

# خواص گرمایی کامپوزیت های چوب - پلاستیک پس از حذف همی سلولوز از آرد چوب

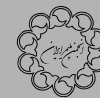
علی اکبر عنایتی<sup>۱\*</sup>، امید حسینیانی<sup>۱</sup>، سی جوان وانگ<sup>۲</sup>، سید احمد میرشکرانی<sup>۳</sup>، مهدی تجویدی<sup>۱</sup>

۱- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده منابع طبیعی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۴۵۶۳

۲- تنسی، دانشگاه تنسی، مرکز فرآورده های جنگلی

۳- تهران، دانشگاه پیام نور، دانشکده علوم، صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵

دریافت: ۸۷/۱۲/۲۷، پذیرش: ۸۷/۴/۲۸



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و دوم، شماره ۳،

صفحه ۱۸۱-۱۷۱، ۱۳۸۸

ISSN : 1016-3255

## چکیده

همی سلولوز چوب گونه کاج زرد، به روش آب داغ زیر فشار در سطوح دمایی ۱۴۰، ۱۵۵ و ۱۷۰°C حذف شد. پس از تهیه آرد چوب و غربال آن، فرایند اختلاط آرد چوب حاصل از عمل آوری های مختلف با پلی پروپیلن در اکسترودر انجام شد. درصد وزنی پلیمر ۵۰ درصد وزن خشک آرد چوب بود. تمام نمونه ها به همراه نمونه شاهد (که از آرد چوب عمل آوری نشده بود) در دو مجموعه بدون جفت کننده و با ۲ درصد جفت کننده کوپلیمر پروپیلن مالئیک دار شده ساخته شدند. پس از اختلاط، دستگاه تزریق برای ساخت نمونه های آزمون کشش از دانه های ساخته شده به کار گرفته شد. خواص گرمایی کامپوزیت ها شامل پایداری گرمایی و مقدار بلورینگی به کمک TGA و DSC مطالعه شد. هم چنین، اثر عمل آوری گرمایی بر پایداری گرمایی آرد چوب نیز به وسیله TGA مطالعه شد. مقایسه نتایج کاهش وزن مواد چوبی در عمل آوری های مختلف نشان دهنده افزایش مقدار حذف همی سلولوز با افزایش دمای عمل آوری است. حذف همی سلولوزها باعث افزایش پایداری گرمایی آرد چوب (به ویژه عمل آوری در دمای ۱۷۰°C) شد. کامپوزیت های ساخته شده از آرد چوب عمل آوری شده در دمای ۱۷۰°C پایداری گرمایی بیشتری نسبت به سایر نمونه ها داشتند. ماده جفت کننده اثری بر پایداری گرمایی کامپوزیت ها نداشت، ولی باعث افزایش مقدار بلورینگی و دمای بلورینگی آنها شد. عمل آوری برای حذف همی سلولوز باعث افزایش زبری سطح الیاف شد. حذف همی سلولوز هر چند باعث افزایش مقدار بلورینگی شد، اما تنها در نمونه عمل آوری شده در دمای ۱۷۰°C و در مجاورت ماده جفت کننده بود که اختلاف آن با سایر نمونه های عمل آوری شده معنی دار بود.

## واژه های کلیدی

چوب - پلاستیک،

همی سلولوز، خواص گرمایی،

DSC, TGA

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

[aenayati@ut.ac.ir](mailto:aenayati@ut.ac.ir)

## Thermal Properties of Wood-Plastic Composites Prepared from Hemicellulose-extracted Wood Flour

A.A. Enayati<sup>1\*</sup>, O. Hosseinaei<sup>1</sup>, S. Wang<sup>2</sup>, S.A. Mirshokraie<sup>3</sup>, and M. Tajvidi<sup>1</sup>

1. Faculty of Natural Resources, Department of Wood and Paper Sciences, Tehran University, P.O. Box: 11365-4563, Tehran, Iran

2. Forest Product Center, University of Tennessee, TN, USA

3. Faculty of Sciences, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-4697, Tehran, Iran

Received 17 March 2009, accepted 19 July 2009

## Abstract

Hemicellulose of Southern Yellow Pine wood spices was extracted by pressurized hot water at three different temperatures: 140°C, 155°C and 170°C. Compounding with PP (polypropylene) was performed by extrusion after preparing wood flour and sieving to determine its mesh size. The ratio of wood to polymer was 50:50 based on oven-dry weight of wood flour. All extraction treatments and control samples were compounded under two sets of conditions, without and with 2% MAPP as coupling agent. Injection molding was used to make tensile test samples (dogbone) from the pellets made by extrusion. Thermal properties of wood-plastic composites were studied by TGA and DSC while the thermal stability of pretreated wood flours, PP and MAPP were studied by TGA as well. The greater weight loss of wood materials was an indication that higher treatment temperature increases the extractability of hemicellulose. The removal of hemicellulose by extraction improves thermal stability of wood flour, especially for extraction at 170°C. Wood-plastic composites made from extracted fibers at 170°C showed the highest thermal stability. Coupling agent did not have a significant effect on thermal stability but it improved the degree of crystallinity of the composites. Surface roughness of wood fiber increased after treatment. Extraction of hemicellulose increased the degree of crystallinity but it was not significant except for samples from treated wood flour at 170°C and with MAPP.

## Key Words

wood-plastic,  
hemicellulose, thermal properties,  
DSC, TGA

(\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [aenayati@ut.ac.ir](mailto:aenayati@ut.ac.ir)

## | ۵۱-۵۲

در سال های اخیر مواد لیگنوسلولوزی مانند الیاف چوب، آرد چوب و ضایعات گیاهان کشاورزی به طور گسترده به عنوان پرکننده یا تقویت کننده در ساختار کامپوزیتی پرکننده های طبیعی - پلیمرهای گرمانرم استفاده می شوند. کاربرد اصلی این کامپوزیت ها در ساختمان و صنعت اتومبیل است. گسترش استفاده از مواد لیگنوسلولوزی در این فرآورده ها به دلیل قیمت کم، تجدیدپذیری، زیست تخریب پذیری، چگالی کم، پایداری و سفتی زیاد آنهاست. این کامپوزیت ها در حالی که مزایای چوب مانند چگالی کم، قیمت پایین، پایداری در برابر پرتو UV و ویژگی های ماشین کاری را دارند، بخش گرمانرم آنها به عنوان لایه ای محافظ در برابر نفوذ رطوبت و مخرب های زیستی عمل می کند [۱،۲].

در این کامپوزیت ها ناسازگاری الیاف طبیعی قطبی با ماده گرمانرم ناقطبی و نیز پایداری کمتر آنها در برابر دما نسبت به گرمانرم ها از موانع اصلی تولید آنها به شمار می آید [۳-۴].

برهم کنش و چسبندگی بین الیاف و ماده زمینه اثر معنی داری بر رفتار فیزیکی و مکانیکی این کامپوزیت ها دارد. ناسازگاری و نبود برهم کنش بین الیاف چوب و ماده گرمانرم منجر به چسبندگی ضعیف بین ماده پرکننده و زمینه، انتقال ضعیف تنش از ماده زمینه به الیاف و در نتیجه خواص مکانیکی ضعیف و هم چنین ایجاد مسیری برای جذب رطوبت و حمله عوامل مخرب زیستی می شود [۵-۷].

پایداری گرمایی کم مواد لیگنوسلولوزی نسبت به پلیمرهای گرمانرم نیز باعث می شود تا نتوان از پلیمرهایی با دمای ذوب بیش از  $230^{\circ}\text{C}$  در ساخت کامپوزیت های چوب - پلاستیک استفاده کرد [۲].

تمام پلیمرهای چوب (سلولوز، همی سلولوز و لیگنین) قطبی و آب دوست هستند. ولی در بین آنها همی سلولوز بیشترین و لیگنین کمترین قطبیت را دارند [۲]. گروه های هیدروکسیل (OH) عامل قطبیت این پلیمرهاست. صرف نظر از وجود این گروه ها، در دسترس بودن آنها نیز عامل مهمی به شمار می آید. تقریباً تمام گروه های هیدروکسیل همی سلولوز در دسترس هستند، در حالی که در سلولوز تنها گروه های هیدروکسیل بخش های غیربلوری آن (حدود ۴۰ درصد) در دسترس است [۲]. همی سلولوز حدود ۳۵-۲۰ درصد مواد لیگنوسلولوزی را تشکیل می دهد و پلیمری شاخه ای و بی شکل است که از قندهای پنج کربنی شامل زایلوز، آرابینوز و مانوز و قندهای شش کربنی شامل گلوکوز و گالاکتوز تشکیل شده است. ساختار شاخه ای و بی شکل همی سلولوز آن را به ناپایدارترین پلیمر موجود در چوب تبدیل کرده و به آسانی تجزیه می شود. همی سلولوز نسبت به سایر پلیمرهای مواد لیگنوسلولوزی پایداری گرمایی کمتری دارد و اولین ماده ای است که در

اثر گرما تجزیه می شود [۸].

روش های متفاوتی برای بهبود سازگاری الیاف طبیعی و گرمانرم ها به کار گرفته شده است. مهم ترین روش استفاده از عوامل جفت کننده مانند مالئیک انیدرید است [۶،۹]. عمل آوری قلیایی با سدیم هیدروکسید روش مفیدی برای حذف موم، لیگنین و همی سلولوز از سطح الیاف و نیز کاهش گروه های هیدروکسیل و در نتیجه برهم کنش بهتر الیاف و زمینه است [۵،۹].

استیل دار کردن روش شناخته شده ای برای تغییر شیمیایی گروه های هیدروکسیل است که منجر به کاهش قطبیت و آب گریز کردن، سازگاری و بهبود چسبندگی این الیاف با زمینه پلیمر می شود [۱۰،۱۱]. عمل آوری گرمایی چوب یکی از روش های متداول برای کاهش جذب آب و بهبود ثبات ابعادی آن از راه کاهش گروه های هیدروکسیل (بر اثر تخریب همی سلولوزها) است [۱۲،۱۳]. هم چنین، عمل آوری گرمایی چوب می تواند به سازگاری بهتر مواد لیگنوسلولوزی با گرمانرم ها (به دلیل تخریب همی سلولوزها و کاهش قطبیت چوب) منجر شود [۱۴].

به طور کلی، در تمام روش های اصلاحی که برای بهبود سازگاری بین الیاف طبیعی و گرمانرم ها انجام می شود، با کاهش گروه های هیدروکسیل (به عنوان عامل آب دوست و قطبیت در مواد لیگنوسلولوزی) از آب دوستی الیاف و قطبیت آنها می کاهند. حذف همی سلولوزها از چوب اثری مشابه دارد و باعث کاهش گروه های هیدروکسیل و افزایش سازگاری بین چوب و پلیمر می شود.

پایداری گرمایی کمتر مواد لیگنوسلولوزی نیز یکی از محدودیت های ساخت کامپوزیت های چوب - پلاستیک است. حذف همی سلولوز می تواند پایداری گرمایی مواد لیگنوسلولوزی را نیز تا حدی افزایش دهد. ازدیاد پایداری گرمایی آرد چوب می تواند باعث بهبود پراکنش مواد در زمینه از راه افزایش دمای فرایند تولید یا طولانی تر کردن زمان اختلاط آنها در اکسترودر شود. افزایش پایداری گرمایی پرکننده های لیگنوسلولوزی امکان استفاده از آنها را به همراه پلیمرهای با دمای ذوب بالاتر نسبت به پلیمرهای رایج فراهم می سازد.

در سال های اخیر، توجه زیادی به استفاده از همی سلولوز به عنوان منبعی تجدیدپذیر در ساخت محصولات شیمیایی متنوع و به ویژه تولید اتانول شده است [۱۵،۱۶]. قندهای استخراج شده از تخریب همی سلولوزها می توانند در تولید اتانول به کار گرفته شوند و بخش باقی مانده در ساخت کامپوزیت ها استفاده شود. تشکیل بلورها در ساختار پلیمرهای نیمه بلوری بر اثر افزودن مواد لیگنوسلولوزی اثر زیادی بر خواص مکانیکی این کامپوزیت ها دارد. تشکیل بلورها در

جدول ۱- کاهش وزن مواد چوبی در سطوح مختلف عمل‌آوری.

کاهش وزن (%)	فشار حداکثر (KPa)	دما (°C)
۸۲	۲۸۳	۱۴۰
۱۷۷	۴۸۳	۱۵۵
۲۴/۶	۷۱۷	۱۷۰

عمل‌آوری محاسبه شد. تراشه‌های خشک شده به وسیله آسیاب تیغه‌ای به آرد چوب تبدیل و با الک‌های ۱۰۰ و ۴۰ مش غربال شدند. آرد چوب باقی‌مانده با اندازه مناسب به مدت ۱۲ h در گرم‌خانه با دمای  $103 \pm 3^\circ\text{C}$  کاملاً خشک و برای ساخت کامپوزیت به کار گرفته شد.

### ۱-۱-۱ ترکیب نمونه‌های عمل‌آوری شده مختلف و علائم اختصاری آنها در

جدول ۲ ارائه شده است. آرد چوب و دانه‌های پلی‌پروپیلن در اکسترودر دوپیچی هم‌سوگرد با قطر ۲۷ mm و با نسبت قطر به طول ۱ به ۴۰ مخلوط شدند. نسبت اختلاط آرد چوب به پلیمر ۵۰/۵۰ بود (بر مبنای وزن خشک آرد چوب). دمای اختلاط در طول اکسترودر از ۱۸۰ تا  $195^\circ\text{C}$ ، دمای حدیده  $180^\circ\text{C}$  و سرعت چرخش پیچ ۳۰ rpm بود. مواد مخلوط شده رشته‌ای شکل پس از خروج از اکسترودر، در آب غوطه‌ور شدند تا خنک شوند و به کمک یک دستگاه دانه‌ساز به دانه تبدیل شدند. دانه‌های ساخته شده در گرم‌خانه با دمای  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ h خشک و سپس نمونه‌های آزمون کشش مطابق استاندارد ASTM D638 به وسیله دستگاه قالب‌گیری تزریقی ساخته شدند. دمای محفظه اختلاط  $190^\circ\text{C}$  و دمای قالب  $135^\circ\text{C}$  بود.

جدول ۲- ترکیب نمونه‌های مختلف.

آرد چوب	چوب - پلاستیک
شاهد (بدون عمل‌آوری)	آرد چوب + PP
	آرد چوب + PP + MAPP
عمل‌آوری شده در $140^\circ\text{C}$	آرد چوب + PP
	آرد چوب + PP + MAPP
عمل‌آوری شده در $155^\circ\text{C}$	آرد چوب + PP
	آرد چوب + PP + MAPP
عمل‌آوری شده در $170^\circ\text{C}$	آرد چوب + PP
	آرد چوب + PP + MAPP

سطح مشترک الیاف و پلیمر به عوامل مختلفی مانند شکل شناسی سطح الیاف و ساختار شیمیایی آنها بستگی دارد [۱۷، ۱]. حذف همی سلولوز می‌تواند با اثرگذاری بر شکل شناسی و ساختار شیمیایی چوب باعث افزایش مقدار بلورینگی کامپوزیت شود.

در این پژوهش، اثر حذف همی سلولوز بر پایداری گرمایی آرد چوب، شکل شناسی الیاف و خواص گرمایی کامپوزیت مانند پایداری گرمایی، دمای ذوب، مقدار بلورینگی و دمای بلورینگی مطالعه شده است.

### ۱-۱-۲

### ۱-۱-۳

در این پژوهش، از پلی‌پروپیلن (PP) با شاخص جریان مذاب  $35 \text{ g}/10 \text{ min}$  در دمای  $230^\circ\text{C}$  و چگالی  $910 \text{ kg}/\text{m}^3$  محصول شرکت Leominster استفاده شد. ماده جفت‌کننده مورد استفاده کوپلیمر پروپیلن مالئیک‌دار شده (NP507-030, MAPP) محصول شرکت Equistar با شاخص جریان مذاب  $29 \text{ g}/10 \text{ min}$  در دمای  $230^\circ\text{C}$ ، چگالی  $910 \text{ kg}/\text{m}^3$  و حاوی ۱ درصد مالئیک‌انیدرید پیوندزده شده بود که به مقدار ۲ درصد وزن کل کامپوزیت در نمونه‌های حاوی ماده جفت‌کننده استفاده شد.

### ۱-۱-۴

دستگاه قالب‌گیری تزریقی Sheffer ساخت Cincinnati آمریکا، اکسترودر دوپیچی هم‌سوگرد Leistritz مدل MICRO 27، دستگاه تجزیه‌گرماوزن سنجی ۱ Pyris ساخت Perkin Elmer و میکروسکوپ الکترون عبوری Zeriss مدل ED 1525 ساخت آمریکا به کار گرفته شد.

### ۱-۱-۵

از تراشه‌های چوب کاج زرد (*Pinus spp.*) با ضخامت تقریبی  $0.7 \text{ mm}$  استفاده و همی سلولوز آنها با روش آب داغ زیر فشار استخراج شد. در این روش، آب و مواد لیگنوسلولوزی با نسبت ۲۰ به ۱ در دیگ پخت به مدت  $60 \text{ min}$  در سه سطح دمایی ۱۴۰، ۱۵۵ و  $170^\circ\text{C}$  (به عنوان عامل متغیر) و زیر فشار گرمادهی شدند. فشار داخل دیگ پخت با افزایش دما افزایش می‌یافت. فشار حداکثر در دماهای مورد نظر در جدول ۱ ارائه شده‌اند. پس از پایان عمل‌آوری گرمایی، تراشه‌ها در آب شسته شده و در هوای آزاد و پس از آن در گرم‌خانه با دمای  $70^\circ\text{C}$  به مدت ۴۸ h خشک شدند. درصد کاهش وزن تراشه‌ها با توجه به وزن خشک آنها پیش و پس از

برداشت شدند.

## ۳.۲.۵

### ۳.۲.۵.۱

با توجه به حذف همی سلولوزها، وزن مواد چوبی کاهش یافت که درصد کاهش وزن آنها در عمل‌آوری‌های مختلف در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به این که همی سلولوز ناپایدارترین ماده پلیمری چوب است، می‌توان گفت که حذف همی سلولوز عامل اصلی کاهش وزن آن است. همان‌طور که جدول ۲ نشان می‌دهد، در دمای  $170^{\circ}\text{C}$  بیشترین کاهش وزن رخ داده است (۲۴٪)، با توجه به این که مقدار همی سلولوز سوزنی برگان حدود ۲۵ درصد است، بنابراین می‌توان گفت که بخش بیشتر همی سلولوزها در این دما از چوب خارج شده‌اند [۱۸]. آب داغ منجر به جدا شدن گروه‌های استیل همی سلولوز و تشکیل استیک اسید و سایر اسیدهای آلی می‌شود [۱۵]. اسیدهای تشکیل شده و هم‌چنین آب که در دمای بالا مانند اسید عمل می‌کند، به عنوان کاتالیزور عمل کرده و باعث افزایش آب‌کافت همی سلولوز از راه شکستن پیوندهای گلیکوزیدی در همی سلولوز، تشکیل قندهای مونومر و تولیدات جانبی می‌شوند [۱۶، ۱۵]. دمای بالاتر باعث افزایش فشار و در نتیجه افزایش نفوذ آب داغ و اسیدهای آلی به داخل دیواره سلول‌ها و افزایش آب‌کافت و تخریب همی سلولوز می‌شود.

### ۳.۲.۵.۲

درصد کاهش وزن نمونه‌های آرد چوب در سطوح مختلف عمل‌آوری گرمایی در شکل ۱ ارائه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، تجزیه آرد چوب از دمای حدود  $220^{\circ}\text{C}$  شروع و تا دمای حدود  $500^{\circ}\text{C}$  تجزیه آن تقریباً کامل و خاکستر باقی می‌ماند. همی سلولوز کمترین پایداری را در برابر گرما دارد و تجزیه آن از دمای  $225^{\circ}\text{C}$  شروع می‌شود، پس از همی سلولوز به ترتیب سلولوز و لیگنین تخریب می‌شوند [۸]. تجزیه لیگنین از سلولوز زودتر آغاز می‌شود (دمای شروع تجزیه لیگنین  $200^{\circ}\text{C}$  و برای سلولوز حدود  $375^{\circ}\text{C}$  است). اما، چون لیگنین مقاومت بیشتری در برابر گرما نشان می‌دهد، سرعت تخریب آن کمتر از سلولوز است [۸]. دلیل این رفتار در لیگنین تخریب برخی پیوندهای نسبتاً ضعیف گروه‌های آلکیلی متصل به حلقه‌های آروماتیک آن در دماهای پایین است، در حالی که پیوندهای قوی در حلقه‌های آروماتیک آن در دماهای بالاتر تخریب می‌شود. به این دلیل آن را مقاوم‌ترین ترکیب چوب می‌سازد [۱۹، ۲۰]. تجزیه سلولوز منجر به تولید گازهای فرار می‌شود،

## ۳.۲.۶

آزمون TGA برای به دست آوردن اثر گرمادهی و نیز ماده جفت‌کننده بر پایداری گرمایی آرد چوب و کامپوزیت در ۴ تکرار برای هر نمونه انجام شد. علاوه بر آرد چوب و کامپوزیت، نمونه‌هایی از PP و MAPP نیز برای مقایسه با آنها آزمایش شدند.

برای انجام این آزمون نمونه‌هایی با وزن بین ۵ تا ۷ mg از مواد مورد نظر تهیه و در دستگاه TGA قرار داده شد. نمونه‌ها از دمای  $25^{\circ}\text{C}$  تا  $800^{\circ}\text{C}$  و با سرعت  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  گرم شدند. این آزمون در مجاورت گاز نیتروژن انجام شد تا از اکسایش مواد جلوگیری شود. کاهش وزن نمونه در طول زمان گرمادهی ثبت و سرعت کاهش آن نیز با استفاده از نمودار DTG (derivative thermogravimetric) و نرم‌افزار دستگاه محاسبه شد.

### ۳.۲.۶.۱

برای انجام این آزمون نمونه‌هایی به وزن ۷-۹ mg از نمونه‌های کشش جدا و در ۴ تکرار برای هر نمونه انجام شد. نمونه‌ها در محفظه‌های آلومینیمی کوچک به کمک پرس دستی فشرده و سپس در دستگاه DSC قرار داده شدند. گرمادهی به شکل ناهم‌دما و به مقدار  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به ترتیب زیر انجام شد:

- گرمادهی از  $25^{\circ}\text{C}$  تا  $200^{\circ}\text{C}$ ،
- گرمادهی در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۰ min برای از بین بردن سابقه گرمادهی اولیه،
- خنک کردن از دمای  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $25^{\circ}\text{C}$  و
- گرمادهی دوباره از دمای  $25^{\circ}\text{C}$  تا  $200^{\circ}\text{C}$ .

داده‌های اولین سرمایش و دومین مرحله گرمادهی برای تحلیل نتایج استفاده شدند. دمای ذوب ( $T_m$ )، آنتالپی ذوب ( $H_m$ )، دمای بلورینگی ( $T_c$ )، آنتالپی بلورینگی ( $H_c$ ) و درجه بلورینگی ( $X_c$ ) از روی نمودارها محاسبه شدند. درجه بلورینگی ( $X_c$ ) به کمک معادله (۱) محاسبه شد [۸]:

$$X_c = \frac{H}{H_m^* W} \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $H_m$  آنتالپی ذوب نمونه،  $H_m^*$  آنتالپی ذوب نمونه PP صددرد بلور (که  $190 \text{ J/g}$  در نظر گرفته شد) و  $W$  درصد وزنی پلیمر در کامپوزیت است.

### ۳.۲.۶.۲

نمونه‌هایی از الیاف عمل‌آوری شده و نشده برای مطالعه شکل‌شناسی سطح الیاف روی نوار چسب کربن قرار داده و با لایه‌ای از طلا پوشش داده شد. تصاویر به کمک میکروسکوپ الکترون عبوری در ولتاژ  $2 \text{ kV}$

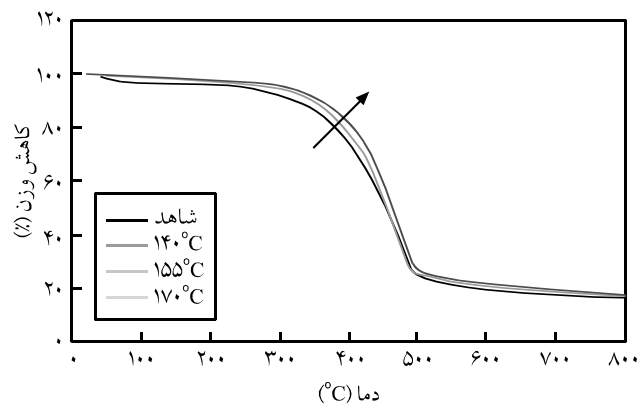
منحنی دیده نمی‌شود. این تغییر به دلیل پایان تجزیه همی سلولوز و آغاز تجزیه سلولوز است که مقاوم‌تر است و در دمای بالاتری اتفاق می‌افتد [۲۱]. این تغییر در منحنی DTG مربوط به نمونه عمل‌آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  با توجه به حذف تقریباً کامل همی سلولوز دیده نمی‌شود.

برای بررسی دقیق‌تر مقدار تخریب گرمایی در دماهای مختلف، درصد کاهش وزن آرد چوب در دماهای مختلف در جدول ۳ آورده شده است. در آغاز تخریب گرمایی در دمای  $265^{\circ}\text{C}$  نمونه شاهد ۵ درصد وزن خود را از دست می‌دهد. برای دستیابی به مقدار مشابه کاهش وزن، دماهای به ترتیب ۲۸، ۳۱ و  $46^{\circ}\text{C}$  بالاتر از نمونه کنترل برای نمونه‌های عمل‌آوری شده در  $140^{\circ}\text{C}$ ،  $155^{\circ}\text{C}$  و  $170^{\circ}\text{C}$  نیاز است. تا ۳۰ درصد کاهش وزن اختلاف بین نمونه‌های عمل‌آوری شده قابل توجه است، ولی پس از آن با توجه به شروع تخریب سلولوز و پایان یافتن همی سلولوز اختلاف بین نمونه‌ها کم می‌شود (به ویژه نمونه شاهد و نمونه‌های عمل‌آوری شده در  $140^{\circ}\text{C}$  و  $155^{\circ}\text{C}$ ) ولی نمونه عمل‌آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  تا انتها اختلاف معنی‌داری با سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد.

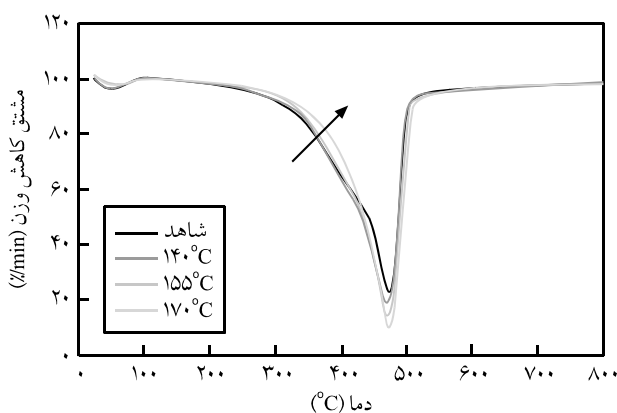
وجود پیوندهای هیدروژنی فراوان در ساختار سلولوز که موجب می‌شود، انرژی گرمایی در بین پیوندهای زیادی پخش شود، دلیل اصلی مقاومت گرمایی زیاد آن است [۱۱]. در مطالعات مربوط به عمل‌آوری الیاف چوب با بخار زیر فشار، با توجه به اثر مشابه بر حذف همی سلولوز می‌تواند قابل مقایسه با این عمل‌آوری باشد. ثابت شده است که درصد لیگنین پس از عمل‌آوری افزایش می‌یابد و این افزایش عامل اصلی افزایش مقاومت گرمایی مواد لیگنوسلولوزی در دماهای بالاست [۲۲]. در نمونه عمل‌آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  نیز با توجه به بیشترین کاهش وزن و حذف همی سلولوز پس از عمل‌آوری می‌توان آن را دارای بیشترین درصد لیگنین و سلولوز دانست و بیشتر بودن دمای تخریب آن را نسبت به سایر نمونه‌های در سطوح زیاد کاهش وزن توجیه کرد. افزایش لیگنین در مواد لیگنوسلولوزی، الیاف لیگنوسلولوزی را در برابر اکسایش حین تخریب گرمایی مقاوم می‌سازد (به دلیل ساختار آروماتیک لیگنین) که می‌تواند در افزایش مقاومت گرمایی الیاف

جدول ۳ - دما ( $^{\circ}\text{C}$ ) در درصدهای مختلف کاهش وزن آرد چوب نمونه‌های مختلف در آزمون TGA.

کاهش وزن (%)	۵	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰	
شاهد	۲۶۵	۳۲۹	۳۸۳	۴۱۳	۴۳۷	۴۵۶	۴۷۰	۴۸۶	۶۰۱	
$140^{\circ}\text{C}$	۲۹۳	۳۴۵	۳۸۹	۴۱۷	۴۳۹	۴۵۶	۴۶۹	۴۸۴	۶۵۴	
$155^{\circ}\text{C}$	۲۹۶	۳۴۸	۳۹۴	۴۲۲	۴۴۳	۴۵۸	۴۷۱	۴۸۶	۶۳۰	
$170^{\circ}\text{C}$	۳۱۱	۳۶۰	۴۰۷	۴۳۳	۴۵۱	۴۶۵	۴۷۷	۴۹۲	۶۷۵	



(الف)



(ب)

شکل ۱ - منحنی: (الف) TGA و (ب) DTG آرد چوب در نمونه‌های عمل‌آوری شده مختلف (جهت پیکان کاهش سرعت تخریب از نمونه عمل‌آوری نشده به عمل‌آوری شده را با افزایش دما نشان می‌دهد).

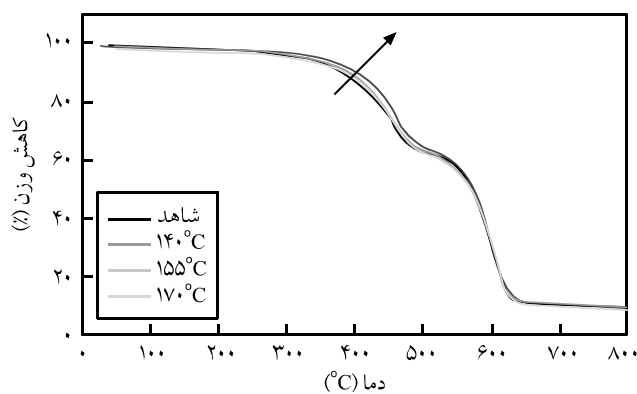
ولی تجزیه لیگنین منجر به تولید قطران و زغال می‌شود [۸].

نمودار TGA مربوط به عمل‌آوری‌های مختلف نشان می‌دهد که با افزایش مقدار حذف همی سلولوز پایداری گرمایی آرد چوب افزایش می‌یابد. اختلاف بین پایداری گرمایی نمونه شاهد و نمونه عمل‌آوری شده در دمای  $170^{\circ}\text{C}$ ، که تقریباً بدون همی سلولوز است، مشهودتر است. منحنی DTG (شکل ۱ ب) نشان می‌دهد، سرعت کاهش وزن نمونه بدون همی سلولوز در مراحل ابتدایی گرمادهی و حتی تا دمای حدود  $420^{\circ}\text{C}$  کمتر از نمونه شاهد است. این موضوع نشان می‌دهد، با حذف همی سلولوز و افزایش درصد لیگنین و سلولوز در مقدار وزن مشخص آرد چوب پایداری گرمایی آن نیز بیشتر می‌شود. در شکل‌های DTG در دمای حدود  $390^{\circ}\text{C}$  منحنی مربوط به نمونه شاهد (تا حدودی نمونه عمل‌آوری شده در  $140^{\circ}\text{C}$ ) کاهشی در سرعت تخریب نشان می‌دهد، در حالی که در نمونه عمل‌آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  این تغییر در

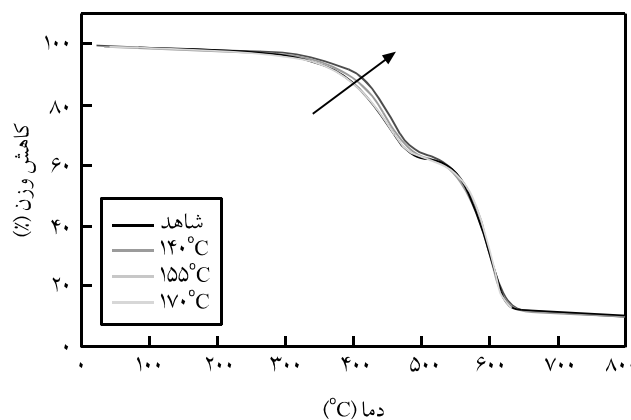
پایداری گرمایی نمونه های دارای MAPP و نمونه های بدون MAPP مشاهده نمی شود.

منحنی های DTG مربوط به کامپوزیت ها (شکل های ۲ - ب و ج) نشان می دهد، اختلاف بین پایداری گرمایی کامپوزیت ها مربوط به مرحله اول تخریب گرمایی (بخش مربوط به چوب) است. به دلیل حذف همی سلولوز در آرد چوب، بخش ابتدایی منحنی مربوط به تخریب چوب در نمونه عمل آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  در مقایسه با نمونه کنترل و سایر نمونه ها سرعت کاهش وزن کمتر و در نتیجه پایداری گرمایی بیشتری دارد.

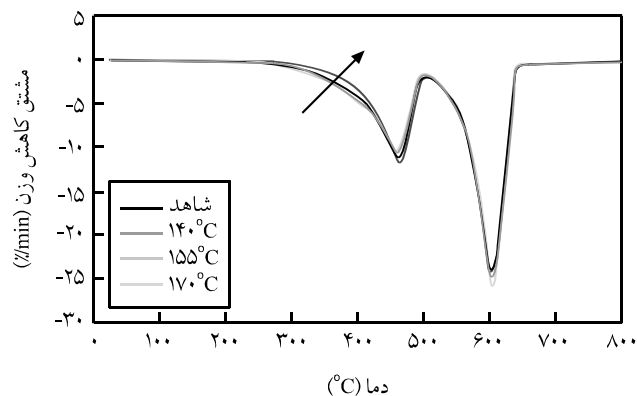
اختلاف بارزتر بین نمونه شاهد و نمونه عمل آوری شده در دمای  $170^{\circ}\text{C}$  باعث شده است تا تجزیه گرمایی کامپوزیت کندتر و در دمای بالاتری انجام شود. با توجه به این که اختلاف بین نمونه ها (به ویژه بین نمونه شاهد و نمونه های عمل آوری شده در  $140^{\circ}\text{C}$  و  $155^{\circ}\text{C}$ ) کم است،



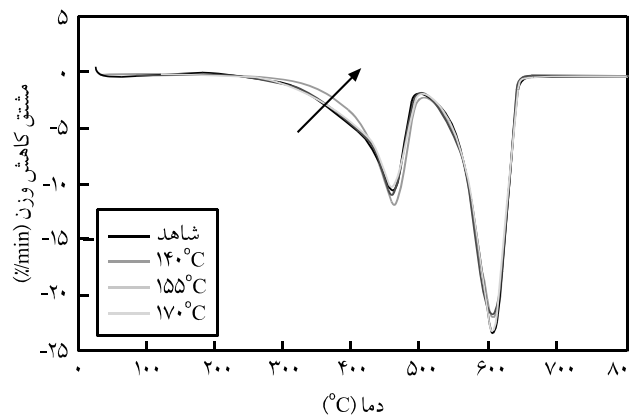
(ج)



(الف)



(د)



(ب)

شکل ۲ - (الف) و (ب) TGA و (ج) و (د) DTG کامپوزیت ها در عمل آوری های مختلف (شکل های الف و ب مربوط به نمونه های بدون MAPP و شکل های ج و د مربوط به نمونه های حاوی MAPP است).

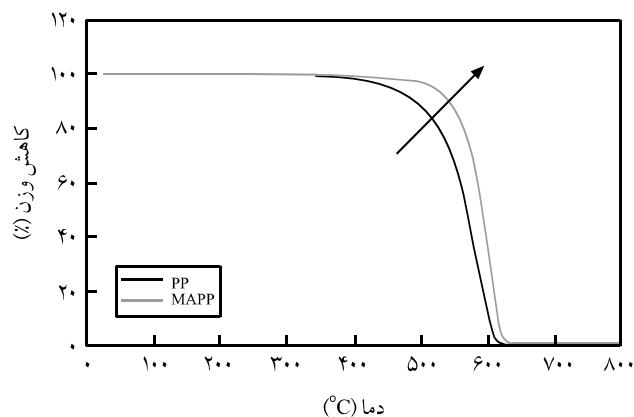
سایر نمونه ها به دلیل درصد زیاد لیگنین و سلولوز است که عامل اصلی افزایش مقاومت گرمایی کامپوزیت ساخته شده از این نمونه است. اثر لیگنین بر افزایش مقاومت گرمایی کامپوزیت ها در مطالعات مختلف نشان داده شده است و دلیل آن وجود ساختار آروماتیک در لیگنین است که مقاومت زیادی در برابر گرما دارد و باعث افزایش مقاومت گرمایی کامپوزیت می شود [۲۳، ۲۴].

### •DSC

نتایج بررسی خواص گرمایی کامپوزیت ها (ناشی از اندازه گیری DSC) در جدول ۵ ارائه شده است. تجزیه واریانس و آزمون دانکن اختلاف معنی داری ( $P < 0.01$ ) را بین مقدار بلورینگی نمونه های مختلف نشان دادند. بر اساس نتایج آزمون دانکن بین مقدار بلورینگی نمونه های بدون ماده جفت کننده اختلاف معنی داری مشاهده نمی شود، هر چند مقدار بلورینگی پس از حذف همی سلولوز اندکی افزایش می یابد. افزودن ماده جفت کننده باعث افزایش معنی دار بلورینگی نسبت به نمونه های بدون ماده جفت کننده شد (در تمام نمونه ها). نمونه عمل آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  و دارای ماده جفت کننده که بیشترین مقدار بلورینگی را دارد، اختلاف معنی داری با تمام نمونه ها نشان داد. شکل های ۴ و ۵ اختلاف بین خواص گرمایی نمونه کنترل و نمونه عمل آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  دارای ماده جفت کننده را نشان می دهد که مشهودتر از سایر نمونه ها هستند. هنگامی که پلیمر مذاب در مجاورت سطح خارجی با قابلیت ایجاد هسته های بلوری قرار گیرد، در سطح الیاف بلورها در جهت شعاعی از جدول ۵ - خواص گرمایی کامپوزیت ها در نمونه های عمل آوری شده مختلف.

$X_c$ (%)	$\Delta H_c$ (g/J)	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$H_m$ (g/J)	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	کاهش وزن (%)
۴۲/۸۸ (۰/۸۱) <sup>a</sup>	۹۱/۳۳	۱۱۲/۹	۸۱/۴۷	۱۶۰/۲	شاهد
۴۳/۹۵ (۰/۸۱) <sup>a</sup>	۹۲/۷۵	۱۱۴/۱	۸۳/۵	۱۶۰/۳	$140^{\circ}\text{C}$
۴۴/۴ (۰/۸۴) <sup>a</sup>	۹۳/۱۳	۱۱۳/۴	۸۳/۶۷	۱۶۰/۱	$155^{\circ}\text{C}$
۴۲/۹۷ (۰/۶۲) <sup>a</sup>	۹۱/۸۷	۱۱۲/۶	۸۳/۴۷	۱۶۱/۴	$170^{\circ}\text{C}$
۴۵/۳۷ (۰/۶۴) <sup>b</sup>	۹۴/۴۷	۱۱۸/۲	۸۶/۲	۱۶۱/۷	شاهد+MAPP
۴۵/۴۰ (۰/۶۲) <sup>b</sup>	۹۳/۲۷	۱۱۸/۴	۸۶/۲۷	۱۶۱/۵	MAPP+ $140^{\circ}\text{C}$
۴۵/۴۲ (۰/۹۲) <sup>b</sup>	۹۳/۸	۱۱۸/۲	۸۶/۳	۱۶۱/۷	MAPP+ $155^{\circ}\text{C}$
۴۸/۰۶ (۰/۳۳) <sup>c</sup>	۹۷/۷	۱۱۹/۳	۹۱/۳	۱۶۲/۵	MAPP+ $170^{\circ}\text{C}$

حروف در کنار اعداد مربوط به مقادیر بلورینگی، گروه بندی دانکن را نشان می دهند. اعداد داخل پرانتز مقادیر انحراف معیار است.



شکل ۳ - منحنی TGA مربوط به PP و MAPP.

برای مقایسه بهتر نتایج درصد کاهش وزن کامپوزیت ها در دماهای مختلف در جدول ۴ آورده شده اند. نمونه عمل آوری شده در  $140^{\circ}\text{C}$  در هر دو نوع کامپوزیت اختلافی با نمونه شاهد نشان نمی دهد. هر چند شروع تخریب گرمایی نمونه عمل آوری شده در  $155^{\circ}\text{C}$  (۵ درصد کاهش وزن) در دمایی بالاتر از نمونه شاهد است، ولی پس از ۱۰ درصد کاهش وزن اختلاف آن با نمونه شاهد ناچیز می شود (در هر دو نوع کامپوزیت).

دمای مورد نیاز برای تخریب نمونه عمل آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  در ۵ و ۱۰ درصد کاهش وزن در هر دو نمونه دارای MAPP و بدون MAPP حدود  $25^{\circ}\text{C}$  بیشتر از نمونه شاهد است. در تمام کامپوزیت ها ۵۰ درصد کاهش وزن و بیشتر از آن در دمای تقریباً یکسان اتفاق می افتد که به دلیل کاهش بخش چوبی و غالب شدن اثر پلیمر بر تخریب است. بیشتر بودن پایداری گرمایی آرد چوب نمونه عمل آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  نسبت به

جدول ۴ - دما ( $^{\circ}\text{C}$ ) در درصدهای مختلف کاهش وزن کامپوزیت ها در نمونه های مختلف در آزمون TGA.

کاهش وزن (%)	۵	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰
شاهد	۳۳۵	۳۸۲	۴۳۳	۴۶۲	۵۳۳	۵۷۲	۵۸۸	۶۰۱	۶۱۴
$140^{\circ}\text{C}$	۳۳۸	۳۸۳	۴۳۲	۴۶۰	۵۳۱	۵۷۱	۵۸۸	۶۰۰	۶۱۳
$155^{\circ}\text{C}$	۳۴۵	۳۹۱	۴۳۸	۴۶۴	۵۳۳	۵۷۱	۵۸۸	۶۰۱	۶۱۴
$170^{\circ}\text{C}$	۳۶۰	۴۰۵	۴۴۵	۴۶۹	۵۴۰	۵۷۳	۵۹۰	۶۰۲	۶۱۶
شاهد+MAPP	۳۴۰	۳۸۶	۴۳۷	۴۶۵	۵۳۴	۵۷۱	۵۸۷	۶۰۰	۶۱۲
MAPP+ $140^{\circ}\text{C}$	۳۴۹	۳۹۰	۴۳۷	۴۶۴	۵۳۷	۵۷۴	۵۸۹	۶۰۰	۶۱۱
MAPP+ $155^{\circ}\text{C}$	۳۵۱	۳۹۴	۴۴۰	۴۶۷	۵۳۶	۵۷۲	۵۸۸	۶۰۰	۶۱۲
MAPP+ $170^{\circ}\text{C}$	۳۶۶	۴۰۹	۴۵۰	۴۷۳	۵۴۳	۵۷۵	۵۹۰	۶۰۲	۶۱۴

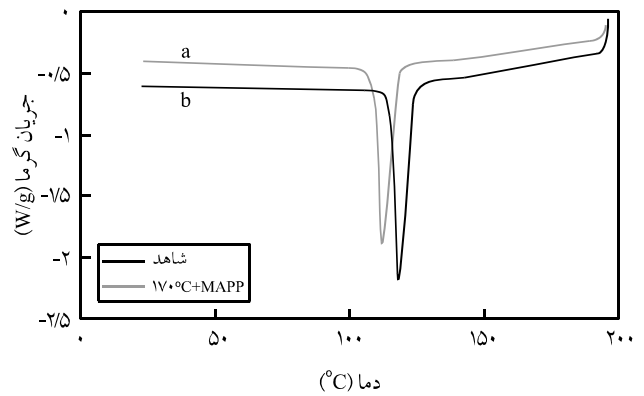
مکانیکی کامپوزیت ها شود [۲۷]. احتمال می رود تشکیل این لایه، از راه ایجاد برهم کنش های ثانویه مانند پیوند واندرالس باعث چسبندگی بهتر در ناحیه سطح مشترک، بهبود انتقال تنش از زمینه به الیاف و افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت شود [۱۷، ۲۸]. اندازه و مقدار بلورها بر خواص مکانیکی کامپوزیت اثر دارد و افزایش آنها می تواند نشانه سازگاری و چسبندگی بهتر الیاف و ماده پلیمری و بهبود خواص مکانیکی باشد [۱۷، ۲۵].

بر اساس نتایج مقدار درجه بلورینگی در اثر افزودن MAPP به کامپوزیت افزایش یافته است (جدول ۵). ماده جفت کننده باعث افزایش هسته های بلوری و افزایش بلورها در اطراف الیاف و ازدیاد درجه بلورینگی پلیمر شده است. در مطالعات Harper و Yin، Wolcott و همکاران و Lee و همکاران نیز به نقش ماده جفت کننده بر افزایش درجه بلورینگی از راه افزایش قابلیت ایجاد هسته های بلوری در الیاف اشاره شده است [۱۷، ۲۶، ۲۹].

افزایش درجه بلورینگی هنگام استفاده از ماده جفت کننده می تواند به این دلیل باشد که مولکول های ماده سازگار کننده از راه افزایش اتصالات مکانیکی و حتی شیمیایی (بین گروه های انیدرید ماده جفت کننده و گروه های هیدروکسیل الیاف چوب) باعث ازدیاد درگیری و نزدیکی زنجیرهای پلیمر و چوب شده و با بیشتر شدن قابلیت ایجاد هسته های بلوری باعث افزایش بلورینگی می شود [۲۹، ۳۰]. افزایش قابلیت ایجاد هسته های بلوری در الیاف باعث تشکیل سریع تر بلورها و افزایش دمای بلورینگی ( $T_c$ ) می شود [۳۰، ۳۱]. ازدیاد دمای بلورینگی در نمونه های حاوی MAPP نیز نشان دهنده تشکیل سریع تر بلورها در مجاورت ماده جفت کننده است و نقش آن در افزایش قابلیت ایجاد هسته های بلوری در الیاف و تحریک به تشکیل بلورها را ثابت می کند.

حذف همی سلولوز نیز باعث افزایش درجه بلورینگی در کامپوزیت ها شده است، هر چند که اثر عمل آوری در مقایسه با اثر ماده جفت کننده کمتر است و به غیر از نمونه عمل آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  همراه با ماده جفت کننده در سایر نمونه ها اثر آن معنی دار نیست. حذف همی سلولوزها باعث افزایش خلل و فرج و زبری سطح الیاف و هم چنین احتمالاً افزایش مقدار سلولوز می شود که هر دو در افزایش بلورینگی پلیمر در سطح الیاف (از راه ایجاد هسته های بلوری) و در نتیجه افزایش درجه بلورینگی پلیمر نقش دارند. بررسی سطح تراشه های چوب به کمک میکروسکوپ الکترونی (شکل ۶) به وضوح اثر عمل آوری بر افزایش زبری سطح، جداشدگی بخش هایی از سطح الیاف و تخریب در آن را نشان می دهند که می تواند باعث افزایش سطح تماس پلیمر و الیاف شود.

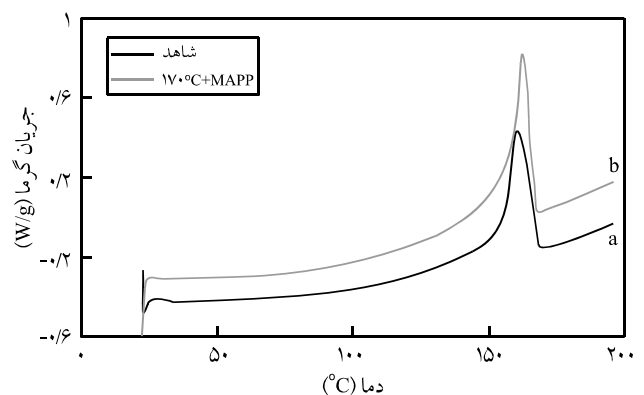
مطالعات Paredes و همکاران نیز افزایش خلل و فرج، شکاف و



شکل ۴ - منحنی DSC در مرحله سرمایش مربوط به نمونه های شاهد و عمل آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  دارای MAPP.

سطح آن رشد کرده و باعث تشکیل لایه ای بلوری در اطراف الیاف می شود [۲۵]. الیاف لیگنوسلولوزی و سطح آنها نیز به عنوان عامل ایجادکننده هسته های بلوری عمل می کنند و در تماس با پلیمرهای نیمه بلوری باعث تشکیل این لایه می شوند [۱۷، ۲۵].

مطالعات زیادی در باره چگونگی تشکیل این لایه و اثر آن بر خواص کامپوزیت ها انجام شده است [۱۷، ۲۵، ۲۶]. مقدار تشکیل این لایه به عوامل زیادی از جمله ترکیب شیمیایی و شکل شناسی سطح الیاف بستگی دارد [۱، ۲۵]. به طور کلی می توان گفت، هر چه سطح الیاف زبرتر باشد، مقدار تشکیل این لایه بیشتر است. در بین پلیمرهای مواد لیگنوسلولوزی، سلولوز مقدار تشکیل این لایه را افزایش می دهد و لیگنین و همی سلولوز نقشی بازدارنده را در تشکیل این لایه دارند [۲۵، ۲۶]. بیشتر بودن مدول کشسان و استحکام برشی و کششی در این لایه نسبت به سایر بخش های پلیمر می تواند باعث بهبود خواص



شکل ۵ - منحنی DSC در مرحله گرمادهی مربوط به نمونه های شاهد و عمل آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  دارای MAPP.



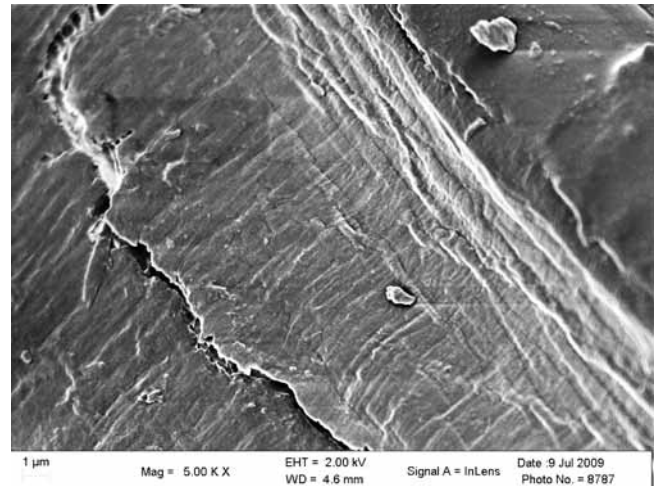
حاوی ماده جفت‌کننده بیشترین درجه بلورینگی را دارند که دلیل آن اثر مضاعف حذف همی سلولوز و وجود ماده جفت‌کننده به عنوان عامل تقویت‌کننده پیدایش بلورهاست [۲۶].

### ۵.۱.۱.۱.۱.۱.۱

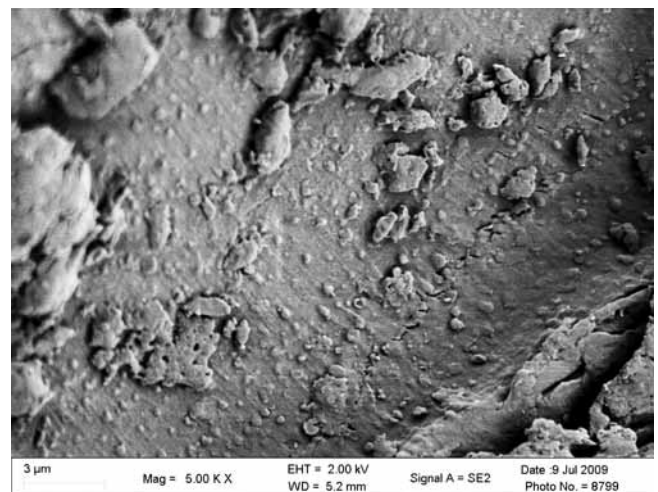
حذف همی سلولوز از ماده لیگنوسلولوزی با توجه به این که ناپایدارترین و حساس‌ترین پلیمر در این مواد است، با استفاده از عمل‌آوری آبی - گرمایی امکان‌پذیر است. با ازدیاد دمای عمل‌آوری، مقدار همی سلولوز حذف شده نیز افزایش می‌یابد. با توجه به این که پایداری گرمایی همی سلولوز کمتر از سلولوز و لیگنین است، با حذف آن پایداری گرمایی آرد چوب افزایش یافته و تخریب گرمایی آن در دمای بالاتر و با سرعت کمتری نسبت به نمونه شاهد اتفاق می‌افتد. با افزایش مقدار حذف همی سلولوز (نمونه عمل‌آوری شده در دمای  $170^{\circ}\text{C}$ ) پایداری گرمایی کامپوزیت ساخته شده از این الیاف نیز زیاد می‌شود. ماده جفت‌کننده اثری بر پایداری گرمایی کامپوزیت نشان نداد. افزایش پایداری گرمایی آرد چوب می‌تواند در فرایند تولید کامپوزیت‌ها مفید و امکان‌تولید آنها را با پلیمرهای دارای دمای ذوب بالاتر فراهم آورد. ماده جفت‌کننده اثر کاملاً معنی‌داری بر افزایش درجه بلورینگی و سرعت تشکیل بلورها داشت. حذف همی سلولوز باعث افزایش درجه بلورینگی پلیمر از راه افزایش زبری سطح الیاف شد، ولی تنها در نمونه عمل‌آوری شده در  $170^{\circ}\text{C}$  و در مجاورت ماده جفت‌کننده اثر آن معنی‌دار بود. الیاف عمل‌آوری شده در دمای  $170^{\circ}\text{C}$  و کامپوزیت‌های ساخته شده از این الیاف دارای بیشترین مقاومت گرمایی بودند. کامپوزیت دارای ماده جفت‌کننده و الیاف عمل‌آوری شده در دمای  $170^{\circ}\text{C}$  دارای بیشترین درجه بلورینگی بودند. با توجه به نتایج پایداری گرمایی آرد چوب می‌توان گفت، پس از حذف تقریباً کامل همی سلولوز (نمونه عمل‌آوری شده در دمای  $170^{\circ}\text{C}$ ) می‌توان کامپوزیت‌هایی را در دمایی به مراتب بالاتر از حد تحمل نمونه کنترل و حتی بالاتر از  $200^{\circ}\text{C}$  تهیه کرد، هر چند دمای نهایی بستگی به سایر موارد مانند سرعت فرآورش نیز دارد.

### ۵.۱.۱.۱.۱.۱.۱

1. Harper D. and Wolcott M., Interaction between Coupling Agent and Lubricants in Wood Polypropylene Composites, Composites, Part A: Appl. Sci. Manufact, 35, 385-394, 2004.



(الف)



(ب)

شکل ۶ - سطح الیاف چوب: (الف) پیش از عمل‌آوری و (ب) پس از عمل‌آوری.

تخریب در سطح الیاف چوب را پس از عمل‌آوری و استخراج همی سلولوز نشان می‌دهد [۳۲].

اثر مثبت زبری سطح الیاف بر افزایش هسته‌های بلوری و پیدایش بلورها در سطح الیاف در مطالعات Lee و همکاران نیز نشان داده شده است. نمونه‌های ساخته شده از الیاف عمل‌آوری شده در دمای  $170^{\circ}\text{C}$  و

2. Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites, Shantya A.K., Misra M., and Drzal L.T. (Eds.), Taylor and Francis Group, Boca Raton, 347-389, 2005.

3. Liu F.P., Wolcott M.P., Gardner D.J., and Rials T.G., Characterization of the Interface between Cellulosic Fibers and a Thermoplastic Matrix, *J. Compos. Interface*, 419-432, 1994.
4. Mahlberg R., Paajanen L., Nurmi A., Kivistö K., and Rowell R.M., Effects of Chemical Modification of Wood on the Mechanical and Adhesion Properties of Wood Fiber/Polypropylene Fiber and Polypropylene/Veneer Composites, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 59, 319-326, 2001.
5. Albano C., Ichazo M., Gonzalez J., Delgado M., and Poleo R., Effects of Filler Treatments on the Mechanical and Morphological Behavior of PP+Wood Flour and PP+Sisal Fiber, *J. Mat. Res. Innovat*, 4, 284-293, 2001.
6. Kazayawok M., Balatinecs J.J., and Matuana L.M., Surface Modification and Adhesion Mechanisms in Woodfiber-Polypropylene Composites, *J. Mater. Sci.*, 34, 6189-6199, 1999.
7. Pendelton D.E., Hoffard T.A., Adcock T., Woodward B., and Wolcott M.P., Durability of an Extruded HDPE/Wood Composite, *Fores. Produc. J*, 52, 21-27, 2002.
8. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Rowell R.M. (Ed.), CRC, Florida, 512, 2005.
9. Li X., Tabi L.G., and Panigrahi S., Chemical Treatment of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review, *J. Polym. Environ.*, 15, 25-33, 2007.
10. Ibach R.E. and Clemons C.M., Effects of Acetylated Wood Flour or Coupling Agent on Moisture, UV and Biological Resistance of Extruded Woodfiber-Plastic Composites, *Proceeding of Wood Protection*, New Orleans, USA, 139-147, 21-23 March, 2006.
11. Manikandan Nair K.C., Thomas S., and Groeninckx G., Thermal and Dynamic Mechanical Analysis of Polystyrene Composites Reinforced with Short Sisal Fibers, *Compos. Sci. Technol.*, 61, 2519-2529, 2001.
12. Rowell R., Lange S., McSweeney J., and Davis M., Modification of Wood Fiber Using Steam, *Proceeding of the 6th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium & Workshop on the Chemical Modification of Cellulosics*, Portland, USA, 606-615, 10-13 November 2002.
13. Tjeerdsma B.F. and Militz H., Chemical Changes in Hydrothermal Treated Wood: FTIR Analysis of Combined Hydrothermal and Dry Heat-Treated Wood, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 63, 101-111, 2005.
14. Lee S.Y., Wolcott M.P., Rials T.G., and Gorman T.M., Influence of Surface Characteristics of TMP Filers to the Growth of TCL on the Liner Fiber Surface (I): Aspect in the Surface Roughness, *Proceeding of the Sixth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, Madison, USA, 107-118, 15-16 May, 2001.
15. Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Holtzapple M., and Ladisch M., Features of Promising for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass, *Bioresource Technol*, 96, 673-686, 2005.
16. Wyman C.E., Dale B.E., Elander R.T., Holtzapple M., Ladisch M.R., and Lee Y.Y., Coordinated Development of Leading Biomass Pretreatment Technologies, *Bioresource Technol*, 96, 1959-1966, 2005.
17. Flex J.M. and Gatenholm P., Effect of Transcrystalline Morphology on Interfacial Adhesion in Cellulose/Polypropylene Composites, *J. Mater. Sci.*, 29, 3043-3049, 1994.
18. Lu J.Z. and Wu Q., Chemical Coupling in Wood Fiber and Polymer Composites: A Review of Coupling Agents and Treatments, *J. Wood Fiber Sci*, 32, 88-104, 2000.
19. Caballero J.A., Font R., and Marcilla A., Pyrolysis of Kraft Lignin: Yields and Correlations, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 39, 161-183, 1997.
20. Koztowski R. and Wtadyka-Przybylak M., Flamability and Fire Resistance of Composites Reinforced by Natural Fibers, *Polym. Adv. Technol.*, 19, 446-453, 2008.
21. Muller-Hagedron M., Bockhorn H., Krebs L., and Muller U., A Comparative Kinetic Study on the Pyrolysis of Three Different Wood Species, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 68-69, 231-249, 2003.
22. Negro M.J., Manzanares P., Oliva J.M., Ballesteros I., and Ballesteros M., Changes in Various Physical/Chemical Parameters of Pinus Pinaster Wood after Steam Explosion Pretreatment, *Biomass and Bioenergy*, 25, 301-308, 2003.
23. Kumar A.P., Singh R.P. and Sarwade B.D., Degradability of Composites, Prepared from Ethylene-Propylene Copolymer and Jute Fiber under Accelerated Aging and Biotic Environments, *Mater. Chem. Phys*, 92, 458-469, 2005.
24. Sarkar S. and Adhikari B., Jute Felt Composites from Lignin Modified Phenolic Resin, *Polym. Compos*, 22, 518-527, 2001.
25. Gray D.G., Polypropylene Transcrystallization at the Surface of Cellulose Fibers, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed*, 12, 509-515, 1974.

26. Kaboorani A., Faezipour M., and Ebrahimi G., Feasibility of Using Heat Treated Wood in Wood/Thermoplastic Composites, *J. Reinforc. Plast. Compos***27**, 1689-1699, 2008.
27. Folkes M.J. and Hardwick S.T., Direct Study of the Structure and Properties of Transcrystalline Layers, *J. Mater. Sci.***6**, 656-658, 1987.
28. Sanadi A.R. and Caulfield D.F., Transcrystalline Interfaces in Natural Fiber-PP Composites: Effect of Coupling Agent, *Compos. Interface***7**, 31-43, 2000.
29. Yin S., Rials T.G., and Wolcott M.P., Crystallization Behavior of Polypropylene and Its Effect on Woodfiber Composite Properties, *Proceeding of the fifth International Conference on Wood-fiber-Plastic Composites*, Madison, USA, 139-146, 26-27 May, 1999.
30. Hristov V. and Vasileva S., Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Modified Poly(propylene) Wood Fiber Composites, *Macromol. Master. Eng***288**, 798-806, 2003.
31. Ning N.Y., Yin Q.J., Luo f., Zhang Q., Du R., and Fu Q., Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polypropylene/Halloysite Composites, *Polymer***48**, 7374-7384, 2007.
32. Paredes J.J., Mills R., Shaler S.M., Gardner D.J., and Heiningen A.V., Surface Characterization of Red Maple Strands after Hot Water Extraction, *Wood Fiber Sci***41**, 38-50, 2009.