بنزیله کردن پوسته شلتوک برنج و بررسی ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های به دست آمده از آن با پلی استایرن و پلی کاپرولاکتون

جمشید محمدی روشنده*+، پیمان پوراسماعیل سلاکجانی، کامل اخلاصی کزج

گیلان، رضوانشهر، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده فنی کاسپین

چکیده: در مرحله اول این پژوهش، پوسته شلتوک برنج (Rice Husk) به عنوان یک ماده ارزان قیمت و طبیعی تحت واکنش بنزیله شدن قرار گرفت و برای اطمینان از انجام واکنش، از نمونه بنزیله شده طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)) گرفته شد. پیک‌های ظاهر شده در این طیف نشان داد که گروه‌های بنزیل به‌طور موفقیت آمیزی با گروه‌های هیدروکسیل پوسته شلتوک برنج واکنش داده است. بررسی ویژگی‌های گرمایی نمونه بنزیله شده با استفاده از آزمون وزن سنجی گرمایی (TGA) نشان داد که پوسته شلتوک برنج بنزیله شده دارای پایداری گرمایی بیشتری نسبت به پوسته شلتوک برنج می‌باشد. در مرحله بعد، پوسته شلتوک برنج بنزیله شده با درصدهای گوناگون پلی استایرن و پلی کاپرولاکتون در حلال کلروفرم مخلوط شد وپس از حل شدن کامل در اثر تبخیر حلال از آنها فیلم تهیه شد. و ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌های تهیه شده با آزمون کشش بررسی شد. با استفاده از مقایسه مقاومت کششی، درصد کشش و مدول الاستیسیته یانگ نمونه‌ها، اثرهای افزایش پوسته شلتوک برنج بنزیله شده به کامپوزیت‌های پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون بررسی شد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، افزودن پوسته شلتوک برنج بنزیله شده از ۱۰ تا ۴۰ درصد وزنی به کامپوزیت‌ها منجر به بهتر شدن ویژگی مکانیکی شد.

واژه‌های کلیدی: بنزیله کردن، پوسته شلتوک برنج، پلی استایرن، پلی کاپرولاکتون، ویژگی‌های مکانیکی، کامپوزیت.

KEY WORDS:*Benzylation, Rice husk, Polystyrene, Polycaprolactone. Mechanical properties, Biocomposites.*

Archive of SID

مقدمه

امروزه مواد پلیمری کاربردهای بسیاری در زندگی بشر پیدا کرده‌اند. در این میان، استفاده از کامپوزیت‌ها یکی از رایج ترین راه‌های استفاده از پلیمرها به شمار می رود. از سوی دیگر، آلودگی محیط زیست به‌عنوان یکی از مهم ترین مسائل زندگی انسان‌ها، دانشمندان را مجبور کرده است که به سمت استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر به‌ویژه در کامپوزیت‌های پلیمری بروند. پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر دسته ای از پلیمرهای سنتزی هستند که مانند پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر رایج، خاصیت آب‌گریزی خوبی دارند و در همین حال مانند پلیمرهای طبیعی در طبیعت جذب می‌شوند [۲، ۱]. پلی کاپرولاکتون (PCL) و پلی لاکتیک اسید (PLA) نمونه‌هایی

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: roshandeh@ut.ac.ir

www.SID.ir

از پلیمرهای زیست تخریب پذیر سنتزی می باشند که در محیط زیست به مواد معدنی غیر سمی مانند آب و کربن دی اکسید تجزیه می‌شوند [۲].

یکی از پلیمرهای زیست تخریب ناپذیری که کاربرد زیادی در زندگی ما دارد پلی استایرن (PS) است. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های بسیاری در زمینه بهبود ویژگی‌های گرمایی و مکانیکی پلی استایرن و تخریب پذیری آن در طبیعت صورت گرفته است [۵ ـ۳]. برای نمونه، در پژوهشی که برای بررسی ویژگی‌های گرمایی کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون صورت گرفته است، مشخص شد که که این دو پلیمر ترکیب پذیری خوبی با یکدیگر دارند [۳]. از سوی دیگر، چون پلی کاپرولاکتون، پلیمری زیست تخریب‌پذیر است [۶] درنتیجه ویژگی زیست تخریب پذیری خوبی به کامپوزیت می دهد.

دسته دیگری از پلیمرها، پلیمرهای طبیعی هستند که از میان آنها می توان به گروه مهم سلولز و فرآورده‌های آن اشاره کرد. سلولز یک پلیمر طبیعی خطی مقاوم است [۹ـ۷] که فرآورده‌های آن نیز از خاصیت مکانیکی خوبی برخوردار هستند. از این رو از مواد سلولزی در کامپوزیت سازی و به منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌ها بهره می‌گیرند. به تازگی پژوهش‌های بسیاری در زمینه تهیه کامپوزیت و پلیمر از مواد و ضایعات کشاورزی به‌عنوان منبعی ارزان و فراوان از سلولز، صورت گرفته است [۱۱، ۱۰، ۷]. برای نمونه در پژوهشی که در گروه ما انجام شد، کاه برنج به عنوان یک ماده سلولزی تحت واکنش بنزیله شدن و استیله شدن قرار گرفت. پایداری گرمایی ماده تولید شده با استفاده از آزمون وزن سنجی گرمایی (TGA) مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که پایداری گرمایی فراورده به‌طور چشمگیری بیشتر از ماده اولیه است [۷]. در پژوهش دیگری، فیلم کاه برنج بنزیله شده مورد آزمون‌های مکانیکی قرار گرفت که نتیجه‌ها نشان داد این فیلم شکننده بوده و از ویژگی الاستیسیته مناسبی برخوردار نمی‌باشد. بنابراین برای بهبود ویژگی آن، کاه بنزیله شده با درصدهای گوناگونی از پلی کاپرولاکتون به‌عنوان یک ماده با الاستیسیته بالا (به‌دلیل حضور گروه‌های متیلنی در ساختارش) مخلوط شد و نتیجه‌های به دست آمده از آزمون‌های مکانیکی نشان داد که با افزایش درصد پلی کاپرولاکتون، ویژگی‌های الاستیکی نمونه‌ها افزایش می‌یابد [۸].

یکی دیگر از ضایعات کشاورزی که موضوع پژوهش‌های اخیر بوده است پوسته شلتوک برنج می‌باشد [۱۱–۹] که ۲۰٪ وزن شلتوک را شامل می شود. این ماده دارای ۳۵٪سلولز ، ۲۵٪ همی سلولز، ۲۰٪ لیگنین و ۱۷٪ خاکستر (که ۹۴٪ آن سیلیکا است.) می‌باشد [۹]. وجود ۱۶ درصد سیلیکا در ساختار پوسته شلتوک برنج باعث تردی و شکنندگی آن می شود که این ویژگی‌ها به‌طور اجتناب ناپذیری به فرآورده‌های به دست آمده از آن نیز منتقل می‌شود. شاید به همین دلیل است که این ماده در هیچ پژوهشی مورد واکنش بنزیله شدن قرار نگرفته است و بیشتر به‌عنوان پر کننده برای افزایش استحکام به پلیمرها افزوده شده است.

در این پژوهش، برای اولین بار پوسته شلتوک برنج به عنوان یک ماده طبیعی و ارزان، مورد واکنش بنزیله شدن قرار می‌گیرد تا پوسته شلتوک برنج بنزیله شده با ویژگی‌های مکانیکی و گرمایی مناسب به دست آید. سپس، زیست پلیمر تهیه شده برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون با درصدهای گوناگون به آن افزوده می‌شود. پلی استایرن، پلیمری سخت و شکننده است [۱۲] و این ویژگی موجب می‌شود که کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون ویژگی مکانیکی چندان دلخواهی نداشته باشد. هدف این پژوهش در این بود که چون پوسته شلتوک برنج بنزیله شده دارای گروه‌های فنیل است، درنتیجه به‌راحتی می تواند با گروه‌های فنیل همانند در ساختار پلی استایرن برهمکنش داشته باشد و موجب بهبود ویژگی‌ها و نرم شدن آن در کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون شود. از سوی دیگر ثابت شده است که سلولز بنزیله شده ترکیب پذیری خوبی با پلی کاپرولاکتون دارد [۸] درنتیجه انتظار می‌رودکه با افزودن پوسته شلتوک برنج بنزیله شده به این کامپوزیت، ویژگی‌های مکانیکی جالبی برای آن به به‌دست آید. برای رسیدن به این هدف و بررسی اثرهای نرم‌کنندگی پوسته شلتوک برنج بنزیله شده روی کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون، ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌ها با ترکیب درصدهای گوناگون از پوسته شلتوک برنج بنزیله شده، مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

بخش تجربی

پوسته شلتوک برنج در شهریور ۱۳۸۹، در یک برنج کوبی محلی از شهر پره سر (گیلان) تهیه شد. بعد از اینکه در دمای ۱۱۰°C در یک آون طی مدت ۲۴ ساعت خشک شد توسط یک خردکن نیمه صنعتی پودر شد و از الک با مش ۴۰ عبور داده شد. پلی استایرن مورد استفاده در این پژوهش از شرکت پتروشیمی تبریز

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۱ـ ترکیب درصد های مختلف از کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون/پوسته شلتوک برنج بنزیله شده.

شماره نمونه	پوسته شلتوک برنج بنزیله شده(%)	پلی کاپرولاکتون(%)	پلی استایرن(%)	مجموع(g)
۱	-	۵۰	۵۰	۲۰
۲	۱۰	۵۰	۴۰	۲۰
۳	۲۰	۵۰	۳۰	۲۰
۴	۳۰	۵۰	۲۰	۲۰
۵	۴۰	۵۰	۱۰	۲۰

(GPPS1540GR:) تهیه شد. مونومر کاپرولاکتون از شرکت مرک آلمان خریداری شد و بعد از خالص سازی توسط تقطیر در خلأ مطابق با روش گزارش شده در منابع علمی [۱۳] برای تهیه پلی کاپرولاکتون مورد استفاده قرار گرفت. بنزیل کلرید، سدیم هیدروکسید، اتانول و دی اتیل اتر، همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

طیف فروسرخ (IR) نمونه بنزیله شده و خالص پوسته برنج توسط دستگاه فروسرخ تبدیل فوریه(FTIR, Bruker, Tensor27, Germany) با استفاده از مقداری نمونه، قرص KBr تهیه شد و عمل طیف‌گیری انجام گرفت. از دستگاه تست وزن سنجی گرمایی(TGA, Q50, USA) برای بررسی پایداری گرمایی پوسته شلتوک بنزیله شده و پوسته شلتوک اصلاح نشده استفاده شد. برای انجام آزمایش، ۴ میلی‌گرم از نمونه توزین و بر روی کفه‌های پلاتینی قرار داده شد. سپس جو آرگون با شدت جریان۵۰ mL/min برقرار شد و دمای نمونه با سرعت کنترل شده ۲۰ °C/min از دمای اتاق تا ۷۰۰°C افزایش یافت.

واکنش بنزیله کردن‌پوسته شلتوک برنج

در این کار، روش بنزیله کردن که در کارهای پیشین گزارش شده است [۸ ، ۷] به طور جزئی اصلاح شد و به صورت زیر برای اصلاح شیمیایی پوسته شلتوک برنج به‌کار گرفته شد: ابتدا پوسته شلتوک برنج (عبور داده شده از الک با مش ۴۰) در یک آون در دمای۱۱۰°Cبه مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا اینکه رطوبت نسبی آن به ۱–۲ درصد رسید. ۱۰۰ g از آن توزین شد و به همراه ۷۰۰mLمحلول سدیم هیدروکسید ۴۰٪ وزنی و ۷۰۰mL بنزیل کلرید درون یک ظرف راکتور ۲/۵ لیتری قرار داده شد. ظرف راکتور به یک همزن مکانیکی(Heidolph, Germany) و یک مبرد مجهز شد و در داخل یک حمام روغن وارد شد. واکنش بنزیله کردن، با تعداد دور هم زن ۴۰۰ rpm در دمای ۱۲۰°C به مدت ۵ ساعت انجام شد. سپس لیکور موجود ظرف سر ریز و جامد باقی مانده به منظور از بین رفتن بنزیل کلرید واکنش نداده، دو بار به مدت ۳۰ دقیقه با اتانول رفلاکس شد. ماده تولید شده چندین بار با آب سرد و گرم و سرانجام یک بار با دی اتیل اتر شست وشو داده شد و در آون خلأ به مدت ۲۴ ساعت و در دمای۱۱۰°C خشک شد. با استفاده از این روش ۱۴۰g ازپوسته شلتوک برنج بنزیله شده به دست آمد.

تهیه کامپوزیت‌های پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون/پوسته شلتوک برنج بنزیله شده

مخلوطهای پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون/پوسته شلتوک برنج بنزیله شده با ترکیب درصدهای موجود در جدول ۱ در بخش‌های ۲۰ گرمی توزین شدند. مخلوطهای به‌دست آمده با استفاده از حلال کلروفرم در دمای۷۰°Cو با دور ۶۰rpmبه مدت ۱۰ دقیقه به طور کامل با یکدیگر مخلوط شده و محلول شفافی به‌دست آمد. در مرحله بعد، فیلم کامپوزیت به روش قالب گیری بر روی سطح صاف شیشه ای به دست آمد و برای از بین رفتن حلال به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء قرار داده شد.

ضخامت نمونه‌ها با استفاده از کولیس دیجیتالی اندازه‌گیری شد و میانگین حداقل ۳ اندازه گیری۲mm بود. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های کششی، نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D882 برش داده شدند و سپس با استفاده از دستگاه تست کشش (Univesal Testing Machine, Model Gotech) با سرعت ۷ mm/min تحت کشش یکنواخت قرار گرفتند. برای هر نمونه میانگین نتیجه ۳ آزمایش گزارش شده است. در طول آزمایش، میانگین دمای محیط ۲۳°C و رطوبت نسبی۵۰٪ بود. مقاومت کششی، به عنوان ماکسیمم نیروی تحمل شده توسط نمونه‌ها و کشش در هنگام شکست، با استفاده از تنش ابتدایی و نهایی

Archive of SID
www.SID.ir

(هنگام پاره شدن) آنها محاسبه شد. مدول الاستیسیته نمونه ها نیز با استفاده از شیب قسمت خطی ابتدایی نمودار تنش ـ کرنش آنها به‌دست آمد.

نتیجه‌ها و بحث

بنزیله کردن پوسته شلتوک برنج

در این پژوهش، پوسته شلتوک برنج تحت واکنش شیمیایی با بنزیل کلرید قرار گرفت. این واکنش نمونه‌ای از واکنش سنتز ویلیامسون به‌شمار می‌رود که شامل جایگزینی هسته دوستی یک یون آلکوکسید یا فنوکسید به‌جای یک یون هالید است:

در واقع، در این واکنش اجزای اصلی پوسته شلتوک برنج شامل سلولز، همی سلولز و لیگنین که دارای گروه‌های هیدروکسیل هستند تحت واکنش بنزیله شدن قرار می گیرند. از این‌رو، به‌دلیل وجود ناهمگنی در ترکیب شیمیایی این ماده، تعیین درجه استخلاف(DS) که به‌طور رایج به‌عنوان شاخصی برای بازده استخلاف شدن مشتق‌های سلولزی استفاده می شود مشکل است. دراین واکنش گروه‌های کوچک هیدروژن با گروه‌های بزرگ و سنگین بنزیل جایگزین می شوند و بنابراین وزن فرآورده زیادتر از ماده اولیه خواهد بود. به همین دلیل برای نشان دادن اندازه بنزیله شدن پوسته شلتوک برنج از درصد افزایش وزن استفاده شد که با معادله زیر تعریف می شود:

$$\text{درصد افزایش وزن} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

که در آن،W وزن پوسته شلتوک برنج بنزیله شده و W_0 وزن پوسته شلتوک برنج می‌باشد.

در شروع پژوهش، بنزیله کردن پوسته شلتوک برنج در یک بالن ته گرد ۱ لیتری و با همزن مغناطیسی در اندازه‌های کوچکتر انجام گرفت اما نتیجه چندان رضایتبخش نبود و درصد افزایش وزن حدود ۲۹ درصد به‌دست آمد که نمایانگر درجه استخلاف کمتر است. احتمال می رفت که این امر دو دلیل داشته باشد. یکی حضور ۱۶ درصدی سیلیکا در ساختار ماده اولیه که در واکنش بنزیله شدن شرکت نمی کند و دیگری عدم توانایی همزن الکتریکی در هم زدن محلول واکنشی که بتدریج با گذشت زمان بر ویسکوزیته آن افزوده می شد.

در ادامه به منظور تهیه پلیمری با درصد افزایش وزن و درجه استخلاف بالاتر، روش پیشین با اندکی تغییر برای واکنش بنزیله کردن به‌کار گرفته شد. بنابراین، این واکنش در یک ظرف رآکتور ۲٫۵ لیتری و به‌کمک یک همزن مکانیکی که دور آن تا ۴۰۰rpm افزایش می‌یافت انجام شد. درصد افزایش وزن در این حالت، ۴۰ درصد به‌دست آمد که نتیجه مناسبی به‌شمار می‌رفت. افزایش بازده واکنش نسبت به سامانه قبلی به دلیل تماس بهتر و بیشتر مواد اولیه باهم می باشد که این عمل با قدرت بیشتر همزن مکانیکی حتی در ویسکوزیته های بالا نیز می تواند ادامه پیدا کند.

طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه(FTIR)

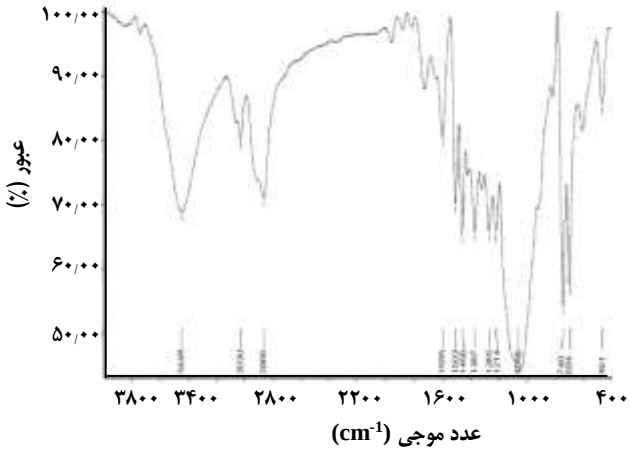
از آنجا که طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)یک روش سریع و غیر مخرب برای تشخیص گروه های هیدروکسیل، بنزیل، اتری آلکیلی و آریلی در مواد سلولزی بنزیله شده می‌باشد [۱۴]، برای تأئید بنزیله شدن پوسته شلتوک برنج از این روش استفاده شد که طیف مربوطه در شکل ۱ آمده است.

در این طیف، باندهای ظاهر شده در 1503–$1456\ cm^{-1}$ و 1612–$1595\ cm^{-1}$ (ناحیه آروماتیک) وباندهای چندگانه قوی در 3088–$3030\ cm^{-1}$ (ارتعاش‌های کششی C-H آروماتیک) مربوط به حضور حلقه‌های بنزیل تک استخلافی در ساختار نمونه مورد بررسی است. باندهای مربوط به گروه‌های اتری آلکیلی در $1056cm^{-1}$ و اتری آریلی در$1214cm^{-1}$ و$1256cm^{-1}$ ظاهر شده‌اند. جذب گروه‌های هیدروکسیل بنزیله نشده نیز در حدود$3400\ cm^{-1}$به صورت یک پیک پهن به روشنی قابل دیدن است. پیک FTIR برای پوسته برنج اصلاح نشده در شکل ۲ نشان داده شده است. به روشنی مشخص است که گروه‌های هیدروکسیل سلولز در حدود$3400\ cm^{-1}$ حضور دارند و پیوندهای اتری آریلی در طیف FTIR پوسته برنج بنزیله نشده حضور ندارند. نتیجه‌های به دست آمده از مقایسه این طیف‌ها نشان می‌دهد که عمل بنزیله کردن پوسته شلتوک برنج به موفقیت صورت گرفته است.

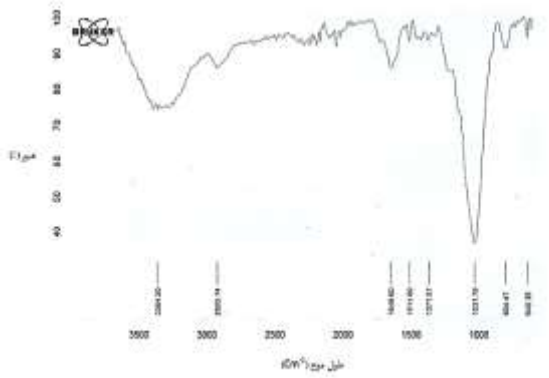
آزمون وزن سنجی گرمایی(TGA)

نمودارهای مربوط به آزمون وزن سنجی گرمایی(TGA) پوسته شلتوک برنج و پوسته شلتوک برنج بنزیله شده به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. نمودارها نشان می‌دهند که هم پوسته شلتوک برنج و هم پوسته شلتوک برنج بنزیله شده، سه مرحله تخریب گرمایی داشته اند. اولین مرحله کاهش وزن در نمودار پوسته شلتوک برنج که در حدود دمای$100°C$ اتفاق افتاده است می تواند مربوط به حذف رطوبت احتمالی باقی مانده در نمونه باشد. همچنین در این دما، زنجیره‌های گلیکوزیدی

Archive of SID
www.SID.ir



شکل ۱ـ طیف جذب مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) پوسته شلتوک برنج بنزیله شده.



شکل۲ـ طیف جذب مادون قرمز تبدیل فوریه(FT-IR) پوسته شلتوک برنج.

شکسته شده و سرانجام درجه پلیمرمریزاسیون سلولز کاهش می‌یابد. اولین مرحله کاهش وزن در نمودار پوسته شلتوک برنج بنزیله شده که در حدود ۱۲۰°C روی داده شاید مربوط به باقی مانده اندک بنزیل کلرید در نمونه باشد. از مقایسه دو نمودار معلوم می‌شود که در نمودار پوسته شلتوک برنج بنزیله شده (شکل ۴) تا دمای حدود ۱۰۰°C کاهش وزنی دیده نمی‌شود که نشان دهنده آب گریز بودن آن است. در حقیقت، حضور گروه‌های بنزیل در ساختار نمونه بنزیله شده از نفوذ رطوبت محیط به آن جلوگیری کرده است. دومین مرحله که در واقع مهمترین مرحله کاهش وزن نمونه‌ها محسوب می شود می تواند ناشی از تبخیر آب آزاد شده در واکنش‌های آب زدایی و همچنین تبخیر مواد فرار تولید شده در اثر تخریب گرمایی زنجیره‌های گلیکوزیدی باشد. در این مرحله، همی ـ سلولز در ۱۵۰–۳۵۰ °C، سلولز در ۲۷۵–۳۵۰ °C و لیگنین در ۲۵۰–۵۰۰ °C تخریب می‌شوند [۱۵]. با توجه به نمودار حرارتی TGA شاید تخریب پیوندهای اتری گروه‌های بنزیل با پیوندهای اتری اجزای ماکرومولکولی پوسته برنج همزمان بوده است. درنتیجه کم شدن وزن به دست آمده از گروه‌های بنزیل را در نمودار حرارتی نمی‌بینیم.

با توجه به نمودارهای مربوط به وزن سنجی گرمایی (TGA) ، تخریب‌های گرمایی پوسته شلتوک برنج و پوسته شلتوک برنج بنزیله شده به طور میانگین و به ترتیب در دماهای حدود ۳۳۰ °C و ۳۵۴ °C روی می‌دهند و این بدان معناست که پوسته شلتوک برنج بنزیله شده دارای مقاومت گرمایی بیشتری نسبت به پوسته شلتوک برنج است. وجود حلقه‌های بنزنی در پوسته شلتوک برنج بنزیله شده می‌تواند به‌عنوان عاملی برای این ازدیاد مقاومت گرمایی تلقی شود. نتیجه‌های به‌دست آمده همچنین نشان می‌دهد که پوسته شلتوک برنج بنزیله شده از خاصیت ترموپلاستیکی بیشتری نیز نسبت به پوسته شلتوک برنج برخوردار می‌باشد [۱۶].

سومین مرحله تخریب گرمایی در هر دو نمودار از حدود ۴۰۰°C شروع می شود که با یک شیب کمتر نسبت به مرحله دوم، تا حدود ۷۰۰°C ادامه می‌یابد. تخریب گرمایی در این مرحله کمتر است و به‌طور عمده از پیرولیز فراورده‌های با فراریت کم به دست آمده از تخریب مواد گلیکوزیدی ایجاد می شود.

وزن باقی مانده نمونه‌ها که طبق نمودارها به صورت تخریب نشده باقی مانده است مربوط به خاکستر موجود در مواد (که اکثراً سیلیکا می‌باشد) و ناخالصی‌های احتمالی موجود در آنها می‌باشد [۱۸ ، ۱۷]. همانطور که از نمودارها مشخص است درصد کاهش وزن برای پوسته برنج (۶۴/۷۷ درصد) در مقایسه با پوسته برنج بنزیله شده (۸۸/۷۵ درصد) کمتر است. با در نظر گرفتن این نکته که از وزن یکسانی از نمونه‌ها تست گرفته شده است این امر می تواند ناشی از وزن کمتر سیلیکای موجود در نمونه پوسته برنج بنزیله شده باشد که به دلیل استفاده از سود در فرایند بنزیله کردن از نمونه خارج شده است.

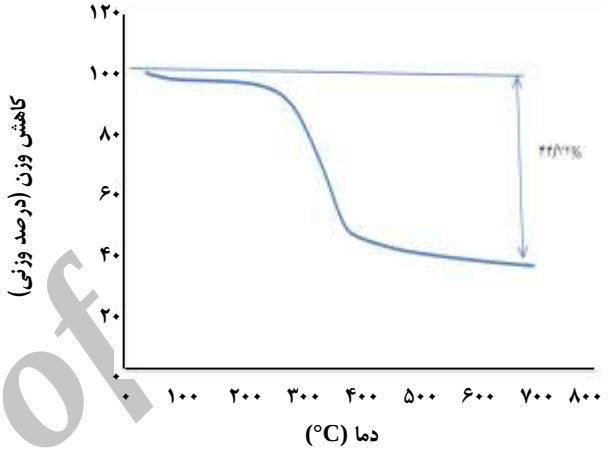
ویژگی‌های مکانیکی

ترکیب درصد های گوناگون از نمونه های مورد بررسی در جدول ۱ آورده شده است. مقدار پلی کاپرولاکتون در همه نمونه‌ها ثابت بوده

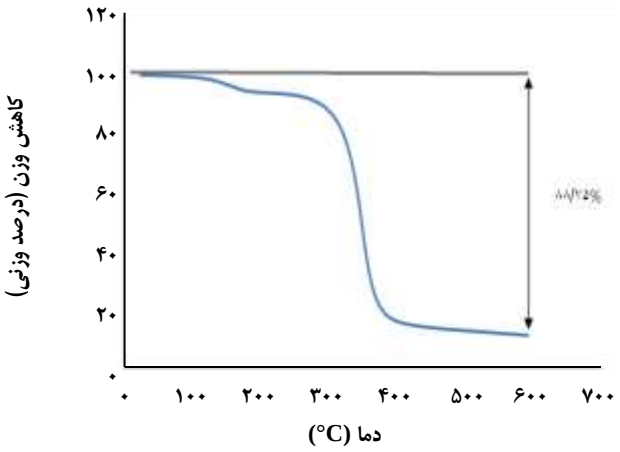
Archive of SID
www.SID.ir

جدول۲ـ تست کشش نمونه‌های کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون/پوسته شلتوک برنج بنزیله شده.

شماره نمونه	مقاومت کششی (MPa)	کشش در لحظه پاره شدن(%)	مدول الاستیسیته(MPa)
۱	۸٫۴۶± ۰٫۴۲	۲٫۱±۰٫۱	۱۲۳۵٫۲۱±۶۱
۲	۱۰٫۲۳±۰٫۵۱	۲٫۵۲± ۰٫۱۲	۱۰۹۵٫۷۳±۵۴
۳	۹٫۲۴ ± ۰٫۴۶	۳٫۸ ± ۰٫۱۹	۸۱۵ ± ۴۰
۴	۷٫۸۲ ± ۰٫۳۶	۵٫۱۶ ± ۰٫۲۵	۸۰۲٫۴۹ ± ۴۰
۵	۷٫۲۱ ± ۰٫۳۶	۵٫۴ ± ۰٫۲۷	۶۸۵ ± ۳۴



شکل ۲ـ نمودار وزن سنجی گرمایی (TGA) پوسته شلتوک برنج.



شکل ۳ـ نمودار وزن سنجی گرمایی (TGA) پوسته شلتوک برنج بنزیله شده .

و ۵۰٪ وزن نمونه را شامل می‌شود و مقدار پلی استایرن و پوسته شلتوک برنج بنزیله شده موجود در نمونه ها متغیر می باشد. شایان گفتن است که در ابتدا نمونه‌های پلی استایرن/پوسته شلتوک برنج بنزیله شده به منظور بررسی ویژگی‌های مکانیکی آماده شد که به دلیل شکنندگی بسیار و نداشتن ویژگی‌های مکانیکی مناسب از پلی کاپرولاکتون برای بهتر نمودن آن ویژگی استفاده شده و اثر افزایش پوسته شلتوک برنج بنزیله شده روی ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه‌های به دست آمده از تست کشش کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون/پوسته شلتوک برنج بنزیله شده با ترکیب درصدهای گوناگون به طور خلاصه در جدول ۲ نشان داده شده است.

شکل ۵ ، مقاومت کششی نمونه ها را بر حسب MPa به صورت تابعی از درصد پوسته شلتوک برنج بنزیله شده موجود در نمونه نشان می‌دهد. همان‌گونه که در نمودار مشخص است، با افزودن پوسته شلتوک برنج در نمونه پلی استایرن/ پلی کاپرولاکتون مقاومت کششی افزایش یافته اما با افزایش مقدار پوسته شلتوک برنج بنزیله شده در نمونه‌ها مقاومت کششی آنها پایین آمده و در نمونه دارای ۴۰٪ پوسته شلتوک برنج بنزیله شده حدود ۲۹٪ کاهش در مقاومت کششی نمونه دیده می‌شود چون پوسته شلتوک برنج بنزیله شده دارای گروه‌های فنیل است، درنتیجه به‌راحتی می تواند با گروه‌های فنیل همانند در ساختار پلی استایرن برهمکنش داشته باشد و موجب نرم شدن آن در کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون شود. همچنین قرار گرفتن زنجیره‌های بلند مولکول‌های پوسته شلتوک برنج بنزیله شده بین زنجیره‌های پلی‌استایرن و پلی کاپرولاکتون می‌تواند به نرم‌تر شدن کامپوزیت نهایی کمک کند. همین عامل‌ها می‌توانند دلیل بر کاهش مقاومت کششی با افزایش درصد پوسته برنج بنزیله شده باشند. شایان گفتن است که دربین نمونه ها، نمونه شماره ۲ (۱۰٪ پوسته شلتوک برنج بنزیله شده) دارای بیشترین مقاومت کششی بوده است.

Archive of

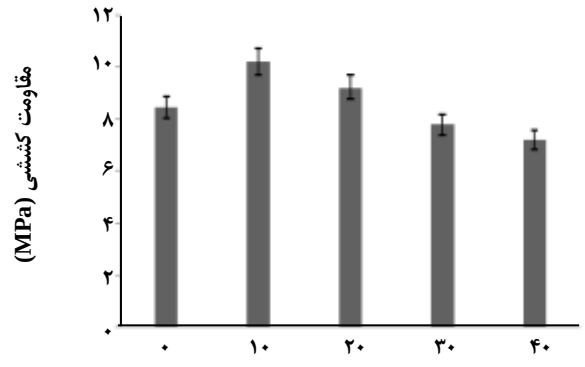
www.SID.ir

شکل ۶ نمودار درصد کشش نمونه‌هارا در هنگام پاره شدن بر حسب درصد پوسته شلتوک برنج بنزیله شده نشان می دهد. طبق نمودار، درصد کشش نمونه‌ها با افزوده شدن مقدار پوسته شلتوک برنج بنزیله شده و کم شدن مقدار پلی استایرن، زیاد می‌شود. زیاد شدن کشش نمونه‌ها نشان دهنده نرم‌تر شدن آنهاست [۲۰، ۱۹]. همان گونه که پیش‌تر اشاره شد، زنجیرهای بلندپوسته شلتوک برنج بنزیله شده در بین زنجیرهای پلی استایرن و پلی کاپرولاکتون قرار گرفته و باعث نرم تر شدن نمونه‌ها و در نتیجه بیشتر شدن کشش نمونه‌ها می‌شود. همچنین برهمکنش گروه‌های فنیل پوسته شلتوک برنج بنزیله شده و پلی استایرن در بوجود آمدن این خاصیت نقش بسزایی دارد. از سوی دیگر پلی‌استایرن که پلیمری خشک و شکننده است، باعث سختی نمونه شده و با کاهش مقدار این پلیمر در نمونه‌ها می‌توان کامپوزیت‌های نرم‌تری بدست آورد.

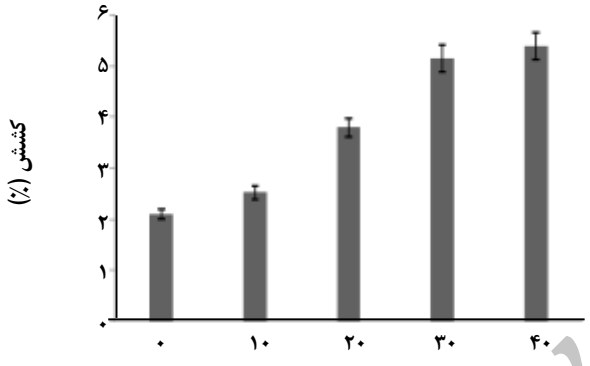
در شکل ۷ نمودار مدول الاستیسیته یانگ نمونه‌ها به صورت تابعی از درصد پوسته شلتوک برنج بنزیله شده نشان داده شده است. مدول الاستیسیته نمونه‌ها با زیاد شدن مقدار پوسته شلتوک برنج بنزیله شده و کاهش مقدار پلی استایرن پایین آمده و این موضوع بیانگر این است که با افزوده شدن ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد از پوسته شلتوک برنج بنزیله شده همواره نمونه‌ها به سمت الاستیسیته بیشتر پیش می‌روند [۲۳-۲۱] به طوری که با افزودن پوسته شلتوک برنج بنزیله شده تا حدود ۴۰٪ و در نتیجه کم شدن پلی استایرن تا ۱۰٪ کامپوزیت بیشترین حالت الاستیکی را دارا می‌باشد و مدول الاستیسیته‌ی یانگ برای این نمونه ۶۸۵MPa است.

نتیجه گیری

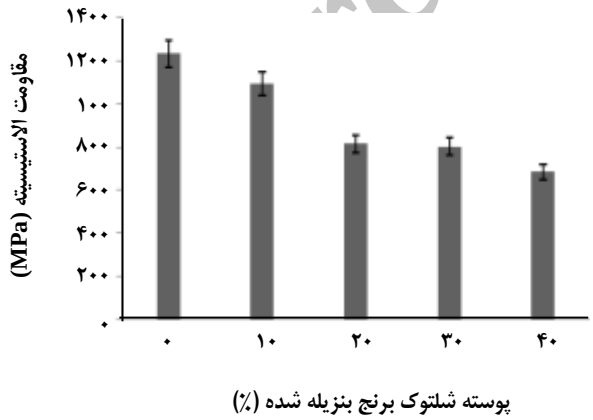
نتیجه‌های به دست آمده از بررسی ویژگی‌های گرمایی و مکانیکی کامپوزیت‌های تهیه شده در این پژوهش نشان می دهند که پوسته شلتوک برنج بنزیله شده می تواند پلیمر مؤثری در ساخت کامپوزیت‌ها و بهبود ویژگی‌های مکانیکی دیگر پلیمرهایی که سازگاری خوبی با این ماده دارند، باشد. با توجه به این ویژگی، با اضافه شدن پوسته شلتوک برنج بنزیله شده به کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون/پوسته شلتوک برنج بنزیله شده، مقاومت نمونه و کشش آن افزایش و همچنین مدول الاستیسیته یانگ نمونه کاهش یافت که این شاهدی بر افزایش الاستیسیته نمونه می باشد. در مجموع می توان به این نتیجه رسید که افزایش مقدار پوسته شلتوک برنج بنزیله شده در نمونه باعث بهتر شدن



شکل ۵ ـ نمودار مقاومت کششی نمونه ها بر حسب درصد پوسته شلتوک برنج بنزیله شده.



شکل ۶ ـ نمودار کشش نمونه ها بر حسب در صد پوسته شلتوک برنج بنزیله شده.



شکل ۷ ـ نمودار مدول الاستیسیته یانگ نمونه‌ها بر حسب در صد پوسته شلتوک برنج بنزیله شده.

Archive of SID
www.SID.ir

ویژگی‌های مکانیکی آن شده است. از سوی دیگر وجود پلی کاپرولاکتون در کامپوزیت مورد بررسی، ویژگی‌های مناسبی از جهت سازگاری با طبیعت و زیست تخریب پذیری به کامپوزیت تولید شده می‌دهد. افزون بر این پوسته شلتوک برنج بنزیله شده، خود از مواد سلولزی طبیعی سنتز می شود که این امر نیز باعث استفاده بهینه از ماده طبیعی و ارزان قیمت پوسته شلتوک برنج می‌شود. انتظار می رود که بتوان از این فراورده برای تولید ورقه‌ها، فیلم‌ها و یا دیگر فراورده‌های قالبی پلیمری استفاده نمود.

قدردانی

در پایان از پارک علم وفناوری گیلان برای کمک‌های مالی به این پروژه کمال تشکررا داریم.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۲۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۸/۵

مراجع

[1] KaplanD.l., "Biopolymers fromRenewable Resources", Berlin, Springer, (1998).

[2] Mohanty A.K.,Misra M.,Hinrichsen G.,Biofibres, BiodegradablePolymersand Biocomposites: An Overview, *Macromol Mater Eng.*, **276**: 1-27 (2000).

[3] Mohamed A., Gordon S.H., BiresawG., Polycaprolactone/Polystyrene Bioblends Characterized Bythermogravimetry, Modulated Differential Scanning Calorimetryand Infrared Photoacoustic Spectroscopy, *J .Polymer Degradation and Stability*., **92**: 1177- 1185 (2007).

[4] Zurina M., Ismail H.,Bakar A.A.,Rice Husk Powder-Filled Polystyrene/Styrene ButadieneRubber Blends, *Journal of Applied Polymer Science*.,**92**: 3320- 3332 (2004).

[5] Biresaw, G.,Carriere,CJ., Willett, J.L., Interfacial Adhesion in Model Bioblends, *Journal of Applied Polymer Science*., **94**: 65- 73 (2004).

[6] Tokiwa Y.,Calabia B.P., Gwu C.U.U., Aiba S., Review: Biodegradability of Plastics, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**: 3722- 3742 (2009).

[7] Mohammadi-Rovshandeh, J.,Sereshti, H., The Effect of Extraction and Prehydrolysis on the Thermoplasticity and Thermal Stability of Chemically Modified Rice Straw, *Iranian Polymer Journal.*,**14**: 855-862 (2005).

[8] Mohammadi-Rovshandeh J., Chemical Modification of Rice Straw, *Cellulose Chem. Technol.*, **39**: 73- 84 (2005).

[9] Razavi-Nouri M.,Jafarzadeh-Dogouri F., Oromiehie A.,ErshadLangroudi A., Mechanical Properties and Water Absorption Behaviour of Chopped Rice Husk Filled Polypropylene Composites, *Iranian Polymer Journal.*,**15**: 757- 766 (2006)

[10] Satyanarayana K.G.,Arizaga G.G.C.,Wypych F., Biodegradable Composites Based on Lignocellulosic Fibers-An overview, *J. Progress in Polymer Science.*,**34**: 982- 1021 (2009).

[11] Yang H-S., Kim H-J., Son J., Park H-J., Lee B-J., Hwang T-S., Rice-Husk Flour Filled Polypropylene Composites; Mechanicaland Morphological Study, *Composite Structures*.,**63**: 305- 312 (2004).

[12] Lin, J-H., Yang A.C-M., Super-Plastic Behavior of the Brittle Polymer Film in Multilayer Systems, *Journal of Materials Science.*, **35**: 4231- 4242 (2000).

Archive of SID
www.SID.ir

[13] Mohammadi-Rovshandeh J., Farnia S.M.F., Sarboloiuki M.N., Synthesis and Characterization of ABA Triblock and Novel Multiblock Copolymers from Ethylene Glycol, L-Lactide, and ε-Caprolactone, *Journal of Applied Polymer Science*, **83**: 2072- 2081(2002).

[14] Coates, J., "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In:Encyclopedia of Analytical Chemistry". John Wiley and Sons Ltd, Chichester, p. 1-25, (2000).

[15] Kim, H-J., Eom, Y.G., Thermogravimetric analysis of Rice Husk Flour for a New Raw Material of Lgnocellulosic Fiber-Thermoplastic Polymer Composits, *Mokchaekonghak.*,**29**: 59-67 (2001).

[16] Kim H-S., Yang H-S., Kim H-J., Park H-J., Thermogravimetric Analysis of Rice Husk Flour Filled Thermoplastic Polymer Composites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,**76**: 395- 404 (2004).

[17] Mansaray K.J., Ghaly A.E., Thermogravimetric Analysis of Rice Husks in an Air Atmosphere, *Energy Sources*., **20**: 653- 663 (1998).

[۱۸] جعفری نژاد، شهریار؛ ابولقاسمی، حسین؛ احمدی، سید جواد؛ قربانیان، سهرابعلی؛ ویژگی مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلی پروپیلن–خاک رس تهیه شده با روش مخلوط مذاب، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۰**: ۶۱ تا ۶۷ (۱۳۹۰).

[۱۹] محمدی، محسن؛ باریکانی، مهدی؛ بررسی اختلاط، شکل شناسی و خواص مکانیکی آمیزه های پلی اتیلن–نشاسته– پلی کاپرولاکتون، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، **۱۸**: ۱۸۱ تا ۱۹۰ (۱۳۸۴).

[۲۰] محراب زاده، محمود؛ کمال، موسی؛ اثر خاک‌های رس متفاوت و پلی استیرن اصلاح شده با مالئیک انیدرید بر نانو کامپوزیت‌های پلی استیرن– خاک رس، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، **۲۲**: ۱۵۱ تا ۱۵۷ (۱۳۸۸).

[21] Engü G.S., Demirci S., Caykara T., Preparation, Characterization, and Surface Energetics of Hydroxypropyl Cellulose/Polyethylenimine Blends, *Journal of Applied Polymer Science*,**114**: 2751-2754 (2009).

[۲۲] کرد، بهزاد؛ بررسی تاثیر ذرات نانو رس بر خواص مکانیکی کامپوزیت چوب– پلاستیک حاصل از پلی اتیلن سنگین– آرد چوب، *نشریه تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران*، **۲۵**: ۹۱ تا ۱۰۱ (۱۳۸۹).

[۲۳] یونسی کرد خیلی، حامد؛ ربی، بهروز ؛کاظمی نجفی، سعید؛ استفاده از لیگنین کرافت به روش اختلال حلال در ترکیب ماده مرکب آرد چوب ـ پلی پروپیلن، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۰**: ۶۹ تا ۷۶ (۱۳۹۰).

Archive of SID
www.SID.ir