

## بررسی خواص زیست تخریب پذیری و حرارتی کامپوزیت چوب پلاستیک حاصل از آرد چوب، پلی هیدروکسی بوتیرات و نشاسته

هدی نوروزپور<sup>۱</sup>، امیرهومن حمصی<sup>۲\*</sup>، محمد طلایی پور<sup>۳</sup>، بهزاد بازیار<sup>۳</sup> و مجید عبدوس<sup>۴</sup>

۱) دانشجوی دکتری رشته علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲) استاد تمام گروه صنعت و انرژی، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

\* رایانامه نویسنده مسئول مکاتبات: h\_hemmasi@yahoo.com

۳) دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۴) استاد گروه شیمی کاربردی و آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران.

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۲۴

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۲۶

### چکیده

نگرانی فزاینده در مورد آلودگی محیط زیست باعث افزایش تقاضا برای مواد زیست تخریب پذیر در سراسر جهان گشته است. برای جلوگیری از آسیب‌های محیط زیست، کاهش هزینه‌ها و جایگزین نمودن پلیمرهای مصنوعی، از پلیمرهای طبیعی در ساخت کامپوزیت استفاده می‌شود. در این پژوهش خواص زیست تخریب پذیری و حرارتی کامپوزیت چوب پلاستیک مورد بررسی قرار گرفت. برای ساخت نمونه‌ها از آرد چوب راش با نسبت وزنی ۴۰ درصد و اندازه ذرات با مش ۸۰ به‌عنوان تقویت کننده ماده زمینه استفاده شد. پلیمر مورد مطالعه برای زیست تخریب پذیر نمودن کامپوزیت، پلی هیدروکسی بوتیرات<sup>۱</sup> بود. از نشاسته با درصد وزنی ۸ و ۱۲ درصد به‌عنوان کوپلیمر، از نانورس به منظور بهبود خواص مکانیکی و مالییک اندرید<sup>۲</sup> به‌عنوان جفت کننده استفاده شد. نمونه‌ها با استفاده از اکسترودر دو مارپیچه مخلوط و با دستگاه تزریق ساخته شدند، سپس تحت آزمون‌های وزن سنجی حرارتی<sup>۳</sup> و آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی<sup>۴</sup> و زیست تخریب پذیری قرار گرفتند. در خواص حرارتی با حضور آرد چوب به‌عنوان پرکننده و دیگر افزودنی‌ها دمای تخریب حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد حاصل شد که نسبت به بیوپلیمر PHB که در محدوده ۹۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد، بهبود نشان داد. دمای انتقال شیشه‌ای<sup>۵</sup> بالا رفت و این مقدار در پلیمر خالص ۵ و در نتایج حاصله از کامپوزیت تا ۶۸ درجه افزایش نشان داد، درحالی‌که دمای ذوب و بلورینگی در هر دو کاهش یافت. در آزمون زیست تخریب پذیری نمونه‌های حاوی PHB خواص تخریب پذیری مناسبی نشان دادند. کاهش وزن در اثر تخریب آرد چوب، نشاسته و پلیمر طبیعی توسط موجودات ریز خاک اتفاق افتاد. نمونه‌های کامپوزیت تولید شده در این پژوهش کاملاً زیست تخریب پذیر می‌باشند.

**واژه‌های کلیدی:** پلی هیدروکسی بوتیرات، زیست تخریب پذیری، کامپوزیت چوب پلاستیک، نانو، نشاسته.

### مقدمه

شمار می‌آید. بنابراین حرکت به سوی تولید محصولاتی که جایگزین استفاده از چوب درختان شوند و نیز حفاظت از محیط زیست را ممکن سازند، شایان توجه است. کامپوزیت چوب پلاستیک یکی از موادی است که می‌تواند به این امر کمک کند. این کامپوزیت‌ها سبک‌تر و مقاوم‌تر از مواد سختی از قبیل فلزات و سرامیک‌ها می‌باشند، بنابراین این سازه‌ها مورد

با نظر به پیشرفت روزانه جهان و فناوری، نیاز به محصولات دست‌ساز بشر برای جایگزینی مواد طبیعی به چشم می‌آید. از آنجایی که این منابع محدود رو به کاهش هستند، حفظ و نگهداری آنها امری خطیر است و از طرف دیگر حفظ محیط زیست یکی از جدیدترین دغدغه‌های جوامع بشری به

1 Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB)  
2 Maleic anhydride-g-pe (MAPE)  
3 Thermogravimetric analysis (TGA)

4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)  
5 Glass Transition Temperature (Tg)

توجه بخش‌های مختلف صنعت مانند ساختمان‌سازی، خودروسازی، محوطه‌سازی و موارد مشابه قرار گرفته‌اند (Seoane, 2016). اکثر کامپوزیت‌های موجود در بازار از ترکیب آرد یا الیاف لیگنوسلولزی در ترکیب با پلیمرهای مصنوعی ساخته می‌شوند. این خانواده از کامپوزیت‌ها پس از دوره سرویس‌دهی تبدیل به زباله‌های غیرقابل بازگشت به طبیعت می‌شوند و در نتیجه انباشت زباله‌های پلاستیکی به محیط زیست آسیب‌های فراوانی وارد می‌کند. یکی از راه‌های مقابله با این مساله تبدیل کردن کامپوزیت‌های غیرقابل تخریب زیستی به کامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر با بیوکامپوزیت‌ها از طریق استفاده از پلیمرهای طبیعی است. پلیمرهای طبیعی به‌طور مستقیم از توده‌های زیستی به‌دست می‌آیند. پلیمرهای مورد استفاده برای ساخت بیوکامپوزیت‌ها، پلیمرهای تولید شده از میکروارگانیسم‌ها هستند. این پلیمرها منومرهای محصول متابولیسم باکتریایی می‌باشند که بر روی زیرلایه‌های مختلف عملیات تخمیر را انجام می‌دهند (Leu, 2012).

پلی‌هیدروکسی‌بوتیرات یک پلی‌استر ترموپلاستیک زیست‌تخریب‌پذیر است که توسط باکتری‌ها تولید می‌گردد و دارای پتانسیل بالایی برای کاربردهای صنعتی است که این خاصیت ناشی از ساختار با بلورینگی بالای آن است (Holmes, 1985). از جمله مزایای آن در دسترس بودن، زیست‌سازگاری و خصوصیات فیزیکی قابل مقایسه با گرمانرم‌های پلاستیکی است (Isola, 2017). این مواد علی‌رغم قیمت بالاتر برای تولید، چه بسا قیمت واقعی آنها بسیار کمتر از پلاستیک‌های سنتی است، چرا که بهای تخریب محیط زیست و هزینه‌های بازیافت پس از تولید هیچگاه محاسبه نشده است. از ترکیب الیاف لیگنوسلولزی با پلیمرهای طبیعی می‌توان کامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر ساخت. این کامپوزیت‌ها پس از تبدیل به زباله به علت دارا بودن پلیمر طبیعی به سرعت در شرایط بی‌هوای به متان تجزیه می‌شوند و در نتیجه ضایعات مربوط به محل دفن زباله را کاهش می‌دهند و محصولات نهایی مفیدی مانند سوخت برای انرژی یا مواد اولیه برای رشد بیشتر بیوپلیمرها تولید می‌کنند (Ren, 2014).

هدف پژوهش حاضر تولید کامپوزیت زیست‌تخریب‌پذیر با جایگزین کردن پلیمر طبیعی در کامپوزیت‌های چوب پلاستیک سنتی برای حفظ محیط زیست است و برای انجام آن

از PHB برای ایجاد قابلیت تخریب زیستی کامپوزیت استفاده شده است. این کامپوزیت از نظر خواص مقاومتی برای کاربردهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. فرضیات تحقیق بر مبنای تولید کامپوزیت زیست‌تخریب‌پذیر در حضور PHB بود که احتمالاً در کامپوزیت تولید شده باعث تخریب بیشتر پس از دوره سرویس خواهد شد. کوپلیمر مورد استفاده برای PHB به‌طور معمول<sup>۱</sup> PHBV می‌باشد که به علت در دسترس نبودن و قیمت بالا، برای افزایش مقاومت‌های مکانیکی استفاده از نشاسته به‌عنوان جایگزین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در پژوهشی دیگری آورده شده است.

Casarin و همکاران (۲۰۱۷)، برای بررسی زیست‌تخریب‌پذیری کامپوزیت‌هایی با ترکیب PHB / آرد چوب و PHB / الیاف گیاه سیزال با درصد وزنی ۲۰ به ۸۰، به‌صورت لوله‌های پلاستیکی اکستروژنه شده به روش تزریق تولید کردند. نمونه‌ها به مدت ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز در سه دستگاه تست تخریب قرار گرفتند. بر اساس نتایج، مشاهده شد تمامی نمونه‌ها در طی آزمون تخریب جرم خود را از دست دادند. هر دو نوع کامپوزیت بیشتر از PHB خالص وزن از دست دادند که دلیل آن جذب آب به‌علت وجود الیاف طبیعی است که در نتیجه، در تجزیه و تخریب PHB سرعت بیشتری ایجاد می‌کند.

Torres-Tello و همکاران (۲۰۱۷)، از گیاه آگاو برای تولید بیوکامپوزیت سبز با دو نوع پلیمر PHB و PHBV استفاده کردند. به‌منظور ارزیابی تاثیر محتوایی فیبر از سه درصد وزنی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ برای تهیه کامپوزیت استفاده شد. درجه تخریب حرارتی در حدود ۱۰ درجه بود. اثر سفت‌کننده افزودنی‌ها به بهبود سازگاری بین الیاف بلند آگاو با ماتریکس منجر شد. این کامپوزیت قابلیت تخریب‌زیستی را نشان داد.

Nikushi و همکاران (۲۰۱۸)، بهبود سازگاری خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت پلیمری بر پایه مواد طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیری را بررسی کردند. آنها برای ساخت نمونه‌ها از ۳۰ درصد آرد چوب و ۷۰ درصد از یکی از بیوپلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر شامل پلی‌لاکتیک اسید<sup>۲</sup> (PLA)، پلی‌هیدروکسی‌بوتیرات (PHB)، پلی‌هیدروکسی بوتیرات با کوپلیمر پلی‌هیدروکسی‌والریت (PHBV)، بیوفلکس (PLA blend) و سولانیل (Starch-based) استفاده کردند. با اضافه شدن سازگارکننده، شاخص جریان مذاب ۱۰ تا ۱۶ درصد

1 Poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate

2 Poly lactic acid

### روش تولید

مواد لیگنوسلولزی برای این تحقیق آرد چوب حاصل از ضایعات راش ایرانی از جنگل‌های شمال ایران بود. تراشه‌ها و خرده‌چوب‌های حاصل از کار تولید مبلمان، جمع‌آوری شد و جهت آماده‌سازی برای ساخت کامپوزیت‌های هدف به آزمایشگاه صنایع چوب و کاغذ دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات انتقال یافت. خرده‌ها و تراشه‌های چوب توسط آسیاب تبدیل به آرد به اندازه ذرات ۸۰ مش شد. آرد چوب حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه جهت خشک شدن در آون قرار گرفت و برای ساخت نمونه‌ها به پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انتقال پیدا کرد. بیوپلیمر زیست تخریب پذیر پلی هیدروکسی بوتیرات (PHB) ساخت شرکت گودفلوو انگلیس به صورت گرانول با اندازه ۵ میلی متر به عنوان ماده زمینه با درصد‌های تعیین شده دسته بندی شد. نشاسته از شرکت مرک آلمان به عنوان کوپلیمر با درصد وزنی ۱۲ و ۸ درصد، مالئیک اندرید به عنوان عامل اتصال دهنده گرفت شده با پلی اتیلن (Pe-g-MA) از شرکت آریپلیمر پیشگام در ۵ درصد وزنی و نانوکلی با گرید A۲۰ محصول شرکت ساترن امریکا در سه سطح ۰/۱ و ۲ استفاده شد. افزودن نانو برای افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت در نظر گرفته شد و اثر آن در بررسی خواص مکانیکی صورت گرفت. برای ساخت هر نمونه ترکیبی از مواد اولیه و افزودنی‌ها به نوبت در اکسترودر دوماریچچه ناهمسو گرد متعلق به شرکت کولین آلمان ریخته شد. اکسترودر دارای شش نقطه حرارتی بود که از ۱۴۵ تا ۱۶۵ درجه با فاصله هر ۵ درجه یک دما قرار داشت. سرعت گردش دستگاه ۶۰ دور در دقیقه بود. در فاصله بین ریختن هر سری از مواد نمونه‌ها اکسترودر با پلی اتیلن خالص تمیز شد تا مواد هر نمونه با نمونه قبلی مخلوط نشود. هر گروه از نمونه‌ها به صورت لوله‌های داغ از اکسترودر خارج شد و پس از سرد شدن جهت تبدیل به گرانول مناسب دستگاه تزریق، آسیاب شد. گرانول‌های حاصل از دستگاه آسیاب به تفکیک نمونه بندی برای ساخت نمونه‌های آزمونی به دستگاه تزریق ساخت شرکت ایمن ماشین ایران منتقل شدند. سرعت بارگیری آن ۴۵ دور در دقیقه، نقاط دمایی ۱۵۰-۱۵۵ و ۱۶۰ درجه و فشار تزریق ۹۰ بار تنظیم شدند. نمونه‌ها ۶۰ ثانیه جهت پرس و خشک شدن در دستگاه باقی ماندند. درصد مواد برای ساخت نمونه‌ها بر طبق استاندارد

کاهش یافت که ناشی از اتصال متقابل پلیمر و الیاف بود. بیوکامپوزیت‌های بیوفلکس، PLA و PHBV خواص حرارتی و مقاومتی بهتری نشان دادند و نیز جذب آب را کاهش دادند. اما در بیوکامپوزیت‌های PHB و سولانیل اتصالات الیاف و بیوپلیمر به خوبی ایجاد نشد.

Panaitescu و همکاران (۲۰۲۰)، خصوصیات حرارتی و مکانیکی کامپوزیت PHB و سلولز حاصل از ضایعات چوب را بررسی کردند. تمامی کامپوزیت‌ها پایداری حرارتی بهتری را نسبت به PHB نشان دادند. این مقدار تا ۱۴ درجه بهبود یافت و نیز تبلور و دمای انتقال شیشه‌ای بالاتری تا ۹ درجه نشان داد. اثر تقویت کنندگی الیاف در دمای اتاق مدول استحکامی را افزایش داد.

Nicoleta و همکاران (۲۰۲۰)، به بررسی ساختار مورفولوژیکی، خصوصیات حرارتی و مکانیکی نانوکامپوزیت زیست تخریب پذیر PLA/PHB/نانوسلولز<sup>۱</sup> (NC) پرداختند و از پوسته درخت آلو برای تولید نانوبلورهای سلولز استفاده کردند. ساخت کامپوزیت‌ها توسط فرآیند ترکیبی واکنش تک مرحله‌ای با استفاده از دیکومیل پراکسید<sup>۲</sup> (DCP) به عنوان عامل اتصال انجام شد. کریستالیت کامپوزیت PLA/PHB از ۱۶ به ۳۸ درصد و کریستالیت کامپوزیت NC/PLA/PHB تا ۳۴ درصد افزایش یافت که علت آن اضافه شدن DCP بود که افزایش اتصال متقابل را ایجاد می‌کند. به علاوه DCP به دلیل تولید محصول با وزن مولکولی پایین با افزایش تحرک، فرآیندهای ذوب و تبلور مجدد را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد.

Frone و همکاران (۲۰۲۲)، جهت بررسی زیست تخریب پذیری در بخش بسته بندی از PHB، PLA و دو نوع مواد لیگنوسلولزی استفاده کردند. الیاف سلولزی حاوی لیگنین با عملیات مکانیکی از ضایعات چوب جدا شد و الیاف بدون لیگنین از سلولز خالص با هیدرولیز اسیدی به دست آمد. بیوکامپوزیت‌ها با استفاده از روش ترکیب مذاب ساخته شدند. خواص مکانیکی بهینه در حضور الیاف بدون لیگنین به دلیل اندازه کوچک تر آنها به دست آمد و ترکیبات با حضور الیاف حاوی لیگنین باعث افزایش پایداری حرارتی PLA/PHB شد. نتایج حرارتی و مکانیکی نشان داد ترکیب ساخته شده برای کاربرد بسته بندی مناسب است.

### مواد و روش‌ها

1 Nanocellulose

2 Dicumyl peroxide

ASTM DV۰۳۱-۰۴ تعیین شد. برای انجام آزمون‌ها از استانداردهای آزمون، دفن در خاک ASTM ۱۶۴۰۰-۹۹، وزن‌سنجی حرارتی ASTM ۱۱۳۱ و گرماسنجی روبشی

تفاضلی ASTM ۰۵-۱۲۶۹ استفاده شد. آزمون‌های حرارتی در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام شد.

جدول ۱. تیمارهای نمونه‌ها بر اساس درصد وزنی مواد اولیه (درصد)

کد تیمار	PHB	نانو	نشاسته	اندازه ذرات (مش)	مالیک‌اندريد	آرد چوب
۱	۴۷	۰				
۲	۴۶	۱	۸			
۳	۴۵	۲		۸۰	۵	۴۰
۴	۴۳	۰				
۵	۴۲	۱	۱۲			
۶	۴۱	۲				

### انجام آزمون دفن در خاک

برای انجام آزمون زیست‌تخریب‌پذیری نمونه‌ها وزن شده و وزن هر یک با شماره مشخص هر نمونه ثبت گردید. نمونه‌ها به مدت سه ماه در ارتفاع ۲۵ سانتی‌متری در زیر خاک قرار گرفتند. خاک مورد استفاده، خاک مجتمع پردازش و دفع پسماند آرادکوه واقع در کیلومتر ۲۳ جاده قدیم تهران - قم بود. نمونه‌ها به صورت افقی در خاک قرار گرفتند و پس از دوره‌های معین، دو هفته اول، ماه اول الی ماه سوم به نوبت از زیر خاک خارج شده با فرچه نرم تمیز شدند تا گردوخاک کاملاً از روی سطح آنها پاک گردد و سپس توزین شدند. نتایج هر مرحله توزین و میزان کاهش وزن ثبت شد.

### انجام آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

در این آزمون نمونه‌هایی با وزن بین ۵ تا ۷ میلی‌گرم از نمونه‌ها ساخته و در هر گروه مجزا تهیه شد. نمونه‌ها در محفظه‌های آلومینیومی به کمک پرس فشرده شد و در دستگاه قرار گرفت. گرمادهی در دماهای متفاوت و به مقدار ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در مراحل زیر انجام شد:

- گرمادهی از ۲۵ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد؛

- نگهداری در همین دما به مدت ۱ دقیقه برای از بین بردن سابقه گرمایی اولیه؛

- خنک کردن از دمای ۲۰۰ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد؛

- گرمادهی مجدد از ۲۵ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد.

داده‌های اولین سرمایش و دومین مرحله گرمادهی برای

تحلیل نتایج استفاده شد. میزان بلورینگی (Xc)، دمای ذوب

(TM)، گرمای نهان ذوب ( $\Delta H_m$ )، دمای کریستالیت (TC) و

گرمای نهان بلورینگی ( $\Delta H_c$ ) به دست آمد.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1) \text{ رابطه}$$

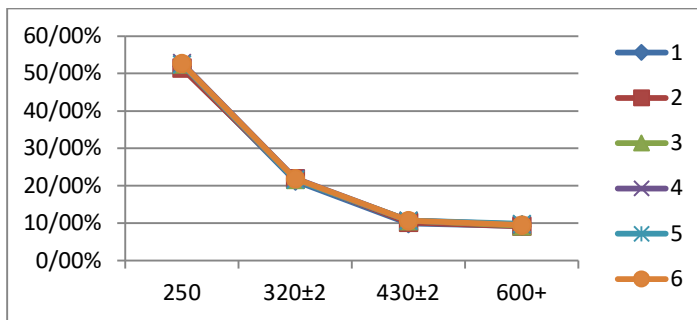
### آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA)

آزمون وزن‌سنجی گرمایی بر روی نمونه‌ها با همان وزن ۵ تا ۷ میلی‌گرم انجام شد. نمونه‌ها در دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه گرم شدند. آزمون TGA تحت شرایط اتمسفریک با نرخ جریان ۲۰ میلی‌متر بر دقیقه در مجاورت گاز نیتروژن (۹۹/۵ درصد نیتروژن و ۰/۵ درصد اکسیژن) انجام شد. کاهش وزن نمونه‌ها در زمان گرمادهی ثبت و سرعت کاهش آن نیز با استفاده از نمودارهای دستگاه تعیین گردید.

### نتایج

#### وزن‌سنجی حرارتی (TGA)

نمودار حاصل از آزمون دستگاه TGA میزان کاهش وزن نمونه‌ها را در پیک‌های دمایی نمایش می‌دهد. سیر نزولی نمودار نشان می‌دهد با افزایش دما، جرم نمونه در حال کاهش است. نمودار از جرم اولیه نمونه در دستگاه شروع می‌شود. در ابتدا شیب نمودار ثابت و به صورت افقی حرکت می‌کند. در صورت وجود ناخالصی شیب نمودار نزولی می‌شود که نشان از کاهش جرم ناخالصی با افزایش دما دارد. در نمونه‌های مورد آزمون ناخالصی موجود در پلیمر به صورت غالب شامل آرد چوب، نشاسته و مالیک‌اندريد است.



نمودار ۱. افت وزن نمونه‌ها در TGA (درصد)

جدول ۲. میزان کاهش جرم نمونه‌ها در آنالیز وزن سنجی حرارتی TGA (درصد)

نمونه‌ها	پیک ۱	پیک ۲	پیک ۳	جرم باقی مانده
محدوده دمایی	۲۵۰ (°C)	۳۲۰±۲ (°C)	۳۰±۲ (°C)	۶۰۰+ (°C)
۱	۵۱/۹۶%	۲۱/۳۶%	۹/۸۸%	۹/۲۱%
۲	۵۱/۴۵%	۲۱/۸۷%	۱۰/۲۵%	۹/۱۶%
۳	۵۲/۶۴%	۲۱/۸۳%	۱۰/۶۸%	۹/۳۲%
۴	۵۲/۸۶%	۲۱/۹۹%	۱۰/۷۲%	۹/۶۵%
۵	۵۲/۴۳%	۲۱/۶۴%	۱۰/۷۰%	۹/۸۱%
۶	۵۲/۷۰%	۲۱/۸۵%	۱۰/۶۹%	۹/۵۳%

ماهیت لاستیکی و انعطاف پذیری پیدا می‌کند. در توضیح نمودارهای حاصل از دستگاه آزمون DSC اینگونه مشاهده می‌شود که نمونه‌ها بر اثر قرارگیری در معرض حرارت و بالا رفتن دما از حالت سخت و شکننده به حالت نرم و انعطاف پذیر تغییر می‌کند که همان انتقال شیشه‌ای با Tg است.

### گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

آنالیز DSC روش تجزیه حرارتی است که چگونگی تغییر ظرفیت حرارتی در فشار ثابت را با دما پایش می‌کند. یکی از موارد مهم که از منحنی DSC به دست می‌آید، دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) است که به دمایی گفته می‌شود که در آن ماده خاصیت شیشه‌ای، سفت و سخت خود را از دست می‌دهد و

جدول ۳. آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی

نمونه‌ها	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	آنتالپی (J)	بلورینگی (%)
۱	۶۷	۱۰۵/۴۱	۱۱۲/۵۳	۸/۳۶	۱۲/۱۸
۲	۶۵	۱۰۳/۲۲	۱۱۳/۲۷	۱۰/۵۷	۱۵/۷۳
۳	۶۶	۱۰۵/۶۷	۱۱۶/۶	۹/۶۵	۱۴/۶۸
۴	۶۵	۱۰۴/۸۴	۱۱۶/۵۶	۱۱/۳۴	۱۸/۰۶
۵	۶۵	۱۰۳/۳۹	۱۱۴/۲	۱۰/۲۳	۱۶/۶۸
۶	۶۸	۱۰۶/۴۹	۱۱۲/۳	۱۲/۵۴	۲۰/۹۴

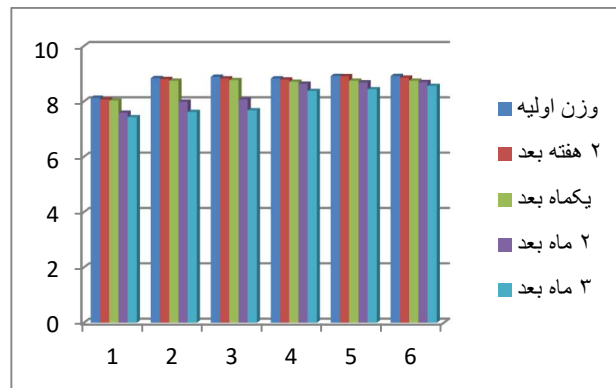
از دفن در خاک در مدت‌های معین دو هفته، یک، دو و سه ماه بعد از خاک خارج شده و توزین شدند. کاهش وزن نمونه‌ها نسبت به نمونه اولیه میزان تخریب را نشان داد. این کاهش وزن در اثر تخریب آرد چوب، نشاسته و پلیمر طبیعی توسط موجودات ریز خاک اتفاق افتاد که از این مواد به عنوان مواد غذایی استفاده شد.

### آزمون زیست تخریب پذیری

آزمون دفن در خاک جهت نشان دادن درصد تخریب و کاهش وزن اولیه مواد دفن شده در خاک صورت می‌گیرد. تخریب زیستی توسط موجودات خاکزی اتفاق می‌افتد. این فرآیند در زمان‌های مختلف و تحت شرایط طبیعی محیطی اتفاق می‌افتد. در طی آزمون زیست تخریب پذیری نمونه‌ها پس

جدول ۴. میزان افت وزن نمونه‌ها (گرم)

شماره	وزن اولیه	۲ هفته بعد	۱ ماه بعد	۲ ماه بعد	۳ ماه بعد
۱	۸/۱۳	۸/۰۷	۸/۰۳	۷/۵۹	۷/۴۳
۲	۸/۸۴	۸/۸۱	۸/۷۵	۷/۹۹	۷/۶۲
۳	۸/۸۹	۸/۸۳	۸/۷۷	۸/۰۷	۷/۶۸
۴	۸/۸۳	۸/۷۹	۸/۷۱	۸/۶۴	۸/۳۸
۵	۸/۹۲	۸/۹۱	۸/۷۵	۸/۶۹	۸/۴۴
۶	۸/۹۲	۸/۸۶	۸/۷۵	۸/۷۰	۸/۵۶

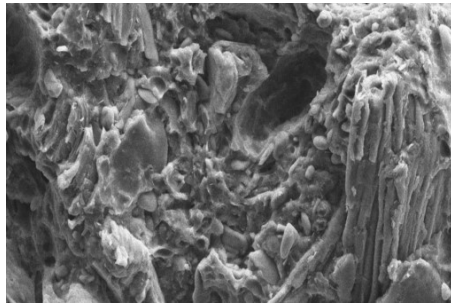


نمودار ۲. میزان تخریب زیستی (درصد)

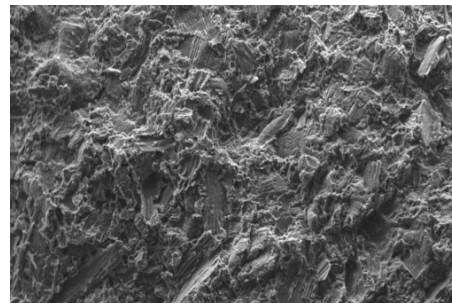
## بحث و نتیجه گیری

نکته مثبت اینکه با حضور آرد چوب به عنوان پرکننده و دیگر افزودنی‌ها دمای تخریب حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد حاصل شد که نسبت به بیوپلیمر PHB که در محدوده ۹۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد، بهبود نشان داده است. Nikushi و همکاران (۲۰۱۸) و Battagazzore و همکاران (۲۰۱۹) برای کامپوزیت‌های مورد مطالعه خود نتایج ۱۶۱ تا ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد را گزارش کردند. البته اثر مالیک‌انیدرید که به بهبود پیوندها کمک کرده و فضای خالی کمتری در کامپوزیت ایجاد شد (سالها است که اثبات شده است) بسیار مثبت است. در نمونه بدون مالیک‌انیدرید فضاها خالی و اتصالات نامناسب و در قسمت‌هایی تشکیل نشدن پیوند دیده می‌شود که با افزودن مالیک‌انیدرید فضاها خالی کاهش یافته و پیوندها تشکیل شده و این اثر مثبت دمای تخریب را به تعویق انداخته است. Godbole و همکاران (۲۰۰۳) این موضوع را تایید کردند. بنابراین نمونه‌های آزمونی دمای بالاتری جهت تخریب نیاز دارند.

برای بررسی افت وزن نمونه‌ها در اثر حرارت، آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA) انجام شد. در نمونه‌ها سه پیک در دماهای مختلف مشاهده می‌شود. پیک ماکزیمم نشان‌دهنده تخریب پلی‌ساکاریدهای غیرسلولزی (همی‌سلولز و پکتین) و از دست دادن جرم مربوط به تخریب سلولز یعنی تجزیه پیوندهای گلیکوزیدی زنجیره سلولز می‌باشد. پیک‌های کوچک‌تر مربوط به تخریب لیگنین است. تمامی نمونه‌ها قبل از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، افت وزن اندکی داشتند که ناشی از وجود مقداری آب در نمونه‌ها بود. در پیک اول کاهش وزن، مربوط به تخریب سلولز می‌باشد. در دماهای بالاتر، پیک دمایی نشان از تخریب بخش‌ها با بلورینگی بیشتر می‌باشد. در شش گروه نمونه‌ها افت وزن‌های مشابهی دیده شد که نشان می‌دهد اثر آرد چوب و درصد نزدیک دیگر افزودنی‌ها بر درجه تخریب بسیار مشابه می‌باشد. در نمونه‌ها به علت وجود PHB و پرکننده آرد چوب تخریب آنها آسان‌تر صورت می‌گیرد، چرا که پیوند بین آرد چوب و PHB پیوند مستحکم و قوی نمی‌باشد، اما



شکل SEM ۲. نمونه بدون MAPE



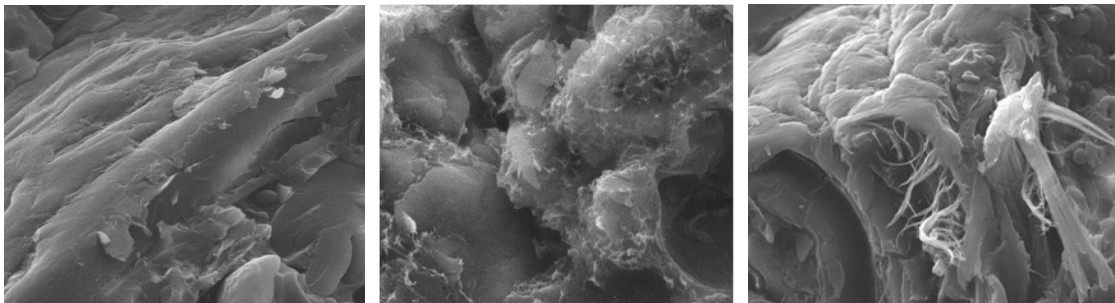
شکل SEM ۱. نمونه حاوی MAPE

پژوهش بود، وجود پلیمر طبیعی PHB باعث افزایش سرعت تخریب کامپوزیت پس از دفن در خاک شد. کاهش وزن در اثر تخریب آرد چوب، نشاسته و پلیمر طبیعی توسط موجودات ریز خاک اتفاق افتاد که از این مواد به عنوان مواد غذایی استفاده کردند. Chan و همکاران (۲۰۲۰) و Castro-Ayuirre و همکاران (۲۰۱۸) این مورد را درباره مواد مشابه گزارش کردند. کامپوزیت‌ها بیشتر از PHB خالص افت وزن داشتند که به علت وجود آرد چوب راش مورد استفاده و اندازه ذرات ریز آرد تهیه شده بود که به نسبت دیگر تحقیقات جذب آب بالاتر و در نتیجه تجزیه و تخریب کامپوزیت حاوی PHB با سرعت بیشتری اتفاق افتاد. Casarin و همکاران (۲۰۱۷) نتایجی با درصد متفاوت داشتند. روند کاهش وزن نمونه‌ها تا انتهای ماه دوم افزایشی و بعد از آن کاهش بود. در نمونه‌های حاوی نشاسته نسبت به نمونه شاهد فاقد آن، تخریب بیشتری اتفاق افتاد. پلیمر طبیعی مورد استفاده به علت ساختار شکننده و نیز اتصالات ضعیف داخلی به سرعت به چرخه طبیعت باز می‌گردد.

آنالیز گرماسنجی روشی تفاضلی DSC، معمولاً برای تشخیص دمای انتقال شیشه (Tg) و سایر خصوصیات حرارتی استفاده می‌شود. نمونه‌های شش گروه، دارای Tg نزدیک به هم می‌باشند، اما نسبت به PHB خالص بالاتر است. Nicoleta و همکاران (۲۰۲۰) موردی مشابهی در این خصوص اعلام کردند. در ساختار داخلی PHB انعطاف‌پذیری زنجیره‌های پلیمری بیشتر است، در نتیجه دمای کمتری برای رسیدن به Tg نیاز است. Tg در پلیمر خالص ۵ و در نتایج حاصله از کامپوزیت تا ۶۸ درجه افزایش نشان داد. دمای ذوب و بلورینگی هر دو کاهش یافت. در نمونه‌های آزمونی گروه‌های متصل، آرد چوب و دیگر افزودنی‌ها جز گروه‌های متصل انعطاف‌پذیر هستند، در نتیجه ثبات حرارتی کمتری دارند و درصد بلورینگی را نیز کاهش می‌دهند. نتایج در تمام نمونه‌ها نزدیک و مشابه بود. Zhang و Thomas (۲۰۱۰) نیز این نتایج را تایید کرد. در مجموع نمونه‌های تولید شده ثبات حرارتی کمتری دارند که کاربردهای تحت حرارت را کاهش می‌دهند.

### آزمون زیست تخریب پذیری دفن در خاک

در رابطه با زیست تخریب پذیری که مهمترین هدف این



تصاویر SEM ۳. تخریب‌زیستی نمونه‌ها

- Isola, C., Sieverding, H.L., Raghunathan, R., Sibi, M.P., Webster, D.C., Sivaguru, J. and Stone, J.J. (2017) Life cycle assessment of photo degradable polymeric material derived from renewable bioresources. *Journal of Cleaner Production*, 142(4): 2935-2944.
- Ren, H., Liu, Z., Zhai, H. Cao, Y. Omori, Sh. (2014) Effect of Lingophenols on Mechanical Performance of Bio composites Based on Poly Hydroxybutyrate (PHB) and Polypropylene (pp) Reinforced with Pulp Fibers. *Bioresources*, 10(1): 432-447.
- Leu, Sh., Yang, T., Lo, Sh. and Yang, T. (2012) Optimized material composition to improve the physical and mechanical. Properties of extruded wood-plastic composites (WPCs). *Construction and Building Materials*, 29(April): 120-127.
- Nicoleta Frone, A., Batalu, D., Chiulan, L., Opyea, M., Raluca, A., Nicdae, C., Raditioiu, V., Trusca, R. and Panaitescu, D. (2020) Morpho-structural, Thermal and mechanical properties of PLA/PHB/cellulosebiogradablenano composites obtained by comperssion molding Extrosion and 3D printing. *Nano materials*, 10(1): 51-51.
- Nikushi, S., Bajwa, S. and Sreekala, G. (2018) Compatibilization improves physic-mechanical properties of biodegradable biobased polymer composites. *Composite's part A: Applied Science and Manufacturing*. V(107): 315-325.
- Panaitescu, D.M., Nicolae, A.C., Gabor, A.R. and Truscum, R. (2020) Thermal and mechanical properties of (3-polyhydroxybutyrate) reinforced with cellulose fibers from wood wast. *Industrial Crops and products*, 145(March): 112071.
- Seoane, I.T., Fortunati, E., Puglia, D., Cyras, V.P. and Manfredi, L.B. (2016) Development and characterization of bronanocomposites based on (3-hydroxybutyrate) and Cellulose NanoCrystals for packaging applications. *Polymer International*, 65(9): 1046-1053.
- Torres-Tello, E.V., Robledo-Ortiz, J.R., Gozalez-Garcia, Y., Prez-Fonseca, A.A., Gasso-Gastinel, G.M.F. and Mendizable, E. (2017) Effect of agave fiber content in the thermal and mechanical properties of green composites based on polyhydroxybutyrate. *Industrial Crops Products*, 99(May): 117-125.
- Zhang, M. and Thomas, N. (2010) Preparation and properties of Polyhydroxybutyrate blend with different types of starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(2): 688-694.
- با توجه به هزینه بالای تولید PHB در گذشته، امروزه با روش‌های نوین، تولید PHB افزایش یافته و از میزان قیمت بالای آن کاسته شده است، اما با در نظر گرفتن هزینه‌های بعد از دوره سرویس مانند انباشت زباله، زمان بسیار طولانی بازگشت به طبیعت و آسیب محیط زیستی، تولید این کامپوزیت‌ها معقول می‌باشد. نمونه‌های کامپوزیت تولید شده در این پژوهش کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر می‌باشند و با توجه به خواص‌شان برای ظروف نگهداری غذا، بسته‌بندی و ظروف یکبار مصرف مناسب هستند، اما می‌توانند با بالا بردن خواص مقاومتی برای کاربردهای صنعتی و تحت بار نیز کارایی داشته باشند و جایگزین کامپوزیت‌ها بر پایه پلیمر مصنوعی شوند.
- منابع**
- Battegazzore, D., Abt, T., Maspoeh, M.L. and Fache, A. (2019) MultiLayer Cotton fabric biocomposites based on PLA and PHB copolymer for Industrial load carring applications. *Composites part B: Engineering*, 163: 761-768.
- Casarin, S.A., Rodrigues, C.P., SouzaJunior, O.F., DeRosario, F. and Agnelli, J.A.M. (2017) Biodegradation in soil of the PHB/wood flour (20/80) and PHB/Sisal fiber (20/80) tubes. *Materials Research*, 20(2): 47-50.
- Castro-Ayuirre, E., Auras, R., Selke, S., Rubino, M. and Marsh, T. (2018) Impact of nano clayson the biodegradation of poly (lactic Acid) nano composites. *Polymer Journal*, 10(2): 202-202.
- Chan, C.M., Vandi, L.J., Pratt, S. and Halley, P. (2020) Mechanical stability of polyhydroxyalkanoate (PHA)-based wood plastic composites (WPCs). *Journal of polymers and the Environment*, 28(5): 1571-1577.
- Frone, A.N., Ghiurea, M., Nicolae, C.A., Gabor, A.R., Badila, S. and Panaitescu, D.M. (2022) Poly lactic acid/poly (-3-hydroxybutyrate) biocomposite whitdifferently treated cellulose fibers. *Molecules*, 27(8): 2390.
- Godbole, S., Gote, S., Latkar, M. and Chakrabarti, T. (2003) Preparation and Characterization of biodegradable poly-3-hidroxybutyrate -starch blend films. *BioResour Technolgy*, 86(1): 33-37.
- Holmes, P.A. (1985) Application of PHB- a microbially produced biodegradable thermoplastic. *physics in Technology*, 16(1): 32-36.



## Study of the biodegradability and thermal properties of wood-plastic composite obtained from wood flour, polyhydroxybutyrate, and starch

Hoda Norouzpour<sup>1</sup>, Amirhooman Hemmasi<sup>2\*</sup>, Mohammad Talaepour<sup>3</sup>, Behzad Bazyar<sup>3</sup>, Majid Abdouss<sup>4</sup>

1) Ph.D. Student, Department of Wood and Paper Industry Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2) Professor, Department of Industry and Energy, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

\*Corresponding Author Email Address: h\_hemmasi@yahoo.com

3) Associate Professor, Department of Wood and Paper Industry Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

4) Professor, Department of Applied and Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Amirkabir University, Tehran, Iran.

Date of Submission: 2023/05/16

Date of Acceptance: 2023/08/15

### Abstract

The growing concern about environmental pollution has increased the demand for biodegradable materials worldwide. Natural polymers are used in composite manufacturing to prevent environmental damage, reduce costs, and replace synthetic polymers. In this research, the biodegradability and thermal properties of the wood-plastic composite were investigated. Beechwood flour with a weight ratio of 40 % and a particle size of 80 mesh was used to make the samples as a reinforcement of the matrix. The studied polymer to make the composite biodegradable was polyhydroxy butyrate (PHB). Starch with a weight percentage of 8 and 12 % was used as copolymer, nanoclay was used to improve properties, and maleic anhydride was used as a coupling agent. The samples were mixed using a twin-screw extruder and made with an injection machine. Then, they were subjected to thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and biodegradability tests. In terms of thermal properties, a degradation temperature of about 250 °C was achieved with the presence of wood flour as a filler and other additives, which showed improvement compared to PHB biopolymer which is in the range of 95 °C. The glass transition temperature increased and this value in the pure polymer was 5 and it showed an increase up to 68 degrees in the results obtained from the composite, however, the melting and crystallinity were decreased in both. In the biodegradable test, the samples containing PHB showed good degradability properties. The weight loss occurred due to the destruction of wood flour, starch, and natural polymer by soil microorganisms. The produced composite samples in this research are completely biodegradable.

**Keywords:** Biodegradable, Nano, Polyhydroxy butyrate, Starch, Wood plastics composite.