

جنگل و فرآورده‌های چوب، مجله منابع طبیعی ایران
دوره ۶۸، شماره ۲، پاییز ۱۳۹۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱/۲۲

ص ۵۷۲-۵۵۹

تأثیر اصلاح شیمیایی آرد چوب بر خواص مکانیکی استاتیکی و

دینامیکی چندسازه حاصل از پلی‌پروپیلن

- ❖ بهزاد کرد*: استادیار گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران
- ❖ مهرداد رودکلی نجاتی: کارشناس ارشد علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، چالوس، ایران
- ❖ عبدالله نجفی: دانشیار علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، چالوس، ایران

چکیده

در این تحقیق، تأثیر اصلاح شیمیایی آرد چوب بر ویژگی‌های مکانیکی چندسازه حاصل از پلی‌پروپیلن با استفاده از تحلیل گرمایی- مکانیکی- دینامیکی انجام شد. برای این منظور، آرد چوب به وسیله مواد شیمیایی شامل قلیا، اسیداستیک و بنزین کلراید اصلاح شد و سپس آرد چوب اصلاح‌شده با پلی‌پروپیلن با نسبت وزنی ۶۰ درصد در دستگاه مخلوط‌کن داخلی در دمای اختلاط ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت اختلاط ۶۰ دور در دقیقه ترکیب شد. نمونه‌های آزمون با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی ساخته شدند. آزمون‌های مکانیکی استاتیکی شامل خمش و کشش بر نمونه‌ها انجام گرفت. آزمون گرمایی- مکانیکی- دینامیکی در محدوده دمایی ۶۰- تا ۱۵۰+ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت‌دهی ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و فرکانس ۱ هرتز انجام شد. تغییرات اصلاح شیمیایی آرد چوب با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز بررسی شد. نتایج نشان داد که با اصلاح شیمیایی آرد چوب، استحکام مکانیکی، مدول ذخیره و مدول اتلاف نمونه‌ها افزایش یافت، درحالی‌که فاکتور اتلاف مکانیکی کاهش یافت. همچنین، دمای انتقال شیشه‌ای و انتقال آلفا در نمونه‌های اصلاح‌شده به دماهای بالاتر انتقال یافت. کاهش شدت گروه هیدروکسیل در محدوده جذبی $3425-3420\text{ cm}^{-1}$ و تشکیل پیوندهای استری در باند جذبی 1740 cm^{-1} بیانگر تغییر ساختار شیمیایی الیاف به‌واسطه اصلاح شیمیایی است.

واژگان کلیدی: اصلاح شیمیایی، انتقال، چندسازه، خواص مکانیکی، طیف‌سنجی مادون قرمز.

مقدمه

چندسازه‌های چوب پلاستیک، که به اختصار WPCs^۱ نامیده می‌شوند، گروه جدیدی از مواد مرکب‌اند که در سال‌های گذشته مورد توجه بسیاری از محققان و نیز بخش عمده‌ای از صنعت قرار گرفته‌اند. در ساخت این چندسازه‌ها محدوده وسیعی از پلاستیک‌های گرمانرم از قبیل پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌وینیل کلراید، پلی‌استایرن، پلی‌استر، و... به همراه پرکننده‌های لیگنوسلولزی استفاده می‌شوند. پرکننده‌ها و تقویت‌کننده‌های لیگنوسلولزی در مقایسه با دیگر تقویت‌کننده‌های رقیب خود، مانند الیاف شیشه و پرکننده‌های معدنی، مزیت‌های فراوانی دارند، از جمله دانسیته کمتر، مقاومت و مدول ویژه بالاتر، ساینده‌گی نسبی کم، و سهولت اصلاح سطح الیاف و در ضمن به‌طور گسترده‌ای در دسترس‌اند. همچنین، این الیاف ارزان‌تر از الیاف مصنوعی است و می‌توان در بسیاری از کاربردهایی که صرفه‌جویی در هزینه نسبت به خواص مقاومتی محصول ارجح است، به‌جای الیاف مصنوعی از آن‌ها بهره گرفت [۱؛ ۲].

به‌رغم کاربرد وسیع این مواد در صنایع مختلف، اتصال ضعیف بین الیاف قطبی و ماده زمینه غیرقطبی، پتانسیل استفاده از الیاف طبیعی به‌منزله تقویت‌کننده را در ساخت چندسازه‌های چوب پلاستیک کاهش می‌دهد و توسعه کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند. از طرف دیگر، وجود مواد استخراجی (شامل تانن‌ها، روغن‌ها، رزین‌ها، کربوهیدرات‌ها، و...) سبب تشدید این موضوع شده است. بنابراین، اتصال بین ماتریس پلیمری و الیاف طبیعی به‌طور مستقیم بر ویژگی‌های کاربردی فرآورده نهایی چوب پلاستیک

تأثیرگذار است. از این رو می‌توان با بهبود اتصال و چسبندگی در منطقه بین‌فازی به افزایش خواص مهندسی در چندسازه چوب پلاستیک کمک شایانی کرد. دو روش جهت بهبود چسبندگی وجود دارد: یکی استفاده از عوامل سازگارکننده و دیگری اصلاح شیمیایی شامل اصلاح فاز زمینه پلیمری و اصلاح فاز لیگنوسلولزی. مکانیسم این روش‌ها متفاوت است و به ساختار ترکیبات شیمیایی مورد استفاده بستگی دارد [۳؛ ۷].

اصلاح شیمیایی الیاف طبیعی یکی از روش‌های بهینه‌سازی خواص چندسازه‌های چوب پلاستیک به‌شمار می‌رود، که هدف از آن جایگزینی ساختارهای آب‌گریز به جای ساختارهای آب‌دوست فاز تقویت‌کننده لیگنوسلولزی است. در روش اصلاح شیمیایی، چندین ویژگی برتر هم‌زمان با یک تیمار به‌دست می‌آیند؛ مانند آب‌گریز شدن، افزایش مقاومت مکانیکی، افزایش دوام در برابر قارچ‌ها، هوازده‌گی، و... روش‌های مختلفی برای اصلاح شیمیایی الیاف طبیعی در ساخت چندسازه چوب پلاستیک معرفی شده‌اند که همگی آن‌ها براساس نوع واکنش‌های شیمیایی نام‌گذاری و دسته‌بندی می‌شوند که عبارت‌اند از: موادی که پس از واکنش دادن با گروه هیدروکسیل پلیمر می‌شوند، مانند ایجاد اتصالات عرضی و موادی که فقط با یک گروه هیدروکسیل واکنش داده و پلیمری نمی‌شوند؛ مانند استیله کردن. از مهم‌ترین روش‌های اصلاح شیمیایی می‌توان به تیمار قلیایی^۲، اسیدی^۳، بنزیلی^۴، اکریلی^۵، سیلانی،

2. Mercerization
3. Acetylation
4. Benzoylation
5. Acrylation

1. Wood Plastic Composites

پرمنگنات، ایزوسیانات، پروکسید، و تعدادی دیگر اشاره کرد [۸؛ ۱۰].

میشرا و همکاران در طی ساخت چندسازه‌های هیبرید پلی استر/ شیشه/ الیاف آناناس از سه نوع تیمار شیمیایی قلیایی، سیانواتیل، و استیل‌دار کردن استفاده کردند. آن‌ها بیان داشتند که تیمارهای شیمیایی به دلیل ایجاد اتصالات مناسب در منطقه بین‌فازی و کم کردن فاصله و حفرات بین الیاف و ماتریس سبب افزایش چشمگیر مقاومت‌های کششی و ضربه چندسازه می‌شود [۱۱]. لی و همکاران گزارش کردند که تیمار قلیایی به جداشدن الیاف منجر می‌شود؛ یعنی مجموعه الیاف به الیاف منفرد شکسته می‌شوند که در این صورت سطح مؤثر الیاف جهت اتصال با ماتریس افزایش می‌یابد. از طرفی معتقدند که بنزویلی کردن الیاف به دلیل اضافه شدن عامل بنزویلی ($C_6H_5C=O$) آن‌ها را فعال می‌کند و موجب تشکیل اتصالات محکم با مکان‌های فعال روی ماده زمینه می‌شود و آکریلی کردن الیاف نیز از طریق ایجاد رادیکال آزاد روی مولکول سلولز موجب تشکیل پیوند با ماده زمینه خواهد شد [۱۲]. جاکوب و همکاران اظهار داشتند که چسبندگی بین الیاف چوبی و ماتریس پلیمری، یک پارامتر کلیدی در دستیابی به ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی مطلوب در چندسازه است و نتیجه گرفتند که تیمارهای شیمیایی الیاف سبب افزایش میزان چسبندگی در منطقه بین‌فازی می‌شود [۱۳]. قاسمی و فارسی در تحقیقی به بررسی تیمار شیمیایی الیاف چوبی و تأثیر آن بر خواص گرمایی - مکانیکی - دینامیکی در چندسازه چوب پلاستیک پرداختند و به این نتیجه رسیدند که تیمارهای شیمیایی تأثیر بسزایی بر خاصیت

ترشوندگی الیاف در فاز پلیمری دارد و موجب بهبود خواص فرآورده نهایی می‌شود [۱۴].

یکی از روش‌های نوین مطالعه خواص چندسازه‌ها، تحلیل گرمایی - مکانیکی - دینامیکی^۱ است. در این تکنیک، یک بار سینوسی به نمونه وارد می‌شود و پاسخ نمونه به بار اعمال شده ثبت می‌شود. در این آزمون، پاسخ ماده به دو بخش مجزا تقسیم می‌شود و می‌توان پاسخ ماده را در دماهای مختلف در یک آزمایش بررسی کرد و نیز به دلیل دقت و سرعت بسیار زیاد این آزمایش‌ها، استفاده از این تکنیک امروزه در مطالعه خواص چندسازه‌ها بسیار فراگیر شده است [۱۵].

اکسمن و همکاران از تحلیل مکانیکی - دینامیکی برای بررسی خواص چندسازه آرد چوب - پلی اتیلن استفاده کردند و نتیجه گرفتند افزایش دمای انتقال به دماهای بالاتر نشانه‌ای از اثر متقابل بین پلیمر و الیاف است که باعث کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری شده است [۱۶]. سندی و همکاران در مطالعه خود بر لایه‌های حدواسط کریستالی عرضی در چندسازه کف - پلی پروپیلن، از تحلیل مکانیکی - دینامیکی استفاده کردند و نتیجه گرفتند که انتقال بتا، که مربوط به انتقال شیشه‌ای^۲ پلیمر بی‌شکل است، در صورت استفاده از ماده سازگارکننده به دماهای بالاتری منتقل می‌شود [۱۷]. تجویدی و همکاران با بررسی اثر استفاده از سازگارکننده بر روی خواص مکانیکی چندسازه پلی پروپیلن و آرد چوب با استفاده از تحلیل مکانیکی - دینامیکی دریافتند که اثر سازگارکننده بر انتقال‌های عمده پلیمر ناچیز بود، اما اثر درصد الیاف

1. Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

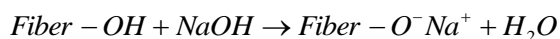
2. glass transition

روش‌ها

اصلاح شیمیایی

تیمار قلیایی: آرد چوب در محلول قلیایی هیدروکسید سدیم با غلظت ۵ درصد برای مدت ۳۰ دقیقه خیسانده و سپس به‌طور کامل با آب مقطر شست‌وشو داده شد تا NaOH اضافی از آن زدوده شود. سرانجام شست‌وشوی نهایی با آب محتوی کمی اسید استیک (۱درصد وزنی) انجام گرفت. درنهایت، آرد چوب به مدت ۴۸ ساعت در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود. واکنش این تیمار در رابطه ۱ نمایش داده شده است.

(۱)



تیمار اسیدی: آرد چوب پیش‌تیمارشده با NaOH به مدت ۱ ساعت در محلول اسیداستیک گلاسیال با غلظت ۵۵درصد خیسانده شده و درون محلول انیدرید استیک به همراه چند قطره اسید سولفوریک به مدت ۵ دقیقه غوطه‌ور شد و سرانجام، عملیات زهکشی انجام گرفت. پس از آن آرد چوب به مدت ۵ ساعت در فویل آلومینیومی در آون با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا فرایند استیلاسیون تکمیل شود؛ سپس از آون خارج و پس از خنک شدن به‌طور کامل با آب مقطر شست‌وشو داده شد و دوباره در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت تا خشک شود. واکنش این تیمار در رابطه ۲ نمایش داده شده است.

بر شدت و موقعیت انتقال آلفا کاملاً متناسب با درصد الیاف مشاهده شد. همچنین اظهار داشتند که دمای انتقال شیشه‌ای ترکیبات بر اثر افزایش سازگارکننده ثابت باقی می‌ماند، درحالی‌که افزایش درصد الیاف اندکی آن را کاهش می‌دهد. از طرفی، طیف فاکتور اتلاف مکانیکی نشان داد که در دماهای بالای ۴۰ درجه سانتی‌گراد اتلاف انرژی چندسازه فاقد سازگارکننده افزایش می‌یابد [۱۸].

این تحقیق با هدف بررسی تأثیر اصلاح شیمیایی آرد چوب بر ویژگی‌های مکانیکی چندسازه آرد چوب- پلی‌پروپیلن با استفاده از تحلیل گرمایی- مکانیکی- دینامیکی صورت گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

در این تحقیق، از پلی‌پروپیلن تولیدشده در شرکت پتروشیمی اراک با شاخص جریان مذاب ۱۸ گرم بر ۱۰ دقیقه و چگالی 0.9 g/cm^3 با نام تجاری V30S به‌عنوان ماده پلیمری، از مالئیک انیدرید پیوندشده با پلی‌پروپیلن (PP-g-MA) از محصولات شرکت بلژیکی Solvay با شاخص جریان مذاب ۶۴ گرم بر ۱۰ دقیقه و نام تجاری Priex 20070 به‌عنوان عامل سازگارکننده و آرد چوب مخلوط پهن‌برگان تهیه‌شده از شرکت آریا سلولز به‌عنوان ماده پرکننده با اندازه ابعاد ۱۵۰ میکرون استفاده شد. همچنین، همه مواد شیمیایی استفاده‌شده در این تحقیق از شرکت مرک تهیه شد.

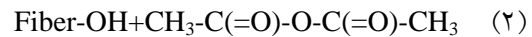
یک هفته در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد قرار داده شدند تا با رطوبت و دمای محیط به تعادل برسند.

آزمون مکانیکی

آزمون خمش و کشش به ترتیب مطابق استاندارد ASTM D 638 [۲۰] و ASTM D 790 [۱۹] با دستگاه تست مکانیکی (اینسترون مدل ۱۱۸۶) با سرعت بارگذاری ۵ میلی‌متر بر دقیقه بر روی نمونه‌ها انجام گرفت.

آزمون دینامیک

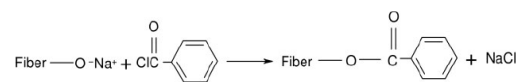
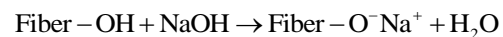
آزمون گرمایی- مکانیکی- دینامیکی (DMTA) مطابق با استاندارد ASTM E1640 [۲۱] با استفاده از دستگاه Polymer Laboratory مدل PL ساخت کشور انگلستان موجود در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران بر روی نمونه‌ها انجام شد. برای اجرای آزمون، دامنه دمایی ۶۰- تا ۱۵۰+ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت‌دهی ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و فرکانس ۱ هرتز انتخاب شد. در دستگاه DMTA، بر روی نمونه‌ها، در مد خمشی، تنش سینوسی اعمال و سپس مدول ذخیره، مدول اتلاف و فاکتور اتلاف مکانیکی ($\tan \delta$) به‌منزله تابعی از درجه حرارت تعیین می‌شود. در مد خمشی، نمونه به شکل مستطیلی با گیره از دو انتها بسته می‌شود و در نقطه مرکزی با گیره متحرک، تحت ارتعاشات سینوسی قرار می‌گیرد. همچنین، از نیترژن مایع برای رسیدن به دماهای پایین‌تر از دمای محیط استفاده شد.



تیمار بنزیلی: آرد چوب پیش تیمار شده با NaOH

۳۰ دقیقه در محلول محتوی هیدروکسید سدیم با غلظت ۱۰ درصد و بنزیل کلراید با غلظت ۳ درصد خیسانده و سپس به‌طور کامل با آب مقطر شست‌وشو داده شد تا NaOH اضافی از آن زدوده شود؛ در نهایت به مدت ۱ ساعت در اتانول قرار گرفت تا بنزیل کلراید غیرفعال از آن خارج شود. در نهایت، ۴۸ ساعت در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود. واکنش این تیمار در رابطه ۳ نمایش داده شده است.

(۳)



فرایند اختلاط و ساخت نمونه

پس از اجرای مراحل تیمار شیمیایی و خشک کردن آرد چوب، فرایند اختلاط مواد مطابق جدول ۱ با دستگاه مخلوط‌کن داخلی^۱ در دمای اختلاط ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت اختلاط ۶۰ دور در دقیقه انجام شد. پس از اختلاط مواد، چندسازه بی‌شکل تولید و پس از سرد شدن دوباره آسیاب و به دستگاه قالب‌گیری تزریقی^۲ منتقل شد. این دستگاه پس از ذوب مجدد، ماده مذاب را به درون قالب‌هایی تزریق کرد. بدین ترتیب، نمونه‌های آزمونی تهیه شدند. برای حصول اطمینان از شرایط یکنواخت دمایی و رطوبتی، همه نمونه‌های آزمونی استاندارد ساخته شده به‌مدت

1. haake internal mixer
2. injection molding

جدول ۱. درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده ترکیب تیمارهای مختلف چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن

شماره تیمار	نوع تیمار شیمیایی	آرد چوب (%)	پلی پروپیلن (%)	سازگارکننده (phc)
۱	بدون تیمار (شاهد)	۶۰	۴۰	۲
۲	تیمار قلیایی	۶۰	۴۰	۲
۳	تیمار اسیدی	۶۰	۴۰	۲
۴	تیمار بنزینی	۶۰	۴۰	۲

شیمیایی، میزان جذب گروه هیدروکسیل در باند جذبی $3420-3425 \text{ cm}^{-1}$ کاهش پیدا کرده که نشان‌دهنده تیمار آرد چوب است. نخستین پیک در باند 1737 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل ($C=O$)، پیک دوم در باند 1515 cm^{-1} مربوط به حلقه بنزینی، و پیک سوم متعلق به گروه استیل سلولز و همی سلولز در باند 1254 cm^{-1} است. البته پیک ایجادشده در محدوده $2300-2400 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به رطوبت است.

همان‌طور که در شکل (b) مشاهده می‌شود، در نمونه‌های بدون تیمار در ناحیه 1740 cm^{-1} پیک تیزی مشاهده می‌شود که در تیمار قلیایی شدت آن کاهش یافت و تا حدود زیادی حذف شد. در واقع، پیک ایجادشده در این ناحیه مربوط به گروه کربونیل ($C=O$) حاصل از خروج همی سلولز، چربی‌ها و مواد پکتینی بوده که با تیمار قلیایی از شدت آن کاسته شده است. از طرفی، با تیمار قلیایی ارتفاع پیک در محدوده $3420-3425 \text{ cm}^{-1}$ کاهش یافته است که چنین رفتاری می‌تواند به معنای توسعه منطقه آمورف سلولزی بر اثر حذف گروه‌های هیدروکسیل در شبکه الیاف باشد.

همچنین، در شکل (c) مشاهده می‌شود که با تیمار اسیدی پیک جدیدی در باند جذبی $1631/5 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه کربوکسیلیک اسید یا استر

طیف‌سنجی مادون قرمز^۱

برای بررسی تغییرات تیمارهای شیمیایی بر روی آرد چوب از طیف‌سنجی مادون قرمز (دستگاه طیف‌سنج PUYCOM مدل SP 1100 واقع در دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت‌الله آملی) استفاده شد. برای این منظور، ابتدا آرد چوب به صورت پودر با ماده برمیدپتاسیم مخلوط و به وسیله پرس دستی فشرده شد. سپس، دیسک تولیدی در سلول دستگاه تحت تابش طیف مادون قرمز در دامنه $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ با درجه تفکیک 4 cm^{-1} قرار گرفت و با اسکن از هر نمونه طیف مربوط جدا شد. در نهایت، تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی از طریق شدت طیف و جذب در نواحی مختلف انجام گرفت.

در نهایت نتایج به دست آمده از آزمون‌های مکانیکی با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS در قالب طرح واریانس یکطرفه تجزیه و تحلیل شد و مقایسه میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام گرفت.

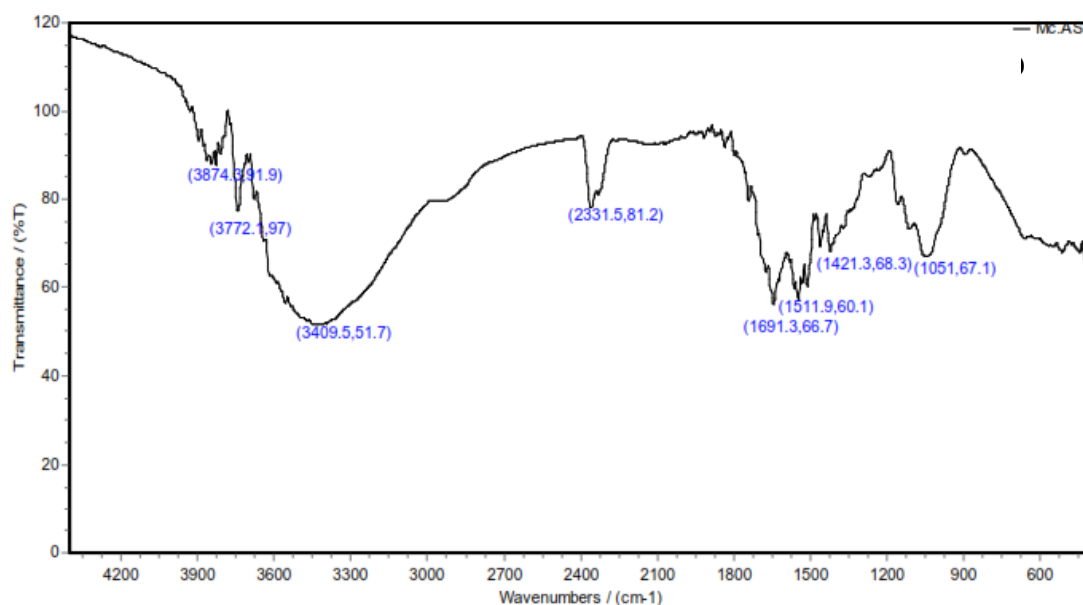
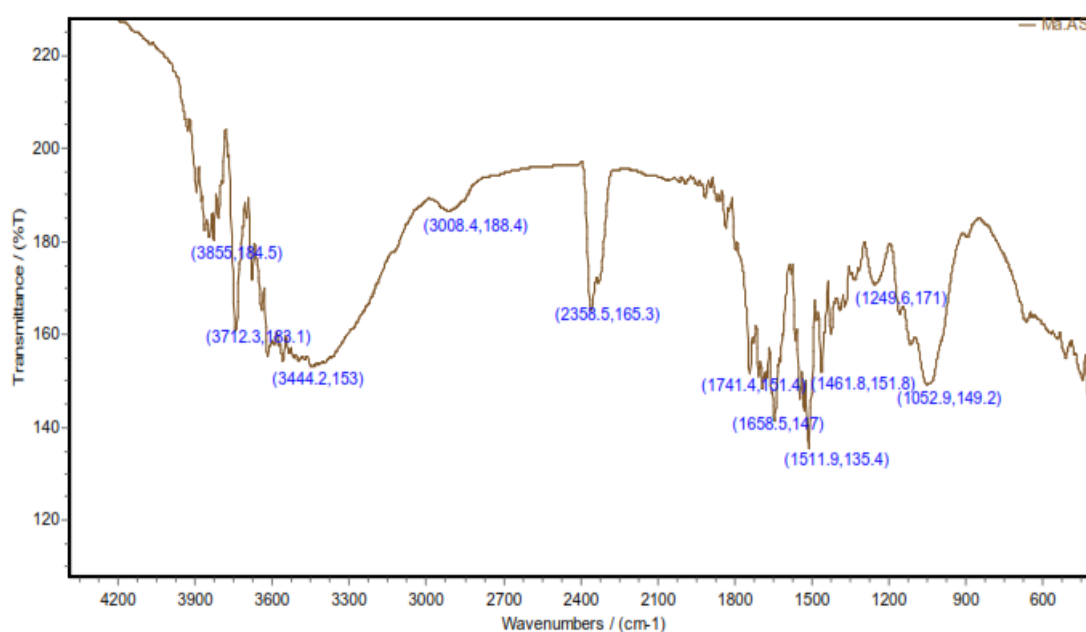
نتایج و بحث

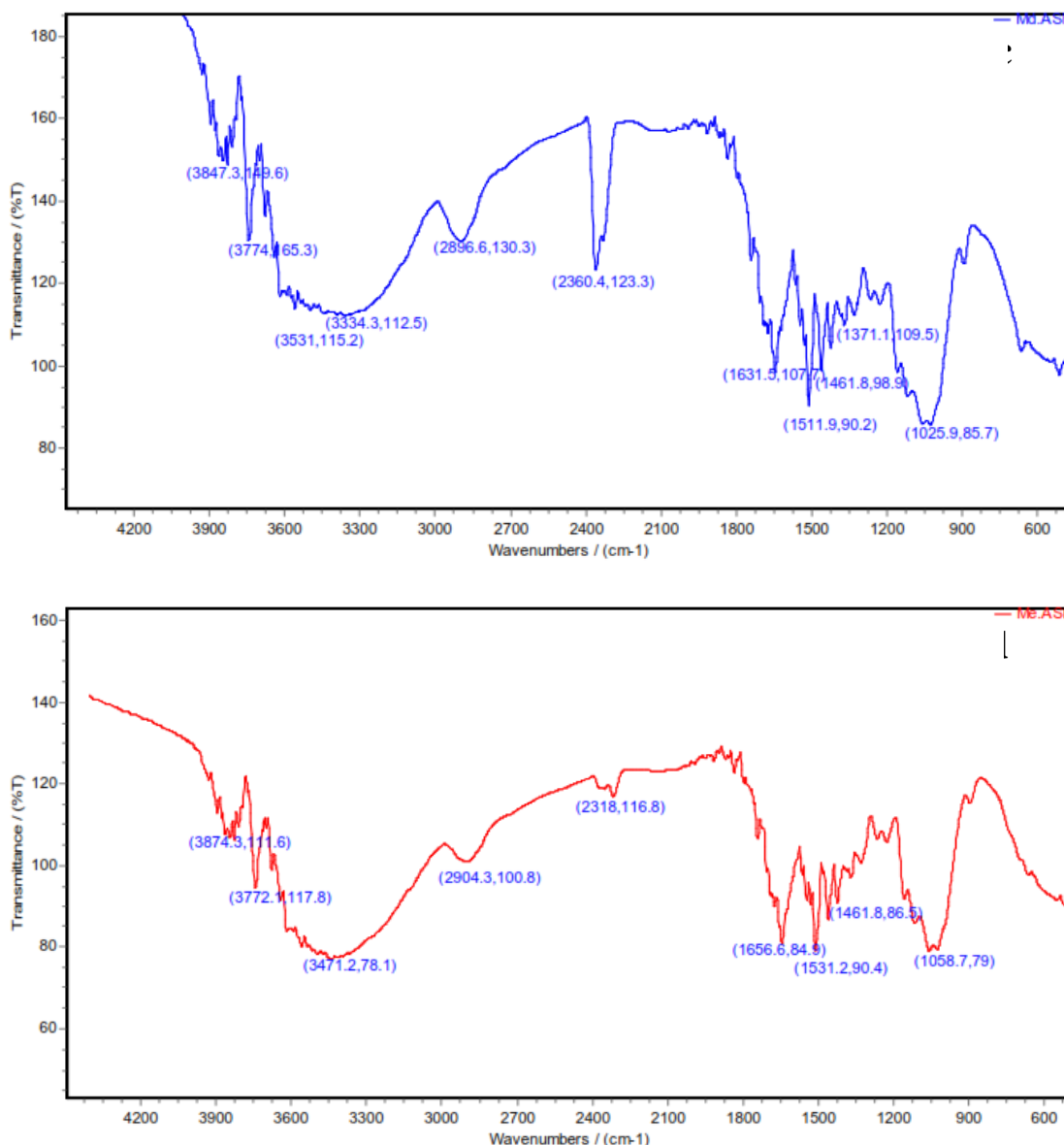
طیف‌سنجی

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با اصلاح

که دلیل آن تشکیل پیوندهای استری به واسطه واکنش بین گروه‌های هیدروکسیل و بنزیل کلراید است. از طرفی، شدت پیک نیز در محدوده جذب $3420-3425 \text{ cm}^{-1}$ به واسطه جایگزینی گروه‌های بنزلی با گروه هیدروکسیل کاهش یافته است.

(C-O) ایجاد شده است. کاهش شدت پیک در محدوده جذب $3420-3425 \text{ cm}^{-1}$ به واسطه تیمار اسیدی نشان‌دهنده موفقیت فرایند استیلاسیون در چند سازه ساخته شده است. در شکل ۱(d) مشاهده می‌شود با تیمار بنزلی شدت پیک در باند جذب 1740 cm^{-1} کاهش یافته





شکل ۱. طیف جذب مادون قرمز در چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن (a) بدون تیمار، (b) تیمار قلیایی، (c) تیمار اسیدی، (d) تیمار بنزلی

چوب، استحکام خمشی و کششی چندسازه افزایش یافته است؛ به نحوی که کمترین مقدار استحکام مکانیکی مربوط به تیمار شاهد و بیشترین مقدار مربوط به تیمار اسیدی است. از این رو، می‌توان افزایش ویژگی‌های خمشی و کششی چندسازه در هنگام اصلاح شیمیایی را به خروج ترکیبات غیرسلولزی و مواد پوشش‌دهنده سطح خارجی دیواره

خواص مکانیکی

نتایج آماری حاصل از تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر اصلاح شیمیایی آرد چوب بر ویژگی‌های مکانیکی چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن در سطح اطمینان ۹۹ درصد معنادار است (جدول ۲). همچنین، در جدول ۳ مشاهده می‌شود با اصلاح شیمیایی آرد

سلولی مانند واکس ها و روغن ها نسبت داد، زیرا این امر تأثیر بسزایی بر افزایش خاصیت ترشوندگی الیاف در فاز پلیمری دارد و موجب بهبود خواص مکانیکی چندسازه چوب پلاستیک می شود [۳؛ ۶].

جدول ۲. تجزیه واریانس اصلاح شیمیایی آرد چوب بر ویژگی های مکانیکی چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن

محاسبات آماری				منبع تغییرات	ویژگی
F	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات		
۱۳/۵۴۲*	۳۹/۸۳۸	۳	۱۱۹/۵۱۵	تیمار	مقاومت خمشی
	۲/۹۴۲	۳۲	۹۴/۱۳۷	خطا	
			۳۵	۲۱۳/۶۵۳	
۶/۸۶۴*	۸۶۴۳۳/۸۵۸	۳	۲۵۹۳۰۱/۵۷۴	تیمار	مدول خمشی
	۱۲۵۹۱/۵۱۴	۳۲	۴۰۲۹۲۸/۴۶۲	خطا	
			۳۵	۶۶۲۲۳۰/۰۳۶	
۱۰/۲۹۱*	۴۶/۹۴۴	۳	۱۴۰/۸۳۲	تیمار	مقاومت کششی
	۴/۵۶۲	۳۲	۱۴۵/۹۶۸	خطا	
			۳۵	۲۸۶/۸۰	
۱۸/۰۲۶*	۱۸۵۱۱۴/۲۵۰	۳	۵۵۵۳۴۲/۷۴۹	تیمار	مدول کششی
	۱۰۲۶۹/۳۲۷	۳۲	۳۲۸۶۱۸/۴۵۳	خطا	
			۳۵	۸۸۳۹۵۱/۲۰۲	

جدول ۳. تأثیر اصلاح شیمیایی آرد چوب بر ویژگی های مکانیکی چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن

نوع تیمار	مقاومت خمشی (مگاپاسگال)	مدول خمشی (مگاپاسگال)	مقاومت کششی (مگاپاسگال)	مدول کششی (مگاپاسگال)
بدون تیمار (شاهد)	۳۸/۱۵ ^a	۳۰۱۸/۸۸ ^a	۲۳/۷۲ ^a	۳۸۳۴/۲۷ ^a
تیمار قلیایی	۴۳/۲۲ ^{bc}	۳۲۵۷/۹۲ ^c	۲۹/۰۷ ^c	۴۱۷۹/۶۱ ^c
تیمار اسیدی	۴۵/۷۶ ^c	۳۳۰۸/۳۶ ^c	۳۱/۱۹ ^d	۴۲۳۹/۴۸ ^c
تیمار بنزلی	۴۱/۳۴ ^b	۳۱۲۳/۷۴ ^b	۲۷/۵۶ ^b	۴۰۵۲/۳۴ ^b

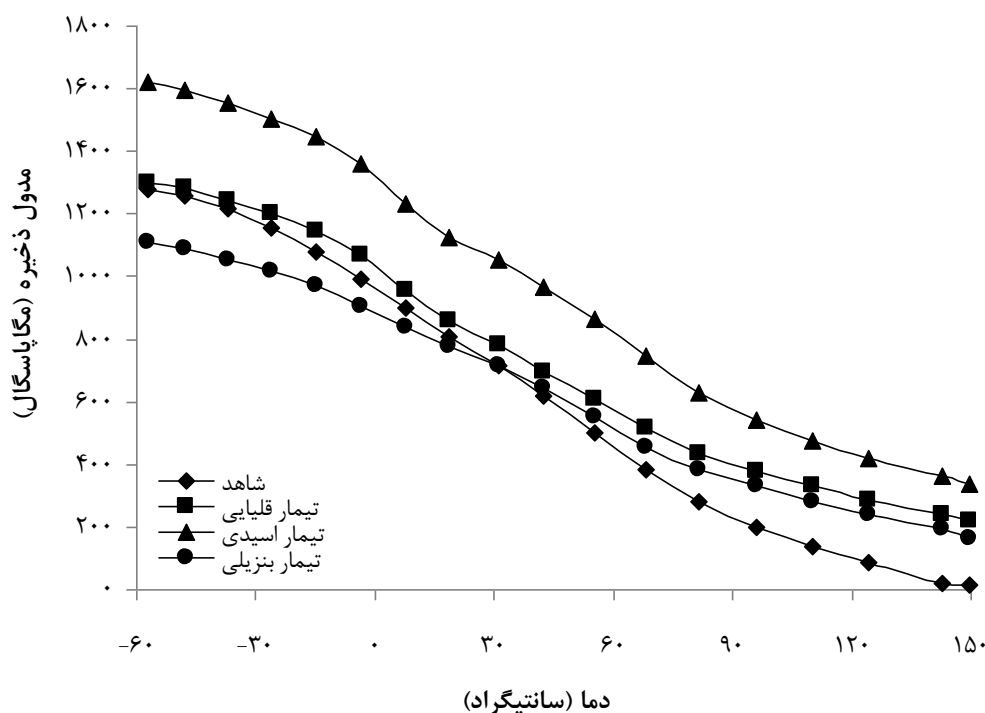
اصلاح شیمیایی، مدول ذخیره چندسازه افزایش می یابد؛ به نحوی که تیمار اسیدی، تیمار قلیایی، تیمار بنزلی، و بدون تیمار به ترتیب بیشترین مقدار مدول ذخیره را دارند. افزایش مدول ذخیره به واسطه اصلاح شیمیایی را می توان به افزایش میزان چسبندگی در

تحلیل گرمایی- مکانیکی- دینامیکی

تأثیر اصلاح شیمیایی آرد چوب بر مدول ذخیره چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، با

تبدیل می‌شود. در نتیجه، منحنی مدول ذخیره از حالت صاف و یکنواخت تغییر و به صورت شیب‌دار شروع به کاهش می‌کند. هرچه شیب این افت شدیدتر باشد، نرم‌تر شدن پلیمر شدیدتر است [۱۶؛ ۱۸]. همچنین، در دمای حدود صفر درجه سانتی‌گراد، افت ناگهانی مدول ذخیره دیده می‌شود که بیانگر انتقال بتا یا دمای انتقال شیشه‌ای است [۱۸]. این انتقال به دلیل افزایش آزادی حرکت بخش‌های آمورف زنجیره‌های پلیمری پلی‌پروپیلن به وجود می‌آید [۱۶؛ ۱۸].

منطقه بین‌فازی نسبت داد که موجب محدود شدن قابلیت تحرک زنجیره‌های پلیمری ماده زمینه و ممانعت از لغزش آن‌ها می‌شود [۴؛ ۱۴]. از طرفی، با وجود بهبود قابل ملاحظه مدول ذخیره بر اثر اصلاح شیمیایی، روند کاهش مدول ذخیره با افزایش دما، در کلیه ترکیبات، به وضوح دیده می‌شود. دلیل این مسئله آن است که با افزایش دما فضای آزاد بین زنجیره‌های پلیمری و آزادی تحرک آن‌ها افزایش یافته و تحرک موضعی زنجیره‌ها به تحرک سراسری



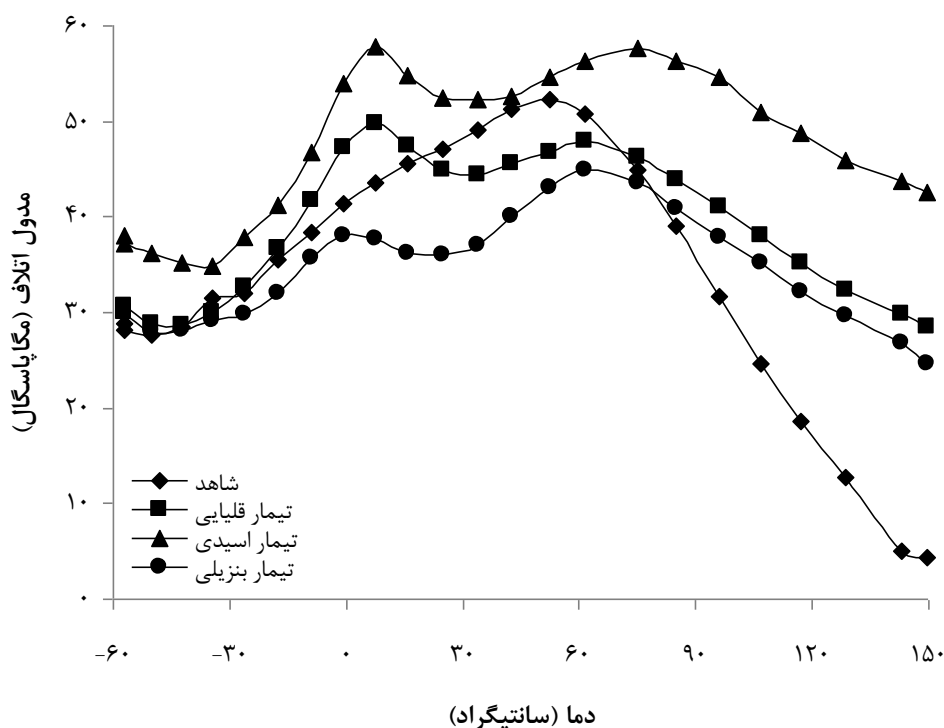
شکل ۲. تأثیر اصلاح شیمیایی آرد چوب بر مدول ذخیره چندسازه آرد چوب- پلی‌پروپیلن

به نحوی که تیمار اسیدی، تیمار قلیایی، تیمار بنزیلی، و بدون تیمار به ترتیب بیشترین مقدار مدول اتلاف را دارند. انتقال‌های عمده در دامنه دمای مطالعه شده به خوبی در این شکل دیده می‌شوند. نخستین انتقال

شکل ۳ اثر اصلاح شیمیایی آرد چوب بر مدول اتلاف چندسازه آرد چوب- پلی‌پروپیلن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در پی اصلاح شیمیایی، مدول اتلاف چندسازه افزایش می‌یابد؛

دمای انتقال آلفا به تدریج به سمت دماهای بالاتر متمایل می‌شود. جابه‌جایی دمای انتقال آلفا به دماهای بالاتر را می‌توان به میزان چسبندگی در منطقه بین‌فازی نسبت داد که سبب کاهش قابلیت تحرک زنجیره‌های پلیمری و تأخیر فرایند انتقال شده است [۱۴؛ ۴].

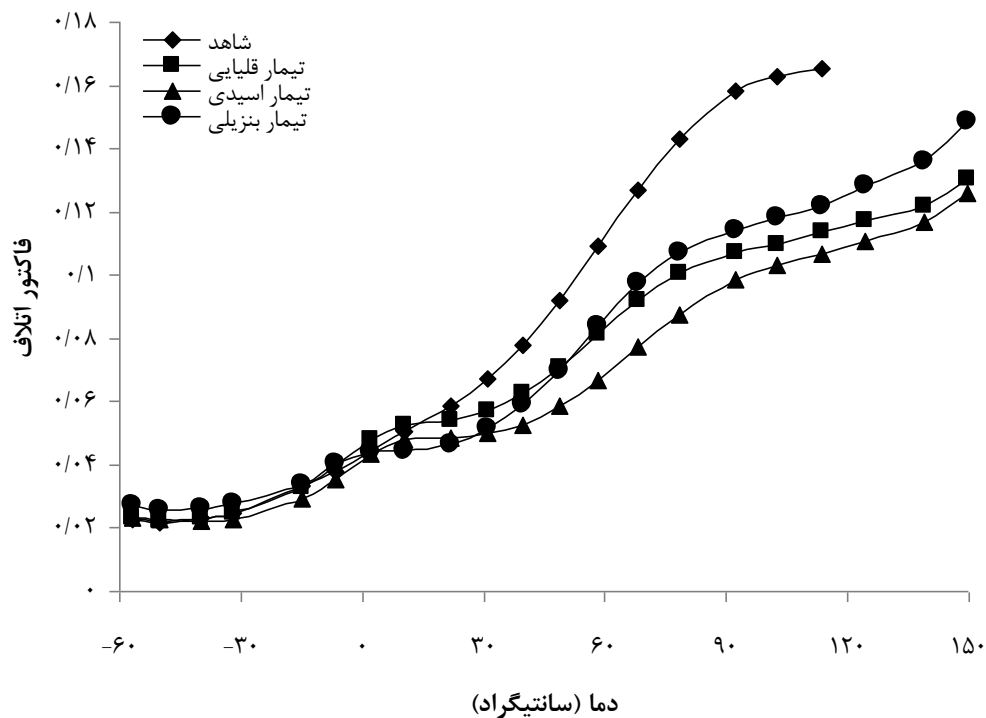
در محدوده دمای صفر تا ۱۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که به دمای انتقال شیشه‌ای مربوط است. دومین انتقال، انتقال آلفاست که در محدوده دمای ۶۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود. این انتقال به استهلاک انرژی زنجیره‌های آمورف و محدوده‌شده پلی پروپیلن ارتباط دارد [۱۶؛ ۱۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در پی اصلاح شیمیایی



شکل ۳. تأثیر اصلاح شیمیایی آرد چوب بر مدول اتلاف چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن

اتلاف در آن صورت می‌پذیرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، یک انتقال عمده (بتا) در دمای حدود صفر درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود که با اصلاح شیمیایی، دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند به دلیل بهبود چسبندگی و قابلیت ترشوندگی در سطح اتصال باشد [۱۴].

منحنی تغییرات فاکتور اتلاف ($\tan \delta$) برحسب دما برای نمونه‌های بدون تیمار و تیمار شده در شکل ۴ نشان داده شده است. ناحیه‌ی میانی در منحنی فاکتور اتلاف یک ناحیه‌ی انتقالی است که در آن معمولاً به بیشینه مقدار خود می‌رسد و این نقطه، که همان دمای انتقال شیشه‌ای است، نقطه‌ای است که بیشترین



شکل ۴. تأثیر اصلاح شیمیایی آرد چوب بر فاکتور اتلاف مکانیکی چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن

نتیجه گیری

۱. با اصلاح شیمیایی آرد چوب، استحکام مکانیکی، مدول ذخیره، و مدول اتلاف نمونه‌ها افزایش پیدا می‌کند، درحالی‌که فاکتور اتلاف مکانیکی کاهش می‌یابد؛

۲. دمای انتقال شیشه‌ای و انتقال آلفا در

نمونه‌های اصلاح‌شده به دماهای بالاتر انتقال می‌یابد؛

۳. کاهش شدت گروه هیدروکسیل در محدوده جذب $3425-3420 \text{ cm}^{-1}$ و تشکیل پیوندهای استری در باند جذب 1740 cm^{-1} نشان‌دهنده تغییرات در ساختار شیمیایی الیاف به‌واسطه اصلاح شیمیایی است.

References

- [1]. Rowell, R.M., Sandi, A.R., Gatenholm, D.F., and Jacobson, R.E. (1997). Utilization of natural fibers in plastic composites: Problem and opportunities in lignocellulosic composites. *Journal of Composite*, 18: 23-51.
- [2]. Oksman, K., and Sain, M. (2008). *Wood-Polymer Composites*, Woodhead Publishing Ltd, Great Abington, Cambridge, UK.
- [3]. Dominkovics, Z., Danyadi, L., and Puka'nszky, B. (2007). Surface modification of wood flour and its effect on the properties of pp/wood composites. *Composites Part A*, 38(8): 1893-1901.
- [4]. Borysiak, S., and Doczekalska, B. (2006). Influence of chemical modification of wood on the crystallization of polypropylene. *Holz uls Roh-und werkstoff*, 64: 451-459.
- [5]. Matuana, L.M., Balatinec, J., Park, C.B., and Sodhi, R. (2001). Surface characteristics of estrified cellulosic fibers by XPS and spectroscopy. *Wood Science and Technology*, 35: 191-201.
- [6]. 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.
- [7]. 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.
- [8]. Susheel, K., Kaith, B.S., and Inderjeet, K. (2009). Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites. *Polymer Engineering Science*, 49: 1253-1272.
- [9]. Li, X., Tabil, L.G., and Panigrahi, S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites. *Journal of Polymer Environment*, 15, 25-33.
- [10]. Raj, R.G., and Kokta, B.V. (1989). Effect of chemical treatment of fiber composites. *Journal of Adhesion Science Technology*, 3(1): 55-64.
- [11]. Mishra, S., Tripathy, S.K., and Mohanty, A.K. (2001). Graft copolymerization of acrylonitrile on chemically modified sisal fibers. *Macromolecular Material and Engineering*, 286(2); 107-113.
- [12]. Li, X., Tabil, L.G., and Panigrahi, S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites, *Journal of Polymer Environment*, 15; 25-33.
- [13]. Jacob, M., and Anandjiwala, R.D. (2008). Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, 12(5): 187-207.
- [14]. Ghasemi M., and Farsi M. (2010). Interfacial behavior of wood plastic composite: Effect of chemical treatment on wood fibers. *Iranian Polymer Journal*, 19(10): 811-818.
- [15]. Kevin P. Menard, K. (2008). *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, Second Edition, CRC Press, Florida, USA.
- [16]. Oksman, K., Lindberg, H., and Holmergen, A. (1998). The nature and location of SEBS-MA compatibilizer in polyethylene-wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 69: 201-209.
- [17]. Sandi, A.R., and Caulfield, D.F. (2009). Transcrystalline interphases in natural fiber-PP composites: effect of coupling agent. *Composite Interfaces*, 7(1): 31-43.

-
- [18]. Tajvidi, M., Ebrahimi, G.H., and Enayati, A.A. (2003). Dynamic mechanical analysis of compatibilizer effect on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Iranian Journal of Natural Resources*, 56(1, 2): 47-59.
- [19]. Standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, *Annual Book of ASTM Standard*, D 790, 2010.
- [20]. Standard test method for tensile properties of plastics, *Annual Book of ASTM Standard*, D 638, 2010.
- [21]. Standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis, *Annual Book of ASTM Standard*, E1640 2005, 2013.