



مطالعه تجربی خواص مکانیکی، رفتار حرارتی و جذب آب در نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن-الیاف چوب-کربنات کلسیم

جواد احسانی زنوز^۱، سعید منتخبی کلجاهی^۲، کریم شلش‌نژاد^{۳*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز

۲- کارشناس ارشد مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز

۳- استادیار مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز

* تبریز، صندوق پستی ۵۱۶۶۵-۳۱۵، shelesh-nezhad@tabrizu.ac.ir

چکیده- نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه پلی‌پروپیلن-الیاف چوب (با نسبت وزنی ۷۰/۳۰ PP/WF) حاوی نانو ذرات کربنات کلسیم (۲/۵ تا ۱۰ قسمت وزنی) و سازگارکننده MAPP (۵ قسمت وزنی) با به کارگیری اکسترودر دوپیچی و قالبگیری تزریقی تولید شد. خواص مکانیکی، رفتار حرارتی، جذب آب و همچنین شکل شناسی نمونه‌های مختلف آزمایش شد. وجود نانوذرات کربنات کلسیم، جذب آب را تا حدود ۶۰ درصد وزنی کاهش می‌دهد. افزودن نانوذرات کربنات کلسیم به مخلوط پلی‌پروپیلن-الیاف چوب باعث بهبود مدول خمشی، استحکام ضربه ای و ازدیاد طول تا پارگی به ترتیب به میزان ۱۲، ۲۲/۵ و ۹ درصد می‌شود. حداکثر مقدار بلورینگی، مدول و استحکام خمشی در نانوکامپوزیت چوب-پلی‌پروپیلن محتوی ۵ phc نانو کربنات کلسیم، و حداکثر دمای بلورینگی و مقاومت ضربه ای در نانوکامپوزیت محتوی ۷/۵ phc نانوذرات کربنات کلسیم مشاهده شد. کاهش استحکام کششی (تا ۸/۸ درصد) در نانوکامپوزیت‌های PP/WF/CaCO₃ به کاهش درصد بلورینگی در زمینه پلیمری، و همچنین به وجود نانوذرات کربنات کلسیم در محل تماس الیاف چوب و پلیمر زمینه، نسبت داده شد.

کلیدواژگان: نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن-الیاف چوب، نانو ذرات کربنات کلسیم، خواص مکانیکی، رفتار حرارتی، جذب آب

Experimental studies on the mechanical properties, thermal behavior and water absorption of pp/wood fiber/CaCO₃ nanocomposites

J. Ehsani Zonuz¹, S. Montakhabi Kalajahi², K. Shelesh-Nezhad^{3*}

1- MSc., Mech. Eng., Tabriz Univ., Tabriz, Iran

2- MSc. Mech. Eng., Tabriz Univ., Tabriz, Iran

3- Assist. Prof., Mechl Eng., Tabriz Univ., Tabriz, Iran

*P.O.B. 51665315 Tabriz, shelesh-nezhad@tabrizu.ac.ir

Abstract- Nanocomposites based on polypropylene/wood fiber (PP/WF 70/30) compound containing 2.5 to 10 phc of nano-CaCO₃ and 5 phc of maleated polypropylene (MAPP) as compatibilizer were prepared by melt compounding followed by injection molding. The mechanical properties, thermal behavior, water absorption as well as morphology were characterized. The presence of nano-CaCO₃ declined the amount of water absorption as high as 60 wt%. The incorporation of nano-CaCO₃ into PP/WF compounds led to the 12% increment of flexural modulus, 22.5% rise in impact strength, and 9% increase in elongation at break. The maximum values of crystallinity, flexural modulus and flexural strength were achieved at 5 phc loading of nano-CaCO₃, and the maximum crystallization temperature and impact strength were attained by adding 7.5 phc of nano-CaCO₃. The reduction of tensile strength, as high as 8.8%, in PP/WF/CaCO₃ nanocomposites was attributed to the decrease of PP crystallinity, as well as the presence of nano-CaCO₃ at the PP/WF interface.

Keywords: PP/WF Nanocomposite, Nano-CaCO₃, Mechanical Properties, Thermal Behavior, Water Absorption

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر توجه خاصی به کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک شده است. چوب دارای مزایایی شامل سبکی و تجزیه‌پذیری در طبیعت بوده و از دورریز صنایع چوب می‌توان در ساخت کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک بهره‌مند شد [۱]. مدول و استحکام کششی و خمشی کامپوزیت چوب-پلاستیک پایین‌تر از چوب ولی بالاتر از پلاستیک خالص می‌باشد [۲، ۳]. از سوی دیگر، به دلیل تردی الیاف چوب، استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک پایین بوده [۴] و این ویژگی کاربردهای کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک را محدود می‌سازد [۵، ۶]. افزون بر این، به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل آب‌دوست در ساختار الیاف چوب، تمایل به جذب آب از طریق برقراری پیوند هیدروژنی در الیاف چوب وجود دارد که این عامل نیز باعث افت خواص مکانیکی کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک می‌شود [۷].

تحقیقات متعددی به منظور بهبود خواص کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک انجام شده است. افزودن ذرات معدنی با ابعاد میکرونی به کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک، مدول کششی و خمشی را افزایش داده، ولی استحکام کششی، خمشی و ضربه‌ای را کاهش می‌دهد [۸]. نوربخش و همکاران نشان دادند، وجود ذرات میکرونی کربنات کلسیم تا ۲۰ درصد وزنی در کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن-چوب، منجر به کاهش استحکام کششی، خمشی و ضربه‌ای می‌شود [۹]. به کارگیری نانو ذرات لایه ای رس، با وجود اینکه می‌تواند مدول و استحکام کششی و خمشی کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک را افزایش دهد [۱۰]، ولی کاهش مقاومت ضربه‌ای را در پی دارد [۱۱]. حضور لایه‌های سیلیکاتی رس باعث کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری و ایجاد محدودیت در قابلیت تطبیق زنجیره‌های پلیمری با تغییر شکل شده که این منجر به ترد شدن ماده می‌شود. محل حضور لایه‌های سیلیکاتی در پلیمر زمینه، نقاط تمرکز تنش بوده و می‌توانند به عنوان عوامل ترک زا عمل نمایند [۱۲].

برخی دیگر از پژوهشگران، اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم را بر مقاومت به ضربه نانوکامپوزیت‌های پلیمری آزمایش کرده‌اند. ذرات معدنی کربنات کلسیم در ابعاد میکرونی، اثری جزئی بر مقاومت ضربه‌ای داشته [۱۳]، در حالی که نانوذرات کربنات کلسیم می‌توانند به عنوان اصلاح کننده

مقاومت ضربه‌ای در نانوکامپوزیت‌های پلیمری عمل کنند [۱۴]. وجود نانوذرات کربنات کلسیم در زمینه پلیمری منجر به ارتقای مدول کششی و خمشی [۱۵، ۱۶] و همچنین بهبود استحکام ضربه‌ای شده [۱۵-۱۷]، ولی باعث کاهش جزیی استحکام کششی و خمشی [۱۵] می‌شود.

مقاومت ضربه‌ای پایین و جذب رطوبت، نقاط ضعف مهم کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک می‌باشند. از سوی دیگر، با افزودن نانوذرات کربنات کلسیم به کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک، امکان بهبود مقاومت ضربه‌ای و کاهش جذب رطوبت، بدون تضعیف سایر خواص وجود دارد. در این پژوهش، اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم بر خواص مکانیکی، حرارتی و جذب آب کامپوزیت‌های PP/WF/nano-CaCO₃ مطالعه می‌شود.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

هوموپلیمر پلی‌پروپیلن P۱۰۸۰۰ محصول شرکت پتروشیمی بندر امام با شاخص جریان مذاب ۷-۱۰ g/10min (۱۹۰°C) و ۲/۱۶ kg، و الیاف چوب صنوبر با مش ۶۰ محصول شرکت آریاسل به کار برده شدند. همچنین، از نانو کربنات کلسیم سوکال^۱ ۳۱۲، پوشش داده شده با ۴/۵ درصد اسید استئاریک و با اندازه ۵۰-۹۰ نانومتر محصول شرکت سول وی کمیکالز پروداکتس^۲ فرانسه و همچنین از سازگارکننده پلی‌پروپیلن پیوند خورده با ۰/۱ درصد وزنی مالئیک انیدرید با نام پریکس^۳ ۲۰۰۷۰ محصول شرکت سول وی کمیکالز پروداکتس فرانسه استفاده شد.

۲-۲- دستگاه‌ها

برای تهیه آمیخته‌ها از اکسترودر دوپیچی ساخت شرکت کاپریون^۴ آلمان مدل ZSK-۲۵ با قطر پیچ ۲۵ میلی‌متر و نسبت طول به قطر ۴۰ استفاده شد. نمونه‌های استاندارد آزمون‌های مکانیکی با استفاده از یک دستگاه تزریق پلاستیک پایا ۵۰/۱۵۰، ساخت شرکت ایمن ماشین قالب‌گیری شد. آزمون‌های شاخص جریان مذاب با به کارگیری دستگاه

1. SOCAL
2. Solvay chemicals products
3. PRIEX
4. Coperion

نمونه‌های استاندارد آزمون‌های کشش (ASTM D-۶۳۸)، خمش (ASTM D-۷۹۰) و ضربه (ASTM D-۲۵۶) با دمای مذاب 180°C و دمای قالب 40°C قالبگیری تزریقی شد. پیش از قالبگیری نمونه‌های استاندارد، آمیخته‌ها به مدت ۲۴ ساعت و در دمای 90°C رطوبت گیری شدند. طول، پهنا و ضخامت در نمونه‌های آزمون کشش (در ناحیه گیج) به ترتیب برابر با ۵۷، ۱۳ و ۳ میلی‌متر، و در نمونه‌های آزمون خمش به ترتیب برابر با ۱۲۰، ۱۳ و ۵ میلی‌متر می‌باشد. نمونه‌های آزمون ضربه دارای شیار با زاویه، عمق و شعاع به ترتیب ۴۶ درجه $4/3$ و $0/25$ میلی‌متر بوده و در مقطع شکست دارای پهنا و ضخامت به ترتیب ۷ و $8/7$ میلی‌متر می‌باشند.

۲-۴- آزمون‌ها

برای انجام آزمون گرماسنجی، نمونه‌ها در محدوده وزنی ۵ mg تا ۱۲ mg در داخل دستگاه DSC با اتمسفر کنترل شده ای از نیتروژن قرار داده شدند. آزمایش به صورت گرم کردن-سرد کردن-گرم کردن، در بازه دمایی 23°C تا 200°C و با نرخ گرمایی و خنک کاری برابر با $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ انجام شد. آزمون شاخص جریان مذاب آمیخته‌های مختلف طبق ASTM D-۱۲۳۸ با وزنه ۲/۱۶ kg در دمای 190°C انجام و هر آزمون سه مرتبه تکرار شد. پیش از آزمون MFI، آمیزه‌ها به مدت ۲۴ ساعت و در دمای 90°C رطوبت گیری شدند. آزمون کشش طبق استاندارد ASTM D-۶۳۸ و با سرعت تنظیمی ۵ mm/min، و آزمون خمش طبق استاندارد ASTM D-۷۹۰ و با سرعت تنظیمی ۲ mm/min انجام شد. به روش ایزود انجام شد. همه آزمون‌های خواص مکانیکی در دمای محیط انجام و هر آزمون سه مرتبه تکرار شد.

آزمون جذب آب بر روی نمونه‌های آزمون کشش انجام پذیرفت. ابتدا وزن نمونه‌ها با استفاده از ترازوی رقمی با دقت $0/001$ گرم اندازه گیری شد. سپس، نمونه‌ها در آب با دمای محیط قرار داده شدند. مقدار جذب آب، پس از گذشت ۲۴ ساعت و ۱ هفته، اندازه گیری شد. برای مشاهده حضور و پراکندگی الیاف چوب و نانو کربنات کلسیم در زمینه پلیمری، تصاویر SEM با بزرگنمایی‌های به ترتیب $500\times$ و $5000\times$ از مقاطع شکست نمونه‌های ضربه تهیه شد.

ری-ران^۱ مدل ۵MBA ساخت انگلستان، آزمون‌های کشش و خمش با استفاده از دستگاه اینسترون^۲ مدل ۴۴۸۶ ساخت آمریکا و آزمون‌های ضربه با استفاده از دستگاه سنتام مدل SIT-۲۰D ساخت ایران انجام پذیرفت. برای شکل شناسی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۳ نوع تی ای اسکن-وگا^۴ ساخت جمهوری چک استفاده شد. آزمون گرماسنجی با به کارگیری دستگاه گرماسنجی پویشی اختلافی (DSC)^۵ مدل NETZSCH۲۰۰F۳ ساخت مایا^۶ آلمان انجام شد.

۲-۳- آماده‌سازی نمونه‌ها

برای تهیه آمیخته‌ها و تولید نمونه‌های استاندارد آزمون‌های مکانیکی، ابتدا مواد اولیه شامل PP، الیاف چوب، MAPP^۷ و نانو کربنات کلسیم در دمای 90°C به مدت ۲۴ ساعت رطوبت گیری شدند. در مرحله بعد، مواد اولیه به روش مکانیکی و پس از آن به روش ذوبی با استفاده از اکسترودر دوپیچی مخلوط و رشته‌های خروجی از اکسترودر به کمک دستگاه آسیاب به دانه تبدیل شد. سرعت دورانی پیچ‌های اکسترودر معادل ۶۰ rpm و مقدار دمای گرم‌کن‌ها از محل تغذیه تا قالب اکسترودر به ترتیب ۱۵۰، ۱۵۵، ۱۶۰، ۱۶۵، ۱۷۰ و 180°C تنظیم شد. علائم اختصاری و نسبت وزنی مواد مختلف در آمیخته‌های تهیه شده در جدول ۱ مشخص شده است.

جدول ۱ فرمول بندی آمیخته‌های تهیه شده

آمیخته	PP (wt%)	WF (wt%)	MAPP (phc)	NanoCaCO3 (phc)
A	۷۰	۳۰	۵	۰
B	۷۰	۳۰	۵	۲/۵
C	۷۰	۳۰	۵	۵
D	۷۰	۳۰	۵	۷/۵
E	۷۰	۳۰	۵	۱۰
F	۱۰۰	۰	۰	۰

phc: per hundred compound

1. RAY-RAN
2. INSTRON
3. Scanning Electron Microscope
4. TESCAN-VEGA
5. Differential Scanning Calorimeter
6. Maia
7. Maleated Polypropylene

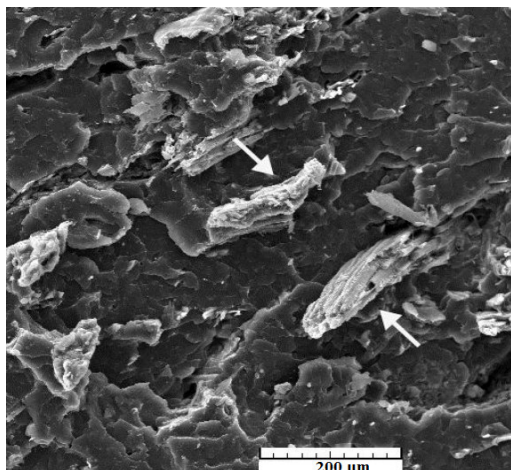
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شکل شناسی

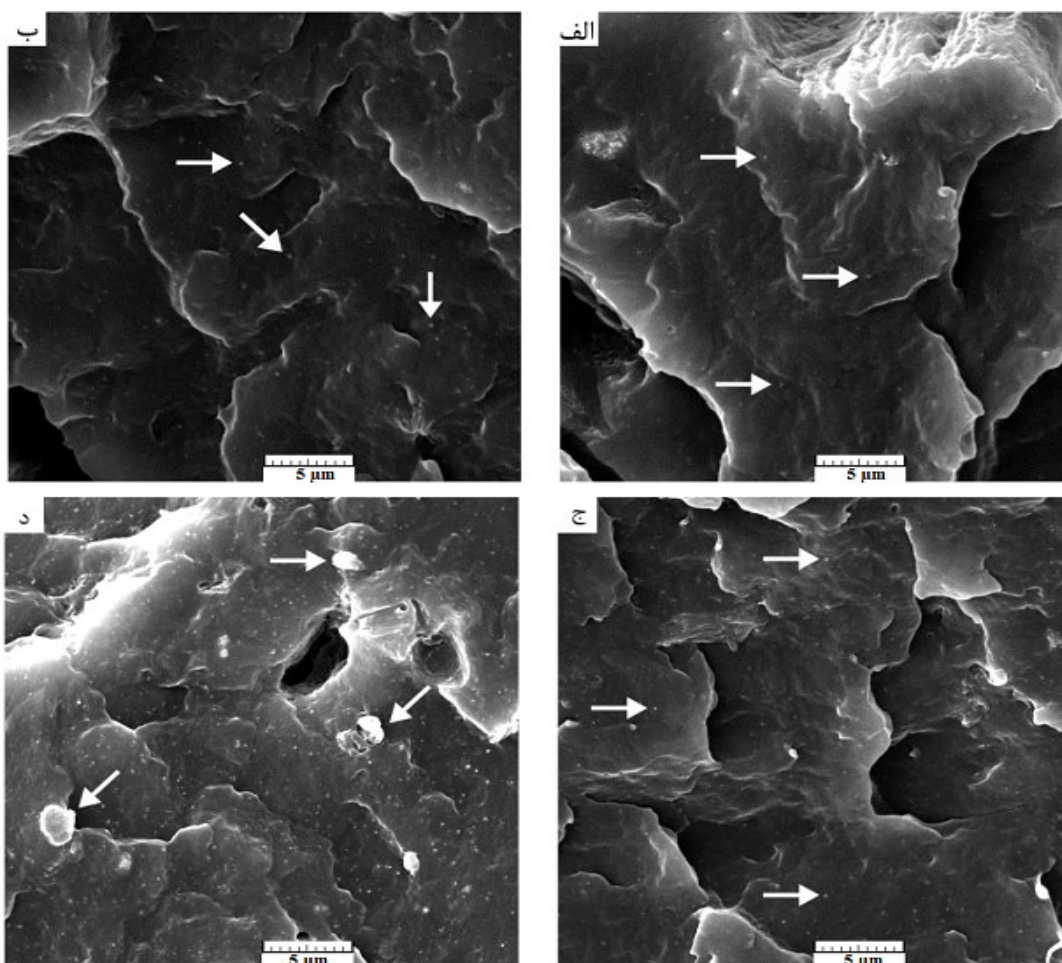
شکل ۱، وجود و پراکندگی الیاف چوب را در زمینه پلی پروپیلن، با بزرگنمایی $500\times$ نشان می دهد.

در شکل ۲، وضعیت پراکندگی نانوذرات کربنات کلسیم در زمینه پلی پروپیلن برای نمونه های مختلف با بزرگنمایی $500\times$ نشان داده شده است. مطابق شکل ۲ الف، ب، ج، نانو ذرات کربنات کلسیم به ترتیب با $2/5$ ، 5 و $7/5$ phc در زمینه پلی پروپیلن کاملاً پخش شده و اثری از مناطق کلوخه ای مشاهده نمی شود. در نمونه حاوی 10 phc نانو ذرات کربنات کلسیم، آثاری از ذرات کلوخه ای شده دیده شد (شکل ۲-د). اصلاح سطحی نانو ذرات، به کارگیری سازگارکننده و همچنین شرایط اختلاط ذوبی اعمال شده برای تولید آمیخته ها و نمونه ها توسط دستگاه های اکسترودر و تزریق، نقش مهمی در

توزیع یکنواخت فازهای پراکنده شامل الیاف چوب و نانو ذرات در زمینه پلیمری داشته اند.



شکل ۱ تصویر SEM: الیاف چوب در زمینه پلی پروپیلن



شکل ۲ تصاویر SEM: الف) نمونه B، ب) نمونه C، ج) نمونه D، د) نمونه E

۳-۲- رفتار گرمایی و بلورینگی

نتایج حاصل از آزمون گرماسنجی آمیخته‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج آزمایش‌های DSC نشان داد که با افزودن الیاف چوب، مقدار بلورینگی در مقایسه با نمونه پلی پروپیلن خالص، ۳۵ درصد افزایش می‌یابد (جدول ۲). افزایش بلورینگی به اثر هسته زنی الیاف چوب در زمینه پلیمری مربوط می‌شود [۱۸]. طبق جدول ۲، دمای بلورینگی^۱ با افزودن الیاف چوب به پلی پروپیلن خالص و همچنین با افزودن نانوذرات کربنات کلسیم به کامپوزیت‌های پلی پروپیلن-چوب افزایش می‌یابد. مهم‌ترین عاملی که در ارتقای دمای بلورینگی موثر است، اثر هسته‌زنی^۲ پرکننده‌ها شامل نانوذرات [۱۹] و الیاف چوب [۱۸] می‌باشد.

کاهش دمای بلورینگی در نمونه محتوی ۱۰ درصد وزنی نانوذرات را می‌توان به کلوخه‌ای شدن نانوذرات کربنات کلسیم در زمینه پلیمری نسبت داد. کلوخه‌ای شدن، اثر هسته زنی نانوذرات را کاهش داده و در نتیجه باعث افت دمای بلورینگی در پلیمر زمینه شده است. وجود نانوذرات کربنات کلسیم باعث کاهش جزیی مقدار بلورینگی در زمینه پلیمری کامپوزیت‌های پلی پروپیلن-چوب شد (جدول ۲). نانوذرات کربنات کلسیم می‌توانند به عنوان عوامل جوانه‌زا در کامپوزیت پایه پلیمری عمل کنند [۱۹، ۱۶]. ولی از آنجا که نانوپرکننده‌ها می‌توانند با تداخل در حرکت زنجیره‌های مولکولی پلیمر، از رشد بلورینه بکاهند، بنابراین ممکن است باعث کاهش درجه بلورینگی زمینه پلیمری شوند [۲۰].

جدول ۲ نتایج آزمون DSC برای آمیخته‌های مختلف

آمیخته	دمای ذوب (°C)	انتالپی ذوب (J/g)	دمای بلورینگی (°C)	انتالپی بلورینگی (J/g)	درصد بلورینگی
A	۱۶۸/۱۶	۸۷/۰۹	۱۱۶	۷۸/۴۵	۶۳/۱۱
B	۱۶۷/۶	۷۹/۲۱	۱۱۶/۶	۷۲/۲۷	۵۸/۷۷
C	۱۶۷	۸۲/۷۳	۱۱۷/۶	۶۹/۵	۶۲/۸۱
D	۱۶۵	۷۷/۵۶	۱۱۹/۷	۶۸/۴۲	۶۰/۳۲
E	۱۶۹/۳	۷۳	۱۱۴/۵	۶۷/۳۵	۵۷/۹۴
F	۱۶۷	۹۶/۵۹	۱۰۸/۹	۹۲/۴۵	۴۶/۶۶

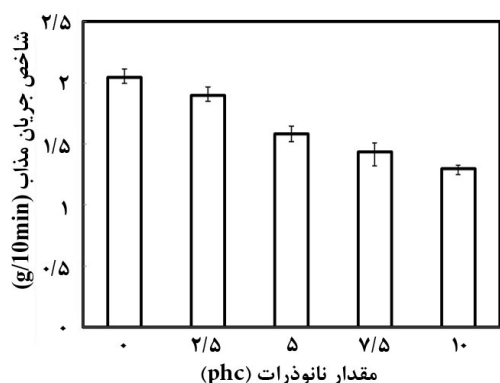
1. Crystallization temperature
2. Nucleating effect

۳-۳- نتایج شاخص جریان مذاب

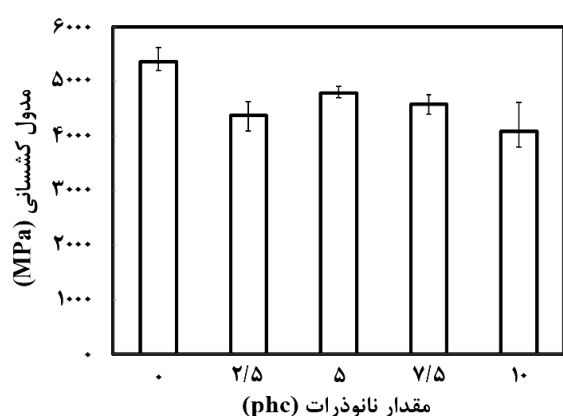
وجود نانوذرات کربنات کلسیم در آمیخته پلی پروپیلن-الیاف چوب، شاخص جریان مذاب را تا ۳۶/۵ درصد کاهش داد (شکل ۳). دو مکانیزم با اثرهای مخالف همدیگر در تعیین اثر نانوذرات کربنات کلسیم بر شاخص جریان مذاب آمیخته‌های PP/WF/nano-CaCO₃ وجود دارد. وجود و پراکندگی نانوذرات کروی شکل در پلیمر مذاب، باعث آسان‌تر شدن لغزش زنجیره‌های پلیمر روی هم دیگر شده [۲۱]. که این مکانیزم می‌تواند منجر به افزایش شاخص جریان مذاب شود. از سوی دیگر، حضور ذرات معدنی در آمیخته چوب-پلاستیک می‌تواند مانعی در مقابل حرکت پلیمر مذاب در میان الیاف چوب شده [۲۲] و منجر به کاهش شاخص جریان مذاب شود. نتایج حاصل از آزمون شاخص جریان مذاب نشان می‌دهد که مکانیزم دوم در تعیین شاخص جریان مذاب آمیخته‌های مختلف PP/WF/nano-CaCO₃، عامل غالب می‌باشد.

۳-۴- نتایج آزمون کشش

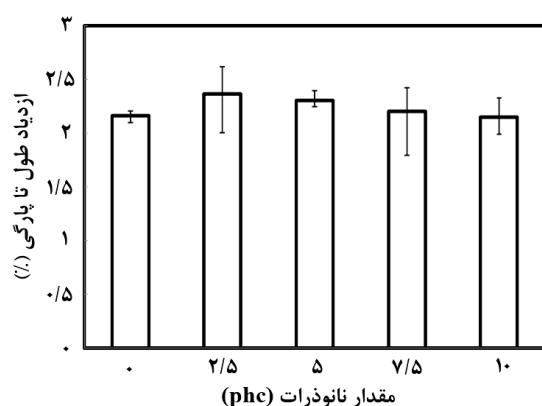
مطابق شکل ۴، با افزودن نانوذرات کربنات کلسیم، کاهش محسوس در میزان استحکام کششی در مقایسه با کامپوزیت چوب-پلاستیک بدون نانوذرات مشاهده می‌شود. این کاهش ممکن است به مهاجرت نانوذرات به فصل مشترک الیاف چوب و پلیمر و در نتیجه کاهش مقدار چسبندگی بین پلیمر و چوب نسبت داده شود [۲۳]. استحکام کششی کامپوزیت‌های پلیمری، بستگی زیادی به چسبندگی بین زمینه پلیمری و ذرات تقویت کننده دارد [۲۴]. عامل دیگری که می‌تواند باعث کاهش استحکام کششی شود کاهش مقدار بلورینگی زمینه پلیمری می‌باشد [۲۵].



شکل ۳ اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم بر شاخص جریان مذاب کامپوزیت‌های PP/WF



شکل ۵ اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم روی مدول کشسانی کامپوزیت‌های PP/WF



شکل ۶ اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم بر ازدیاد طول تا پارگی در کامپوزیت‌های PP/WF

۳-۵- نتایج آزمون خمشی

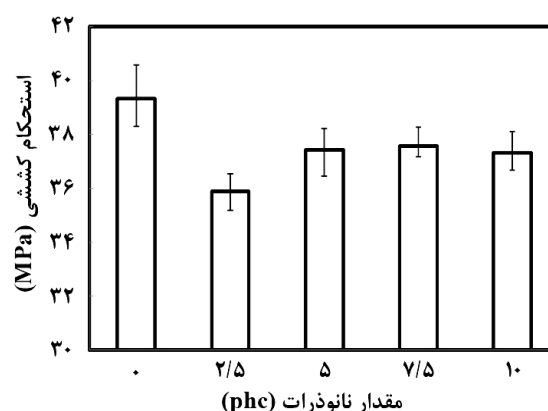
شکل ۷، اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم را بر استحکام خمشی کامپوزیت پلی‌پروپیلن-چوب نشان می‌دهد.

مطابق شکل ۷، با افزایش درصد نانوذرات، استحکام خمشی کامپوزیت‌ها، به استثنای نمونه حاوی ۵ phc نانوذرات، کاهش یافته است. کاهش استحکام خمشی را احتمالاً می‌توان به تضعیف چسبندگی در فصل مشترک الیاف چوب و زمینه پلیمری نسبت داد. استحکام خمشی کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک تحت تأثیر پراکندگی ذرات چوب در زمینه پلیمری، میزان خیس شدگی چوب با پلیمر و چسبندگی بین آن‌ها می‌باشد [۲۹، ۹]. مهاجرت نانوذرات به فصل مشترک الیاف چوب و پلیمر، می‌تواند باعث افت چسبندگی الیاف چوب به زمینه پلیمری شود. افزون بر این، با افزودن نانوذرات از سیلان مذاب

مطابق جدول ۲، نتایج آزمون‌های گرماسنجی نشان داد که با افزودن نانوذرات، درجه بلورینگی کاهش می‌یابد.

طبق شکل ۵، مدول کشسانی کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک با افزودن درصدهای مختلف نانوذرات، بر خلاف انتظار، دچار یک کاهش نسبی در مقایسه با کامپوزیت چوب-پلاستیک بدون نانوذرات شده است. مدول ذرات غیر ارگانیک معمولاً خیلی بیشتر از زمینه پلیمری بوده و افزودن نانوذرات صلب به پلیمر پایه می‌تواند منجر به افزایش مدول شود [۲۶]. از سوی دیگر، مدول کشسانی تحت تأثیر ساختار بلوری پلیمر زمینه می‌باشد. افزایش درجه بلورینگی و ابعاد گرده‌بلورها، مدول را افزایش می‌دهد [۲۷]. با توجه به نتایج مندرج در جدول ۲، افزودن نانوذرات منجر به کاهش درجه بلورینگی و افزایش دمای بلورینگی شده است. بنابراین علت کاهش مدول در اثر حضور نانوذرات را می‌توان به تغییر در ساختار پلیمر زمینه شامل کوچک‌تر شدن گرده‌بلورها و کاهش درجه ساختار بلورین نسبت داد. طبق جدول ۲ و شکل‌های ۴ و ۵، نتایج استحکام و مدول کششی دارای همبستگی با نتایج بلورینگی در نمونه‌های مختلف می‌باشند.

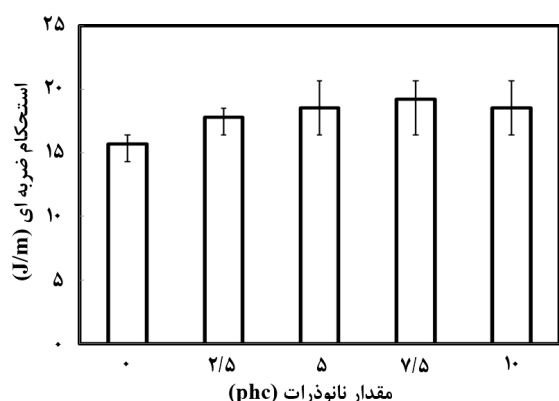
طبق شکل ۶، وجود نانوذرات کربنات کلسیم اثری جزئی بر درصد ازدیاد طول تا پارگی دارد. اگر چسبندگی خوبی بین ذرات پرکننده معدنی و پلیمر پایه برقرار باشد، حتی در حضور مقدار کمی ماده پرکننده، کاهش ازدیاد طول تا پارگی می‌تواند مورد انتظار باشد [۲۸]. عدم افت درصد ازدیاد طول تا پارگی را احتمالاً می‌توان به کاهش اندازه گرده‌بلورها در حضور نانو ذرات نسبت داد.



شکل ۴ اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم بر استحکام کششی کامپوزیت‌های PP/WF

۳-۶- نتایج آزمون ضربه

طبق شکل ۹، استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک با به کارگیری نانوذرات کربنات کلسیم افزایش می‌یابد و در نمونه حاوی ۷/۵ phc نانوذرات به بیشینه مقدار خود، که ۲۲/۵ درصد بیشتر از کامپوزیت چوب پلاستیک بدون نانوذرات است، می‌رسد. پراکندگی نانوذرات در زمینه پلیمری باعث می‌شود که انرژی ضربه در زمینه پلیمری توزیع شود [۱۷]. شکل ۲، پخش یکنواخت نانوذرات کربنات کلسیم را تا ۷/۵ phc وزنی در زمینه پلی پروپیلن نشان می‌دهد. افزایش در استحکام ضربه‌ای را همچنین می‌توان به خاصیت جوانه زنی نانوذرات در پلیمر زمینه و کاهش اندازه ی گردبورها نسبت داد. با کاهش اندازه گردبورها، چگالی مرزخانه‌ها کاهش یافته و در نتیجه مقاومت به ضربه بالا می‌رود [۲۷]. طبق شکل‌های ۲ و ۹، در نمونه حاوی ۱۰ phc نانوذرات، مناطق کلوخه‌ای از ذرات کربنات کلسیم تشکیل شده و از استحکام ضربه‌ای کاسته شده است.



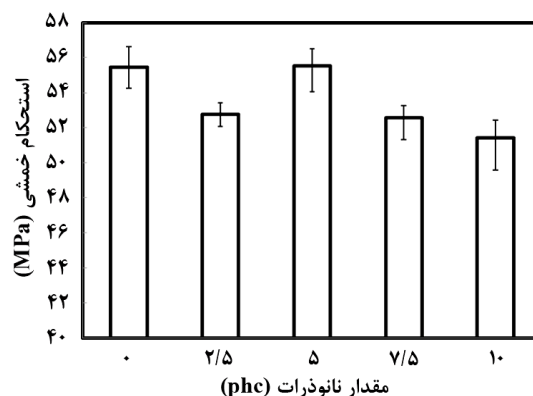
شکل ۹ اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم بر استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های PP/WF

۳-۷- نتایج آزمون جذب آب

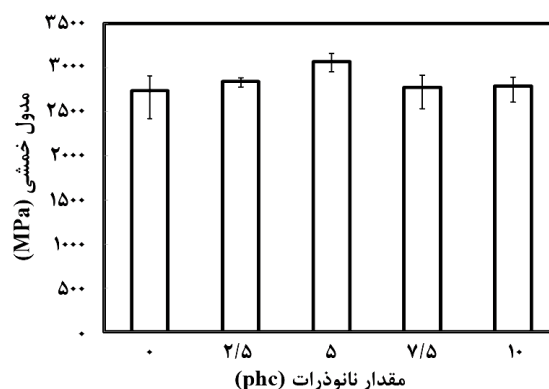
شکل ۱۰، اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم را بر مقدار جذب آب در کامپوزیت‌های پلی پروپیلن- چوب نشان می‌دهد. جذب آب در نمونه‌های حاوی نانوذرات کاهش یافت. حداقل جذب آب در نمونه حاوی ۷/۵ phc نانوذرات مشاهده شد که مقدار آن ۶۰/۷ درصد وزنی کمتر از نمونه بدون نانوذرات می‌باشد. حضور نانوذرات در زمینه پلیمری باعث ایجاد مسیری پر پیچ و خم در مقابل نفوذ آب شده، و در نتیجه جذب آب را در کامپوزیت چوب پلاستیک کاهش می‌دهد [۲۳، ۳۰].

کاسته شده و نفوذ پلیمر مذاب به درون حفره‌های الیاف چوب و در نتیجه خیس شدن الیاف توسط پلیمر محدود می‌شود [۲۹]. افزایش استحکام خمشی در نمونه حاوی ۵ phc نانوذرات کربنات کلسیم، را احتمالاً می‌توان به افزایش میزان بلورینگی در پلیمر زمینه نسبت داد. رفتار تغییرات در استحکام خمشی (شکل ۷)، دارای یک همبستگی با رفتار تغییرات در میزان بلورینگی (جدول ۲) می‌باشد.

طبق شکل ۸، با به کارگیری نانوذرات کربنات کلسیم، مدول خمشی کامپوزیت‌های الیاف چوب-پلی پروپیلن تا حدود ۱۲ درصد افزایش می‌یابد. حداکثر مدول خمشی در آمیخته حاوی ۵ phc نانوذرات به دست آمد. علت کاهش مدول خمشی در نمونه‌های حاوی مقادیر بیشتر از نانوذرات (۷/۵ و ۱۰ phc) را احتمالاً می‌توان به کاهش مقدار بلورینگی پلیمر زمینه و کلوخه‌ای شدن ذرات کربنات کلسیم نسبت داد.



شکل ۷ اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم بر استحکام خمشی کامپوزیت‌های PP/WF

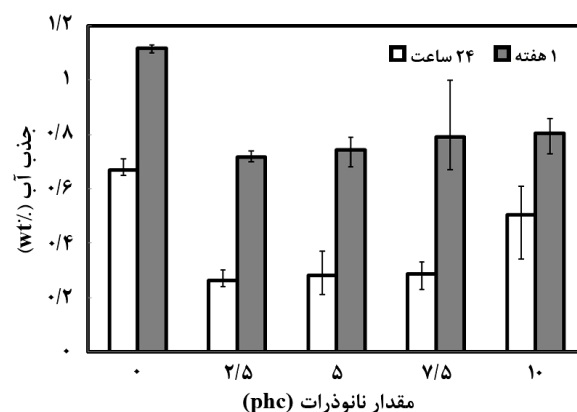


شکل ۸ اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم بر مدول خمشی کامپوزیت‌های PP/WF

نتایج استحکام کششی، مدول کشسانی و همچنین استحکام خمشی دارای همبستگی با نتایج درجه بلورینی در نمونه‌های مختلف می‌باشند. کاهش محسوس استحکام کششی در نانوکامپوزیت‌های PP/WF/CaCO₃، نه تنها به کاهش درجه بلورینی بلکه به وجود نانوذرات کربنات کلسیم در محل تماس الیاف چوب و پلیمر زمینه و در نتیجه کاهش مقدار چسبندگی بین آن‌ها، نسبت داده شد.

۵- مراجع

- [1] Wielage B., Lampke T. h., Utschick H., Soergel F., "Processing of Natural-Fibre Reinforced Polymers and the Resulting Dynamic- Mechanical Properties", *J Mater Process Technol.*, Vol. 139, 2003, pp. 140-146.
- [2] Faruk O., Matuana L. M., "Reinforcement of Rigid PVC/Wood-Flour Composites with Multi-Walled Carbon Nanotubes", *J Vinyl Addit. Technol.*, Vol. 14, No. 2, 2008, pp. 60-64.
- [3] Faruk O., Matuana L. M., "Nanoclay Reinforced HDPE as a Matrix for Wood-Plastic Composites", *Compos Sci Technol.*, Vol. 68, No. 9, 2008, pp. 2073-2077.
- [4] Matuana L. M., Park C. B., Balatinecz J. J., "The Effect of Low Levels of Plasticizer on the Rheological and Mechanical Properties of Polyvinyl Chloride/Newsprint-Fiber Composites", *J Vinyl Addit. Technol.*, Vol. 3, No. 4, 1997, pp. 265-273.
- [5] Mengelglu F., Matuana L. M., King J. A., "Effects of Impact Modifiers on the Properties of Rigid PVC/Wood-Fiber Composites", *J Vinyl Addit Technol.*, Vol. 6, No. 3, 2000, pp. 153-157.
- [6] Park B. D., Balatinecz J. J., "Mechanical Properties of Wood-Fiber/Toughened Isotactic Polypropylene Composites", *Polym Compos.*, Vol. 18, No. 1, 1997, pp. 79-89.
- [7] Klyosov A. A., *Wood-Plastic Composites*, New York, John Wiley & Sons, 2007, pp. 26.
- [8] Klyosov A. A., *Wood-Plastic Composites*, New York, John Wiley & Sons, 2007, pp. 133-154.
- [9] Nourbakhsh A., Ashori A., "Wood Plastic Composites from Agro-Waste Materials: Analysis of Mechanical Properties", *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2010, pp. 2525-2528.
- [10] Ziaei Tabari H., Nourbakhsh A., Ashori A., "Effects of Nanoclay and Coupling Agent on the Physico-Mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Wood Flour/Polypropylene Composites", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 51, No. 2, 2011, pp. 272-277.



شکل ۱۰ اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم بر میزان جذب آب در کامپوزیت‌های PP/WF

با افزودن مقدار بیشتری از نانوذرات، جذب آب بطور جزئی افزایش یافت. از آنجایی که مقدار سازگارکننده MAPP استفاده شده در تمامی آمیخته‌ها ثابت می‌باشد، بنابراین با افزایش مقدار نانوذرات، از مقدار MAPP صرف شده جهت سازگاری الیاف چوب با پلی‌پروپیلن کاسته شده و صرف سازگاری نانوذرات کربنات کلسیم با پلی‌پروپیلن می‌شود. این عامل ممکن است باعث افزایش گروه‌های هیدروکسیل آزاد روی الیاف لیگنوسولزیک چوب، و در نتیجه افزایش جذب آب شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خواص مکانیکی، حرارتی و جذب آب نانوکامپوزیت‌های PP/WF/CaCO₃ به طور تجربی مطالعه شد. افزودن نانوذرات کربنات کلسیم به PP/WF سبب کاهش مقدار جذب آب تا ۶۰/۷ درصد و افزایش مقاومت ضربه‌ای تا ۲۲/۵ درصد نسبت PP/WF می‌شود.

نتایج آزمون‌های حرارتی نشان‌دهنده افزایش دمای بلورینی و کاهش درصد بلورینی نمونه‌های محتوی نانوذرات کربنات کلسیم در مقایسه با کامپوزیت پلی‌پروپیلن-چوب بوده که این نتایج به ترتیب به اثر جوانه زنی نانوذرات کربنات کلسیم و همچنین ممانعت نانوذرات از رشد بلورینه‌ها در زمینه پلی‌پروپیلن نسبت داده شد. بیشترین مقدار بلورینی، مدول و استحکام خمشی در نانوکامپوزیت چوب-پلی‌پروپیلن محتوی ۵phc نانو کربنات کلسیم، و بیشترین دمای بلورینی و مقاومت ضربه‌ای در نانوکامپوزیت محتوی ۷/۵ phc نانوذرات کربنات کلسیم مشاهده شد.

- [21] Osman M. A., Atallah A., Schweizer T. h., Öttinger C. h., "Particle-Particle and Particle-Matrix Interactions in Calcite Filled High-Density Polyethylene-Steady Shear", *Journal of Rheology*, Vol. 48, No. 5, 2004, pp. 1167-1184.
- [22] Gwon J. G., Lee S. Y., Chun S. J., Doh G. H., Kim J. H., "Effects of Chemical Treatments of Hybrid Fillers on the Physical and Thermal Properties of Wood Plastic Composites", *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, 2010, pp. 1491-1497.
- [23] Kord B., Hosseini Kiakojouri S. M., "Effect of Nanoclay Dispersion on Physical and Mechanical Properties of Wood Flour/Polypropylene/Glass Fiber Hybrid Composites", *Bio Resources*, Vol. 6, No. 2, 2011, pp. 1741-1751.
- [24] Liang J. Z., "Toughening and Reinforcing in Rigid Inorganic Particulate Filled Poly (Propylene): A Review", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 83, 2001, pp. 1547-1555.
- [25] Tripathi D., *Practical Guide to Polypropylene*, Shawbury, Shropshire, Rapra Technology Ltd., 2002, p. 29.
- [26] Fu S. Y., Feng X. Q., Lauke B., Mai Y. W., "Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-Polymer Composites", *Composites; Part B: Engineering*, Vol. 39, 2008, pp. 933-961.
- [27] Deshmane C., Yuan Q., Misra R. D. K., "On the Fracture Characteristics of Impact Tested High Density Polyethylene-Calcium Carbonate Nanocomposites", *Materials Science and Engineering, Part A: Vol. 452-453*, 2007, pp. 592-601.
- [28] Oksman K. and Clemons C., "Mechanical Properties and Morphology of Impact Modified Polypropylene-Wood Flour Composites", *J Appl Polym Sci.*, Vol. 67, 1998, pp. 1503-1513.
- [29] Balasuriya P. W., Ye L., Mai Y. W., "Mechanical Properties of Wood Flake-Polyethylene Composites. Part I: effects of Processing Methods and Matrix Melt Flow Behavior", *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, 2001, pp. 619-629.
- [30] Ghasemi I., Kord B., "Long-Term Water Absorption Behaviour of Polypropylene/Wood Flour/Organoclay Hybrid Nanocomposite", *Iranian Polymer Journal*, Vol. 18, No. 9, 2009, pp. 683-691.
- [11] Kord B., Hosseini Kiakojouri S. M., "Effect of Nanoclay Dispersion on Physical and Mechanical Properties of Wood Flour/Polypropylene/Glass Fiber Hybrid Composites", *Bio Resources*, Vol. 6, No. 2, 2011, pp. 1741-51.
- [12] Mohd Ishak Z. A., Kusmono, Chow W. S., Takeichi T., Rochmadi, "Effect of Organoclay Modification on the Mechanical, Morphology, and Thermal Properties of Injection Molded Polyamide6/ Polypropylene/ Montmorillonite Nanocomposites", *Proceedings of the Polymer Processing Society 24th Annual Meeting*, Salerno (Italy), June 15-19, 2008.
- [13] DeBoest J. F., *Engineered Materials Handbook Vol. 2: Engineering Plastics*, Ohio, ASM International, 1988, pp. 192-193
- [14] Yang K., Yang Q., "Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites", *Materials Letters*, Vol. 60, 2006, pp. 805-809.
- [15] Abu Bakar A., Rosli N. N. M., "Effect of Nano-Precipitated Calcium Carbonate on Mechanical Properties of PVC-U and PVC-U/Acrylic Blend", *Teknologi.*, Vol. 45, 2006, pp. 83-93.
- [16] Hanim H., Zarina R., Fuad M. Y. A., Ishak Z. A. M., Hassan A., "The Effect of Calcium Carbonate Nanofiller on the Mechanical Properties and Crystallization Behaviour of Polypropylene", *Malaysian Polymer Journal*, Vol. 3, No. 12, 2008, pp. 38-49.
- [17] Zhang Q. X., Yu Z. Z., Xie X. L., Mai Y. W., "Crystallization and Impact Energy of Polypropylene/CaCO₃ Nanocomposites with Nonionic Modifier", *Polymer*, Vol. 45, 2004, pp. 5985-5994.
- [18] Lin Z., Renneckar S., "Nanocomposite-Based Lignocellulosic Fibers 2: Layer-by-Layer Modification of Wood Fibers for Reinforcement in Thermoplastic Composites", *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, 2011, pp. 84-91.
- [19] Fuad M. Y. A., Hanim H., Zarina R., Ishak Z. A. M., Hassan A., "Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites- Effects of Processing Techniques and Maleated Polypropylene Compatibilizer", *EXPRESS Polymer Letters*, Vol. 4, No. 10, 2010, pp. 611-620.
- [20] Zhong W. H., Sui G., Fuqua M. A., Ulven C. A., "Conducting Properties of Polypropylene/Carbon Nanofiber Composites", *16th International Conference on Composite Materials (ICCM)*, Kyoto, Japan, 2007, pp. 1-6.