

اثر اصلاح گرمایی بر رفتار فیزیکی و مکانیکی فراورده مرکب آفتابگردان/پلی پروپیلن

مریم قربانی^{۱*}، سید مجید ذبیح‌زاده^۲ و فرهاد فولادیان^۳

*- مسئول مکاتبات، دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

پست الکترونیک: ghorbani_mary@yahoo.com

۲- دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۳- دانشجوی کارشناس ارشد صنایع چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۶ تاریخ پذیرش: تیر ۱۳۹۶

چکیده

با کمبود شدید ماده اولیه چوبی و محدودتر شدن بهره‌برداری از جنگل‌ها، کاربرد پسماند گیاهان کشاورزی به‌عنوان جایگزین منابع جنگلی در صنایع سلولزی را می‌توان توصیه کرد. هدف از این تحقیق، بررسی اثر اصلاح گرمایی ساقه آفتابگردان بر خواص کاربردی فراورده مرکب آرد ساقه آفتابگردان/پلی پروپیلن بوده است. اصلاح گرمایی ساقه آفتابگردان در ۳ سطح دمایی ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. چندسازه با اختلاط ۴۰ درصد وزنی آرد ساقه آفتابگردان با پلی پروپیلن در حضور انیدرید مالتیک پیوند شده به پلی پروپیلن به‌عنوان عامل جفت‌کننده و به‌روش قالب‌گیری تزریقی تهیه گردید. نتایج طیف‌سنجی آرد ساقه آفتابگردان، تغییرات شیمیایی ناشی از اصلاح گرمایی را تأیید کرد. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی یکپارچگی بیشتر، توزیع یکنواخت‌تر و حفره‌های کمتر در سطح شکست فراورده‌های حاوی آرد اصلاح گرمایی شده مشاهده شد. بر اساس تحلیل وزن‌سنجی گرمایی، حذف همی سلولزها باعث بهبود پایداری گرمایی ماده مرکب تا دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد شد، اما افزایش دمای اصلاح به ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد موجب کاهش پایداری گرمایی فراورده حاصل شد. اصلاح گرمایی با تخریب همی سلولزها، افزایش بلورینگی، کاهش قطبیت، افزایش سازگاری بین دو مرحله چندسازه و توزیع یکنواخت پرکننده در زمینه پلیمر منجر به کاهش جذب آب و بهبود معنی‌دار خواص خمشی و کششی شد. چسبندگی خوب پرکننده لیگنوسلولزی و پلیمر با تسهیل انتشار ترک در امتداد ناحیه سطح مشترک، موجب کاهش مقاومت به ضربه فاق‌دار فراورده حاصل شد. با توجه به عدم اختلاف معنی‌دار بین سطوح دمایی ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، اصلاح گرمایی این پسماند در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد برای ساخت فراورده مرکب با خواص مطلوب توصیه می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح گرمایی، فراورده مرکب آفتابگردان/پلی پروپیلن، پایداری گرمایی، خواص فیزیکی، رفتار مکانیکی.

مقدمه

(al., 2008). مزایای پرکننده‌های طبیعی (آرد یا لیاف چوبی و یا غیرچوبی مانند باگاس، کتان، کنف، بامبو و کاه) در مقایسه با پرکننده‌های معدنی (رس، تالک، آهک و ...) و لیاف مصنوعی (شیشه، کربن و ...)، قابلیت تخریب زیستی، چگالی کم، تجدیدشوندگی، عدم سایش ماشین‌آلات و عدم تولید مواد سمی بعد از سوختن می‌باشد

فراورده مرکب چوب پلاستیک متشکل از پلیمرهای گرمانرم مانند پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی وینیل کلراید و غیره و همچنین پرکننده‌های آلی، معدنی و طبیعی می‌باشند که با توجه به روش ساخت، پرکننده‌ها می‌توانند ۱۰ تا ۸۰ درصد وزنی ماده مرکب را تشکیل دهند (Kaboorani et

اما تاکنون تحقیقی در مورد اثر این اصلاح بر کاربرد ساقه آفتابگردان که با پنتوزان زیاد و لیگنین کم، حجم زیادی از ضایعات کشاورزی را تشکیل می‌دهد، به‌عنوان پرکننده در تهیه چندسازه انجام نشده‌است. این تحقیق به بررسی اثر اصلاح گرمایی ساقه آفتابگردان بر ویژگی‌های کاربردی چندسازه آرد ساقه آفتابگردان/پلی‌پروپیلن می‌پردازد.

مواد و روش‌ها

تهیه مواد

در این پژوهش، پلی‌پروپیلن با شاخص ذوب گرم/۱۰ دقیقه ۳۵ در دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد و چگالی ۰/۹۱۰ گرم بر سانتی‌مترمکعب به‌عنوان ماده زمینه مورد استفاده قرار گرفت. مالٹیک‌انیدرید پیوند شده به پلی‌پروپیلن با شاخص جریان مذاب ۲۹ گرم/۱۰ دقیقه در دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد و چگالی ۰/۹۰۲ گرم بر سانتی‌مترمکعب به مقدار ۳ درصد وزن کل فرآورده مرکب، به‌عنوان عامل جفت‌کننده استفاده شد. ساقه آفتابگردان نیز از مزارع کشاورزی استان مازندران تهیه و به‌صورت دستی مغزگیری شده و به ذرات کوچک‌تر برای اصلاح حرارتی تبدیل شدند.

اصلاح ساقه آفتابگردان

ذرات ساقه آفتابگردان خشک شده در داخل آون به مدت ۳۰ دقیقه در سه سطح دمایی ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد اصلاح شدند. پس از اصلاح گرمایی خرده ساقه‌های آفتابگردان، از خردکن چکشی برای تهیه آرد استفاده شد. سپس برای یکنواخت شدن اندازه ذرات آرد ساقه حاصل، ذرات با مش ۴۰/+۶۰- جداسازی گردید.

ساخت فرآورده مرکب

اختلاط آرد ساقه آفتابگردان با پلی‌پروپیلن به نسبت وزنی ۴۰ به ۶۰ درصد، در حضور انیدرید مالٹیک پیوند شده به پلی‌پروپیلن به‌عنوان عامل جفت‌کننده به مقدار ۳ درصد وزن کل فرآورده، در دستگاه اکسترودر دو ماریچه

(Saini *et al.*, 2009). با توجه به کمبود شدید ماده اولیه چوبی، افزایش جمعیت و نیز محدودتر شدن سطح بهره‌برداری از جنگل‌ها، لزوم یافتن و اتکا به مواد اولیه جایگزین در صنایع سلولزی امری ضروریست. استفاده از پسماند گیاهان کشاورزی به‌عنوان پرکننده‌های طبیعی، می‌تواند به‌عنوان جایگزین منابع جنگلی به صنعت پیشنهاد شود. پسماند ساقه آفتاب‌گردان، به‌عنوان چهارمین دانه روغنی جهان، یکی از منابع لیگنوسلولزی حاصل از کشاورزی است (Roshdi *et al.*, 2006). ساقه آفتاب‌گردان به دلیل پایین بودن ارزش غذایی برای تغذیه دام مناسب نیست و حجم قابل‌توجهی از این پسماند سالیانه توسط کشاورزان سوزانده می‌شود که می‌تواند برای ساخت فرآورده مرکب چوب‌پلاستیک استفاده شود. کاربرد پرکننده طبیعی با وجود مزایای ذکرشده، به دلیل ناسازگاری با ماده زمینه پلیمری موجب چسبندگی ضعیف در سطح مشترک بین الیاف چوب و پلیمر و عدم انتقال تنش از زمینه پلیمر به الیاف چوب می‌گردد که به افت خواص مکانیکی و فیزیکی فرآورده می‌انجامد (Oksman & Niska, 2008). البته خاصیت آب‌دوستی و دمای تخریب حرارتی پایین‌تر پرکننده‌های طبیعی نیز سبب ایجاد محدودیت‌هایی در کاربرد پرکننده‌های طبیعی می‌شود (Kaboorani *et al.*, 2008).

اصلاح گرمایی چوب موجب بهبود خواص کاربردی فرآورده چوب‌پلاستیک می‌گردد (Kaboorani *et al.*, 2008). چوب اصلاح گرمایی شده دارای جذب رطوبت کم و ثبات ابعاد بالا می‌باشد. همچنین، اصلاح گرمایی می‌تواند با اصلاح ماهیت قطبی چوب و ایجاد سازگاری بهتر با پلیمر، فرآورده‌هایی با مقاومت‌های مکانیکی بیشتر تولید کند (Robin & Breton, 2001). اصلاح گرمایی آرد پوست ممرز نیز مقاومت‌های مکانیکی فرآورده آرد پوست/پلی‌پروپیلن را افزایش داد (Davoudi *et al.*, 2016).

بر اساس نتایج پژوهش‌های گذشته، اثر مثبت اصلاح گرمایی بر خواص فرآورده چوب‌پلاستیک محرز می‌باشد،

به مدت ۲۴ ساعت در دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد در آون خشک شدند. وزن خشک نمونه‌ها با ترازوی دیجیتالی با دقت 0.001 گرم اندازه‌گیری و بعد در دمای اتاق برای ۲۰۰۰ ساعت در آب قرار داده شدند و در نهایت میزان جذب آنها محاسبه گردید.

آزمون مکانیکی

پیش از انجام آزمون، متعادل‌سازی بر اساس استاندارد ASTM-D618 (1999)، در رطوبت نسبی $5 \pm 5\%$ درصد و دمای 23 ± 2 درجه سانتی‌گراد به مدت دو هفته انجام شد. خواص خمش و کشش با ماشین SANTAM-STM-20، به ترتیب طبق استاندارد ASTM-D790 (2003)، با سرعت بارگذاری ۵ میلی‌متر بر دقیقه روی نمونه‌های به ابعاد $10 \times 10 \times 1.05$ میلی‌متر و روش استاندارد (2003) ASTM-D638 بر نمونه‌هایی به ابعاد $4 \times 10 \times 1.45$ میلی‌متر اندازه‌گیری گردید. آزمون مقاومت به ضربه فاقدار روی نمونه‌هایی به ابعاد $6 \times 12 \times 60$ میلی‌متر با استفاده از ماشین SANTAM-SIT-200، طبق روش استاندارد (2004) ASTM-D256 انجام شد.

پردازش آماری داده‌ها

تجزیه و تحلیل نتایج و پردازش آماری داده‌های این تحقیق با استفاده از طرح آماری کاملاً تصادفی انجام شد. از آزمون دانکن با سطح اعتماد ۹۵ درصد برای مقایسه میانگین‌ها استفاده گردید.

نتایج

طیف‌سنجی مادون‌قرمز

شکل ۱ طیف مادون‌قرمز نمونه‌های آرد ساقه آفتابگردان شاهد و اصلاح گرمایی را نشان می‌دهد. جذب کششی قوی گروه هیدروکسیل الیاف لیگنوسلولزی در طول موج ۳۴۰۰ یک بر سانتی‌متر و جذب ناحیه ۱۷۳۶ یک بر سانتی‌متر مربوط به گروه‌های کربونیل و گروه‌های استیل همی سلولز می‌باشد که متعاقب اصلاح گرمایی کاهش یافتند (Ates et al., 2009). کاهش شدت طول موج

غیرهمسوگرد، مدل GMBH ساخت شرکت COLLIN، به روش مذاب در دمای اختلاط ۱۵۰ تا ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش پیچ ۷۰ rpm انجام شد. سپس با دستگاه آسیاب نیمه‌صنعتی مدل WIESER WGLS، نمونه‌های بی‌شکل حاصل از مخلوط‌ساز به گرانول تبدیل شدند. نمونه‌های آزمونی با روش قالب‌گیری تزریقی و با استفاده از دستگاه تزریق ساخت شرکت ایمن ماشین تهیه گردیدند. فشار تزریق ۹۰ بار، دمای لوله و دمای نازل ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد و دمای قالب ۴۰ درجه سانتی‌گراد بود.

طیف‌سنجی مادون‌قرمز

به منظور تهیه طیف، آرد ساقه آفتابگردان کلیه نمونه‌ها پس از آسیاب، از الک ۸۰ مش عبور داده شد. قرص‌های کوچک تهیه شده از آرد خشک و برمید پتاسیم، توسط دستگاه اسپکتروسکوپی مدل Nexus 670, Thermo nicolet ساخت کشور آمریکا بررسی شد و نتایج در طول موج ۴۰۰۰-۵۰۰ یک بر سانتی‌متر ثبت گردید.

مطالعه ریخت‌شناسی

برای مطالعه ریخت‌شناسی، تصاویر با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (Field Emission- Scanning Electron Microscope) مدل TESCAN MIRA3 ساخت کشور چک با ولتاژ تصویربرداری ۲۵ کیلوولت، از سطوح دارای پوشش طلا تهیه گردید.

ارزیابی پایداری حرارتی مواد مرکب

پایداری حرارتی با استفاده از تحلیل گر وزن‌سنجی گرمایی توسط دستگاه STA503 ساخت کشور آلمان در دامنه دمای ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و تحت نیتروژن، با میزان افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه اندازه‌گیری شد.

آزمون جذب آب

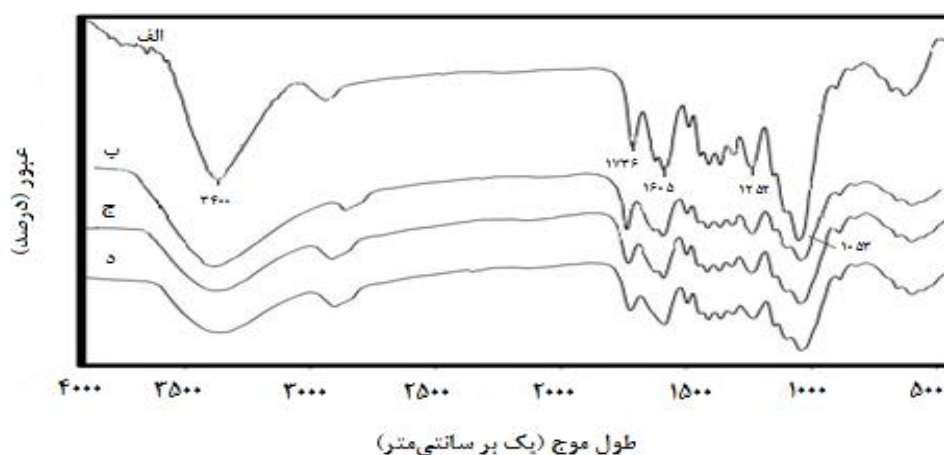
برای تعیین جذب آب مواد مرکب مطابق استاندارد ASTM D570 (1998)، پنج نمونه از هر ترکیب انتخاب و

جا مانده است. نقطه C اثر بر جا مانده از آرد ساقه آفتابگردان می‌باشد، همچنین نقطه A حفره‌ها را نشان می‌دهد که ذرات آرد از آن خارج شد. در شکل مذکور مشاهده می‌گردد که ذرات آرد بدون اصلاح حرارتی از زمینه پلیمری بیرون کشیده شده‌اند و حفره‌های زیادی در ماده زمینه پلیمری ایجاد شده است. سطح شکست نمونه حاوی آرد چوب اصلاح شده در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد در تصویر ۲(ب) نیز عدم توزیع یکنواخت آرد و حفره‌های ناشی از جدا شدن آرد از ماده زمینه‌ای را نشان می‌دهد. در شکل‌های ۲(ج) و (د)، یکپارچگی بیشتر، توزیع یکنواخت‌تر و حفره‌های کمتر در سطح شکست فراورده‌های حاوی آرد اصلاح گرمایی شده در دمای ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌گردد.

۱۲۵۲ یک بر سانتی‌متر نیز گسستن گروه‌های استیل همی سلولزها را تأیید می‌کند (Hatefnia et al., 2012). طول موج ۱۶۰۵ یک بر سانتی‌متر مرتبط با ارتعاشات کششی آروماتیکی و ارتعاش کششی گروه کربونیل می‌باشد. این باند جذبی در نمونه شاهد، پیک دوتایی است که در نمونه‌های اصلاح شده به سمت تک پیک شدن پیش می‌رود. طول موج ۱۰۵۳ یک بر سانتی‌متر مربوط به خمش C-O در اترها نیز در اصلاح گرمایی کاهش یافت.

ریخت‌شناسی ساختار چوب

شکل ۲ تصویر سطح شکست نمونه کشش حاوی سطوح مختلف اصلاح گرمایی آرد ساقه آفتابگردان را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲(آ) مشاهده می‌شود نقطه B آرد ساقه آفتابگردان می‌باشد که در ماده زمینه‌ای



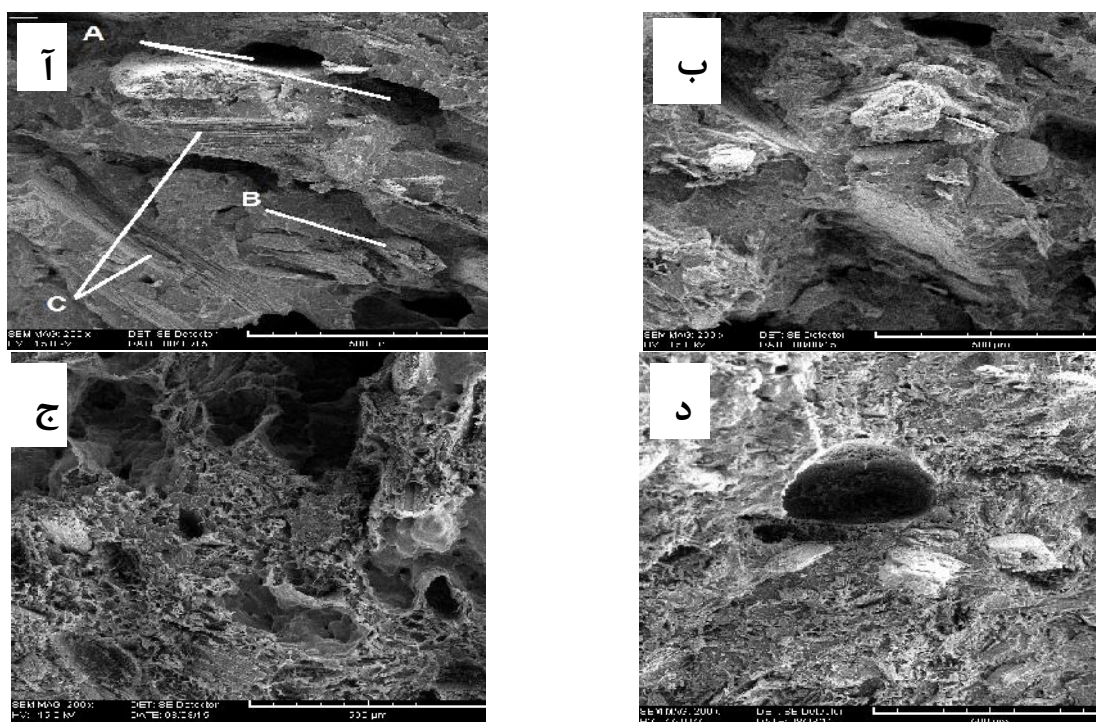
شکل ۱- طیف مادون‌قرمز سطوح آرد ساقه آفتابگردان شاهد و اصلاح گرمایی شده

(الف: شاهد، ب، ج و د: اصلاح گرمایی شده به ترتیب در دماهای ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد)

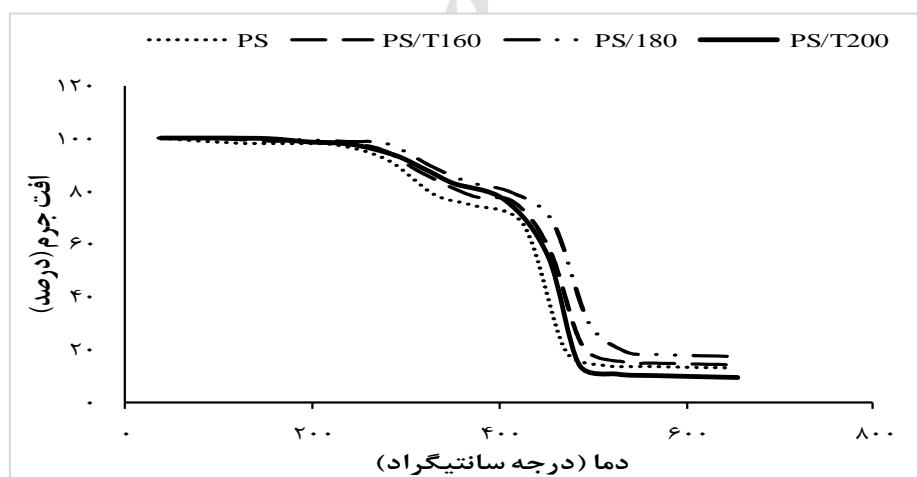
نمونه‌های شاهد نشان‌دهنده پایداری گرمایی بیشتر است. افزایش خاکستر باقی‌مانده نمونه‌های تیمار شده تا دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد نیز می‌تواند بیانگر افزایش پایداری گرمایی آرد ساقه آفتابگردان باشد. به طوری که دمای اصلاح گرمایی ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به کاهش پایداری گرمایی فراورده منتهی شد.

آنالیز حرارتی

منحنی کاهش جرم ناشی از تخریب حرارتی ماده مرکب ساقه آفتابگردان/پلی پروپیلن در شکل ۳ آورده شده است. تخریب حرارتی چوب پلاستیک حاوی آرد ساقه آفتابگردان شاهد از دمای ۲۴۷ درجه سانتی‌گراد شروع شد. افزایش دمای شروع تجزیه در نمونه‌های اصلاح شده نسبت به



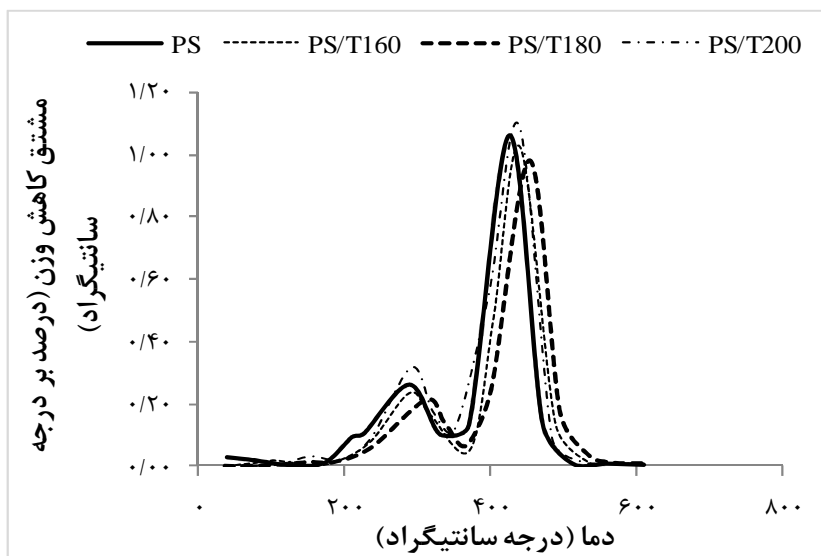
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی: سطح شکست نمونه کشش PS (آ)، PS/T160 (د)، PS/T180 (ج)، PS/T200 (ب)



شکل ۳- آنالیز حرارتی مواد مرکب حاصل از آرد ساقه آفتابگردان تیمار شده در دماهای مختلف

گرمایی شده افزایش یافت (شکل ۴). در دماهای بالاتر تخریب حرارتی، با توجه به شروع تخریب سلولز و پایان یافتن همی سلولز، اختلاف بین نمونه‌ها کم شد، ولی نمونه اصلاح شده در ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد تا انتها اختلاف معنی‌داری را با سایر سطوح نشان داد.

در نمودار مشتق کاهش وزن، دو پیک برای مواد مرکب دیده شد که اولین پیک مربوط به تخریب حرارتی مواد لیگنوسلولزی و پیک دوم مربوط به تخریب حرارتی پلیمر به‌کار رفته در مواد مرکب می‌باشد. دمای شروع تخریب حرارتی مواد مرکب حاوی آرد ساقه آفتابگردان اصلاح

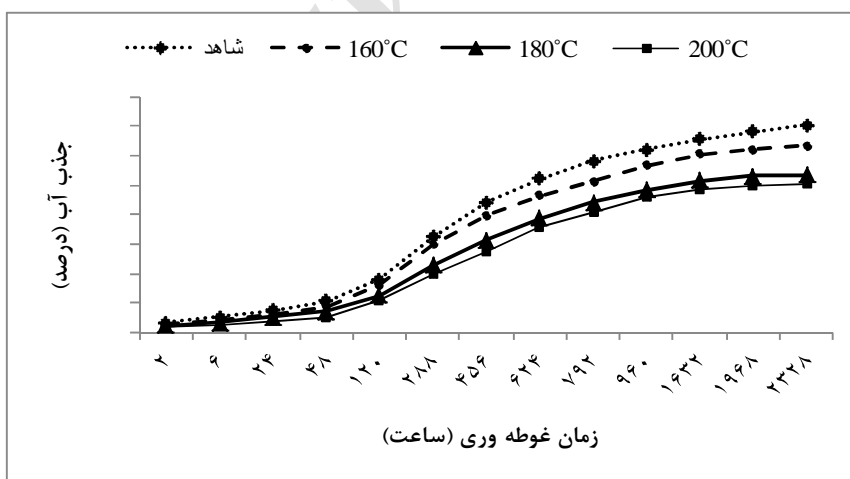


شکل ۴- منحنی‌های مشتق آنالیز حرارتی مواد مرکب حاصل از آرد ساقه آفتابگردان تیمار شده در دماهای مختلف

جذب آب

دمای ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب به ۹/۸۸، ۲۳/۹۶ و ۲۸/۲۳ درصد کاهش جذب آب در مقایسه با شاهد انجامید و اختلاف بین دماهای ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد معنی‌دار نبود.

مقادیر میانگین جذب آب فراورده مرکب حاوی آرد شاهد و اصلاح‌گرمایی شده در شکل ۵ نشان داده شده است. اصلاح‌گرمایی تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به کاهش معنی‌دار جذب آب فراورده منتهی شد. به‌طوری‌که



شکل ۵- جذب آب طولانی‌مدت چوب پلاستیک حاوی آرد ساقه آفتابگردان اصلاح‌گرمایی شده

ویژگی‌های مکانیکی

دار در جدول ۱ مشاهده می‌گردد. جدول تجزیه واریانس نشان می‌دهد که اثر اصلاح‌گرمایی بر خواص مکانیکی معنی‌دار بوده است.

نتایج اثر اصلاح‌گرمایی بر خواص مکانیکی فراورده، از قبیل خواص خمشی، کششی و مقاومت در برابر ضربه فاق-

جدول ۱- تجزیه واریانس خواص مکانیکی فراورده حاوی سطوح مختلف آرد ساقه آفتابگردان اصلاح گرمایی شده

PS/T200	PS/T180	PS/T160	PS	سطوح ویژگی
۴۲/۳۴ab (۰/۵۶)	۴۳/۲۰a (۱/۶۱)	۴۰/۶۲b (۱/۱۱)	۳۵/۲۰c (۰/۷۷)	مقاومت خمشی (مگاپاسکال)
۵۶۹/۳۵a (۲۹/۲)	۵۵۷/۳۷a (۲۸)	۴۹۹/۱۳b (۵/۱)	۴۲۷/۴۸c (۱۵/۸)	مدول خمشی (مگاپاسکال)
۳۱/۳۱a (۰/۳)	۲۹/۸۰b (۰/۳۴)	۲۸/۱۶c (۰/۶)	۲۷c (۰/۵)	مقاومت کششی (مگاپاسکال)
۱۶۳۸/۶۶a (۴۱/۰۳)	۱۵۷۷/۶۵b (۱۳/۳۶)	۱۴۷۵/۴۹c (۷/۰۹)	۱۴۳۱/۰۲c (۲۶/۰۴)	مدول کششی (مگاپاسکال)
۶۸/۹۶b (۲/۵۱)	۷۰/۸۸b (۱/۸۶)	۷۵/۰۹ab (۵/۱۶)	۷۹a (۲/۴)	مقاومت به ضربه (ژول بر متر)

اعداد داخل پرانتز معرف انحراف معیار و حروف انگلیسی معرف گروه بندی دانکن است.

سانتی متر، خواص فیزیکی فراورده مرکب تیمار شده را بهبود بخشید (Ates *et al.*, 2009; Hatefnia *et al.*, 2012). تغییر شکل پیک ۱۶۰۵ یک بر سانتی متر مؤید تغییرات ساختاری پلیمرهای آروماتیک در اثر اصلاح گرمایی می باشد (Ding *et al.*, 2011).

تصاویر حاصل از سطح شکست نمونه کشش حاوی سطوح مختلف اصلاح گرمایی آرد ساقه آفتابگردان نشان داد که اصلاح گرمایی با کاهش قطبیت ماده لیگوسولوزی بر اثر خروج بخشی از همی سلولز به یکپارچگی بیشتر، توزیع یکنواخت تر و حفره های کمتر در سطح شکست فراورده ها انجامید که این اثر در دمای ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد محسوس تر بود. کاهش قطبیت ماده لیگوسولوزی با افزایش سازگاری آرد با ماده پلیمری غیرقطبی، سبب بهبود چسبندگی در سطح مشترک شده است (Robin and Breton, 2001).

پایداری گرمایی الیاف لیگوسولوزی اصلاح گرمایی شده که ترکیبات ناپایدار آن همانند همی سلولز بر اثر گرما تجزیه و یا دچار تغییر ساختاری شدند، بهبود می یابد (Kaboorani

با افزایش دما به ۱۸۰ درجه سانتی گراد، مقاومت و مدول خمشی به ترتیب ۲۲/۷۲ و ۳۰/۳۹ درصد نسبت به فراورده شاهد افزایش یافت، اما افزایش دما به ۲۰۰ درجه سانتی گراد، بهبود معنی داری را در خواص خمشی ایجاد نکرد. اصلاح گرمایی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد، مقاومت و مدول کششی فراورده را به ترتیب ۱۵/۹۶ و ۱۴/۵ درصد افزایش داد و اختلاف بین فراورده حاوی آرد ساقه آفتابگردان شاهد و اصلاح گرمایی شده در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد معنی دار نبود. با اصلاح گرمایی در دماهای ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد، مقاومت به ضربه به ترتیب ۴/۹۵، ۱۰/۲۸ و ۱۲/۷۱ درصد کاهش یافت که اختلاف بین دمای ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد معنی دار نبود.

بحث

بر اساس طیف مادون قرمز، اصلاح گرمایی با کاهش جذب کششی گروه های هیدروکسیل، کربونیل و استیل به ترتیب در طول موج های ۱۷۳۶، ۳۴۰۰ و ۱۲۵۲ یک بر

گرمایی با کاهش مواد استخراجی به بهبود تعامل سطحی و چسبندگی بین پلی پروپیلن و آرد ساقه آفتابگردان منتهی گردید. سلولز خواص مکانیکی بهتری نسبت به سایر اجزا مواد لیگنوسلولزی دارد. مقدار بیشتر سلولز باعث افزایش مدول کششی فرآورده شده است (Shakeri & Hashemi, 2002). Petrisans و همکاران (۲۰۰۳) گزارش کردند هنگامی که پلیمر مذاب در مجاوت سطح با قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری قرار می‌گیرد، بلورها در سطح الیاف رشد کرده و باعث تشکیل لایه‌ای بلوری در اطراف الیاف می‌شود. البته هرچه سطح الیاف زبرتر باشد، مقدار تشکیل این لایه بیشتر است. در بین پلیمرهای مواد لیگنوسلولزی، سلولز مقدار تشکیل این لایه را افزایش می‌دهد (Kaboorani *et al.*, 2008). حذف همی سلولزها باعث افزایش زبری سطح الیاف و افزایش مقدار سلولز می‌شود که در افزایش بلورینگی پلیمر در سطح الیاف (از طریق ایجاد هسته‌های بلوری) نقش دارند. افزایش مدول و استحکام کششی در این لایه نسبت به سایر بخش‌های پلیمر می‌تواند باعث بهبود خواص مکانیکی شود. به طوری که احتمال دارد تشکیل این لایه، به دلیل برهم‌کنش‌های ثانویه مانند پیوند واندروالس نیز باعث چسبندگی بهتر در ناحیه سطح مشترک، بهبود انتقال تنش از زمینه به الیاف و افزایش خواص مکانیکی فرآورده مرکب شود.

البته افزایش مقاومت به ضربه بدون فاق و کاهش مقاومت به ضربه فاقدار مواد مرکب در اثر اصلاح گرمایی اتفاق دور از انتظاری نیست، زیرا شکست ناشی از ضربه فرایندی متأثر از شروع ترک و پیشروی ترک می‌باشد. اتصال خوب بین سطح مشترک پرکننده لیگنوسلولزی و پلیمر، مقاومت به شروع ترک را بهبود می‌بخشد و تمرکز تنش را در انتهای الیاف و در نواحی با اتصال ضعیف کاهش می‌دهد؛ بنابراین مقاومت به ضربه بدون فاق افزایش می‌یابد. درحالی که چسبندگی خوب پرکننده لیگنوسلولزی و پلیمر، انتشار ترک را در امتداد ناحیه سطح مشترک تسهیل می‌کند و مانع پراکندگی و اتلاف انرژی می‌شود، بنابراین موجب کاهش مقاومت به ضربه فاق دار می‌گردد (Myers *et al.*,

2008). افزایش نسبت لیگنین با وجود ساختار آروماتیک مقاومت زیادی در برابر گرما دارد (Kumar *et al.*, 2005) و می‌تواند عامل افزایش مقاومت گرمایی مواد لیگنوسلولزی باشد. افزایش خاکستر باقی‌مانده در چوب پلاستیک حاوی آرد ساقه آفتابگردان اصلاح گرمایی شده را نیز می‌توان به افزایش نسبت لیگنین بعد از اصلاح نسبت داد، زیرا تجزیه سلولز و همی سلولز منجر به تولید گازهای فرار می‌شود، در صورتی که تجزیه لیگنین به تولید قطران و زغال می‌انجامد (Rowell, 2005). عامل دیگر در افزایش پایداری گرمایی نمونه‌های اصلاح شده، افزایش بلورینگی الیاف متعاقب با حذف همی سلولزهاست (Yildiz and Gumuskaya., 2007; Ghorbani Kookandeh *et al.*, 2014) به طوری که کاهش خاکستر باقی‌مانده مؤید آسیب شدید در این سطح دمایی می‌باشد.

البته علل اصلی کاهش جذب آب فرآورده اصلاح گرمایی شده را می‌توان به اصلاح آرایش ساختار پلیمرها، کاهش مقدار همی سلولزها، افزایش بلورینگی سلولز و افزایش نسبی لیگنین نسبت داد (Davoudi *et al.*, 2016). اصلاح گرمایی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز به دلیل بهبود سازگاری مواد لیگنوسلولزی با گرمانرم‌ها متعاقب کاهش قطبیت مواد لیگنوسلولزی و خروج مواد استخراجی، موجب کاهش جذب آب مواد مرکب ساقه آفتابگردان و پلی پروپیلن شد (Robin and Breton, 2001). کاهش قطبیت طی اصلاح گرمایی با بهبود توزیع و برقراری اتصال آرد ساقه آفتابگردان در ماده زمینه‌ای پلیمری و کپسوله شده مطلوب‌تر، به کاهش جذب آب منتهی گردید.

اصلاح گرمایی با تخریب همی سلولز، کاهش قطبیت، افزایش نسبت لیگنین، توزیع یکنواخت پرکننده در زمینه پلیمر و بهبود سازگاری ساقه آفتابگردان و پلیمر می‌تواند فرآورده‌ای با کیفیت، فشردگی و خواص خمشی بالاتر تولید کند (Kaboorani *et al.*, 2008; Robin & Breton, 2001). همچنین در اثر اصلاح گرمایی با نوآرایی در ساختار سلولز، بر پهنا و طول نواحی بلوری که نقش مهمی در افزایش مدول کششی دارد، افزوده می‌شود. اصلاح

(1991).

- maleated polyethylene concentration and extrusion temperature on properties I. *Journal of Polymer Materials*, 15: 171-186.
- Oksman Niska, K. and Sain, M., 2008. Clemons C. Raw materials for wood-polymer composites. *Wood-Polymer Composites*, CRC Press, Cambridge.
- Petrisans, M., Geradin, P., El-Bakali, I. and Seraj, M., 2003. Wettability of heat – treated wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 69: 35-39.
- Robin, j.j. and Breton, Y., 2001. Reinforcement of recycled polyethylene with woodfiber heat treated. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 20(14): 1235-1262.
- Roshdi, M., Heidari Sharif Abadi, C., Karimi, M., Normohamed, G. and Darvish, F., 2006. Effects of water deficit irrigation on yield and yield components of sunflower cultivar. *Agricultural Sciences*, 12(1): 109-121.
- Rowell, R. M., 2005. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. (Ed.), CRC, Florida.
- Saini, G., Narula, A. K., Choudhary, V. and Bhardwaj, J., 2009. Effect of partical size and alkali treatment of sugarcane bagasse on thermal, mechanical, and morphological properties of PVC – bagasse composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(5): 731-740.
- Shakeri, A. and Hashemi, S.A., 2002. Mechanical and morphological properties of pulp paper reinforced-HDPE composites. *Journal of Agricultural Sciences and Natural Resources*, 9(3): 171-183.
- Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, Annual Book of ASTM Standard, D570, 1998.
- Standard Test Method of Practice for Conditioning plastics, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standard, D618, 1999.
- Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standard, D790, 2003.
- Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standard, D638, 2003.
- Standard Test Method for Determining the Izod Pendulu Impact Resistance of Plastics and electrical insulating materials, American Society for Testing and Materials, Annual book of ASTM Standard, D256, 2004.
- Yildiz, S., and Gumuskaya, E., 2007. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Building and Environment*, 42: 62–67.
- به‌طورکلی می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح گرمایی با حذف همی سلولزها و کاهش قطبیت، به ساخت فراورده‌ای با یکپارچگی و پایداری گرمایی بیشتر منتهی گردید. با توجه به اثر مثبت اصلاح گرمایی بر کاربرد ساقه آفتاب‌گردان به‌عنوان جایگزین چوب در صنعت فراورده مرکب و عدم اختلاف معنی‌دار بین سطوح دمایی ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، اصلاح گرمایی این پسماند در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد برای ساخت فراورده مرکب با خواص مطلوب توصیه می‌گردد.

منابع مورد استفاده

- Ates, S., Akyildiz, M.H. and Ozdemir, H., 2009. Effects of heat treatment on calabrian pine (*Pinus brutia* Ten.) wood. *BioResources*, 4(3): 1032- 1043.
- Davoudi, M., Asadpour, G., Zabihzadeh, S.M. and Ghorbani, M., 2016. The effect of hydrothermal modification on applied properties of composite made from bark flour-polypropylene. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 31(2): 280-293.
- Ding, T., Gu, L. and Liu, X., 2011. Influence of steam pressure on chemical changes of heat- treated Mongolian pine wood. *BioResources*, 6(2): 1880-1889.
- Ghorbani Kookandeh, M., Taghiyari, H. R., Siahposht, H., 2014. Effects of heat treatment and impregnation with zinc oxide nanoparticles on physical, mechanical, and biological properties of beech wood. *Wood Science and Technology*, 48:727–736.
- Hatefnia, H., Enayati, A.A., DoostHoseini, K. and AzadFallah, M., 2012. Effect of steam treatment on chemical changes of wood components. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 26(4): 682-698.
- Kaboarani, A., Faezipour M. and Ebrahimi, G., 2008. Feasibility of using heat treated wood in wood/plastic composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 27: 18689-1699.
- Kumar, A.P., Singh, R.P. and Sarwade, B.D., 2005. Degradability of Composites, Prepared from Ethylene-Propylene Copolymer and Jute Fiber under Accelerated Aging and Biotic Environments. *Materials Chemistry and physics*, 92: 458-46.
- Myers, G. E., Chahyadi, I. S., Gonzalez, C., Coberly, C. A. and Ermer D. S., 1991. Wood flour/polyethylene or high density polyethylene composite: Influence of

Effect of thermal modification on physical and mechanical behavior of sunflower-polypropylene composites

M. Ghorbani^{1*}, S.M. Zabihzadeh² and F. Fooladian³

1*- Corresponding author, Associate Prof., Department of Wood and paper, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

2-Associate Prof., Department of Wood and paper, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

3-MSc., Student, Department of Wood and paper, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

Received: May, 2017

Accepted: July, 2017

Abstract

The use of agricultural plants residues as alternative fiber resources in the cellulose industry can be recommended due to the severe shortage of wood raw material and restriction of forest harvesting. The aim of current research was to investigate the effect of thermal modification on the properties of composite made from sunflower flour-polypropylene. Thermal modification of sunflower flour was done at temperatures of 160, 180 and 200°C for 30 minutes and then these particles were mixed with polypropylene in ratio of 30 wt%. Test samples were prepared with maleic anhydride-grafted polypropylene as coupling agent by injection molding method. FTIR spectroscopy of sunflower flour confirmed the chemical changes due to thermal modification. More integration and uniform distribution, and less cavities were observed in the scanning electron micrographs of failure surface. The removal of hemicellulose of sunflower flour improved the thermal stability of composite, which thermal gravimetric analyzer (TGA) confirmed it with increasing the modification temperature up to 180°C. Modification at 200°C decreased thermal stability compared to other temperatures. Thermal modification leads to significant decrease in water absorption and improvement in bending and tensile properties due to hemicellulose degradation, increasing the crystallinity, loss of polarity, increased compatibility between the two phases of composite and uniform distribution of fillers in polymeric matrix. Notched impact strength of modified composites decreased due to better adhesion between lignocellulosic filler and polymer that facilitate the crack development along the interface. According to no significant difference between temperatures of 180 and 200°C, thermal modification of sunflower stems at 180°C is recommended for manufacturing of composites with optimum properties.

Keywords: Thermal modification, sunflower-polypropylene composites, thermal stability, physical properties, mechanical behavior