد سـطح بلـورین چندسازه را افزایش داده و به تبع آن گرمای نهان ذوب افزایش یابد (۲، ۷، ۹). بنابراین می‌توان انتظـار داشت به‌دلیل کاهش مقدار لیگنین باقیمانده در چندسازه در نتیجه افزایش قلیائیت مؤثر، درصد سـلولز موجود افزایش یافته که این مسئله به فرایند هسته‌سازی و افزایش آنتالپی بلورینگی چندسـازه کمـک می‌کند.

جدول ۲- خواص گرمایی چندسازه خمیر کرافت ممرز- پلی‌پروپیلن مستخرج از گرماسنج روبشی تفاضلی.

Table 2. Thermal properties of hornbeam kraft pulp - polypropylene composites from DSC.

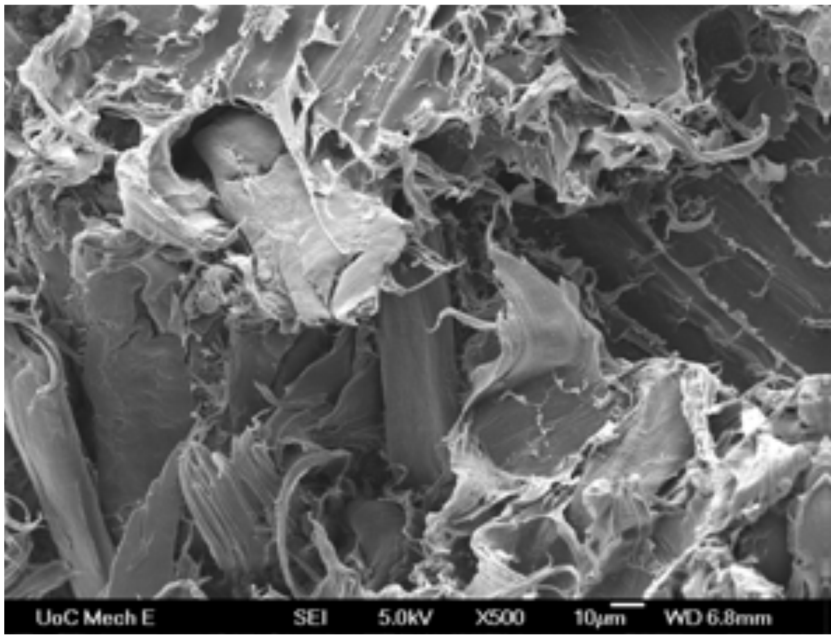
قلیائیت مؤثر (درصد) Effective alkali (%)	دمای ذوب (سانتی‌گراد) T_m (°C)	گرمای نهان ذوب (ژول بر گرم) ΔH_m (J/g)	سطح بلورینگی (درصد) X_c (%)
15	133.90	68.70	23.45
20	133.70	71.06	24.25
25	133.10	76.41	26.08

مطالعه ریخت‌شناسی: تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM سطوح شکست در نمونه‌های حاصل از خمیرکاغذ کرافت- پلی‌پروپیلن در قلیائیت‌های مؤثر مختلف در شکل‌های ۲-٤ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه مربوط به قلیائیت مؤثر ۱۵ درصد، بیرون‌زدگی الیـاف کمتـری اتفاق افتاده و اتصال قوی و مناسبی بین ماتریس پلیمری و خمیر کرافت ممرز وجود دارد، در حالی‌که در نمونه مربوط به قلیائیت مؤثر ۲۵ درصد، به‌دلیل بیرون‌زدگی بیشتر الیاف از ماتریس پلیمری، سـطح

www.SID.ir

Archive of SID

اتصال کاهش پیدا کرده است. علت آن را می‌توان در کاهش لیگنین باقیمانده (ناشی از افزایش قلیائیت مؤثر) جستجو کرد به نحوی که از چسبندگی در سطح اتصال ماده پرکننده و ماتریس پلیمری کاسته شده و در نهایت منجربه افزایش تعداد حفرات و توسعه ترک‌ها گردیده است.

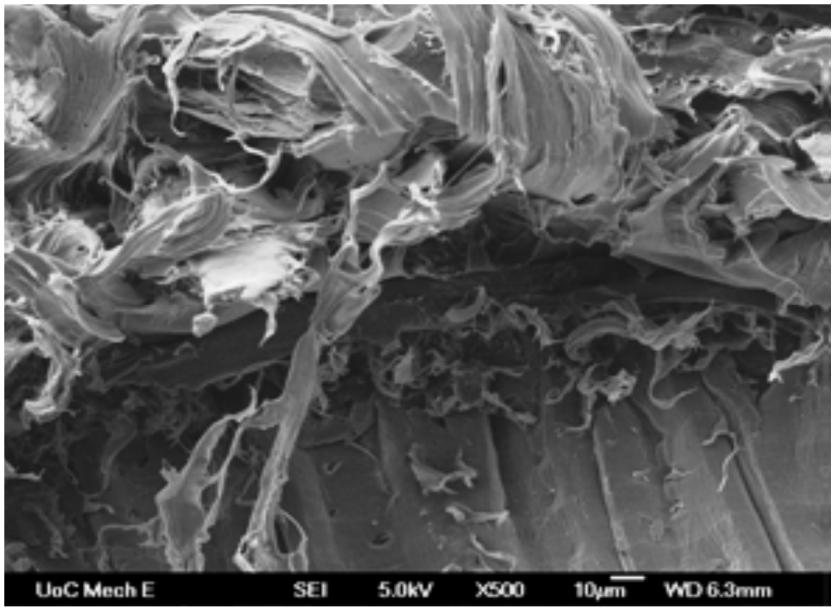


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست نمونه مربوط به قلیائیت مؤثر ۱۵ درصد (بزرگنمایی ۵۰۰X)

Figure 2. SEM micrograph of fracture surface samples containing 15% effective alkali (500X).

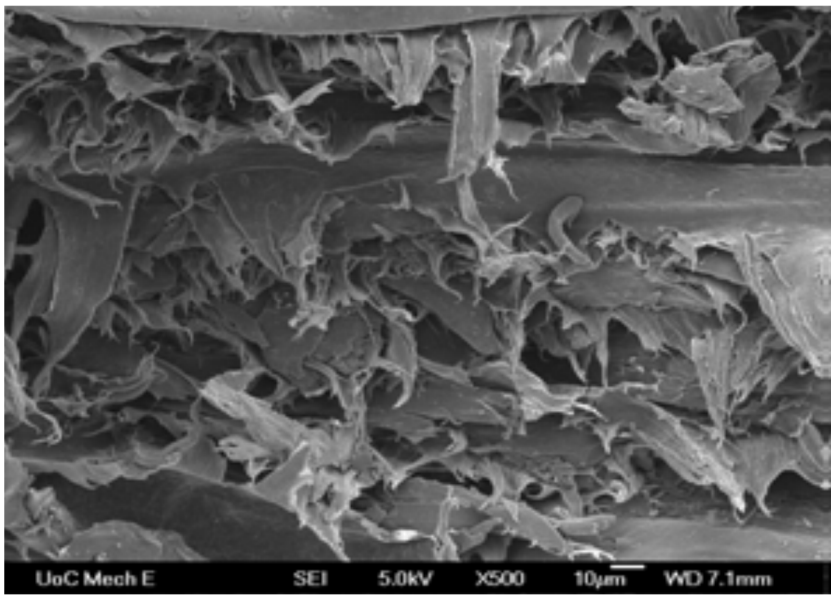
www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست نمونه مربوط به قلیائیت مؤثر ۲۰ درصد (بزرگنمایی ۵۰۰X).

Figure 3. SEM micrograph of fracture surface samples containing 20% effective alkali (500X).



شکل ٤- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست نمونه مربوط به قلیائیت مؤثر ۲۵ درصد (بزرگنمایی ۵۰۰X).

Figure 4. SEM micrograph of fracture surface samples containing 25% effective alkali (500X).

www.SID.ir

Archive of SID

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تأثیر قلیائیت مؤثر بر خواص حرارتی و ریخت‌شناسی چندسازه ساخته شده از خمیر کرافت چوب ممرز و پلی‌پروپیلن مورد بررسی قرار گرفت. مهم‌ترین نتایج حاصل از این تحقیق به شرح ذیل است:

۱- با افزایش قلیائیت مؤثر و کاهش لیگنین باقیمانده، مقدار افت وزن، آنتالپی بلورینگی و سطح بلورینگی چندسازه حاصل از خمیرکاغذ کرافت- پلی‌پروپیلن افزایش یافت.

۲- با افزایش قلیائیت مؤثر و کاهش لیگنین باقیمانده، مقدار دمای ذوب چندسازه حاصل از خمیرکاغذ کرافت- پلی‌پروپیلن کاهش یافت.

۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که با افزایش درصد قلیائیت مؤثر و کاهش مقدار لیگنین باقیمانده، کیفیت سطح اتصال چندسازه کاهش یافت.

سپاسگزاری

مقاله حاضر از طرح پژوهشی مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس تحت عنوان بررسی تأثیر مقدار لیگنین باقیمانده بر رفتار حرارتی و ریخت‌شناسی کامپوزیت پلی پروپیلن- خمیر کاغذ کرافت مستخرج گردید. بدین وسیله نویسندگان از حمایت‌های ریاست محترم و معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس قدردانی می‌نمایند.

منابع

1.Beg, M.D., and Pickering, K.L. 2007. The Effects of residual lignin content on wood fibre reinforced polypropylene composites. Advance Materials Research, 29-30: 323-326.

2.Espert, A., Vilaplana, F., and Karlsson, S. 2004. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibers from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. Composites Part A, 35: 1267-1276.

3.Farsi, M., and Javanmard, A. 2010. Thermogravimetric analysis of biocomposite made of lignocellulosic filler and polypropylene. Journal of sciences and techniques in natural resources, 4(4): 63-74. (In Persian)

4.Ichazo, M.N., Albano, C., Gonzalez, S., Perera, R., and Candal, M.V. 2001. Polypropylene/wood flour composite: Treatments and properties. Composite Structures, 54(2-3): 207-214.

www.SID.ir

Archive of SID

5.Golebiewski, J., and Galeski, A. 2007. Thermal Stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. Journal of Composite Science and Technology, 67(15-16): 3442-3447.
6.Karimi, A., Nazari, S., Ghasemi, I., Tajvidi, M., and Ebrahimi, G. 2006. Effect of the delignification of wood fibers on the mechanical properties of wood fiber-polypropylene composites. Journal of Applied Polymer Science, 102: 4759-4763.
7.Nachtigal, S., Ceveira, G., and Rosa, S. 2007. New polymerize-coupling agent for polypropylene-wood-flour composites. Polymer Testing, 26(5): 619-628.
8.Rezaei Niaraki, P., JahanLatibari, A., Roohnia, M., and Tajdini, A. 2014. The influence of fiber lignin content on mechanical properties of wood fiber-polypropylene composites. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 29(1): 1-11. (In Persian)
9.Rowell, P. 1998. Advanced Composites manufacturing. John-Wiley and Sons. New York.
10.Vaziri, V., Hosseini, S.Z., and Dehghani, M.R. 2009. Effect of Altitude on Fiber Characteristics, Chemical Composition and Kraft Yield Pulp of Brutian Pine (Pinusbrutia). Journal of Wood and Forest Science and Technology, 16(1): 1-14. (In Persian)
11.Wang, S.Y., Yang, T.H., Lin, L.T., Lin, C.J., and Tsai, M.J. 2007. Properties of low formaldehyde-emissionparticleboard made from recycled wood-waste chips sprayed with PMDI/PF resin. Build Environ, 42: 2472–2479.

www.SID.ir

Archive of SID

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources
J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 23 (1), 2016
http://jwfst.gau.ac.ir

Influence of residual lignin content on the thermal and morphological behavior of Polypropylene-kraft pulp composites

***M. Kiaei[1] and B. Kord[2]**
[1]Associate Prof., Dept., of wood Science and Technology, Chaloos Branch, Islamic Azad University, Chaloos, Iran, [2]Assistant Prof., Dept., of Paper and Packaging Technology, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran
Received: 07/20/2014 ; Accepted: 03/04/2015

Abstract

Background and objectives: Thermal degradation is therefore, one major limitation frequently encountered when using natural fibers as reinforcement in a polymeric matrix. Natural fibers are mainly composed of cellulose, hemicelluloses, and lignin which exhibit different degradation behaviors. In this study, the effect of residual lignin content on the thermal and morphological behavior of polypropylene-kraft pulp composites was investigated.

Materials and methods: Hornbeam wood (*Carpinusbetulus*) chips converted to Kraft pulping in different effective alkali (15, 20 and 25%) and fixed levels of cooking time (120 min), temperature 170 C and sulfidity 25%. Then residual lignin content of these pulping was determined according to the TAPPI standard. For manufacturing the composites, kraft puplp and polypropylene at mixing ratio of 50% with 4 phc MAPP were mixed at 180 °C, 60 rpm in a co-rotate extruder. Finally, the samples were made by injection molding. Then, the thermal properties of composites such as weight loss, melting temperature and degree of crystalinity was studied by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Also, the morphological experimental were examined by scaning electron microscopy (SEM).

Results: Results indicated that with increasing of effective alkali (from 15 to 25%), the values of wight loss, melting enthalpy and degree of crystalinity were increased, however, the melting temperature were decreased. Results of SEM indicated that the interface quality decreased by increasing of effective alkali and decreasing of residual lignin.

Conclusion: Based on the results, it can be said that lignin extraction improves the thermal stability of polypropylene-kraft pulp composites due to the crystalline formation and increasing the polymer chains mobility.

Keywords: Composite, Kraft pulping, Differential scanning calorimetry, Thermogravimetric analysis, Scanning electron microscope

*Corresponding author: mjd_kia59@yahoo.com

www.SID.ir