



مجله علمی فناوری و صنایع چوب و جنگل

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل  
جلد بیست و هفتم، شماره اول، ۱۳۹۹  
۶۱-۷۲

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2020.13584.1691

## مقاومت به هوازدگی فرآورده چندسازه سرشاخه پسته - پلاستیک تیمار شده با نانو اکسید مس

نسیمه ایمانی<sup>۱</sup>، \*محمدرضا ماستری فراهانی<sup>۲</sup>، تقی طبرسا<sup>۳</sup> و احمد رضانژاد<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران،

<sup>۲</sup> دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران،

<sup>۳</sup> استاد گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران،

<sup>۴</sup> دانشجوی دکتری گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۲۱

### چکیده

**سابقه و هدف:** امروزه تقاضا برای استفاده از چندسازه‌های چوب-پلاستیک در محیط‌های بیرون رو به گسترش است؛ اما عوامل مخربی هم چون هوازدگی که منجر به تغییرات رنگ و همچنین افزایش خاصیت آب‌دوستی سطح می‌گردد، استفاده از این محصولات را در محیط‌های بیرون محدود می‌کند؛ بنابراین این محصولات در محیط بیرون نیاز به حفاظت دارند. مواد حفاظتی مختلفی جهت بهبود مقاومت به هوازدگی فرآورده چندسازه چوب-پلاستیک استفاده شده‌اند. نانو اکسید مس به علت داشتن پایداری حرارتی در دماهای مورد استفاده در ساخت فرآورده‌های چندسازه چوب-پلاستیک و بهبود مقاومت به هوازدگی چوب، پتانسیل حفاظت فرآورده‌های چندسازه چوب-پلاستیک را در برابر هوازدگی دارد. به همین منظور در این پژوهش اثر تیمار با نانو اکسید مس بر مقاومت به هوازدگی چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلی‌پروپیلن بررسی شد.

**مواد و روش‌ها:** برای این منظور نمونه‌هایی از فرآورده چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلی‌پروپیلن تیمار شده با نانو اکسید مس در ۴ سطح (۰، ۱، ۲ و ۳ درصد) به ابعاد ۱۰×۵۰×۵۰ میلی‌متر تهیه شد. خصوصیات رنگ نمونه‌ها و تغییرات زاویه تماس به ترتیب طبق استاندارد ASTM D2244 و ASTM D5946 قبل و بعد از ۱۸۰ روز قرار گرفتن در معرض هوازدگی طبیعی در جنگل آموزشی شصت‌کلاته واقع در شمال ایران اندازه‌گیری شدند. زاویه تماس قطره آب مقطر با سطح نمونه‌های چندسازه چوب-پلاستیک، حداکثر تا ۱۰ ثانیه بعد از قرارگیری قطره آب بر روی نمونه‌های تیمار شده و نشده با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس PG-X اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری رنگ با استفاده از دستگاه ۴۵/۰ Color guide انجام پذیرفت. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از تجزیه واریانس یک‌طرفه و آزمون توکی صورت گرفت.

**یافته‌ها:** تجزیه و تحلیل آماری نتایج تغییرات رنگ از ۱۸۰ روز هوازدگی طبیعی نشان داد که تیمار با نانو اکسید مس سبب بهبود مقاومت به هوازدگی چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلی‌پروپیلن شده به طوری که با افزایش درصد نانو اکسید مس ثبات رنگ نمونه‌ها بهبود یافت. همچنین نتایج مربوط به آزمون زاویه تماس قطره نشان داد که تیمار چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلی‌پروپیلن با نانو اکسید مس سبب کاهش تغییرات زاویه تماس در اثر هوازدگی طبیعی شد.

\* مسئول مکاتبه: re\_fa\_ma@yahoo.com

**نتیجه‌گیری:** نتایج این پژوهش نشان داد که تیمار با نانو اکسید مس سبب بهبود عملکرد چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلی پروپیلن بعد از ۱۸۰ روز هوازگی طبیعی شد به طوری که با افزایش درصد نانو اکسید مس هم ثبات نوری نمونه‌ها و هم آب‌گریزی بهبود یافت. بهبود مقاومت به هوازگی فرآورده چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلی پروپیلن به حفاظت لیگنین و یا دیگر ترکیبات چندسازه سرشاخه پسته- پلاستیک توسط تیمار با نانو اکسید مس نسبت داده شد.

**واژه‌های کلیدی:** تغییرات رنگ، چندسازه سرشاخه پسته- پلی پروپیلن، زاویه تماس قطره، نانو اکسید مس، هوازگی طبیعی

## مقدمه

مزایای ویژه و خاص چندسازه چوب- پلاستیک در مقایسه با کامپوزیت‌های حاوی پرکننده‌های معدنی، استفاده از این چندسازه‌ها را در بسیاری از برنامه‌های کاربردی در محیط‌های داخلی و خارجی از جمله صنعت خودروسازی، تراورس ریل، کف‌پوش ساختارهای اسکله، کابینت حمام و آشپزخانه، فضای اطراف استخرها و دیگر موارد امکان‌پذیر ساخته است. معمولاً بیش‌ترین کاربرد چندسازه‌های چوب- پلاستیک در فضاهای بیرونی است (۲۲)؛ بنابراین دوام و عملکرد آن‌ها در شرایط بیرونی می‌تواند توسط پایداری حرارتی، رطوبت، قارچ‌ها و اشعه فرابنفش تحت تأثیر قرار بگیرد (۲۳).

به‌طور کلی می‌توان گفت، فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی یا مکانیکی ایجاد شده روی چوب یا محصولات بر پایه چوب و یا هر تخریب آهسته توسط هوا، اشعه خورشید، باد، تگرگ و بارش، تغییرات فصلی و روزانه در رطوبت نسبی، آلودگی جو و غیره، هوازگی تعریف می‌شود (۱۸). به‌عبارت‌دیگر فرایند هوازگی یک تخریب فتوشیمیایی یا فتواکسیداسیون سطحی است که به تخریب نوری اجزای دیواره سلولی چوب نسبت داده می‌شود (۱۹ و ۳۱). هوازگی منجر به تغییرات نامطلوبی از جمله تغییر رنگ، افزایش زبری، ایجاد ترک‌های سطحی و کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی، کاهش الیاف سطحی و همچنین باعث

پیچ‌وتاب برداشتن چوب- پلاستیک می‌گردد. (۱۰).  
دو عنصر اصلی که عملکرد چندسازه‌های چوب- پلاستیک در محیط بیرون را تحت تأثیر قرار می‌دهند، اشعه فرابنفش و آب می‌باشند (۶).

اگرچه اشعه فرابنفش تنها ۵ درصد از اشعه خورشید را شامل می‌شود، ولی اثر زیادی در فرایند تخریب چوب دارد و در بین فاکتورهای محیطی تأثیرگذار در هوازگی، مؤثرترین فاکتور می‌باشد (۱۰). از آنجایی که انرژی فوتون‌ها در ناحیه فرابنفش به اندازه کافی برای شکستن پیوندهای شیمیایی بزرگ است، اشعه فرابنفش منجر به تجزیه و تخریب ترکیبات آلی می‌شود. از سه ترکیب اصلی چوب، لیگنین محتوی تعداد بی‌شماری کروموفورهایی است که به‌طور مؤثری نور را جذب می‌کنند به طوری که لیگنین تقریباً ۹۰-۸۵ درصد و هولوسولوز و مواد استخراجی ۲۰-۵ درصد از اشعه فرابنفش خورشید را جذب می‌کنند (۳۰). جذب اشعه فرابنفش توسط لیگنین منجر به تشکیل رادیکال‌های آزاد (احتمالاً رادیکال‌های فنوکسی) با عمر طولانی می‌شود. این رادیکال‌های آزاد با اکسیژن واکنش داده و گروه‌های کروموفوریک کربونیل و کربوکسیل (گروه‌های عاملی تغییر رنگ) را تشکیل می‌دهند. رادیکال‌های آزاد و هیدرو پراکسیدهای ایجاد شده در اثر تابش UV، می‌توانند منجر به اکسایش سریع لیگنین و تخریب پلیمرهای آروماتیکی چوب شوند (۱۰ و ۳۰). هم‌چنین در چندسازه چوب- پلاستیک، معمولاً UV

خود را از دست ندهند (۲۲). از جمله این مواد، نانو اکسید مس را می توان نام برد (۲۷). طبق مشاهدات آرچر و پریستون (۲۰۰۶) و نتایج بررسی های دکا و وانی (۲۰۰۹)، مواد بر پایه مس، سبب افزایش مقاومت به تخریب نوری چوب در برابر اشعه فرابنفش می گردند (۱ و ۱۱). هم چنین چهره و فراهانی (۲۰۱۵) کاهش تغییرات رنگ و تغییرات زاویه تماس در اثر هواز دگی را برای چوب های تیمار شده با نانو اکسید مس اعلام کردند (۷).

قسمت اعظم مزارع پسته ایران در جنوب کشور قرار دارند. معمولاً سرشاخه های پسته سالی یک بار هرس می شوند. سرشاخه های هرس شده نباید در محیط مزرعه باقی بمانند، چون سوسک سرشاخه پسته از آن ها جهت محیطی برای تولید مثل استفاده می کند (۲۵). جهت کنترل این آفت، سرشاخه های هرس شده سوزانده می شوند، ولی امروزه بجای سوزاندن سرشاخه های پسته، آن ها را از مزارع خارج می کنند و در ساخت فرآورده های چندسازه مورد استفاده قرار می دهند (۱۷). یکی از چندسازه هایی که به طور صنعتی در ایران تولید می گردد، چندسازه سرشاخه پسته- پلاستیک است. این فرآورده مستعد به پوسیدگی می باشد (۱۶). با توجه به حساسیت فرآورده چوب- پلاستیک به هواز دگی، برای کاربردهای بیرونی افزایش مقاومت به هواز دگی آن نیز ضروری می باشد.

بنابراین در پژوهش حاضر، بهبود خواص مقاومت به هواز دگی چندسازه سرشاخه پسته- پلاستیک با استفاده از نانو ذرات اکسید مس مورد ارزیابی قرار گرفت.

### مواد و روش ها

در این پژوهش سرشاخه پسته توسط دستگاه خردکن آزمایشگاهی آسیاب شده و ذراتی که از الک ۴۰ عبور نموده و بر روی الک ۶۰ باقی مانده، به عنوان

پلاستیک را به طور خیلی سطحی تخریب می کند و دچار رنگ پریدگی می کند. تخریب عمیق تر پلاستیک به میزان آنتی اکسیدان موجود در چندسازه بستگی دارد (۲۲). از طرف دیگر به علت ماهیت نپذیری چوب، ذرات چوبی موجود در سطح چندسازه، آب را جذب می کنند و متورم می شوند (۵). آب سبب آبشویی و یا هیدرولیز آنتی اکسیدان ها، افزودنی ها (۲۲) و یا برخی مواد استخراجی محلول در آب که در رنگ چوب نقش دارند، شده و آن ها را از بین می برد (۳۰ و ۳۱). به موجب این اتفاقات مقاومت پلاستیک یا چندسازه در برابر تخریب اکسایشی کاهش پیدا می کند (۲۲). هم چنین حضور آب، لیاف چوبی را متورم کرده و بنابراین منافذ بیش تری برای نفوذ اشعه فرابنفش فراهم می کند و بدین وسیله آب واکنش های اکسیداسیون و تغییرات رنگ چندسازه چوب- پلاستیک در طول هواز دگی را تسهیل می کند (۳۰)؛ اما از آنجایی که ثبات رنگ طبیعی چندسازه چوب- پلاستیک قرار گرفته در معرض نور از نقطه نظر زیبایی شناختی، یک مسأله مهم به شمار می آید (۱۱)، بنابراین چوب و فرآورده های آن عموماً نیاز به حفاظت در برابر این گونه عوامل را دارند.

تاکنون روش های مختلفی از جمله اصلاح شیمیایی برای بهبود مقاومت به هواز دگی چندسازه چوب- پلاستیک در محیط بیرون استفاده شده است (۸، ۹ و ۲۶). امروزه با پیشرفت صنعت در زمینه نانو تکنولوژی، استفاده از نانو مواد جهت بهبود مقاومت چندسازه چوب- پلاستیک در برابر هواز دگی (۱۲ و ۳۲)، پوسیدگی (۱۴ و ۱۵) و هم چنین بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی (۲ و ۲۱) مورد توجه قرار گرفته است. نانو موادی که به عنوان ماده حفاظتی در چندسازه چوب- پلاستیک مورد استفاده قرار می گیرند، باید مقاوم به حرارت باشند و در دمای مورد نیاز برای ساخت چوب- پلاستیک تخریب نگردند و عملکرد

نیز از جمله عوامل ثابت در این آزمایش در نظر گرفته شدند. عملیات اختلاط پلاستیک و دیگر مواد در دستگاه مخلوط‌کن داخلی هکه (Haake) مدل HBISYSTEM90 در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و زمان گشتاور ثابت ۱۰ دقیقه انجام شد. در انتها با استفاده از پرس گرم صفحه‌ای، تخته‌های موردنظر ساخته شدند.

**آزمون هوازدگی طبیعی:** به منظور آزمون هوازدگی مطابق با استاندارد ASTM D1435 (۳)، نمونه‌های تهیه شده به مدت ۱۸۰ روز با زاویه ۴۵° به طرف جنوب در سایت آزمون هوازدگی طبیعی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان واقع در جنگل شصت‌کلاته قرار داده شدند. مطابق با نتایج آماری سازمان هواشناسی استان گلستان (ایستگاه هواشناسی هاشم‌آباد، نزدیک‌ترین ایستگاه به محل انجام آزمون هوازدگی طبیعی)، شرایط آب و هوایی منطقه انجام آزمون هوازدگی طبیعی در طول مدت زمان هوازدگی در جدول ۱ نشان داده شده است.

پرکننده استفاده شد. آرد سرشاخه پسته به منظور حذف رطوبت و جهت آماده‌سازی برای ساخت چندسازه به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای  $103 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پودر پلی‌پروپیلن (شاخص جریان مذاب ۲۵ gr/۱۰ min و چگالی  $0.9 \text{ gr/cm}^3$ ) به‌عنوان ماده زمینه، پلی‌پروپیلن پیوند شده با مالئیک انیدرید (MAPP) محصول شرکت کیمیا بسپار آسیا اصفهان (شاخص جریان مذاب ۲۷-۲۵ gr/۱۰ min) به‌عنوان عامل سازگارکننده و پودر نانو اکسید مس تهیه شده از شرکت نانو پاسارگاد نوین (اندازه ۴۰ نانومتر، درصد خلوص ۹۹ درصد و چگالی ظاهری  $0.79 \text{ gr/cm}^3$ ) به‌عنوان یک ماده حفاظتی مورد استفاده قرار گرفت.

نانو ذرات اکسید مس در ۳ سطح ۱، ۲ و ۳ درصد، میزان ماده پرکننده (۷۰ درصد)، میزان ماده زمینه (۳۰ درصد)، درجه حرارت پرس (۱۸۰ درجه سانتی‌گراد)، نوع سازگارکننده (MAPP)، زمان پرس (۱۰ دقیقه)، فشار پرس (۳۰ بار)، ضخامت تخته (۱۰ میلی‌متر) و دانسیته تخته (۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب)

جدول ۱- شرایط آب و هوایی منطقه آزمون.

Table 1. Weather conditions of test area.

میزان تابش نور خورشید (ساعت) Solar radiation (h)	حداقل دمای روزانه (درجه سانتی‌گراد) Daily minimum temperature (°C)	حداکثر دمای روزانه (درجه سانتی‌گراد) Daily maximum temperature (°C)	میزان بارش روزانه (میلی‌متر) Daily precipitation (mm)	حداقل رطوبت روزانه (درصد) Daily minimum Humidity (%)	حداکثر رطوبت روزانه (درصد) Daily maximum Humidity (%)
5.21	20.23	27.39	30.21	50.17	85.04

طبق استاندارد ASTM D2244 (۴) و بر اساس سیستم CIE-lab توسط دستگاه ۴۵/۰ Color guide در اداره تحقیقات استاندارد استان گلستان اندازه‌گیری شد. در نهایت تغییرات رنگ کلی با رابطه زیر (رابطه ۱) محاسبه شد.

$$\Delta E^* = (\Delta L^*2 + \Delta a^*2 + \Delta b^*2)^{1/2} \quad (1)$$

**اندازه‌گیری رنگ:** به منظور انجام آزمون اندازه‌گیری تغییرات رنگ در اثر هوازدگی ابتدا نمونه‌های آزمون موردنظر به مدت ۷ روز در شرایط دمای ۲۱ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۶۵ درصد متعادل‌سازی شده و سپس خصوصیات رنگ نمونه‌های تیمار نشده و تیمار شده قبل و بعد از ۱۸۰ روز هوازدگی طبیعی

نتایج و بحث

تغییرات رنگ: نتایج تجزیه واریانس برای  $\Delta L^*$ ،  $\Delta a^*$ ،  $\Delta b^*$  و  $\Delta E^*$  نشان می‌دهد که تیمار با نانو اکسید مس اثر معنی‌داری بر کاهش تغییرات روشنایی ( $\Delta L^*$ )، تغییرات پارامترهای رنگی ( $\Delta a^*$  و  $\Delta b^*$ ) و تغییرات رنگ کلی ( $\Delta E^*$ ) نمونه‌های چندسازه سرشاخه پسته پلاستیک پسته- پلاستیک هوازده شده دارد. همچنین مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون توکی در سطح اطمینان ۹۵ درصد نشان می‌دهد که نمونه‌های تیمار شده دارای اختلاف معنی‌داری با نمونه‌های تیمار نشده می‌باشند. با افزایش میزان نانو اکسید مس به‌طور معنی‌داری از تغییر رنگ نمونه‌ها در اثر هوازده‌گی کاسته شده است.

نتایج مربوط به تغییرات رنگ نمونه‌های تیمار نشده و تیمار شده بعد از ۱۸۰ روز هوازده‌گی طبیعی (جدول ۲) نشان می‌دهد که هوازده‌گی منجر به تغییر رنگ همه نمونه‌ها شده است اما نمونه‌های محتوی نانو اکسید مس در مقایسه با نمونه‌های تیمار نشده، تغییرات رنگ ( $\Delta E^*$ ) کم‌تری را متحمل شده‌اند. علاوه بر این با افزایش مقدار نانو به‌میزان ۳ درصد، از افزایش تغییرات رنگ و تغییرات روشنایی کاسته شده است، به‌طوری‌که کم‌ترین میزان تغییرات رنگ و تغییرات روشنایی در نمونه‌های تیمار شده با ۳ درصد نانو اکسید مس (به‌ترتیب ۱۳/۶۱ و ۱۳/۲۴) مشاهده شد.

که در آن، پارامتر  $L^*$  معرف میزان روشنایی می‌باشد و مقدار آن از صفر برای سیاه تا صد برای سفید متغیر است. پارامترهای  $a^*$  و  $b^*$  نیز مختصات رنگ‌پذیری هستند که  $a^*$  برای رنگ قرمز و  $a^*$  برای رنگ سبز،  $b^*$  برای رنگ زرد و  $b^*$  برای رنگ آبی تعیین شده است. همچنین  $\Delta E^*$  مقدار کلی تغییر رنگ،  $\Delta L^*$ ،  $\Delta a^*$  و  $\Delta b^*$  به‌ترتیب تغییرات  $L^*$ ،  $a^*$  و  $b^*$  نمونه‌ها بعد و قبل از هوازده‌گی می‌باشند.

اندازه‌گیری زاویه تماس قطره: به‌منظور انجام آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس قطره در اثر هوازده‌گی ابتدا نمونه‌های آزمون‌ی موردنظر به‌مدت ۷ روز در شرایط دمای ۲۱ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۶۵ درصد متعادل‌سازی شده و سپس تغییرات زاویه تماس نمونه‌های شاهد و تیمار شده قبل و بعد از هوازده‌گی طبق استاندارد ASTM D5946 (۵) و با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس PG-X Measuring Head اندازه‌گیری شد. زاویه تماس قطره آب مقطر با سطح نمونه‌های چندسازه چوب- پلاستیک، در زمان‌های مختلف پس از تماس با سطح از صفر تا ۱۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. برای بررسی اثر تیمار با نانو اکسید مس در نمونه‌ها، میانگین زاویه تماس پس از ۳ ثانیه محاسبه و مورد مقایسه قرار گرفت.

محاسبات آماری: تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از آزمون تغییرات رنگ و زاویه تماس با استفاده از تجزیه واریانس یک‌طرفه (ANOVA One – way) و آزمون توکی صورت گرفت.

جدول ۲- تغییرات رنگ نمونه‌های تیمار نشده و تیمار شده بعد از ۱۸۰ روز هوازده‌گی طبیعی.

Table 2. Color changes of untreated and treated samples after 180 days of natural weathering.

تغییرات رنگ Color changes				نانو اکسید مس (درصد) Nano-copper oxide (%)
$\Delta E^*$	$\Delta b^*$	$\Delta a^*$	$\Delta L^*$	
25.01 <sup>d</sup>	-8.11 <sup>c</sup>	-6.03 <sup>d</sup>	22.88 <sup>c</sup>	0
17.33 <sup>c</sup>	-1.51 <sup>b</sup>	-4.15 <sup>c</sup>	16.64 <sup>b</sup>	1
15.50 <sup>b</sup>	-0.98 <sup>b</sup>	-2.78 <sup>b</sup>	15.12 <sup>b</sup>	2
13.61 <sup>a</sup>	2.95 <sup>a</sup>	-0.66 <sup>a</sup>	13.24 <sup>a</sup>	3

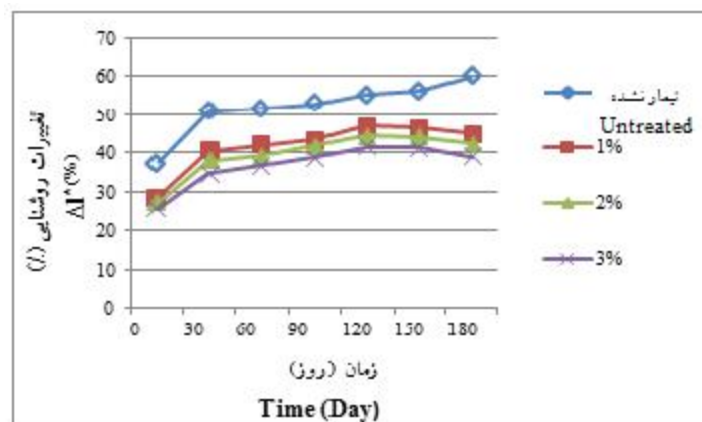
حروف لاتین نشان‌دهنده گروه‌بندی توکی می‌باشد.

تیمار شده بیش‌تر از  $\Delta a^*$  و  $\Delta b^*$  است، عامل اصلی  $\Delta E^*$  مربوط به تغییرات روشنایی نمونه‌ها می‌باشد. به‌طور کلی می‌توان گفت استفاده از نانو اکسید مس توانست شدت تغییرات رنگ چندسازه سرشاخه پسته- پلاستیک را در مقادیر ۱، ۲ و ۳ درصد نانو اکسید مس به‌ترتیب ۳۱، ۳۸ و ۴۵ درصد کاهش دهد. ترکیبات مس، چوب را تا حدی در برابر هوازگی محافظت می‌کند درحالی‌که تأثیر آن بر روی پلاستیک کم بوده و این امر موجب رنگ‌باختگی پلاستیک در سطح چندسازه می‌گردد (۲۲). کاهش تغییر رنگ چندسازه چوب- پلاستیک در اثر نانو اکسید مس می‌تواند عمدتاً از حفاظت چوب در برابر هوازگی ناشی شده باشد (۷).

با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌گردد که نمودار تغییر روشنایی در چندسازه سرشاخه پسته- پلاستیک از زمان شروع تا ۳۰ روز پس از شروع آزمون هوازگی طبیعی با شیب نسبتاً تندی رو به افزایش است. این درحالی‌که است که در ادامه روند هوازگی نمودار با شیب ملایم‌تری در حال صعود است. افزایش تغییر رنگ در دوره‌های اول هوازگی می‌تواند به اکسیداسیون لیگنین و تشکیل گروه‌های کربونیل نسبت داده شود (۲۹).

تغییر رنگ ( $\Delta E^*$ ) چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلاستیک مورد بررسی در این پژوهش را می‌توان به شکستن زنجیره‌های پلیمری و ترکیبات آلی دیگر در سطح، توسط اشعه فرابنفش پراثرژی نسبت داد زیرا رادیکال‌های آزاد تشکیل شده در اثر شکست پیوندهای شیمیایی زنجیره‌های پلیمری، منجر به اکسایش نوری می‌شوند که طی آن گروه‌های رنگی کربونیل به وجود می‌آیند (۲۸)؛ بنابراین افزایش ترکیبات کربونیل‌دار، منجر به ایجاد تغییرات رنگ در سطح چوب- پلاستیک شده است (۱۲). هم‌چنین تغییرات رنگ در نمونه‌های چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلاستیک احتمالاً می‌تواند به دلیل وجود ترک‌های ریز ایجاد شده در سطح آن‌ها باشد، زیرا انعکاس و پخش نور توسط لبه‌های ترک‌های ریز سطحی منجر به تغییر رنگ می‌گردد (۲۲). علاوه بر این نتایج جدول ۲ نشان داد که نانو اکسید مس از تغییر زردی ( $\Delta b^*$ ) نمونه‌ها در مدت زمان هوازگی کم کرد. این کاهش می‌تواند از افزایش چوب در سطح چندسازه تیمار شده ناشی شده باشد. در اثر هوازگی در سطح فرآورده تیمار نشده، مواد چوبی کاهش می‌یابد و پلی‌پروپیلن باقی می‌ماند (۱۳).

لازم به ذکر است از آنجایی که بعد از ۱۸۰ روز هوازگی طبیعی  $\Delta L^*$  نمونه‌های تیمار نشده و



شکل ۱- تغییرات روشنایی نمونه‌های چندسازه سرشاخه پسته- پلاستیک در مدت ۱۸۰ روز هوازگی طبیعی.

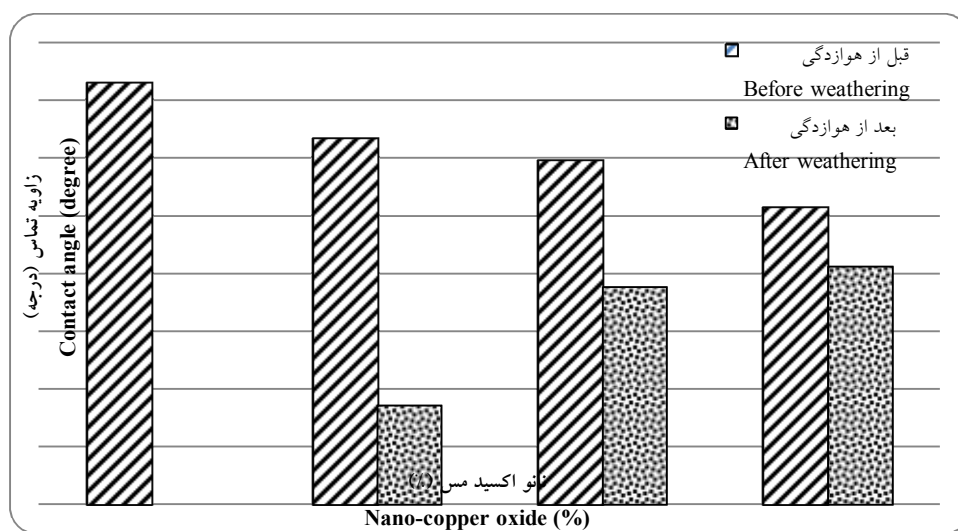
Figure 1. Changes in lightness ( $\Delta L^*$ ) of pistachio twig-plastic composite samples treated with nano-copper oxide during 180 days of natural weathering.

هوازدگی طبیعی در زمان ۳ ثانیه در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد قبل از هوازدگی، با افزایش درصد نانوذره اکسید مس از ۱ به ۲ و ۳ درصد، تر شوندگی روی سطح نمونه‌ها افزایش می‌یابد. افزایش تر شوندگی سطح چوب ماسیو توسط نانوذره اکسید مس قبلاً گزارش شده است (۷)؛ اما بعد از ۱۸۰ روز هوازدگی مشاهده شد که کاهش زاویه تماس، ۳ ثانیه پس از تماس قطره با سطح نمونه‌های تیمار شده کم‌تر از نمونه‌های تیمار نشده است، به طوری که در نمونه‌های تیمار نشده در زمان تقریبی ۳ ثانیه جذب قطره به صورت کامل صورت گرفت. همچنین با افزایش درصد نانواکسید مس از میزان کاهش زاویه تماس قطره در اثر هوازدگی کاسته شد.

نتایج تجزیه واریانس تغییرات زاویه تماس نمونه‌ها نشان‌دهنده معنی‌داری اثر تیمار با نانواکسید مس بر کاهش زاویه تماس قطره بعد از هوازدگی می‌باشد.

لازم به ذکر است که مقایسه آماری میانگین‌های زاویه تماس قطره در زمان ۳ ثانیه با استفاده از آزمون توکی (جدول ۲) نیز نشان می‌دهد که اثر تیمار چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلاستیک با نانواکسید مس بر روی کاهش تغییرات زاویه تماس بعد از ۱۸۰ روز هوازدگی طبیعی معنی‌دار می‌باشد. همچنین افزایش درصد نانواکسید مس از ۱ به ۲ درصد تأثیر معنی‌داری بر کاهش تغییرات زاویه تماس داشته است. درحالی‌که اثر افزایش درصد نانواکسید مس از ۲ به ۳ درصد معنی‌دار نبوده است.

زاویه تماس قطره در نمونه‌های تیمار نشده و تیمار شده با نانواکسید مس قبل و بعد از ۱۸۰ روز



شکل ۲- زاویه تماس قطره برای نمونه‌های تیمار نشده و تیمار شده قبل و بعد از هوازدگی طبیعی در زمان ۳ ثانیه.

Figure 2. Contact angle 3 seconds after droplet application for untreated and treated samples before and after natural weathering.

تیمار شده و تیمار نشده، در اثر هوازدگی طبیعی در جدول ۵ مشاهده می‌شود.

درصد کاهش زاویه تماس در زمان‌های صفر، ۲، ۳، ۵ و ۱۰ ثانیه پس از فرود قطره بر سطح نمونه‌های

جدول ۳- درصد کاهش زاویه تماس قطره در اثر هوازدگی برای نمونه‌های تیمارنشده و تیمار شده در زمان‌های حداکثر ۱۰ ثانیه.

**Table 3. Contact angle loss (%) due to weathering up to 10 seconds after droplet application for treated and untreated samples.**

نانواکسید مس (درصد) Nano-copper oxide (%)				زمان (ثانیه) Time (Sec)
3	2	1	0	
8.05	10.17	11.24	17.27	0
20.54	33.54	54.08	86.7	2
20.11 <sup>a</sup>	36.89 <sup>a</sup>	72.94 <sup>b</sup>	100 <sup>c</sup>	3
21.94	47	100	100	5
26.63	60	100	100	10

حروف لاتین نشان‌دهنده گروه‌بندی توکی می‌باشد.

که با میکروسکوپ نوری قابل رؤیت می‌باشد در سطح فرآورده چندسازه ظاهر شده و سپس با افزایش مدت زمان هوازدگی این ترک‌ها توسعه و افزایش می‌یابند. این ترک‌ها باعث می‌شوند که چوب در معرض شرایط بیرونی قرار گیرد. چوب دارای زاویه تماس کم‌تر و نپذیری بیش‌تر از پلاستیک می‌باشد و همچنین در اثر تخریب چوب توسط هوازدگی، نپذیری نمونه‌ها افزایش می‌یابد (۱۹ و ۲۲)؛ بنابراین کاهش در زاویه تماس را نیز می‌توان به حضور ترک‌های ایجاد شده در سطح کامپوزیت به واسطه فرایند هوازدگی نسبت داد که در نمونه‌های تیمارنشده شاید بیش‌تر صورت گرفته باشد، احتمالاً نفوذ سریع آب در این ترک‌ها منجر به کاهش شدید زاویه تماس قطره در سطح نمونه‌های تیمار نشده است. از طرف دیگر باید گفت که در نمونه‌های تیمار شده کاهش در تغییرات زاویه تماس کم‌تر است، به طوری که در نمونه‌های تیمار شده با بیش‌ترین درصد نانو اکسید مس (۳ درصد) این کاهش زاویه تماس بعد از ۳ ثانیه تنها ۲۰ درصد بوده است در حالی که در نمونه‌های تیمار نشده ۱۰۰ درصد جذب قطره صورت گرفته است. از آنجایی که زاویه تماس چوب تیمار شده با نانو اکسید مس بعد از در معرض قرارگیری با

با توجه به نتایج درصد کاهش زاویه تماس در نمونه‌های تیمار نشده و تیمار شده در اثر هوازدگی (جدول ۳) مشاهده می‌شود که بیش‌ترین درصد کاهش زاویه تماس پس از ۱۰ ثانیه مربوط به نمونه‌های تیمار نشده و کم‌ترین مقدار کاهش زاویه تماس مربوط به نمونه‌های تیمار شده با ۳ درصد نانو اکسید مس می‌باشد.

نمونه‌های چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلاستیک تیمار نشده بیش‌ترین کاهش در زاویه تماس قطره را پس از هوازدگی داشتند. افزایش تر شوندگی سطح می‌تواند تا حدی از تغییرات در ترکیبات شیمیایی سطح چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلاستیک و افزایش آب‌دوستی سطح ناشی شده داشته باشد (۲۴). در اثر هوازدگی در سطح چوب به علت تخریب لیگنین و آبشویی مواد استخراجی در مدت ۱۸۰ روز هوازدگی خاصیت آب‌دوستی سطح چوب افزایش یافته است (۲۰ و ۳۱). شایان ذکر است با تخریب لیگنین و همی سلولز در اثر هوازدگی نسبت سلولز افزایش می‌یابد (۳۱). همان‌طور که در بالا به آن اشاره شد یکی دیگر از تغییرات در ترکیب شیمیایی سطح تشکیل گروه‌های کربونیل در اثر اکسایش پلیمر می‌باشد. در اثر هوازدگی هم‌چنین ترک‌های بسیار ریز



نوری نمونه‌ها بهبود یافت. هم‌چنین استفاده از نانوآکسید مس سبب کاهش تغییرات زاویه تماس چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلی‌پروپیلن پس از ۱۸۰ روز هوازدگی طبیعی شد. به‌نحوی‌که این اثر با افزایش میزان نانوآکسید مس مؤثرتر بود. احتمالاً نانوآکسید مس با محافظت از لیگنین و یا دیگر ترکیبات در چندسازه سرشاخه پسته- پلاستیک در برابر تخریب نوری منجر به کاهش تغییرات زاویه تماس در نمونه‌های تیمار شده گردیده است.

هوازدگی بیشتر از چوب تیمارنشده می‌باشد (۷)، شاید کاهش در تخریب چوب چندسازه تیمار شده (به‌ویژه لیگنین) در اثر اشعه فرابنفش و سایر عوامل محیطی علت این موضوع باشد.

### نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که تیمار با نانوآکسید مس سبب بهبود عملکرد چندسازه آرد سرشاخه پسته- پلی‌پروپیلن بعد از ۱۸۰ روز هوازدگی طبیعی شد به‌طوری‌که با افزایش درصد نانوآکسید مس ثبات

### منابع

1. Archer, K., and Preston, A. 2006. An overview of copper based wood preservatives. *Wood Protection*. 10: 5. 235-242.
2. Ashori, A., and Nourbakhsh, A. 2009. Effects of nanoclay as a reinforcement filler on the physical and mechanical properties of wood based composite. *J. of Composite Materials*. 43: 18. 1869-1875.
3. ASTM D 1435. 2004. Standard practice for outdoor weathering of plastics. American society for testing and materials. (Copyright ASTM International).
4. ASTM D 2244. 2007. Standard practice for calculation of color tolerances and color differences from instrumentally measured color coordinates. American society for testing and materials. (Copyright ASTM International).
5. ASTM D 5946. 2007. Standard test method for corona-treated polymer films using water contact angle measurements. (Copyright ASTM International).
6. Butylina, S., Hyvarinen, M., and Karki, T. 2012. Accelerated weathering of wood-polypropylene composites containing minerals. *Composites*. 43: 2087-2094.
7. Chehreh, F., and Mastari Farahani, M. 2015. Surface droplet contact angle and colour characteristics of Eastern Cottonwood treated with nano-copper oxide and exposed to natural weathering. *International Wood Products J*. 6: 2. 69-71.
8. Darabi, P. 2010. The effect of methylation and anti-oxidant on discoloration of weathered wood plastic composites. *Iranian J. of Wood and Paper Science*. 1: 1. 13-26. (In Persian)
9. Darabi, P., Abdolzadeh, H., Karimi, A.N., Mirshokraie, A., and Doosthoseini, K. 2010. The investigation of acetylation and anti-oxidant effect on weathering of wood plastic composites by means of FTIR and color metry (color measurement). *Iranian J. of Wood and Paper Science Research*. 25: 1. 70-79. (In Persian)
10. Deka, M., Humar, M., Rep, G., Kricej, B., Sentjurc, M., and Petric, M. 2008. Effects of UV light irradiation on colour stability of thermally modified, copper ethanolamine treated and non-modified wood: EPR and DRIFT spectroscopic studies. *J. of Wood Science Technology* 42: 5-20.
11. Deka, M., and Wani, A.M. 2009. Effect of simulated sunlight on the photo degradation of untreated and copper (II) ethanolamine treated wood. *Taiwan J. for Science*. 24: 4. 221-231.
12. Eshraghi, A., Khademieslam, H., Ghasemi, I., and Talaiepoor, M. 2013. Effect of weathering on the properties of hybrid composite based on polyethylene, wood flour, and nanoclay. *Bioresources*. 8: 1. 201-210.

13. Fabiyi, J.S., and McDonald, A.G. 2014. Degradation of polypropylene in naturally and artificially weathered plastic matrix composite. *Maderas: Ciencia y tecnología*. 16: 3. 275-290.
14. Farahani, M.R.M., and Banikarim, F. 2013. Effect of nano-zinc oxide on decay resistance of wood- plastic composites. *BioResources*. 8: 4. 5715-5720.
15. Farahani, M.R.M., and Porabdollah, S. 2019. Effect of nano-copper oxide on decay resistance of pistachio twig-plastic composite. *International Research Group on Wood Protection*. IRG/WP.19-30750.
16. Farahani, M.R.M., and Safarzadeh, M. 2011. Decay resistance of a commercial pistachio twig-plastic composite. *International Research Group on Wood Protection*. IRG/WP.11-40553.
17. Farivar-Mehrin, H. 2002. The important beetle of the pistachio trees in Iran. *Acta Horticulturae*. 591: 549-552.
18. Feist, W.C. 1982. Weathering of wood in structural uses. In: *Structural use of wood in adverse environments*. Eds. Meyer R.W. and Kellogg R.M. Society of wood science and technology. Van Nostrand Reinhold, New York, Pp: 156-178.
19. Huang, X., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Boluk, Y., and Pichette, A. 2012. Changes in wettability of heat-treated wood due to artificial weathering. *Wood Science Technology*. 46: 6. 1215-1237.
20. Kalnins, M.A., and Feist, W.C. 1993. Increase in wettability of wood with weathering. *Forest Products J*. 43: 2. 55-57.
21. Khanjanzadeh, H. Tabarsa, T., and Shakeri, A. 2012. Morphology, dimensional stability and mechanical properties of polypropylene-wood flour composites with and without nanoclay. *J. of Reinforced Plastics and Composites*. 31: 5. 341-350.
22. Klyosov, A.A. 2007. *Wood-plastic composites*. A John Wiley & Sons. Hoboken New Jersey. 726p.
23. Lopez, J.L., Sain, M., and Cooper, P. 2005. Performance of natural-fiber-plastic composites under stress for outdoor applications: effect of moisture, temperature, and ultraviolet light exposure. *J. of Applied Polymer Science*. 99: 2570-2577.
24. Matuana, L.M., and Kamdem, D.P. 2002. Accelerated ultra violate weathering of PVC/wood -flour composites. *Polymer engineering and Science*. 42: 8. 1657-1666.
25. Mehrnejad, M.R. 2001. The current status of pistachio pests in Iran. *Cahires Options Mediterranean*. 56: 315-322.
26. Moradpour, N., MasteriFarhani, M.R., and Shakeri, A.R. 2012. Effects of acetylation and antioxidant on field weathering resistance of wood/HDPE composite. *Iranian J. of Wood and Paper Science Research*. 27: 4. 707-716. (In Persian)
27. Palza, H. 2015. Antimicrobial polymers with metal nanoparticles. *International J. Molecular Science*. 16: 1. 2099-2116.
28. Rabek, J.F. 1995. *Polymer photo degradation-mechanisms and experimental methods (1<sup>st</sup> ed)*. Chapman and Hall. Cambridge London. Pp: 67-245.
29. Stark, M.N. 2003. Photo degradation and photo stabilization of weathered flour filled polyethylene composites. PH.D thesis, Michigan Technological Univ. 217p.
30. Stark, N.M., and Matuana, L.M. 2007. Characterization of weathered wood plastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS. *Polymer degradation and stability*. 92: 1883-1890.
31. Williams, R.S. 2005. Weathering of wood. P 139-185. In: R.M. Rowell (eds). *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC Press. Washington.
32. Zou, P., Xiong, H., and Tang, S. 2008. Natural weathering of rape straw flour (RSF)/HDPE and nano- SiO<sub>2</sub>/RSF/HDPE composites. *Carbohydrate Polymers*. 73: 3. 378-383.



## Weathering resistance of pistachio twig-plastic composite treated with nano-copper oxide

N. Imani<sup>1</sup>, \*M.R. Mastery Farahani<sup>2</sup>, T. Tabarsa<sup>3</sup> and A. Rezanejad<sup>4</sup>

<sup>1</sup>M.S.c, Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran,

<sup>2</sup>Associate Prof., Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran,

<sup>3</sup>Professor, Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran,

<sup>4</sup>Ph.D. Student, Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: 02.10.2019; Accepted: 01.11.2020

### Abstract

**Background and Objectives:** Nowadays, demand for the use of wood-plastic composites in outdoors is growing. However, wood deterioration agents such as weathering that lead to the color changes and the surface hydrophilicity increase the limitations of these products usage in outdoors. Therefore, these products need to be protected in outdoors. Different chemicals have been used to improve weathering resistance of wood-plastic composites. Nano-copper oxide has the potential to be used in the protection of wood plastic composites against weathering because of its thermal stability at the temperatures used for manufacturing wood-plastic composites and because of improving weathering resistance of wood. Hence, in this research the effect of nano-copper oxide treatment on the weathering resistance of polypropylene-pistachio twig flour composite was investigated.

**Materials and Methods:** For this purpose, polypropylene- pistachio twig flour composites treated with nano-copper oxide at four levels (namely 0, 1, 2 and 3 percent by weight) were cut to specimens with the dimensions of 50×50×10 mm. The color characteristics and the droplet contact angle of the specimens were measured according to ASTM D 2244 and ASTM D 5946 respectively, before and after exposure to a natural weathering for 180 days in Shastklateh experimental forest located in the north of Iran. The contact angle up to 10 s after droplet application for the treated and untreated samples was measured using a contact angle analyzer PG-X. The color measurements were carried out using color guide 45/0. The data was analyzed using one-way analysis of variance and Tukey's test.

**Results:** The statistical analysis of the color change data after 180 days of exposure to natural weathering showed that nano-copper oxide improved the weathering resistance of polypropylene- pistachio twig flour composite. The color stability of polypropylene- pistachio twig flour composite during weathering was improved with increasing nano-copper oxide loading. The results of the contact angle test also showed that nano-copper oxide treatment resulted in a reduction in the contact angle change due to weathering.

\*Corresponding author: re\_fa\_ma@yahoo.com

**Conclusion:** The results of this study showed that treatment with nano-copper oxide resulted in improving the performance of polypropylene-pistachio twig flour composite after exposure to 180 days of natural weathering. With increasing the loading of nano-copper oxide, both the photo stability and the hydrophobicity were improved. The improvement in the weathering resistance of polypropylene- pistachio twig flour composites was attributed to the protection of lignin or other compounds of the composite by treatment with nano-copper oxide.

**Keywords:** Color change, Contact angle droplet, Nano-copper oxide, Natural weathering, Polypropylene-pistachio twig flour composite