



دانشگاه گوارزی و منابع طبیعی گنجان

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و دوم، شماره چهارم، ۱۳۹۴

<http://jwfst.gau.ac.ir>

تأثیر مقدار ماده پرکننده و سازگارکننده بر خواص گرمایی چندسازه حاصل از آرد چوب- پلی اتیلن سنگین

* بهزاد کرد

استادیار گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۲/۱۳

چکیده

سابقه و هدف: این تحقیق با هدف بررسی تأثیر مقدار ماده پرکننده و سازگارکننده بر خواص گرمایی چندسازه ساخته شده از آرد چوب- پلی اتیلن سنگین انجام شد.

مواد و روش‌ها: پلی اتیلن و آرد چوب (در سه سطح ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درصد وزنی) به همراه ماده سازگارکننده (در سه سطح ۰، ۲ و ۴ درصد وزنی) در دستگاه مخلوط کن داخلی ترکیب شده و نمونه‌های آزمونی با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی ساخته شد. خواص گرمایی نمونه‌ها شامل پایداری گرمایی و مقدار بلورینگی با استفاده از تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) و روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: مقایسه نتایج کاهش وزن نشان داد که نمونه‌های دارای مقادیر بیشتر آرد چوب، در دماهای بالاتر کاهش وزن کمتری دارند. همچنین با افزایش مقدار آرد چوب تا سطح ۶۰ درصد، خواص گرمایی چندسازه افزایش یافت، با این وجود افزایش بیشتر آرد چوب (تا سطح ۷۰ درصد) موجب افت خواص گرمایی نمونه‌ها شد. روند افزایشی خواص گرمایی در اثر حضور پرکننده به نقش هسته‌زایی ذرات آرد چوب و کاهش خواص گرمایی در سطوح بالای اختلاط پرکننده به متوقف شدن رشد بلورها و تشکیل نقاط بی‌شکل نسبت داده شد. از طرف دیگر افزودن سازگارکننده موجب

*مسئول مکاتبه: b.kord@standard.ac.ir

افزایش پایداری حرارتی و میزان بلورینگی چندسازه شد. نتایج میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد که افزودن ماده سازگارکننده سبب بهبود چسبندگی بین پلیمر و آرد چوب می‌شود. نتیجه‌گیری: براساس یافته‌های این پژوهش، بالاترین میزان پایداری گرمایی در چندسازه متشکل از ۶۰ درصد آرد چوب و ۴ درصد سازگارکننده مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: چندسازه، خواص گرمایی، میزان بلورینگی، وزن سنجی گرمایی، گرماسنجی روبشی تفاضلی

مقدمه

توسعه فناوری عصر حاضر در واقع وابسته به پیشرفت‌هایی است که در زمینه مواد حاصل شده و گسترش آتی آن در گرو یافتن مواد جدید و قابل استفاده می‌باشد. لذا با توجه به رشد روزافزون جمعیت و افزایش نیازها، احتیاج به دامنه گسترده و منابع عظیمی از مواد به شدت احساس می‌شود، از طرفی طیف وسیع نیازهای مهندسی امروزی، مشکلات زیست‌محیطی و هزینه تولید سبب شده است تا تولیدکنندگان مواد پلیمری با به‌کارگیری مواد مناسب و تولید چندسازه‌ها، خواص مهندسی آن‌ها را اصلاح نمایند، در این میان چندسازه‌ها معرف قدم‌های بزرگی هستند که در راه تکامل مواد مهندسی برداشته شده است به‌این ترتیب امکان این امر وجود دارد که با ترکیب مواد مختلف بتوان انواع جدیدی از محصولات را برای رفع نیاز بشر تولید کرد. به‌همین خاطر می‌توان با ترکیب مواد لیگنوسلولزی یا بازمانده‌های کشاورزی با پلیمرها گروه جدیدی از چندسازه‌ها با خصوصیات بهتر از تک آن‌ها را ایجاد نمود، که سرانجام این امر منجر به تولید چندسازه‌های چوب پلاستیک^۱ شده است که امروزه به‌دلیل خواص خوبی که دارند دامنه کاربرد آن‌ها رو به گسترش است (۱۵ و ۱۶).

در طی سال‌های اخیر استفاده از الیاف طبیعی به‌عنوان تقویت‌کننده و یا پرکننده در ساخت چندسازه‌های الیاف و پلیمرهای گرمانرم مورد توجه بسیاری از محققین و نیز بخش عمده‌ای از صنعت قرار گرفته است. این الیاف دارای مزیت‌های فراوانی از جمله قابلیت بازیافت، چگالی کم، مقاومت و مدول ویژه بالاتر، ساینده‌گی نسبی کم در دستگاه‌های فرآیندی، سهولت اصلاح سطح الیاف و قابلیت

1- Wood Plastic Composites (WPCs)

دسترسی آسان می‌باشند. همچنین این الیاف ارزانتر از الیاف مصنوعی بوده و می‌توانند در بسیاری از کاربردهایی که در آنها صرفه‌جویی در هزینه بر خواص مقاومتی محصول ارجح است، جایگزین الیاف مصنوعی گردند (۱، ۱۳، ۱۵ و ۲۰). از جمله معایب استفاده از الیاف طبیعی به‌عنوان تقویت‌کننده و یا پرکننده در ساخت چندسازه‌های الیاف و پلیمرهای گرمانرم می‌توان به پایداری حرارتی پایین آنها در هنگام فرایند تولید اشاره کرد، از این‌رو آگاهی از خواص حرارتی این مواد به‌منظور کنترل فرآیند ساخت چندسازه و ارتقاء کیفیت فرآورده نهایی از اهمیت دوچندانی برخوردار است (۶، ۱۹ و ۲۱).

کوان و همکاران (۲۰۰۶) با تجزیه وزن‌سنجی گرمایی^۱ چندسازه‌های ساخته شده از پلی‌اتیلن سبک و آرد چوب صنوبر در دامنه دمایی ۶۰۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد، اظهار داشتند که کاهش وزن عمده در چندسازه در دمای ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد که مربوط به تجزیه حرارتی پلی‌پروپیلن است (۹). منگلوگلو و کباکی (۲۰۰۸) رفتار حرارتی چندسازه ساخته شده از الیاف سلولزی-پلی‌اتیلن سنگین را با آزمون گرماسنجی رویشی تفاضلی^۲ مورد بررسی قرار داده و اظهار داشتند که با افزایش مقدار الیاف از ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی، دمای تشکیل بلور و نقطه ذوب چندسازه‌ها کاهش می‌یابد (۱۲). تجویدی و تاکمورا (۲۰۰۹) در تحقیق خود به بررسی رفتار حرارتی در چندسازه چوب-پلاستیک با استفاده از آزمون گرماسنجی رویشی تفاضلی و وزن‌سنجی حرارتی پرداختند. آنها دریافتند که افزودن ذرات چوب در ماده زمینه پلیمری سبب کاهش دمای تخریب چندسازه چوب-پلاستیک می‌شود (۱۸). ذبیح‌زاده (۲۰۱۰) پایداری حرارتی و انبساط حرارتی چندسازه ساخته شده از آرد کاه گندم و پلی‌اولفین‌ها را با استفاده از تجزیه وزن‌سنجی گرمایی و تحلیل حرارتی مکانیکی^۳ مورد مطالعه قرار داد. او بیان کرد که نوع بستر پلیمری و سازگارکننده بر تخریب حرارتی چندسازه‌ها اثر قابل توجهی دارد، به طوری که انرژی فعال‌سازی تخریب حرارتی پلی‌اتیلن با دانسیته زیاد و پلی‌پروپیلن خالص بیشتر از چندسازه می‌باشد. همچنین نتیجه گرفت که افزودن سازگارکننده از طریق بهبود چسبندگی ذرات کاه گندم و ماده زمینه گرمانرم موجب افزایش انرژی فعال‌سازی تخریب حرارتی و بهبود

-
- 1- Thermogravimetric Analysis (TGA)
 - 2- Differential Scanning Calorimetry (DSC)
 - 3- Thermo Mechanical Analysis (TMA)

پایداری حرارتی چندسازه می‌گردد. نتایج تحلیل گرمایی مکانیکی نشان داد که آرد کاه گندم ماده مناسبی برای کاهش ضریب انبساط گرمایی^۱ چندسازه است (۲۲). این تحقیق با هدف بررسی تأثیر مقدار ماده پرکننده و سازگارکننده بر خواص گرمایی چندسازه ساخته شده از آرد چوب- پلی اتیلن سنگین با استفاده از آزمون‌های وزن سنجی گرمایی (TGA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) انجام شد.

مواد و روش‌ها

مواد: در این تحقیق از پلی اتیلن سنگین تولید شده توسط شرکت پتروشیمی اراک با شاخص جریان مذاب ۱۱ گرم بر ده دقیقه و چگالی ۰/۹۵۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب به‌عنوان ماده پلیمری، و از مالئیک انیدرید پیوند شده با پلی اتیلن با خلوص ۹۸ درصد، شاخص جریان مذاب ۲۶ گرم بر ده دقیقه و چگالی ۰/۹۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب محصول شرکت مرک به‌عنوان عامل سازگارکننده استفاده شد. همچنین از آرد چوب راش تولید شده توسط شرکت صنعت سلولز آریا، با اندازه ابعاد ۴۲۵ میکرون، به‌عنوان ماده تقویت‌کننده استفاده گردید.

روش‌ها

فرایند اختلاط و ساخت نمونه‌های آزمونی: پس از تهیه مواد اولیه و قبل از ساخت نمونه‌ها، ابتدا آرد چوب به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد داخل گرمخانه قرار گرفت تا جهت ساخت نمونه، کاملاً خشک گردد. فرایند اختلاط مواد مطابق جدول ۱ توسط دستگاه مخلوط کن داخلی^۲ (مدل HBI System 90 ساخت شرکت آمریکایی Haake Buchler) در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۶۰ دور در دقیقه انجام شد. پس از اختلاط مواد، چندسازه بی‌شکل تولید شده پس از سرد شدن دوباره آسیاب شده و به دستگاه قالب‌گیری تزریقی^۳ نیمه صنعتی مدل EM80 ساخت شرکت اصلانیان منتقل شد. در این دستگاه گرانول‌ها ابتدا ذوب شده و بعد با فشار زیاد به داخل قالب شلیک شدند. دمای سیلندر تزریق ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، فشار تزریق ۱۰۰ بار، زمان دوره تزریق ۲۰ ثانیه در

1- Thermal Expansion Coefficient

2- Hakke Internal Mixer

3- Injection Molding

نظر گرفته شد، در نهایت نمونه‌های آزمونی از قالب بیرون آورده شدند. برای حصول اطمینان از شرایط یکنواخت دمایی و رطوبتی، تمام نمونه‌های آزمونی استاندارد ساخته شده در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد به مدت یک هفته قرار داده شدند تا با رطوبت و دمای محیط به تعادل برسند.

جدول ۱- درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده ترکیب تیمارهای مختلف.

Table 1. The compositions of the studied formulations.

سازگارکننده (درصد)	پلی‌اتیلن سنگین (درصد)	آرد چوب (درصد)
MAPE (%)	HDPE (%)	Wood flour (%)
0	50	50
2	48	50
4	46	50
0	40	60
2	38	60
4	36	60
0	30	70
2	28	70
4	26	70

اندازه‌گیری خواص حرارتی

آزمون وزن سنجی گرمایی: برای انجام این آزمون نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۵ تا ۷ میلی‌گرم از تیمارهای مورد مطالعه تهیه و در دستگاه TGA قرار داده شد. نمونه‌ها از دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه گرم شدند. این آزمون در مجاورت گاز نیتروژن (۹۹/۵ درصد نیتروژن و ۰/۵ درصد اکسیژن) در شرایط اتمسفریک با نرخ جریان ۲۰ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد تا از اکسایش مواد جلوگیری شود. کاهش وزن نمونه‌ها در طی زمان گرمادهی ثبت و سرعت کاهش آن نیز با استفاده از نمودار مشتق تجزیه وزن سنجی گرمایی نسبت به دما^۱ (DTG) و نرم‌افزار دستگاه محاسبه شد. برای انجام آزمون وزن‌سنجی گرمایی از دستگاه Pyris ساخت Perkin Elmer کشور انگلستان استفاده شد.

آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی: برای انجام این آزمون نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۵ تا ۷ میلی‌گرم از تیمارهای مورد مطالعه تهیه، و سپس در محفظه‌های آلومینیومی کوچک به کمک پرس دستی فشرده

1- Derivative Thermogravimetric (DTG)

و در دستگاه قرار داده شد. گرمادهی به صورت ناهم‌دما و به مقدار ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به ترتیب زیر انجام شد.

- گرمادهی از ۲۵ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

- گرمادهی در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه برای از بین بردن سابقه گرمادهی اولیه

- خنک کردن از دمای ۳۰۰ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد

- گرمادهی مجدد از ۲۵ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

برای انجام این آزمون از دستگاه Netzsch مدل F2-Maia ساخت کشور آلمان استفاده شد. داده‌های اولین سرمایش و دومین مرحله گرمادهی برای تحلیل نتایج استفاده شدند. از روی الگوی گرمایی به دست آمده، دمای ذوب (T_m)، گرمای نهان ذوب (ΔH_m)، دمای بلورینگی (T_c) و گرمای نهان بلورینگی (ΔH_c) تعیین شدند. میزان بلورینگی (X_c) با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد (۱۶).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o \times W} \times 100 \quad (1)$$

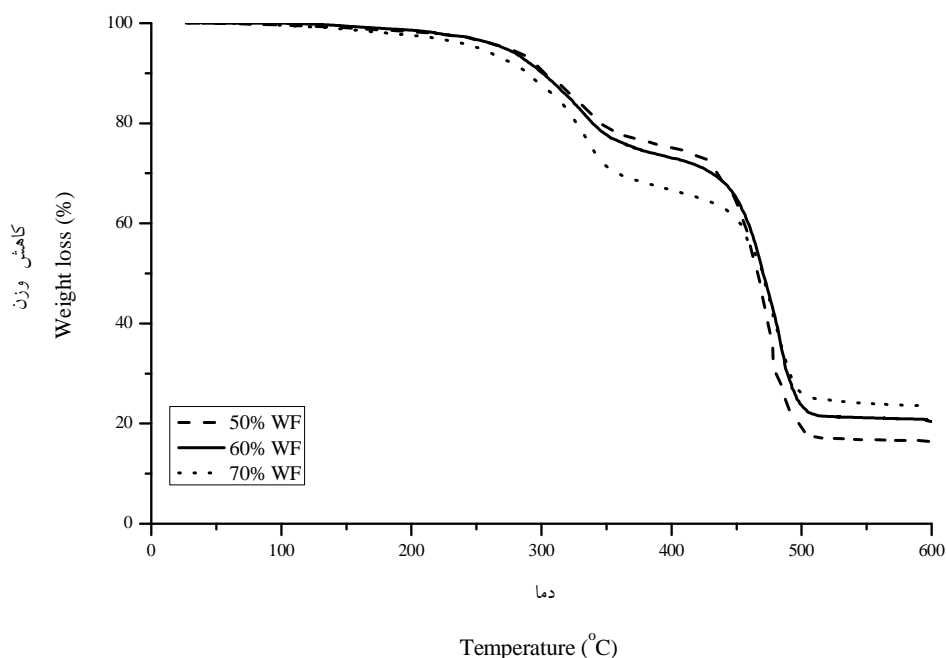
که در آن ΔH_m گرمای نهان ذوب نمونه، ΔH_m^o گرمای نهان ذوب HDPE صد در صد بلور (که ۲۹۲ ژول بر گرم در نظر گرفته شد) و W درصد وزنی پلیمر در چندسازه است.

ریخت‌شناسی: مطالعه ریخت‌شناسی چندسازه‌های ساخته شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) Philips مدل XL30 ساخت کشور هلند انجام شد. برای انجام این کار ابتدا نمونه‌ها درون نیتروژن مایع تا زیر دمای منفی ۱۹۶ درجه سانتی‌گراد برده شده و شکسته شدند، سپس سطح شکست نمونه‌های آزمونی با لایه نازکی از طلا جهت وضوح بهتر تصویر پوشش داده شد. تمام تصاویر با ولتاژ تسریع شده ۲۵ کیلووات بررسی شدند.

نتایج و بحث

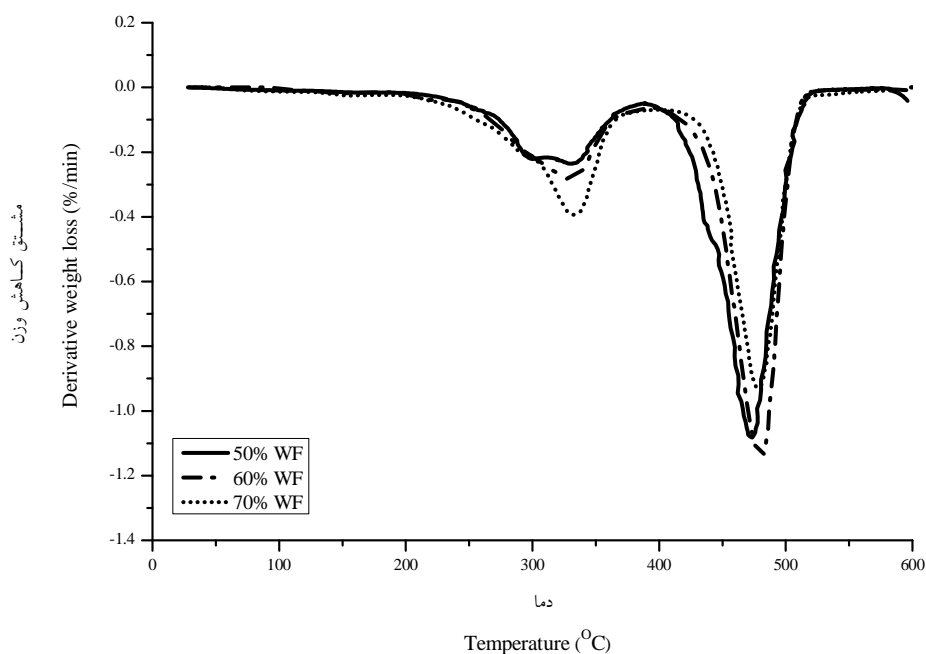
تجزیه وزن سنجی گرمایی: از تجزیه وزن‌سنجی گرمایی به‌عنوان ابزاری مناسب برای تعیین پایداری چندسازه در شرایط مختلف دمایی و بررسی روند تجزیه ناشی از حرارت استفاده می‌شود. تأثیر مقدار آرد چوب بر کاهش وزن چندسازه در شکل ۱ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، دو ناحیه کاملاً متمایز قابل تشخیص می‌باشد. ناحیه اول مربوط به تخریب سلولز، همی‌سلولز و لیگنین و ناحیه دوم که در دماهای بالاتر اتفاق می‌افتد مربوط به تخریب پلیمر است. البته یک کاهش وزن

مختصر در دماهای پایین ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که مربوط به تبخیر رطوبت است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تجزیه آرد چوب از دمای حدود ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد شروع و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کامل می‌شود و در نهایت خاکستر باقی می‌ماند. همی سلولز کمترین پایداری را در برابر گرما دارد و تجزیه آن از دمای ۲۲۵ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود. پس از همی سلولز به ترتیب و لیگنین و سلولز شروع به تجزیه شدن می‌کنند (۳ و ۱۶). تجزیه اولیه لیگنین زودتر از سلولز آغاز می‌شود (دمای شروع تجزیه لیگنین ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و برای سلولز حدود ۲۷۵ درجه سانتی‌گراد است). اما چون لیگنین مقاومت بیشتری در برابر گرما نشان می‌دهد، سرعت تخریب آن کمتر از سلولز است (دمای حداکثر تخریب لیگنین ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و برای سلولز حدود ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد است) (۳، ۱۶، ۱۸ و ۲۱). دلیل این رفتار در لیگنین، تخریب برخی پیوندهای نسبتاً ضعیف گروه‌های آلکیلی متصل به حلقه‌های آروماتیک آن در دماهای پایین است، در حالی که پیوندهای قوی در حلقه‌های آروماتیک آن در دماهای بالاتر تخریب می‌شود. به این دلیل آن را مقاوم‌ترین ترکیب چوب می‌سازد (۲، ۳، ۸ و ۱۶). روند کاهش وزن در نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف آرد چوب مشابه است، اما بیشترین مقدار کاهش وزن در هنگام افزودن ۵۰ درصد آرد چوب مشاهده می‌شود. با وجود اینکه کاهش بیشتر در وزن به واسطه تخریب گرمایی به مقدار پرکننده بستگی ندارد (۶، ۱۰، ۱۸ و ۱۹). از طرفی در دماهای پایین شروع (زیر ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد) کاهش وزن در نمونه‌های دارای ۷۰ درصد آرد چوب بیشتر اتفاق می‌افتد، در حالی که در دماهای بالاتر کاهش وزن در نمونه‌های دارای ۵۰ درصد آرد چوب بیشتر می‌باشد. به عبارت دیگر وزن باقیمانده برای نمونه‌های دارای ۷۰ درصد آرد چوب بیشتر از ۵۰ درصد می‌باشد. دلیل این مسئله را می‌توان به وجود لیگنین بیشتر در نمونه‌های دارای مقادیر بیشتر آرد چوب نسبت داد. افزایش مقدار لیگنین، مقاومت چندسازه را در برابر اکسایش در حین تخریب گرمایی بالا می‌برد (به دلیل ساختار آروماتیک لیگنین) (۲، ۳، ۸ و ۱۶). از طرفی لیگنین در هنگام تجزیه شدن به دلیل داشتن ساختار کربنی، لایه زغالی در سطح چندسازه ایجاد کرده که موجب کند شدن تخریب گرمایی چندسازه می‌شود (۹، ۱۷-۱۹).



شکل ۱- تأثیر مقدار ماده پرکننده بر کاهش وزن چندسازه آرد چوب- پلی اتین سنگین.
Figure 1. Effect of filler content on weight loss of wood flour-HDPE composite.

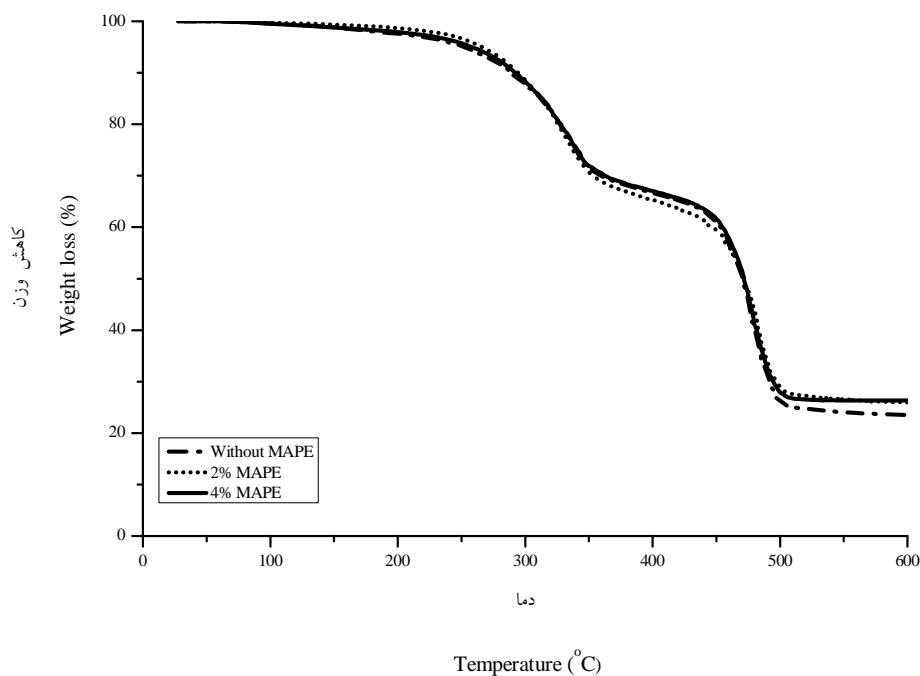
پدیده کاهش وزن در اثر تخریب گرمایی را می‌توان با مطالعه منحنی مشتق کاهش وزن، بهتر مطالعه کرد. این منحنی نرخ تخریب و تجزیه ماده را نشان می‌دهد. تأثیر مقدار آرد چوب بر مشتق کاهش وزن چندسازه در شکل ۲ ارائه شده است. آزادسازی رطوبت از نمونه‌ها در محدوده دمایی ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد (۱۰، ۱۸ و ۲۲). همان‌طور که مشاهده می‌شود دمای شروع تخریب در نمونه دارای ۷۰ درصد آرد چوب کمتر از دو نمونه ۵۰ درصد و ۶۰ درصد است، ولی این روند در دمای حداکثر تخریب کاملاً متفاوت می‌باشد. لیگنین موجود در چندسازه، توانایی ایجاد لایه زغالی بیشتری را داشته که موجب افزایش دمای تخریب در چندسازه می‌گردد. زغال باقیمانده به دلیل داشتن ساختار کربنی، روند تخریب اکسایشی را بهتر تحمل می‌کند (۹، ۱۷-۱۹). از این رو افزایش دمای حداکثر تخریب در نمونه دارای ۷۰ درصد آرد چوب را می‌توان به ساختار محافظ لایه زغالی ایجاد شده توسط لیگنین نسبت داد.



شکل ۲- تأثیر مقدار ماده پرکننده بر مشتق کاهش وزن چندسازه آرد چوب- پلی اتین سنگین.

Figure 2. Effect of filler content on derivative weight loss of wood flour-HDPE composite.

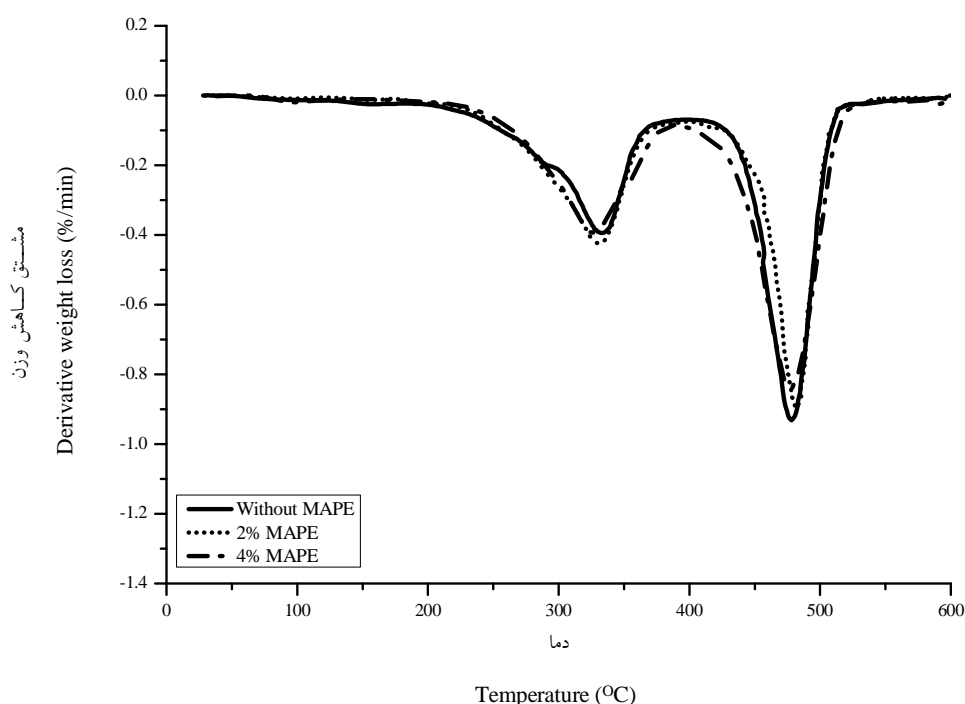
منحنی TGA مربوط به نمونه‌های دارای مقادیر مختلف سازگارکننده در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، روند کاهش وزن در نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف سازگارکننده مشابه است، اما بیشترین مقدار کاهش وزن در نمونه‌های فاقد سازگارکننده مشاهده می‌شود. به عبارتی پایداری گرمایی نمونه‌های دارای سازگارکننده بیشتر از نمونه‌های فاقد سازگارکننده است. در واقع ماده سازگارکننده از طریق بهبود اتصال بین آرد چوب و ماده زمینه پلیمری موجب افزایش چسبندگی در سطح مشترک دو فاز شده، که به تبع آن مقاومت چندسازه در برابر تخریب گرمایی را افزایش می‌دهد (۶، ۱۰، ۱۷-۲۳).



شکل ۳- تأثیر مقدار سازگارکننده بر کاهش وزن چندسازه آرد چوب- پلی اتین سنگین.

Figure 3. Effect of compatibilizer content on weight loss of wood flour-HDPE composite.

تأثیر مقدار سازگارکننده بر مشتق کاهش وزن چندسازه در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌طور که در منحنی DTG مشاهده می‌شود، با افزودن سازگارکننده، دمای حداکثر تخریب چندسازه از ۴۷۳/۶ به ۴۷۸/۳ افزایش می‌یابد. دلیل این مسئله بهبود چسبندگی و قابلیت ترشوندگی در سطح اتصال، به‌واسطه اضافه کردن ماده سازگارکننده است (۱۸، ۲۲ و ۲۳).



شکل ۴- تأثیر مقدار سازگارکننده بر مشتق کاهش وزن چندسازه آرد چوب- پلی اتین سنگین.

Figure 4. Effect of compatibilizer content on derivative weight loss of wood flour-HDPE composite.

آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی: تایج بررسی تأثیر مقدار آرد چوب بر خواص گرمایی چندسازه با اندازه گیری DSC در جدول ۲ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش مقدار آرد چوب تا سطح ۶۰ درصد، دمای ذوب، دمای بلورینگی و میزان بلورینگی چندسازه افزایش یافته و با افزودن ۷۰ درصد آرد چوب کاهش می یابد. باید توجه داشت که افزودن ماده پرکننده لیگنوسولزی به ماده زمینه پلیمری موجب کند شدن جنبش مولکولها و تأخیر در رشد بلورها می شود، از این رو میزان بلورینگی چندسازه نسبت به پلیمر خالص کاهش می یابد (۵، ۹، ۱۲، ۱۸ و ۲۱). البته گاهی اوقات انتظار می رود درجه بلورینگی چندسازه به دلیل قابلیت هسته گذاری^۱ ماده پرکننده افزایش یابد (۱۰، ۱۸ و ۱۹). با وجود این که افزایش درجه بلورینگی چندسازه به مقدار پرکننده بستگی ندارد (۱۸ و ۱۹).

1- Nucleating agent

بنابراین می‌توان روند افزایشی دمای ذوب، دمای بلورینگی و درجه بلورینگی چندسازه به هنگام افزودن آرد چوب تا سطح ۶۰ درصد، به دلیل نقش هسته‌زایی ذرات آرد چوب در افزایش قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری و تشکیل سریع‌تر بلورها باشد، که منجر به افزایش خواص گرمایی چندسازه می‌شود. اما با افزایش بیشتر آرد چوب (تا سطح ۷۰ درصد)، به دلیل تشکیل نقاط بی‌شکل و تأخیر در فرایند هسته‌گذاری و رشد بلورها، خواص گرمایی کاهش می‌یابد (۱۰ و ۲۱).

جدول ۲- تأثیر مقدار ماده پرکننده بر خواص گرمایی چندسازه آرد چوب- پلی اتین سنگین.

Table 2. Effect of filler content on thermal properties of wood flour-HDPE composite.

X _c (%)	ΔH _c (J/g)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	T _m (°C)	Wood flour (%) (درصد)
36.20	89.5	117.6	105.7	136.3	50
37.78	91.3	118.3	107.4	137.7	60
35.31	88.7	116.8	103.1	135.4	70

بر اساس نتایج، مقدار دمای ذوب، دمای بلورینگی و درجه بلورینگی در اثر افزودن ماده سازگارکننده به چندسازه افزایش یافته است (جدول ۳). ماده سازگارکننده باعث افزایش هسته‌های بلوری و افزایش بلورها در اطراف آرد چوب و ازدیاد درجه بلورینگی پلیمر شده است. در مطالعات نیز به نقش ماده سازگارکننده بر افزایش دمای ذوب، دمای بلورینگی و میزان بلورینگی از راه افزایش قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری در بستر پلیمر اشاره شده است (۳، ۹، ۱۰، ۱۸، ۲۲ و ۲۳). همچنین افزایش میزان بلورینگی هنگام استفاده از ماده سازگارکننده می‌تواند به این دلیل باشد که مولکول‌های ماده سازگارکننده از راه افزایش اتصالات مکانیکی و حتی شیمیایی (بین گروه‌های انیدرید ماده سازگارکننده و گروه‌های هیدروکسیل الیاف چوب) باعث ازدیاد درگیری و نزدیکی زنجیره‌های پلیمر و چوب شده و با بیشتر شدن قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری باعث افزایش بلورینگی می‌شود (۴، ۷، ۱۱ و ۱۴). افزایش دمای ذوب و بلورینگی در نمونه‌های دارای سازگارکننده را نیز می‌توان به دلیل تشکیل سریع‌تر بلورها در حضور ماده سازگارکننده نسبت داد، که منجر به افزایش قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری در بستر پلیمر و تحریک به تشکیل بلورها شده است.

جدول ۳- تأثیر مقدار سازگارکننده بر خواص گرمایی چندسازه آرد چوب- پلی اتیلن سنگین.

Table 3. Effect of compatibilizer content on thermal properties of wood flour-HDPE composite.

X _c (%)	ΔH _c (J/g)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	T _m (°C)	سازگارکننده (درصد)
					MAPE (%)
36.61	90.3	121.4	106.9	138.5	0
37.40	93.8	124.1	109.2	140.2	2
37.77	94.5	125.3	110.3	141.3	4

ریخت شناسی: به منظور مطالعه سطوح شکست و سطح مشترک بین فاز پلیمری و تقویت کننده، تصاویری از سطح شکست نمونه بدون سازگارکننده (شکل ۵) و نمونه دارای سازگارکننده (شکل ۶) تهیه شد. همان طور که در شکل مشاهده می شود هنگام شکست نمونه، ذرات آرد چوب به شکل سالم از جای خود در پلیمر زمینه خارج شده است و نیز فواصل و شکافهایی اطراف ذرات آرد چوب وجود دارد که به معنی برهمکنش ضعیف بین سطح آرد چوب و پلی اتیلن به دلیل عدم وجود سازگارکننده است. در شکل ۶ مشاهده می شود که پیوند خوبی بین ذرات آرد چوب و پلیمر به وجود آمده است. در ناحیه سطح مشترک، فاصله و عدم پیوند، کمتر مشاهده می شود و عمل دربرگرفتن ذرات آرد چوب به وسیله پلیمر بسیار بهتر انجام شده و نیز شکست در ذرات آرد چوب به همراه شکست پلیمر اتفاق افتاده است. در واقع افزودن سازگارکننده سبب بهبود چسبندگی بین پلیمر و آرد چوب می شود.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM چندسازه آرد چوب- پلی اتین سنگین بدون سازگارکننده (بزرگنمایی ۵۰۰).

Figure 5. SEM micrograph of wood flour-HDPE composite, without coupling agent (500X).



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM چندسازه آرد چوب- پلی اتین سنگین دارای ۲ درصد سازگارکننده (بزرگنمایی ۵۰۰).

Figure 5. SEM micrograph of wood flour-HDPE composite, with coupling agent (500X).

نتیجه گیری

در این تحقیق پایداری گرمایی چندسازه ساخته شده از آرد چوب- پلی اتیلن سنگین با استفاده از تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) و روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که وجود ذرات چوب، دمای حداکثر تخریب چندسازه را به دلیل تشکیل لایه زغالی به تأخیر می‌اندازد. به نحوی که نمونه‌های دارای مقادیر بیشتر آرد چوب، در دماهای بالاتر، کاهش وزن کمتری دارند. همچنین با افزایش مقدار آرد چوب تا سطح ۶۰ درصد، خواص گرمایی چندسازه افزایش یافت، با این وجود افزایش بیشتر آرد چوب (تا سطح ۷۰ درصد) موجب افت خواص گرمایی نمونه‌ها شد. از طرف دیگر افزودن سازگارکننده موجب افزایش پایداری حرارتی و میزان بلورینگی چندسازه از طریق بهبود چسبندگی بین پلیمر و آرد چوب شد.

منابع

1. Agarwal, B.D., and Broutman, L.J. 1980. Analysis and performance of fiber composites. John Willy and Sons, USA, 324p.
2. Caballero, J.A., Font, R., and Marcilla, A. 1997. Pyrolysis of kraft lignin: yields and correlations. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 39: 161-183
3. Enayati, A.A., Hosseinaei, O., Wang, S., Mirshokraie, S.A., and Tajvidi, M. 2009. Thermal properties of wood-plastic composites prepared from hemicellulose-extracted wood flour. Iranian Journal of Polymer Science and Technology, 22(3): 171-181.
4. Gauthier, T.C., Joly, A.C., Coupas, H., and Escoubes, M. 1998. Interfaces in polyolefin-cellulose fiber composites; chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and aging in moisture. Polymer Composites, 19(3): 287-300.
5. Kim, H.S., Yang, H.S., Kim, H.J., and Park, H.J. 2004. Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 76: 395-404.
6. Kim, H.S., Kim, S., Kim, H.J., and Yang, H.S. 2006. Thermal properties of bio-flourfilled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. Thermochimica Acta, 451: 181-188
7. Kokta, B.V., Beland, P., and Maldas, D. 1990. Improving adhesion of wood fiber with polystyrene by chemical treatment of fiber with coupling agent and influence on mechanical properties. Journal of Composites, 3(7): 529-539.
8. Koztowski, R., and Wtadyka-Przybylak, M. 2008. Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers. Polymer Advanced Technology, 19: 446-453.

9. Kuan, C.F., Ma, C.M., and Huang, C. 2006. Mechanical, thermal and morphological properties of water-crosslinked wood flour reinforced linear low-density polyethylene composites. *Composites Part A.*, 37: 1696–1707.
10. Lee, S.Y., Kang, I.A., Doh, G.H., Yoon, H.G., Park, B.D., and Wu, Q. 2008. Thermal and mechanical properties of wood flour/talc-filled polylactic acid composites: Effect of filler content and coupling treatment. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 21: 209–223.
11. Lu, J.Z., Quinglin, W.U., Harolds, S., and McNabb, G. 2000. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of agents and treatments. *Wood Fiber Science Journal*, 32(1): 88-104.
12. Mengeloglu, F., and Kabakci, A. 2008. Determination of thermal properties and morphology of eucalyptus wood residue filled high density polyethylene composites. *International Journal of Molecular Sciences*, 9: 107–119.
13. Nabi, S., and Jog, J.P. 1999. Natural fiber polymer composites: A Review. *Advanced in Polymer Technology*, 18(4): 351-363
14. Oksman, K., and Lindberg, H. 1998. Influence of thermoplastic elastomers on adhesion in polyethylene-wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 68(11): 1845-1855.
15. Oksman, K., and Sain, M. 2008. *Wood-polymer composites*. Woodhead Publishing Ltd, Great Abington, Cambridge, UK, 366p.
16. Rowell, R.M. 2005. *Hanbook of Wood Chemistry and Wood Composite*. CRC Press; 2nd edition, 703p.
17. Sailaja, R.N. 2006. Mechanical and thermal properties of bleached kraft pulp-LDPE composites: Effect of epoxy functionalized compatibilizer. *Composites Science and Technology*, 66: 2039–2048.
18. Tajvidi, M., and Takemura, M. 2009. Effect of fiber content and type, compatibilizer, and heating rate on thermogravimetric properties of natural fiber high density polyethylene composites. *Polymer Composites*, 30(9): 1226-1233.
19. Tajvidi, M., and Takemura, M. 2010. Thermal degradation of natural fiber-reinforced polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23: 281-298.
20. Wolcott, M.P. 1993. *Wood fiber polymer composites; Fundamental concept processes and material options*. Forest Product Society, USA, 68p.
21. Yang, H.S., Wolcott, M.P., Kim, H.S., and Kim, H.J. 2005. Thermal properties of lignocellulosic filler-thermoplastic polymer bio-composite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82: 157–160.
22. Zabihzadeh, S.M. 2010. Influence of plastic type and compatibilizer on thermal properties of wheat straw flour/thermoplastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23: 817-826.
23. Zabihzadeh, S.M., Ebrahimi, G.H., and Enayati, A. 2011. Effect of compatibilizer on mechanical, morphological, and thermal properties of chemimechanical pulp-reinforced PP composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 24: 221-231.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 22 (4), 2016
<http://jwfst.gau.ac.ir>

Effect of filler content and compatibilizer on thermal properties of wood flour-HDPE composites

***B. Kord**

Assistant Prof., Dept., of Paper and Packaging Technology, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute, Karaj, Iran

Received: ; Accepted:

Abstract

Background and objectives: In this study, the effect of filler content and compatibilizer on thermal properties of wood flour- high density polyethylene (HDPE) composites was investigated.

Materials and methods: High density polyethylene and wood flour (50, 60 and 70 wt %) with coupling agent (0, 2 and 4 wt %) were compounded in an internal mixer, and samples were fabricated by injection molding. Thermal properties and fractional crystallinity of samples were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

Results: The lower weight loss at higher temperature was found for composites containing higher amount of wood flour; Also, the thermal properties of composite samples increased with the increasing of wood flour up to loading fraction of 60%, but decreased using higher (70) wood flour loading fraction. The positive effect of filler on thermal properties is related to wood flour acted as nucleating agent, and decrease the thermal properties at higher filler content levels is probably due to the stop the growth of crystals and the formation of amorphous. Besides, the adding of compatibilizer to the composites boosted the thermal stability and fractional crystallinity of samples. The scanning electron microscopy (SEM) micrographs demonstrate a better adhesion between the HDPE and wood flour due to the presence of the coupling agent.

Conclusion: Based on the findings the composite containing 60% wood flour and 4% MAPE showed higher thermal stability.

Keywords: Composite, Thermal properties, Fractional crystallinity, TGA, DSC

*Corresponding author: b.kord@standard.ac.ir

