

استفاده از ذرات نانو رس در بهبود خواص کاربردی کامپوزیت سبوس برنج - پلاستیک

الهام علینقی زاده^۱- اویس افضلی نیز^۲- پویانه آفابور خامنه^۳

۱. دانشجوی دکترای شیمی دانشگاه آزاد یزد - مدیر واحد تحقیق و توسعه شرکت رنگدانه سیرجان
۲. دانشجوی دکترای سازه دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی تهران - مدیر واحد علوم تحقیقات تهران - مدیر سلامت، ایمنی و محیط زیست شرکت رنگدانه سیرجان
۳. دانشجوی دکترای مدیریت محیط زیست - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات تهران - مدیر سلامت، ایمنی و محیط زیست شرکت رنگدانه سیرجان

چکیده

در این تحقیق اثر مقدار نانو ذرات رس بر ویژگی های کاربردی کامپوزیت سبوس برنج - پلاستیک حاصل از پلی پروپلین و سبوس برنج مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور سبوس برنج نسبت وزنی ۵۰ درصد با پلی پروپلین مخلوط شد و نانورس نیز با نسبت وزنی ۰،۰۱،۰۲ درصد و ماده سازگارکننده مالئیک انیدرید اصلاح شده با پلی پروپلین به میزان ۲ درصد در تمام ترکیب ها استفاده شد. سپس نانوکامپوزیت سبوس برنج - پلاستیک با استفاده از روش قالب گیری تریکی ساخته و خواص مختلف فیزیکی، مکانیکی بر روی نمونه ها انجام گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار نانو ذرات رس از ۰ به ۳٪ مقاومت کششی و خمشی، مدول کششی و خمشی، ازدیاد طول و زمان نانوکامپوزیت افزایش می یابد. در صورتی که مقاومت به ضربه جذب آب و واکنشیدگی ضخامت نانوکامپوزیت سبوس برنج - پلاستیک با افزایش مقدار نانورس کاهش می یابد. همچنین بررسی نوع فازها و مورفولوژی نانوکامپوزیت سبوس برنج - پلاستیک به کمک روش پراش اشعه ایکس الکترونی انتقالی نشان داد که توزیع نانو ذرات رس در زمینه پلیمری از نوع ساختار بین لایه ای است و با افزایش مقدار نانو ذرات رس، فاصله بین لایه ها افزایش می یابد.

کلمات کلیدی: فرآورده سبوس برنج - پلاستیک، نانورس، خواص کاربردی، میکروسکوپ عبوری الکترونی، اشعه ایکس.

۱- مقدمه

کامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک که به اختصار WPCs نامیده می شود. گروه جدیدی از مواد هستند که در طی سالیان اخیر مورد توجه بسیاری از محققان و نیز بخش عده ای از صنعت قرار گرفته است. در ساخت این کامپوزیت ها محدوده وسیعی از پلیمرهای گرمائرنم از قبیل پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی وینیل کلراید، پلی استایرن و پلی استر به همراه مواد لیگنوسلولزی یا بازمانده کشاورزی (آرد چوب، خاک اره، پوست، کاغذ، کارتون، مقوا، ضایعات کارخانجات سبوس برنج بری، کاه و کلش برنج، کتان، کنف و...) مورد استفاده قرار می گیرند. تقویت کننده های لیگنوسلولزی (طبیعی) در مقایسه با دیگر تقویت کننده های رقیب خود مانند الیاف شیشه و پرکننده هایمعدنی دارای مزیت های فراوانی از جمله دانسته کمتر، مقاومت و مدول ویژه بالاتر، سایش نسبی کم و سهولت سطح الیاف بوده و ضمناً به طور گسترده ای در دسترس می باشند. همچنین این الیاف مصنوعی ارزانتر بوده و می توانند در بسیاری از کاربردهایی که در آنها صرفه جویی در هزینه بر روی خواص مقاومتی محصول ارجح است، جایگزین الیاف مصنوعی شوند [۱]. مهمترین معایب الیاف طبیعی در کامپوزیت ها عبارتند از: دمای مجاز پایین تر برای فراوری، دشواری پراکنده کردن و پخش این پرکننده ها در ماده زمینه پلیمری، ناسازگاری الیاف طبیعی آب گریز و احتمال جذب رطوبت توسط الیاف و به دنبال ان کامپوزیت ساخته شده [۲].

امروزه با ورود فناوری نانو در علم مواد، پلیمرهای تقویت شده با پرکننده های نانو مورد توجه جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته و از نظر علمی موضوع جدیدی در پژوهش ها در مقیاس حدواتسط مطالعات در مقیاس های میکرو، گشوده شده و شناخت رفتار و برهم کنش مواد در محدوده نانو در زمرة اولویت های پژوهشی قرار گرفته است. از دیدگاه صنعتی آنچه باعث جلب توجه بسیاری از صنایع به این موضوع شده بهبود چشمگیر خواص کامپوزیت ها است. بنابراین نانوکامپوزیت ها در واقع طبقه جدیدی از کامپوزیت های پلیمری را تشکیل می دهند که در ساختار آنها ذرات با تبعاعد نانو مورد استفاده قرار می گیرد که از جمله این نانوذرات می توان به نانو ذرات رس اشاره کرد که به علت ابعاد خاص و ضریب ظاهری بالا در مقایسه با سایر پرکننده ها در مقادیر بسیار اندک موجب بهبود خواص کامپوزیت های پلیمری می شوند. به همین دلیل در طی سال های اخیر استفاده از خاک رس اصلاح شده به عنوان پرکننده نانو در ساخت نانوکامپوزیت های پلیمری در حجم قابل توجهی مورد استفاده قرار می گیرد به طوری که مصرف مقادیر اندکی از آن سبب افزایش مدول، استحکام، مقاومت گرمایی، کاهش نفوذپذیری گاز، مقاومت در برابر اشتعال و بهبود خواص فیزیکی می گردد. همچنین این افزایش خواص در اکثر مواقع باعث کاهش خواص در مو دیگر نمی شوند [۵,۴,۳]. بنابراین با توجه به اهمیت موضوع و رویکرد جهانی به سوی نانوکامپوزیت ها و ناشناخته بودن سازوکار این مواد، در سال های اخیر مطالعات بسیاری در راستای شناسایی خواص نانوکامپوزیت های پلیمری - خاک رس و توسعه کاربردی این گروه از مواد شکل گرفته است [۴]. هدف اصلی این پژوهش، بررسی خصوصیات کاربردی نانوکامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک حاصل از سبوس برنج-پلی پروپیلن و نانورس برای مصارف صنعتی بوده است.

۲- نحوه انجام آزمایش

۱- مواد

در این تحقیق از پلی پروپیلن تولید شده توسط شرکت پتروشیمی جم با شاخص جریان مذاب 0.9g/cm^3 و چگالی 0.9g/cm^3 با نام تجاری ز ۵۵۰ به عنوان ماده پلیمری از مالئیک انیدرید پیوند شده با پلی پروپیلن از محصولات شرک آریا پلیمر پیشگام به عنوان عامل سازگارکننده و سبوس برنج تولید شده توسط نیروانا سلامت، با ابعاد $100 \times 100 \times 100$ میکرون استفاده شد. همچنین از پودر نانورس تولید شده توسط شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان استفاده شده است.

۲- فرایند اختلاط

برای بررسی میزان اثر نانو ذرات رس بر خواص کامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک حاصل از پلی پروپیلن و سبوس برنج، نانورس کلوژیت B ۳۰ در چهار سطح 0.1% , 0.2% , 0.3% مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۱). فرایند اختلاط مواد با دستگاه مخلوط کن داخلی در شرکت رنگدانه سیرجان با دمای اختلاط 180°C ، سرعت اختلاط 60 دور در دقیقه انجام شد که پس از اختلاط مواد چند سازه بی شکل تولید شده پس از سرد شدن دوباره آسیاب و به دستگاه قالب گیری تزریقی منتقل شده و این دستگاه پس از ذوب مجدد، ماده مذاب را به درون قالب هایی تزریق نموده و نمونه های مورد نظر تهیه می شود.

۳- اندازه گیری خواص نانوکامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک

ویژگی های مکانیکی شامل آزمون های خم شکن، کشش و ضربه فاقدار به ترتیب مطابق استاندارهای شماره D ۷۴۷ و D ۶۳۸ و آین نامه ASTM مورد ارزیابی قرار گرفت [۹].

اندازه گیری خواص ویسکوالاستیک شامل مدول اتلاف و مدول ذخیره بر اساس تحلیل دینامیکی - گرمایی - مکانیکی DNTA انجام شد [۹].

جدول ۱. درصد وزنی اجزای ماده مرکب سبوس برنج پلاستیک در نمونه های مختلف.

شماره نمونه	کد نمونه	سبوس برنج (%)	پلی پروپیلن (%)	سازگارکننده (%)	نانورس (%)
۱	SP-۱	۵۰	۵۰	۲	۰
۲	SP-۲	۵۰	۵۰	۲	۱
۳	SP-۳	۵۰	۵۰	۲	۲
۴	SP-۴	۵۰	۵۰	۲	۳

خواص فیزیکی شامل جذب آب و واکشیدگی ضخامت به ترتیب مطابق استاندار D ۷۰۳ آین نامه ASTM اندازه گیری شد [۹].

۴-۲- ریخت شناسی

۴-۱- آزمون تفرق اشعه ایکس (XRD)

پراش پرتو اشعه ایکس، امکان شناخت نوع ساختار کریستالو گرافی (ساختار لایه لایه ای و بین لایه ای) نانوذرات رس در نانوکامپوزیت های پلیمری و چگونگی توزیع خاک رس را در زمینه پلیمری فراهم می کند. از کاربردهای بسیار مهم این روش محاسبه فاصله بین لایه ها می باشد که با استفاده از رابطه برآگ به صورت زیر محاسبه می شود [۵,۴,۳]:

$$d = n\gamma / \sin \theta \quad (1)$$

که در رابطه فوق، d فاصله صفحات، n عدد صحیح، θ زاویه پراغ و γ طول موج اشعه ایکس می باشد.

در این مقاله پراش اشعه ایکس توسط دستگاه XRD با تشعشع لامپ CuKa طول موج $1.54 \text{ nm} = // = 0.02 \text{ گام} / 0.02 \text{ درجه}$ ، سرعت $0/3$ درجه بر دقیقه و زاویه پراش (2θ) در دامنه $12-0$ درجه انجام شد. نمونه ها به صورت ورقه ای با ابعاد $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ برای این آزمون تهیه شدند.

۴-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

برای تصویربرداری نانوکامپوزیت از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM ۲۰۸، ساخت شرکت PHILIPS هلند با شدت ولتاژ 100 Kv استفاده شد. البته نمونه برداری با چاقو الماسه دستگاه اولترامیکروتوم مدل Leica Ultratct UCT ساخت کشور آلمان با ضخامت $60-100 \text{ نانومتر}$ از نمونه انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۱- خواص مکانیکی

نتایج نشان داد که تاثیر 5% نانو ذرات رس بر روی ویژگی های مکانیکی کامپوزیت سبوس برنج - پلاستیک قابل ملاحظه است. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می شود با افزایش مقدار نانو رس از $0\% \text{ تا } 3\%$ مقاومت کششی و خمشی، مدول کششی و خمشی و ازدیاد طول نانوکامپوزیت سبوس برنج - پلاستیک افزایش یافته در حالی که مقاومت به ضربه فاقدار کاهش می یابد. تاثیر نانو ذرات رس بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های پلیمری به شکل، اندازه، ضربی ظاهری، نوع، مقدار، ساختار بلوری، کیفیت و مقدار پراکنش پراکنده شدن نانو ذرات رس و نحوه اتصال آنها با پلیمر در سطح اتصال بستگی دارد [۱,۳]. از این رو می توان افزایش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت را هنگام استفاده از $3\% \text{ نانورس}$ ، به ضربی ظاهری بالای نانو ذرات رس و تشکیل ساختار بین لایه ای در نانوکامپوزیت سبوس برنج- پلاستیک مرتبط دانست. ضربی ظاهری بالای نانو ذرات رس در قابلیت تقویت کنندگی بالای نانو ذرات رس در کامپوزیت نقش 5% و موجب می شود تا سطح مشترک بین دو فار افزایش پیدا کرده و در نتیجه مقاومت مکانیکی کامپوزیت افزایش یابد. همچنین تشکیل ساختار در نانوکامپوزیت به دلیل تاثیر بین سطحی زنجیره های آلی و نانو ذرات رس و نیز جهت یافتنگی ذرات سیلیکات لایه ای موجب افزایش ازدیاد طول کامپوزیت می شود. از طرفی به نظر می رسد تجمع و تراکم توده های رس در تشکیل مناطق با تمرکز تنش بالا از یک طرف و عدم تشکیل ساختار ورقه ای از طرف دیگر از جمله دلایل کاهش مقاومت به ضربه فاقدار کامپوزیت باشند.

جدول ۲. تاثیر مقدار نانو ذرات رس بر ویژگی های مکانیکی کامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک

نانورس (درصد وزنی)	مقاطومت خمی (مگاپاسگال)	مدول خمی (مگاپاسگال)	مقادیر کششی (مگاپاسگال)	مدول کششی (مگاپاسگال)	ازدیاد طول (درصد)	مقاومت به ضربه فاقدار (مگاپاسگال)
۰	۳۱/۶	۱۵۲۰	۱۸/۰۹	۱۹۵۰	۲/۱۸	۴/۶۶
۱	۳۵/۸۵	۱۶۱۰	۲۱/۰۲	۲۱۸۰	۲/۵۳	۴/۳۱
۲	۳۶/۸۳	۱۶۹۰	۲۱/۹۵	۲۲۳۰	۲/۷۴	۴/۲۴
۳	۳۷/۷۹	۱۷۲۰	۲۲/۴۶	۲۳۰۰	۲/۸۶	۴/۲۳

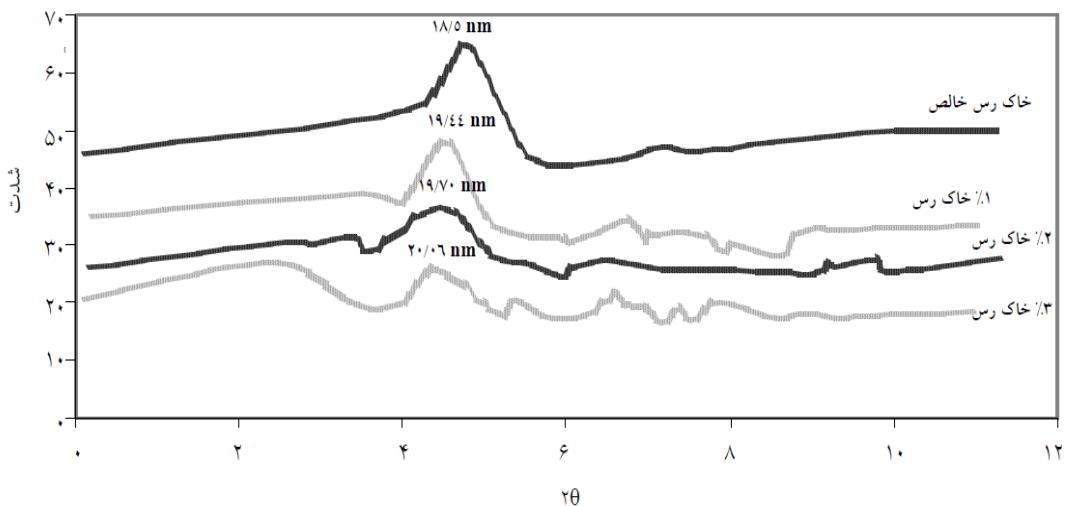
۲-۳- خواص فیزیکی

همانطور که در جدول ۵ مشاهده می شود، با افزایش مقدار نانو رس از ۰ به ۳٪ جذب آب و واکشیدگی ضخامت نانوکامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک کاهش می یابد. به نظر می رسد ویژگی نفوذ ناپذیری نانو ذرات رس مانع از نفوذ آب به درون زمینه پلیمری می شود. برای این منظور سه مکانیزم اول مرتبط با طبیعت آب گریز سطح رس می باشد که این ویژگی موجب غیرفعال شدن رطوبت می شود. مکانیزم دوم مرتبط به این ویژگی است که لایه های سیلیکاتی ذرات رس به دلیل داشتن ضربی ظاهری بالا باعث طولانی تر و پر پیچ و خم شدن مسیر عبور مولکول ها در زمینه پلیمری می شوند که این امر موجب به تعویق انداختن نفوذ آب به داخل کامپوزیت می شود. مکانیزم سوم نیز بر این موضوع دلالت د که نانو ذرات رس به علت داشتن خاصیت جوانه زنی، موجب تشکیل ساختار بلوری در کامپوزیت می شوند [۱۳, ۱۴, ۱۵]. این امر نیز به نوبه خود باعث کاهش روند جذب آب می شود.

جدول ۴. تاثیر مقدار نانو ذرات رس بر ویژگی های مکانیکی سبوس برنج-پلاستیک

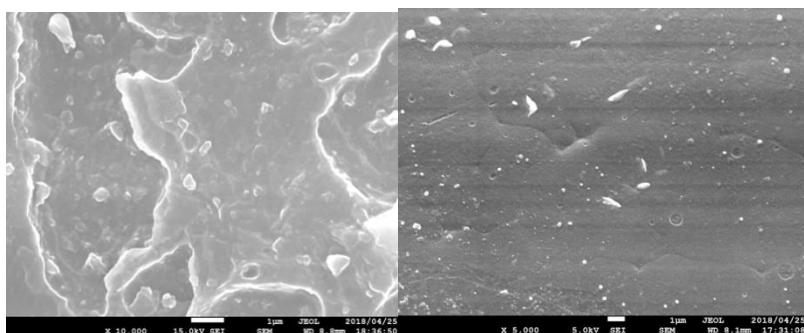
نانورس (درصد وزنی)	جذب آب (درصد)	واکشیدگی ضخامت (درصد)
۰	۲/۶۳	۰/۸۳
۱	۲/۱۹	۰/۶۹
۲	۱/۹۸	۰/۶۱
۳	۱/۸۵	۰/۵۹

شکل ۱ پراش پرتو اشعه ایکس نانو ذرات رس را در کامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک حاصل از پلی پروپیلن و سبوس برنج نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش مقدار نانورس از ۰ به ۳٪ فاصله بین لایه های سیلیکاتی افزایش یافته و پیک پراش اشعه ایکس نانورس اصلاح شده کلوییزیت $30B$ در زاویه $4/76^{\circ}$ با فاصله بین لایه ای $d = 18/5nm$ ایجاد می شود که با افزایش مقدار نانورس تا ۳٪ پیک پراش اشعه ایکس در نانوکامپوزیت به سمت عقب شیفت کرده که مربوط به فاصله بین لایه ای $d = 20/06nm$ است. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود نانوکامپوزیت تشکیل شده از نوع بین لایه ای می باشد زیرا قله مربوط به ناحیه بلوری نانورس کاملا از بین نرفته و فقط به سمت عقب و 2θ های پایین تر کاهش یافته است. به عبارت دیگر فاصله بین لایه های سیلیکاتی نانورس به دلیل نفوذ زنجیره های پلیمری افزایش یافته ولی از هم گسیختگی کامل لایه های رس رخ نداده است. این در حالی است که اگر ساختار نانوکامپوزیت ساختار بلوری هیچ قله ای در منحنی باقی نخواهد ماند.



شکل ۱. ساختار نانوکامپوزیت ساختار بلوری هیچ قله ای

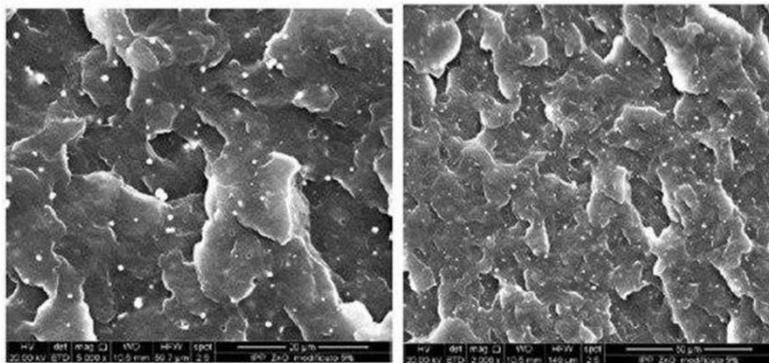
به منظور مشاهده ساختار نانوکامپوزیت و تایید نتایج آزمون اشعه ایکس از تصاویر الکترونی عبوری استفاده شد. در شکل ۲، تصویر مربوط به نانوکامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک حاصل از پلی پروپیلن و سبوس برنج حاوی نانورس نشان داده شده است. همانطور که مشخص است یک پیوستگی خاص بین دو فاز وجود دارد بنابراین عملایک فاز مشاهده می شود و می توان ادعا نمود که از یک سو دو پلیمر مورد استفاده یعنی پلی پروپیلن و سازگار کننده به خوبی با هم سازگاری داشته و از سویی دیگر همانطور که از تصاویر مشخص است به کمک مالئیک اندیردی به عنوان سازگار کننده شاهد سازگاری قابل قبولی میان فاز پلیمری و خاک رس در نقش فاز پرکننده می باشیم. در تصویر میکروسکوپی دانه های سفید رنگ وجود سبوس برنج را در کامپوزیت نشان می دهد. لایه های رس به طور کامل از یکدیگر جدا نشده اند و این عدم جدایش کامل لایه ها موجب ایجاد ساختار بین لایه ای در نانوکامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک شده است که صحت این تصاویر توسط نتایج آزمون اشعه ایکس نیز تایید شد.



SP-۲

SP-۱

شکل ۲. تصاویر توسط نتایج آزمون اشعه ایکس



SP-۳ SP-۴

شکل ۳. تصاویر توسط نتایج آزمون اشعه ایکس

۴- نتیجه گیری

۱. نانوکامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک شامل مقاومت کششی و خمشی، مدول کششی و خمشی و ازدیاد طول با افزایش مقدار نانوذرات رس افزایش یافته در صورتی که مقاومت به ضربه فاقدار کاهش می یابد. خواص ویسکوالاستیک نانوکامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک شامل: مدول ذخیره و مدول انتلاف با افزایش مقدار نانوذرات رس افزایش می یابد.

۲. خواص فیزیکی نانوکامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک شامل جذب آب و واکشیدگی ضخامت با افزایش مقدار نانوذرات رس کاهش می یابد.

۳. بررسی نانو کامپوزیت سبوس برنج-پلاستیک به کمک روش پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که توزیع نانوذرات رس در زمینه پلیمری از نوع ساختار بین لایه ای است و با افزایش مقدار نانوذرات رس فاصله بین لایه ها افزایش می یابد.

منابع و مأخذ

۱-ASTM. ۱۹۹۰.. Evaluating Mechanical and Physical properties of wood-plastic composites products.

American Society For Testing And Materials.

۲-Broysiak, S., Paukszta, D., and Helwig, M. ۲۰۰۶. Flammability of wood-polypropylene nanocomposites.

Journal of Polymer Degardation Stability (۹۱), ۳۲۳۹-۳۲۴۲.

۳-Choonghee, J. and H.E, Naguib. ۲۰۰۷. Effect of nanoclay and foaming condition on the mechanical

properties of HDPE-Clay nanocomposites foams. Journal of Cellular Plastics, Vol ۴۳, ۱۱۱-۱۲۱.

۴-Chowdhury, F.H, M.V, Hosur., S. Jeelani. ۲۰۰۶. Studies on the flexural and thermomechanical properties

of woven carbon/nanoclay-epoxy laminateds. Material Science and Engineering A (۴۲۱), ۲۹۸-۳۰۶.

۵-Khunova, V., Kelnar, I., Simon, P. Duchon, M., Turekova, I., and Balog, K. ۲۰۰۷. Effect of nanoclays on the

flame retardancy of polymer nanocomposites, Journal of Chemistry Listry, ۱۰۱-۱۰۷.

۶-Timmerman, J.F., S.H., Brain., S, Janes. ۲۰۰۲. Composaite Science Technology (۶۲) ۱۲۴۹-۱۲۵۶.

۷-Tjong, S.C. ۲۰۰۶. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. Material Science and Engineering R ۵۳, ۷۳-۱۹۷.

۸-Wang, H., C, Zheng., M, Elkovich., L.J, Lee and K.W, Koelling. ۲۰۰۱. Processing and properties of polymericnanocomposites, Polymer Engineering Science ۴۱(۱۱), ۲۳۶-۲۴۶.

۹-Wang, L., K, Wang., L, Chen., Y, Zhang., C, He. ۲۰۰۵. Preperation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite.

۱۰-Wu, Q., Lei, Y., Clemons, C.M., Yao, F., Xu, Y., and Lian, K. ۲۰۰۷. Properties of HDPE/Clay/Wood

Nanocomposites, Journal of Plastic Technology ۲۷(۲), ۱۰۸-۱۱۵.

۱۱-Yuan, Q. and R.D.K, Misra., ۲۰۰۶. Impact fracture behavior of clay-reinforced polypropylene nanocomposites. Journal of Polymer Science (۴۷) ۴۴۲۱-۴۴۳۲.