

بررسی تأثیر ذرات نانورس بر ویژگی‌های آتشگیری نانوکامپوزیت چوب پلاستیک حاصل از آرد چوب - پلی پروپیلن*

بهزاد کرد¹

چکیده

در این پژوهش، اثر مقدار ذرات نانورس بر ویژگی‌های آتشگیری ماده مرکب چوب پلاستیک حاصل از پلی پروپیلن و آرد چوب مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، آرد چوب با نسبت وزنی 50 درصد با پلی پروپیلن مخلوط شد و نانورس نیز با نسبت وزنی 0، 2، 4 و 6 درصد استفاده گردید، همچنین ماده سازگارکننده MAPP به میزان 2 درصد در تمام ترکیب‌ها به کار رفت. سپس نانوکامپوزیت چوب پلاستیک با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی ساخته شد، و آزمون‌های مختلف آتش-گیری شامل مقدار زغال باقی‌مانده، مقدار سوختن، دود تولید شده، زمان سوختن و مقدار حرارت آزاد شده مطابق استاندارد ASTM بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار ذرات نانورس، مقدار زغال باقی‌مانده و زمان سوختن نانوکامپوزیت حاصله افزایش یافته، در صورتی که مقدار سوختن، مقدار حرارت آزاد شده و مقدار کل دود تولید شده کاهش می‌یابد. همچنین مطالعات ساختاری نانوکامپوزیت چوب پلاستیک به روش پراش اشعه ایکس نشان داد که توزیع ذرات نانورس در زمینه پلیمری از نوع بین لایه‌ای است، و با افزایش مقدار ذرات نانورس فاصله بین لایه‌ها کاهش می‌یابد.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت چوب پلاستیک، نانورس، خواص آتش‌گیری، ساختار بین لایه‌ای، پراش اشعه ایکس

* - مستخرج از طرح پژوهشی مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس

1- عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس. behzad_k8498@yahoo.com

مقدمه

یکی از مشکلات اساسی کامپوزیت‌های چوب پلاستیک قابلیت آتش‌گیری بسیار زیاد آنها است از این رو در دهه اخیر به دلیل وضع قوانین جدید دولتی در رابطه با ایمنی مصرف‌کنندگان دیرسوز کننده‌ها رشد شگرفی داشته‌اند. بعضی از پلیمرها مثل پلی‌وینیل کلراید به علت وجود عنصر کلر هالوژنی غیرقابل اشتعال هستند، در حالی که برخی دیگر نظیر پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌استایرن، پلی‌استر و غیره کاملاً اشتعال پذیر بوده و به دیرسوز کننده نیاز دارند. به همین خاطر در سال‌های اخیر استفاده از ترکیبات شیمیایی نظیر اکسید آنتیموان، ترکیبات هالوژن‌دار آلی، تری هیدرات آلومینیوم، هیدروکسید منیزیم، فسفات‌های آلی، ترکیبات بور، ترکیبات مولیبدنیوم و غیره به عنوان دیرسوزکننده آتش¹ در ساخت کامپوزیت‌ها متداول شده است. ولی این ترکیبات باید به مقدار زیاد در ساخت کامپوزیت به کار روند تا روند دیرسوز کنندگی به طور موثری انجام گیرد که این امر موجب افزایش دانسیته، کاهش انعطاف‌پذیری و خواص مکانیکی و مشکلاتی در مراحل اختلاط و ساخت کامپوزیت می‌گردد. از طرفی این ترکیبات به هنگام احتراق دود و منوکسید کربن و گازهای سمی زیادی از خود تولید می‌کنند که این امر خود مشکلات زیست محیطی را به وجود می‌آورد [6 و 7]. لذا امروزه استفاده از ترکیبات شیمیایی جدید با ابعاد کاملاً متفاوت در مقیاس نانو نظیر ذرات نانورس² به علت ماهیت ریزساختاری و نحوه عملکرد جهت بهبود خواص کاربردی فرآورده مرکب پلیمری ضرورت یافته است، همچنین این ترکیبات به علت برخورداری از ساختار بلوری شکل و ایجاد دالان‌های رسی می‌توانند موجب افزایش دوام کامپوزیت چوب پلاستیک در برابر اشتعال و بالا بردن توان دیرسوزکنندگی آن جهت مصارف صنعتی گردند [2، 11 و 12].

صحرائیان (1382) رفتار آتشگیری سه گروه پلیمرهای گرمانرم، گرماسخت و الاستومرها را با نانوکامپوزیت‌های مربوط به آنها که حاوی 5% خاک رس اصلاح شده بود، با استفاده از کالری متر مخروطی مقایسه نمود. نتایج، کاهش در آتش‌گیری را برای تمامی نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس نشان دادند، به طوری که تأثیر ذرات نانورس در کاهش آتش‌گیری و بهبود پایداری حرارتی پلیمرهای گرمانرم بسیار قابل توجه بود [1].

وانگ³ و همکاران (2001) اظهار داشتند که تأثیر پرکننده ذرات نانورس بر خصوصیات کامپوزیت‌ها به شکل، اندازه، ضریب ظاهری، نوع، مقدار و کیفیت پراکنده شدن ذرات و چسبندگی آنها در سطح اتصال بستگی دارد. آنها همچنین بیان کردند که افزودن مقادیر اندک ذرات نانورس موجبات بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و ثبات ابعاد در کامپوزیت‌ها را فراهم می‌سازد [12].

¹-Flame Retardant

²-Nanoclay

³-Wang

بروسیاک¹ و همکاران (2006) در مطالعه کامپوزیت‌های چوب- پلی پروپیلن دریافتند که به‌هنگام استفاده از ترکیبات نانورس، مقدار حرارت آزاد شده²، مقدار کاهش وزن³ و تولید گازهای سمی نانوکامپوزیت به‌هنگام احتراق و آتش‌گیری به‌طور معنی‌داری کاهش یافته و زمان سوختن⁴ افزایش می‌یابد [3].

کاستاچ⁵ و همکاران (2007) با مطالعه تخریب حرارتی نانوکامپوزیت حاصل از پلی‌متیل‌متاکریلات و خاک‌رس مونتموریلونیت بیان کردند که ذرات نانورس به خاطر داشتن ضریب ظاهری بالا، تشکیل ساختار لایه لایه‌ای⁶ و بین لایه‌ای⁷ و ایجاد مکانیسم نفوذناپذیری موجب افزایش دمای تجزیه حرارتی، کاهش سرعت آزادسازی حرارت و تأخیر زمان اشتعال نانوکامپوزیت می‌گردند [4].

مواد پلیمری اغلب به‌وسیله پرکننده‌ها برای اصلاح خواص مکانیکی تقویت می‌شوند، به‌تازگی کامپوزیت‌های پلیمر- خاک رس اصلاح شده (نانورس) علائق زیادی را در حوزه صنعت و پژوهش ایجاد کرده‌اند، زیرا این ترکیبات در مقایسه با پلیمرهای خالص و کامپوزیت‌های معمولی خواص عالی از خود نشان می‌دهند. بنابراین با توجه به اهمیت موضوع و رویکرد جهانی به‌سوی نانوکامپوزیت‌ها و ناشناخته بودن سازوکار این مواد، در سال‌های اخیر مطالعات بسیاری در راستای شناسایی خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری- خاک رس و توسعه کاربردی این گروه از مواد شکل گرفته است [11 و 12]. از این‌رو، این تحقیق با هدف بررسی تأثیر ذرات نانورس بر ویژگی‌های آتشگیری کامپوزیت چوب پلاستیک حاصل از آرد چوب و پلی پروپیلن صورت گرفت.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از پلی پروپیلن، تولید شده توسط شرکت پتروشیمی اراک با شاخص جریان مذاب 18 g/10min و چگالی 0/9 g/cm³ با نام تجاری Moplen V30S به‌عنوان ماده پلیمری، از مالئیک انیدرید پیوند شده با پلی پروپیلن از محصولات شرکت بلژیکی Solvay با شاخص جریان مذاب 64g/10min و نام تجاری Priex 20070 به‌عنوان عامل سازگارکننده، و آرد چوب راش تولید شده توسط شرکت صنعت سلولز آریا، با اندازه ابعاد 100 میکرون مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از پودر نانورس تولیدشده توسط شرکت Southern-Clay کشور آمریکا با نام تجاری Cloisite 30B (d₀₀₁= 18.5 A⁰) استفاده گردید.

¹-Broysiak

²-Heat Release Rate

³-Mass Loss Rate

⁴-Time to Ignition

⁵-Costach

⁶-Exfoliation

⁷-Intercalation

فرآیند اختلاط

به منظور بررسی اثر میزان ذرات نانورس بر خواص کامپوزیت چوب پلاستیک حاصل از پلی پروپیلن - آرد چوب، نانورس کلویزیت 30B در چهار سطح 0%، 2%، 4% و 6% مورد استفاده قرار گرفت (جدول 1). فرآیند اختلاط مواد با دستگاه مخلوط کن داخلی¹ در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران 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 شده و به دستگاه قالب گیری تزریقی² منتقل شده و این دستگاه پس از ذوب مجدد، ماده مذاب را به درون قالب هایی تزریق نموده و نمونه های مورد نظر تهیه شدند.

جدول 1- درصد وزنی اجزای ماده مرکب چوب پلاستیک در تیمارهای مختلف

شماره تیمار	کد تیمار	آرد چوب (%)	پلی پروپیلن (%)	سازگارکننده (phc)*	نانورس (phc)
1	50% WF50% PP2% MAPP	50	50	2	0
2	50% WF50% PP2% MAPP2% NANO	50	50	2	2
3	50% WF50% PP2% MAPP4% NANO	50	50	2	4
4	50% WF50% PP2% MAPP6% NANO	50	50	2	6

نسبت به وزن کل ترکیب = *

WF = آرد چوب

PP = پلی پروپیلن

MAPP = مالیک انیدرید جفت شده با پلی پروپیلن

Nano = نانورس

اندازه گیری خواص آتش گیری

نمونه ها به صورت ورقه ای با ابعاد 100×100×6 میلی متر مکعب جهت انجام آزمون تهیه شدند، و آزمون های مختلف آتش گیری به ترتیب ذیل انجام شد [9].

- مقدار زغال باقی مانده (CR) مطابق استاندارد ASTM E-1354، توسط دستگاه Calorimetr انجام پذیرفت.

- آزمون مقدار سوختن (BR) مطابق استاندارد ASTM D-635، توسط دستگاه Horizontal Burning Test انجام پذیرفت.

- کل دود تولید شده (TSP) مطابق استاندارد ASTM D-2843، توسط Smoke Density Chamber انجام پذیرفت.

1-Haake

2-Injection Molding

- زمان سوختن (TI) مطابق استاندارد ASTM D-1929، توسط دستگاه Ignition Tester انجام پذیرفت.

- مقدار حرارت آزاد شده (HRR) مطابق استاندارد ASTM UL-94 HB توسط دستگاه Flammability Test Apparatus انجام پذیرفت.

آزمون تفرق اشعه ایکس

پراش پرتو اشعه ایکس امکان شناخت نوع ساختار کریستالوگرافی (ساختار لایه لایه ای و بین لایه ای) ذرات نانورس در نانوکامپوزیت های پلیمری و چگونگی توزیع خاک رس را در زمینه ماتریس پلیمری فراهم می کند. از کاربردهای بسیار مهم این روش، محاسبه فاصله بین لایه ها می باشد، که با استفاده از معادله براگ به صورت زیر محاسبه می شود [10].

$$d_{00n} = n\lambda / 2\sin\theta$$

در رابطه فوق، n عدد صحیح، θ زاویه پراکنش پرتو اشعه و λ طول موج اشعه می باشد. در این تحقیق آزمون اشعه ایکس توسط دستگاه XRD با تشعشع لامپ CuKa، طول موج $\lambda = 1.54 \text{ nm}$ ، گام $0/02$ درجه، سرعت $0/3$ درجه بر دقیقه و زاویه تابش 2θ در دامنه 0 تا 12 درجه انجام شد. نمونه ها به صورت ورقه ای با ابعاد $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ جهت انجام این آزمون تهیه شدند. تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار آماری SPSS Version 11 در قالب طرح آنالیز واریانس یک طرفه انجام شد و در نهایت مقایسه و گروه بندی میانگین ها به کمک آزمون دانکن در سطح اطمینان 95% انجام گرفت.

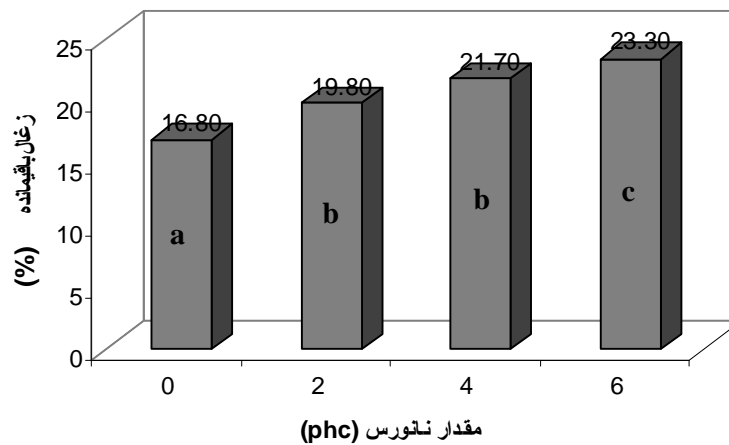
نتایج

نتایج آماری حاصل از تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر ذرات نانورس بر ویژگی های آتش گیری نانوکامپوزیت چوب در سطح اطمینان 95% معنی دار بوده است (جدول 2). همان طور که در شکل های 5 تا 5 مشاهده می شود با افزایش مقدار نانورس از 0 به 6% مقدار زغال باقی مانده و زمان سوختن افزایش می یابد، در حالی که مقدار سوختن، مقدار حرارت آزاد شده و مقدار کل دود تولید شده کاهش می یابد.

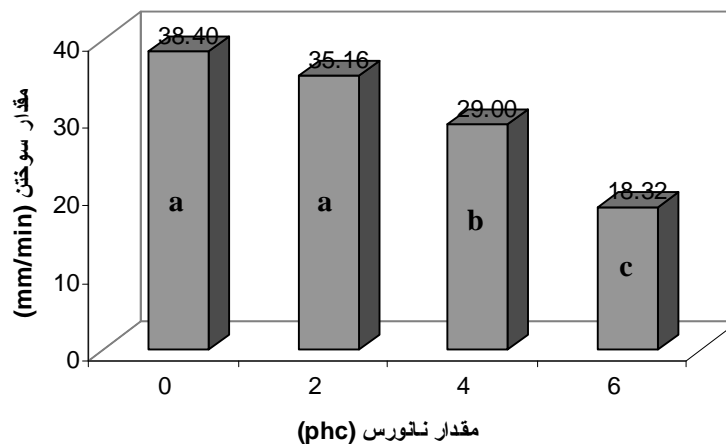
جدول ۲- تجزیه و تحلیل آماری تأثیر ذرات نانورس بر ویژگی‌های آتش‌گیری نانوکامپوزیت چوب پلاستیک

ضریب تغییرات (CV%)	سطح معنی داری (P Value)	مقدار F	صفات
3/41	0/003	7/58*	مقدار زغال باقی مانده
2/13	0/000	9/025*	زمان سوختن
5/06	0/001	8/63*	مقدار سوختن
8/14	0/019	11/22*	مقدار حرارت آزاد شده
10/33	0/000	15/28*	مقدار کل دود تولید شده

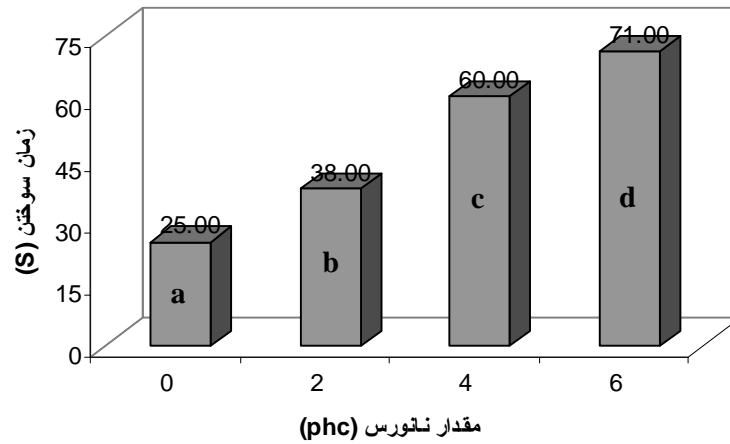
* - معنی دار در سطح 5 درصد



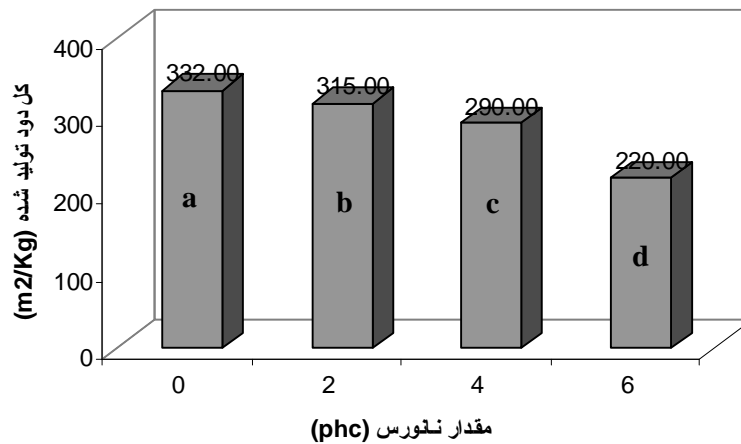
شکل ۱- تأثیر مقدار ذرات نانورس بر مقدار زغال باقی مانده نانوکامپوزیت چوب پلاستیک



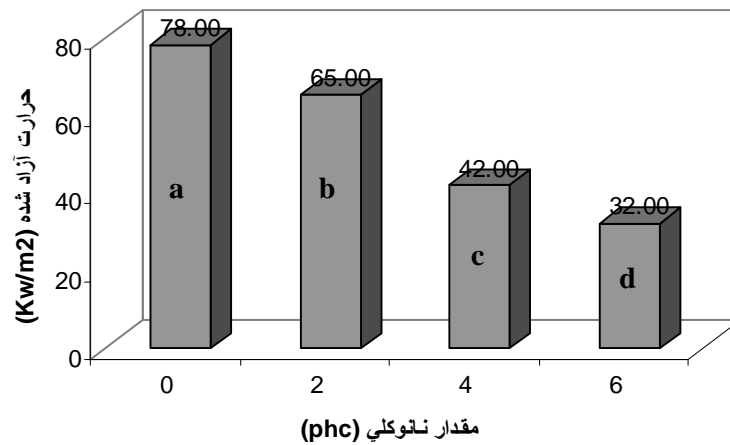
شکل ۲- تأثیر مقدار ذرات نانورس بر مقدار سوختن نانوکامپوزیت چوب پلاستیک



شکل 3- تأثیر مقدار ذرات نانورس بر زمان سوختن نانوکامپوزیت چوب پلاستیک



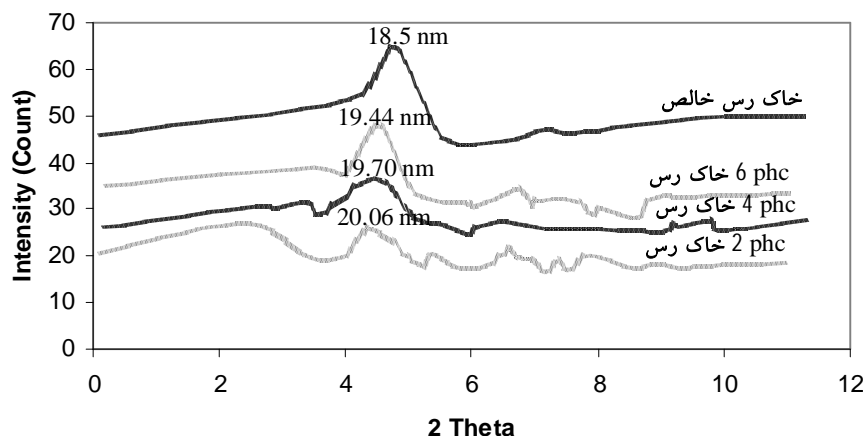
شکل 4- تأثیر مقدار ذرات نانورس بر کل دود تولید شده نانوکامپوزیت چوب پلاستیک



شکل 5- تأثیر مقدار ذرات نانورس بر مقدار حرارت آزاد شده نانوکامپوزیت چوب پلاستیک

مطالعه ساختاری

شکل 6 نتایج پراش پرتو اشعه ایکس ذرات نانورس را در کامپوزیت چوب پلاستیک حاصل از پلی پروپیلن و آرد چوب را نشان می‌دهد. مطالعات پراش پرتو اشعه X نشان دهنده افزایش فاصله بین صفحات خاک رس و توزیع خاک رس در زمینه ماتریس پلیمری از نوع ساختار بین لایه‌ای است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار ذرات نانورس از 0 به 6 درصد، زاویه پیک 2 θ افزایش یافته و در نتیجه فاصله بین صفحات خاک رس¹ کاهش یافته (بر طبق معادله براگ)، که این امر موجب افزایش در همرفتگی توده‌های رس و تشکیل دالان‌های رسی بیشتر در ساختار نانوکامپوزیت چوب پلاستیک حاصل و به تبع آن بهبود خاصیت دیرسوزکنندگی نانوکامپوزیت حاصله می‌گردد.



شکل 6- پراش پرتو اشعه ایکس ذرات نانورس در نانوکامپوزیت چوب پلاستیک

بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق تأثیر ذرات نانورس بر ویژگی‌های آتش‌گیری نانوکامپوزیت چوب پلاستیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار ذرات نانورس در کامپوزیت چوب پلاستیک، مقدار زغال باقی‌مانده روی سطح و زمان سوختن افزایش یافته، در حالی که مقدار سوختن، مقدار حرارت آزاد شده و مقدار کل دود تولید شده کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد هنگامی که پلیمر حاوی خاک رس می‌سوزد، لایه زغال توسط رس بر سطح خارجی پلاستیک تشکیل می‌شود که این امر سبب عایق کردن لایه زیرین و جلوگیری از سوخته شدن کامپوزیت می‌گردد [6 و 9]. همچنین ذرات نانورس به خاطر داشتن ضریب‌ظاهری بالا موجب افزایش دمای تجزیه حرارتی و پایداری حرارتی در کامپوزیت حاصل می‌گردد، زیرا افزایش پایداری حرارتی در نانوکامپوزیت حاصل ناشی از ورقه شدن لایه‌های سیلیکاتی رس و تشکیل

¹-d spacing

ساختارهای لایه لایه‌ای و بین لایه‌ای است که نفوذ و پخش اکسیژن در درون قالب پلیمر را به تعویق می‌اندازند [7 و 10]. از طرفی به واسطه افزودن ذرات نانورس به کامپوزیت چوب پلاستیک میزان نفوذ اکسیژن به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. همچنین میزان تخریب حرارتی از طریق کاهش انتشار اکسیژن، و خروج بهتر و گسترده‌تر گازها و ممانعت از تجزیه گازهای فرار به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. به طور کلی ذرات نانورس به علت بالا بردن درجه حرارت، موجب بهبود پایداری حرارتی نانوکامپوزیت گردید [5]. ساختار سیلیکاتی ذرات نانورس به عنوان عامل جداکننده و مانع عبور جرم عمل می‌کند و خروج ترکیبات فرار را کند می‌سازد، به نحوی که سرعت آزادسازی حرارت و تأخیر زمان اشتعال نانوکامپوزیت را فراهم می‌سازد [9، 6، 1 و 11]. نتایج بدست آمده از این تحقیق با نتایج تحقیقات صحرائیان (1382)، وانگ و همکاران (2001)، بروسیاک و همکاران (2006) و کاستاچ و همکاران (2007) مطابقت دارد.

منابع

- 1- صحرائیان، راضی. 1382. رفتار آتشگیری نانوکامپوزیت های پلیمر - خاک رس. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس تهران. 118 صفحه.
- 2-Alexandre, M. and Dubois, P. 2000. Polymer-Layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and use of a new class of materials; A review. *Journal of Materials Science and Engineering*, Vol 28, 1-63pp.
- 3-Broysiak, S., Paukszta, D., and Helwig, M. 2006. Flammability of wood-polypropylene nanocomposites. *Journal of Polymer Degradation Stability* (91), 3339-3343pp.
- 4-Costache, M.C., Wang, D., Heidecker, J., Manias, E. and Wilkie, C. 2006. The thermal degradation of poly (methyl methacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes. *Journal Applied Polymer Science* (102), 2356-2361pp.
- 5-Golebiewski, J., Galeski, A. 2007. Thermal Stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA, *Journal of Composite Science and Technology*, 330-336pp.
- 6-Guo, G., Park, C.B., Lee, Y.H., Kim, and Y.S., Sain, M. 2007. Flame retarding effects of nanoclay on wood-fiber composites, *Journal of Polymer Engineering Science*, 330-336pp.
- 7-Han, G., Lei, Y., Wu, Q., Kojima, Y. and Suzuki, S. 2008. Bamboo-fiber filled high density polyethylene composites; effect of coupling treatment and nanoclay. *Journal of Polymer Environment*, Vol 21, 1567-1582pp.
- 8-Hetzer, M., Kee, D. 2008. Wood/polymer/nanoclay composites, environmentally friendly sustainable technology; A review. *Journal of Chemical Engineering Research and Design*, Vol 16, 1016-1027pp.
- 9-Khunova, V., Kelnar, I., Simon, P. Duchon, M., Turekova, I., and Balog, K. 2007. Effect of nanoclays on the flame retardancy of polymer nanocomposites, *Journal of Chemistry Listry*, 101-107pp.
- 10-Okoshi, M. and Nishizawa, H. 2004. Flame retardancy of nanocomposites. *Journal Applied Polymer Testing* (18), 547-552pp.
- 11-Tjong, S.C. 2006. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites; A review. *Journal of Materials Science and Engineering*, Vol 53, 73-197pp.
- 12-Wang, H., C, Zheng., M, Elkovitch., L.J, Lee and K.W, Koelling. 2001. Processing and properties of polymeric nanocomposites, *Polymer Engineering Science* 41(11), 236-246pp.