Archive of SID

خواص گرمایی کامپوزیت‌های چوب - پلاستیک پس از حذف همی‌سلولوز از آرد چوب

علی اکبر عنایتی*[1]، امید حسینائی[1]، سی چوان وانگ[2]، سید احمد میرشکرائی[3]، مهدی تجویدی[1]

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

۲- تنسی، دانشگاه تنسی، مرکز فراورده‌های جنگلی

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

دریافت: ۸۷/۱۲/۲۷، پذیرش: ۸۸/۴/۲۸

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و دوم، شماره ۳،
صفحه ۱۸۱-۱۷۱، ۱۳۸۸
ISSN : 1016-3255

چکیده

همی‌سلولوز 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 عمل‌آوری‌های مختلف با پلی پروپیلن در اکسترودر انجام شد. درصد وزنی پلیمر ۵۰ درصد وزن خشک آرد چوب بود. تمام نمونه‌ها به همراه نمونه شاهد (که از آرد چوب عمل‌آوری نشده بود) در دو مجموعه بدون جفت کننده و با ۲ درصد جفت کننده کوپلیمر پروپیلن مالئیک‌دار شده ساخته شدند. پس از اختلاط، دستگاه تزریق برای ساخت نمونه‌های آزمون کشش از دانه‌های ساخته شده به کار گرفته شد. خواص گرمایی کامپوزیت‌ها شامل پایداری گرمایی و مقدار بلورینگی به کمک TGA و DSC مطالعه شد. هم‌چنین، اثر عمل‌آوری گرمایی بر پایداری گرمایی آرد چوب نیز به وسیله TGA مطالعه شد. مقایسه نتایج کاهش وزن مواد چوبی در عمل‌آوری‌های مختلف نشان‌دهنده افزایش مقدار حذف همی‌سلولوز با افزایش دمای عمل‌آوری است. حذف همی‌سلولوزها باعث افزایش پایداری گرمایی آرد چوب (به ویژه عمل‌آوری در دمای ۱۷۰°C) شد. کامپوزیت‌های ساخته شده از آرد چوب عمل‌آوری شده در دمای ۱۷۰°C پایداری گرمایی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها داشتند. ماده جفت‌کننده اثری بر پایداری گرمایی کامپوزیت‌ها نداشت، ولی باعث افزایش مقدار بلورینگی و دمای بلورینگی آنها شد. عمل‌آوری برای حذف همی‌سلولوز باعث افزایش زبری سطح الیاف شد. حذف همی‌سلولوز هر چند باعث افزایش مقدار بلورینگی شد، اما تنها در نمونه عمل‌آوری شده در دمای ۱۷۰°C و در مجاورت ماده جفت کننده بود که اختلاف آن با سایر نمونه‌های عمل‌آوری شده معنی‌دار بود.

واژه‌های کلیدی

چوب - پلاستیک،
همی‌سلولوز، خواص گرمایی،
DSC، TGA

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

aenayati@ut.ac.ir

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

A.A. Enayati*[1], O. Hosseinaei[1], S. Wang[2], S.A. Mirshokraie[3], and M. Tajvidi[1]

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

www.SID.ir

Archive of SID

ÙÍ-ÛÍ |

در سال‌های اخیر مواد لیگنوسلولوزی مانند الیاف چوب، آرد چوب و ضایعات گیاهان کشاورزی به طور گسترده به عنوان پرکننده یا تقویت‌کننده در ساختار کامپوزیتی پرکننده‌های طبیعی - پلیمرهای گرمانرم استفاده می‌شوند. کاربرد اصلی این کامپوزیت ها در ساختمان و صنعت اتومبیل است. گسترش استفاده از مواد لیگنوسلولوزی در این فراورده‌ها به دلیل قیمت کم، تجدیدپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری، چگالی کم، پایداری و سفتی زیاد آنهاست. این کامپوزیت‌ها در حالی که مزایای چوب مانند چگالی کم، قیمت پایین، پایداری در برابر پرتو UV و ویژگی‌های ماشین‌کاری را دارند، بخش گرمانرم آنها به عنوان لایه‌ای محافظ در برابر نفوذ رطوبت و مخرب‌های زیستی عمل می‌کند [۱،۲].

در این کامپوزیت‌ها ناسازگاری الیاف طبیعی قطبی با ماده گرمانرم ناقطبی و نیز پایداری کمتر آنها در برابر دما نسبت به گرمانرم‌ها از موانع اصلی تولید آنها به شمار می‌آید [۴-۲].

برهم‌کنش و چسبندگی بین الیاف و ماده زمینه اثر معنی‌داری بر رفتار فیزیکی و مکانیکی این کامپوزیت‌ها دارد. ناسازگاری و نبود برهم‌کنش 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 هم‌چنین ایجاد مسیری برای جذب رطوبت و حمله عوامل مخرب زیستی می‌شود [۷-۵].

پایداری گرمایی کم مواد لیگنوسلولوزی نسبت به پلیمرهای گرمانرم نیز باعث می‌شود تا نتوان از پلیمرهایی با دمای ذوب بیش از $۲۳۰^{\circ}C$ در ساخت کامپوزیت‌های چوب - پلاستیک استفاده کرد [۲].

تمام پلیمرهای چوب (سلولوز، همی‌سلولوز و لیگنین) قطبی و آب‌دوست هستند. ولی در بین آنها همی‌سلولوز بیشترین و لیگنین کمترین قطبیت را دارند [۲]. گروه‌های هیدروکسیل (OH) عامل قطبیت این پلیمرهاست. صرف نظر از وجود این گروه‌ها، در دسترس بودن آنها نیز عامل مهمی به شمار می‌آید. تقریباً تمام گروه‌های هیدروکسیل همی‌سلولوز در دسترس هستند، در حالی که در سلولوز تنها گروه‌های هیدروکسیل بخش‌های غیربلوری آن (حدود ۴۰ درصد) در دسترس است [۲]. همی‌سلولوز حدود ۳۵-۲۰ درصد مواد لیگنوسلولوزی را تشکیل می‌دهد و پلیمری شاخه‌ای و بی‌شکل است که از قندهای پنج کربنی شامل زایلوز، آرابینوز و مانوز و قندهای شش کربنی شامل گلوکوز و گالاکتوز تشکیل شده است. ساختار شاخه‌ای و بی‌شکل همی‌سلولوز آن را به ناپایدارترین پلیمر موجود در چوب تبدیل کرده و به آسانی تجزیه می‌شود. همی‌سلولوز نسبت به سایر پلیمرهای مواد لیگنوسلولوزی پایداری گرمایی کمتری دارد و اولین ماده‌ای است که در اثر گرما تجزیه می‌شود [۸].

روش‌های متفاوتی برای بهبود سازگاری الیاف طبیعی و گرمانرم‌ها به کار گرفته شده است. مهم‌ترین روش استفاده از عوامل جفت‌کننده مانند مالئیک انیدرید است [۶،۹]. عمل‌آوری قلیایی با سدیم‌هیدروکسید روش مفیدی برای حذف موم، لیگنین و همی‌سلولوز از سطح الیاف و نیز کاهش گروه‌های هیدروکسیل و در نتیجه برهم‌کنش بهتر الیاف و زمینه است [۵،۹].

استیل‌دار کردن روش شناخته شده‌ای برای تغییر شیمیایی گروه‌های هیدروکسیل است که منجر به کاهش قطبیت و آب‌گریز کردن، سازگاری و بهبود چسبندگی این الیاف با زمینه پلیمر می‌شود [۱۰،۱۱].

عمل‌آوری گرمایی چوب یکی از روش‌های متداول برای کاهش جذب آب و بهبود ثبات ابعادی آن از راه کاهش گروه‌های هیدروکسیل (بر اثر تخریب همی‌سلولوزها) است [۱۲،۱۳]. هم‌چنین، عمل‌آوری گرمایی چوب می‌تواند به سازگاری بهتر مواد لیگنوسلولوزی با گرمانرم‌ها (به دلیل تخریب همی‌سلولوزها و کاهش قطبیت چوب) منجر شود [۱۴].

به طور کلی، در تمام روش‌های اصلاحی که برای بهبود سازگاری بین الیاف طبیعی و گرمانرم‌ها انجام می‌شود، با کاهش گروه‌های هیدروکسیل (به عنوان عامل آب‌دوست و قطبیت در مواد لیگنوسلولوزی) از آب‌دوستی الیاف و قطبیت آنها می‌کاهند. حذف همی‌سلولوزها از چوب اثری مشابه دارد و باعث کاهش گروه‌های هیدروکسیل و افزایش سازگاری بین چوب و پلیمر می‌شود.

پایداری گرمایی کمتر مواد لیگنوسلولوزی نیز یکی از محدودیت‌های ساخت کامپوزیت‌های چوب - پلاستیک است. حذف همی‌سلولوز می‌تواند پایداری گرمایی مواد لیگنوسلولوزی را نیز تا حدی افزایش دهد. ازدیاد پایداری گرمایی آرد چوب می‌تواند باعث بهبود پراکنش مواد در زمینه از راه افزایش دمای فرایند تولید یا طولانی‌تر کردن زمان اختلاط آنها در اکسترودر شود. افزایش پایداری گرمایی پرکننده‌های لیگنوسلولوزی امکان استفاده از آنها را به همراه پلیمرهای با دمای ذوب بالاتر نسبت به پلیمرهای رایج فراهم می‌سازد.

در سال‌های اخیر، توجه زیادی به استفاده از همی‌سلولوز به عنوان منبعی تجدیدپذیر در ساخت محصولات شیمیایی متنوع و به ویژه تولید اتانول شده است [۱۵،۱۶]. قندهای استخراج شده از تخریب همی‌سلولوزها می‌توانند در تولید اتانول به کار گرفته شوند و بخش باقی‌مانده در ساخت کامپوزیت‌ها استفاده شود. تشکیل بلورها در ساختار پلیمرهای نیمه‌بلوری بر اثر افزودن مواد لیگنوسلولوزی اثر زیادی بر خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها دارد. تشکیل بلورها در

www.SID.ir

Archive of SID

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

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

d^±ϞO}

| ⌐}õí

در این پژوهش، از پلی‌پروپیلن (PP) با شاخص جریان مذاب ۳۵g/۱۰min در دمای ۲۳۰°C و چگالی ۹۱۰kg/m³ محصول شرکت Leominster استفاده شد. ماده جفت‌کننده مورد استفاده کوپلیمر پروپیلن مالئیک‌دار شده (NP507-030, MAPP) محصول شرکت Equistar با شاخص جریان مذاب ۲۹ g/۱۰min در دمای ۲۳۰°C، چگالی ۹۱۰kg/m³ و حاوی ۱ درصد مالئیک‌انیدرید پیوندزده شده بود که به مقدار ۲ درصد وزن کل کامپوزیت درنمونه‌های حاوی ماده جفت‌کننده استفاده شد.

•ϟ|û•ã{⁋⌐

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

•ϟ|≤¹ô°

ᴹᵀõ¯ ⌐°∃D ÿˢ•⁋|û⌐•í∃D ô ˢõóõè⁋|qìϟ ž}±◎{⁋}

از تراشه‌های چوب کاج زرد (Pinus spp.) با ضخامت تقریبی ۰/۷ mm استفاده و همی‌سلولوز 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 ۶۰min در سه سطح دمایی ۱۴۰، ۱۵۵ و ۱۷۰°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 ۷۰°C به مدت ۴۸ h خشک شدند. درصد کاهش وزن تراشه‌ها با توجه به وزن خشک آنها پیش و پس از 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 ۱۰۳±۲°C کاملاً خشک و برای ساخت کامپوزیت به کار گرفته شد.

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

دما (°C)	فشار حداکثر (KPa)	کاهش وزن (٪)
۱۴۰	۲۸۳	۸/۲
۱۵۵	۴۸۳	۱۷/۷
۱۷۰	۷۱۷	۲۴/۶

Üü°ᵉ} ô ∃ϑ{¨} ⌐ñü}±Ö

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 ۱۹۵°C، دمای حدیده ۱۸۰°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 ۱۰۳±۲°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 ۱۹۰°C و دمای قالب ۱۳۵°C بود.

جدول ۲ - ترکیب نمونه‌های مختلف.

آرد چوب	چوب - پلاستیک
شاهد (بدون عمل‌آوری)	آرد چوب+ PP
	آرد چوب +MAPP +PP
عمل‌آوری شده در ۱۴۰°C	آرد چوب+ PP
	آرد چوب + MAPP +PP
عمل‌آوری شده در ۱۵۵°C	آرد چوب+PP
	آرد چوب+MAPP +PP
عمل‌آوری شده در ۱۷۰°C	آرد چوب+PP
	آرد چوب+MAPP +PP

www.SID.ir

Archive of SID

TGA آزمون

آزمون TGA برای به دست آوردن اثر گرمادهی و نیز ماده جفت کننده 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 ۲۵ تا ۸۰۰°C و با سرعت ۲۰°C/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.

DSC آزمون

برای انجام این آزمون نمونه‌هایی به وزن ۹-۷ 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 ۱۰°C/min به ترتیب زیر انجام شد:

- گرمادهی از ۲۵ تا ۲۰۰°C،
- گرمادهی در دمای ۲۰۰°C به مدت ۱۰ min برای از بین بردن سابقه گرمادهی اولیه،
- خنک کردن از دمای ۲۰۰ تا ۲۵°C و
- گرمادهی دوباره از دمای ۲۵ تا ۲۰۰°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]:

$$X_c = \frac{H_m}{H_m^* W} \times 100 \qquad (۱)$$

که در آن H_m آنتالپی ذوب نمونه، H_m^* آنتالپی ذوب نمونه PP صددرصد بلور (که ۱۹۰ J/g در نظر گرفته شد) و W درصد وزنی پلیمر در کامپوزیت است.

SEM آزمون

نمونه‌هایی از الیاف عمل‌آوری شده و نشده برای مطالعه شکل شناسی سطح الیاف روی نوار چسب کربن قرار داده و با لایه‌ای از طلا پوشش داده شد. تصاویر به کمک میکروسکوپ الکترون عبوری در ولتاژ ۲ kV برداشت شدند.

نتایج و بحث

حذف همی‌سلولوزها

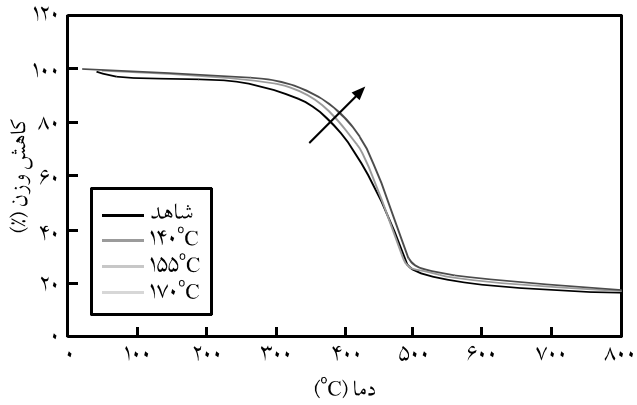
با توجه به حذف همی‌سلولوزها، وزن مواد چوبی کاهش یافت که درصد کاهش وزن آنها در عمل‌آوری‌های مختلف در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به این که همی‌سلولوز ناپایدارترین ماده پلیمری چوب است، می‌توان گفت که حذف همی‌سلولوز عامل اصلی کاهش وزن آن است. همان‌طورکه جدول۲ نشان می‌دهد، در دمای ۱۷۰°C بیشترین کاهش وزن رخ داده است (۲۴٪)، با توجه به این که مقدار همی‌سلولوز سوزنی برگان حدود ۲۵ درصد است، بنابراین می‌توان گفت که بخش بیشتر همی‌سلولوزها در این دما از چوب خارج شده‌اند [۱۸]. آب داغ منجر به جدا شدن گروه‌های استیل همی‌سلولوز 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 همی‌سلولوز از راه شکستن پیوندهای گلیکوزیدی در همی‌سلولوز، تشکیل قندهای مونومر و تولیدات جانبی می‌شوند [۱۵،۱۶]. 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.

کاهش وزن

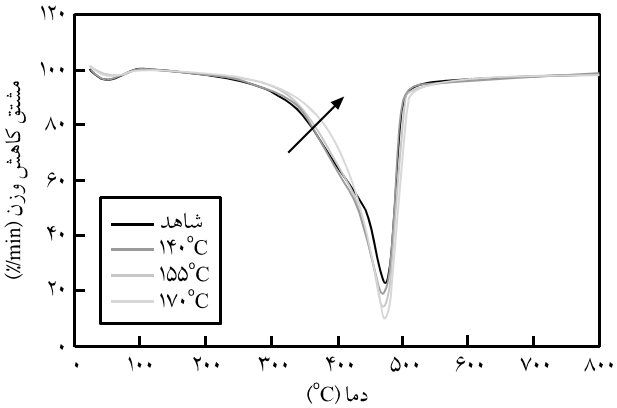
درصد کاهش وزن نمونه‌های آرد چوب در سطوح مختلف عمل‌آوری گرمایی در شکل ۱ ارائه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، تجزیه آرد چوب از دمای حدود ۲۲۰°C شروع و تا دمای حدود ۵۰۰°C تجزیه آن تقریباً کامل و خاکستر باقی می‌ماند. همی‌سلولوز کمترین پایداری را در برابر گرما دارد و تجزیه آن از دمای ۲۲۵°C شروع می‌شود، پس از همی‌سلولوز به ترتیب سلولوز و لیگنین تخریب می‌شوند [۸]. تجزیه لیگنین از سلولوز زودتر آغاز می‌شود (دمای شروع تجزیه لیگنین ۲۰۰°C و برای سلولوز حدود ۳۷۵°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 نسبتا 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،

www.SID.ir

Archive of SID



(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 همی‌سلولوز پایداری گرمایی آرد چوب افزایش می‌یابد. اختلاف بین پایداری گرمایی نمونه شاهد و نمونه عمل‌آوری شده در دمای ۱۷۰°C، که تقریباً بدون همی‌سلولوز است، مشهودتر است. منحنی DTG (شکل ۱ ب) نشان می‌دهد، سرعت کاهش وزن نمونه بدون همی‌سلولوز در مراحل ابتدایی گرمادهی و حتی تا دمای حدود ۴۲۰°C کمتر از نمونه شاهد است. این موضوع نشان می‌دهد، با حذف همی‌سلولوز و افزایش درصد لیگنین و سلولوز در مقدار وزن مشخص آرد چوب پایداری گرمایی آن نیز بیشتر می‌شود. درشکل‌های DTG در دمای حدود ۳۹۰°C منحنی مربوط به نمونه شاهد (تا حدودی نمونه عمل‌آوری شده در ۱۴۰°C) کاهشی در سرعت تخریب نشان می‌دهد، در حالی که در نمونه عمل‌آوری شده در ۱۷۰°C این تغییر در منحنی دیده نمی‌شود. این تغییر به دلیل پایان تجزیه همی‌سلولوز 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 ۱۷۰°C با توجه به حذف تقریباً کامل همی‌سلولوز 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 ۲۶۵°C نمونه شاهد ۵ درصد وزن خود را از دست می‌دهد. برای دست‌یابی به مقدار مشابه کاهش وزن، دماهای به ترتیب ۲۸، ۳۱ و ۴۶°C بالاتر از نمونه کنترل برای نمونه‌های عمل‌آوری شده در ۱۴۰، ۱۵۵ و ۱۷۰°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 همی‌سلولوز اختلاف بین نمونه‌ها کم می‌شود (به ویژه نمونه شاهد و نمونه‌های عمل‌آوری شده در ۱۴۰ و ۱۵۵°C) ولی نمونه عمل‌آوری شده در ۱۷۰°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 همی‌سلولوز 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 ۱۷۰°C نیز با توجه به بیشترین کاهش وزن و حذف همی‌سلولوز 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 در

جدول ۳ - دما (°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
۱۴۰°C	۲۹۳	۳۴۵	۳۸۹	۴۱۷	۴۳۹	۴۵۶	۴۶۹	۴۸۴	۶۵۴
۱۵۵°C	۲۹۶	۳۴۸	۳۹۴	۴۲۲	۴۴۳	۴۵۸	۴۷۱	۴۸۶	۶۳۰
۱۷۰°C	۳۱۱	۳۶۰	۴۰۷	۴۳۳	۴۵۱	۴۶۵	۴۷۷	۴۹۲	۶۷۵

www.SID.ir

Archive of SID

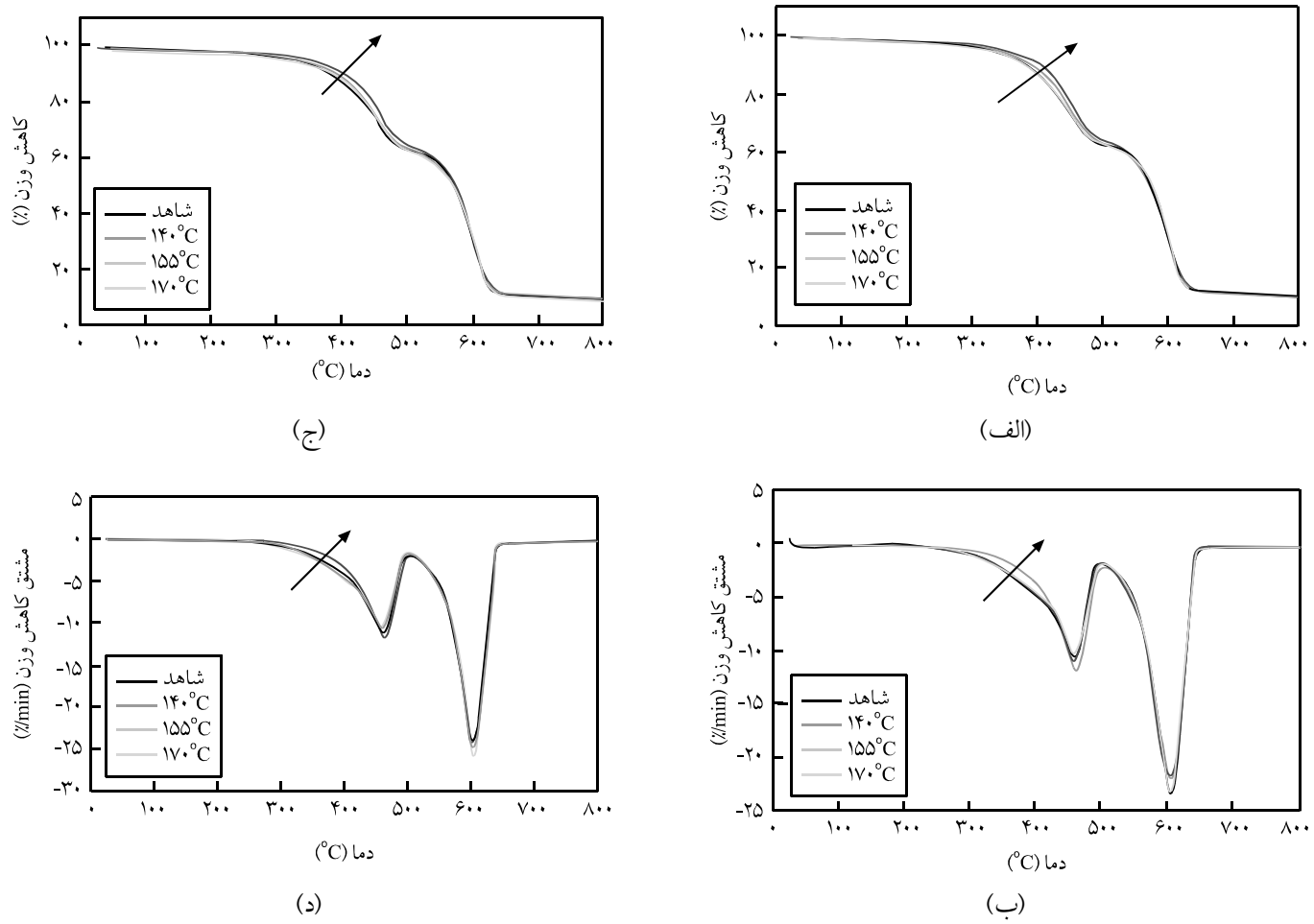
مجاورت اکسیژن نیز مؤثر باشد [۲۱].

منحنی های TGA مربوط به کامپوزیت‌های بدون MAPP (شکل ۲ - الف) و کامپوزیت‌های حاوی MAPP (شکل ۲-ج) تغییر در پایداری گرمایی کامپوزیت‌ها را برای استفاده از پرکننده‌های عمل‌آوری‌شده نشان می‌دهد. در منحنی‌های مربوط به کامپوزیت‌ها دو مرحله در کاهش وزن دیده می‌شود. مرحله اول که از دمای حدود ۲۵۰ تا ۵۰۰°C را در برمی‌گیرد، مربوط به آرد چوب و مرحله دوم که از دمای حدود ۵۰۰ تا ۶۵۰°C است، مربوط به تخریب گرمایی پلیمر است که پایداری گرمایی بیشتری نسبت به چوب دارد.

در شکل ۳ مشاهده می‌شود که PP از دمای حدود ۴۰۰°C شروع به تجزیه می‌کند و تا دمای ۶۵۰°C تجزیه آن کامل می‌شود. پایداری گرمایی MAPP بیشتر از PP است. اما، با توجه به درصد کم استفاده از آن در کامپوزیت‌ها (۲ درصد وزن کل کامپوزیت) اختلاف قابل توجهی بین پایداری گرمایی نمونه‌های دارای MAPP و نمونه‌های بدون MAPP مشاهده نمی‌شود.

منحنی‌های DTG مربوط به کامپوزیت‌ها (شکل‌های ۲ - ب و ج) نشان می‌دهد، اختلاف بین پایداری گرمایی کامپوزیت‌ها مربوط به مرحله اول تخریب گرمایی (بخش مربوط به چوب) است. به دلیل حذف همی‌سلولوز درآرد چوب، بخش ابتدایی منحنی مربوط به تخریب چوب در نمونه عمل‌آوری شده در ۱۷۰°C در مقایسه با نمونه کنترل و سایر نمونه‌ها سرعت کاهش وزن کمتر و در نتیجه پایداری گرمایی بیشتری دارد.

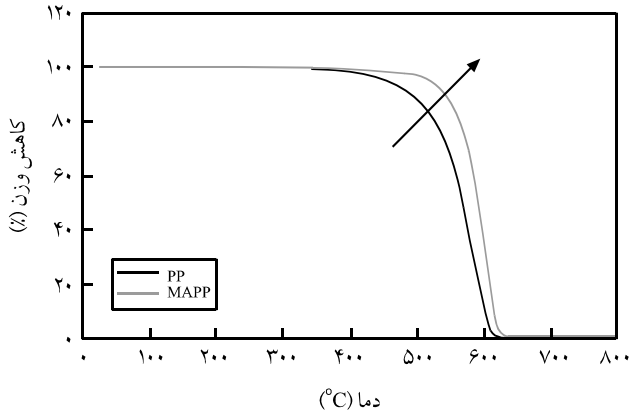
اختلاف بارزتر بین نمونه شاهد و نمونه عمل‌آوری شده در دمای ۱۷۰°C باعث شده است تا تجزیه گرمایی کامپوزیت کندتر و در دمای بالاتری انجام شود. با توجه به این که اختلاف بین نمونه‌ها (به ویژه بین نمونه شاهد و نمونه‌های عمل‌آوری شده در ۱۴۰ و ۱۵۵°C) کم است،



شکل ۲ - (الف) و(ب) TGA و (ج) و (د) DTG کامپوزیت‌ها در عمل‌آوری‌های مختلف (شکل‌های الف وب مربوط به نمونه‌های بدون MAPP و شکل‌های ج و د مربوط به نمونه‌های حاوی MAPP است).

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۳ - منحنی TGA مربوط به PP و MAPP.

برای مقایسه بهتر نتایج درصد کاهش وزن کامپوزیت‌ها در دماهای مختلف در جدول ۴ آورده شده‌اند. نمونه عمل‌آوری شده در ۱۴۰°C در هر دو نوع کامپوزیت اختلافی با نمونه شاهد نشان نمی‌دهد. هر چند شروع تخریب گرمایی نمونه عمل‌آوری شده در ۱۵۵°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 می‌شود (در هر دو نوع کامپوزیت).

دمای مورد نیاز برای تخریب نمونه عمل‌آوری شده در ۱۷۰°C در ۵ و ۱۰ درصد کاهش وزن در هر دو نمونه دارای MAPP و بدون MAPP حدود ۲۵°C بیشتر از نمونه شاهد است. در تمام کامپوزیت‌ها ۵۰ درصد کاهش وزن و بیشتر از آن در دمای تقریباً یکسان اتفاق می‌افتد که به دلیل کاهش بخش چوبی و غالب شدن اثر پلیمر بر تخریب است. بیشتر بودن پایداری گرمایی آرد چوب نمونه عمل‌آوری شده در ۱۷۰°C نسبت به

جدول ۴ - دما (°C) در درصدهای مختلف کاهش وزن کامپوزیت‌ها در نمونه‌های 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
۱۴۰°C	۳۳۸	۳۸۳	۴۳۲	۴۶۰	۵۳۱	۵۷۱	۵۸۸	۶۰۰	۶۱۳
۱۵۵°C	۳۴۵	۳۹۱	۴۳۸	۴۶۴	۵۳۳	۵۷۱	۵۸۸	۶۰۱	۶۱۴
۱۷۰°C	۳۶۰	۴۰۵	۴۴۵	۴۶۹	۵۴۰	۵۷۳	۵۹۰	۶۰۲	۶۱۶
شاهد+MAPP	۳۴۰	۳۸۶	۴۳۷	۴۶۵	۵۳۴	۵۷۱	۵۸۷	۶۰۰	۶۱۲
MAPP+۱۴۰°C	۳۴۹	۳۹۰	۴۳۷	۴۶۴	۵۳۷	۵۷۴	۵۸۹	۶۰۰	۶۱۱
MAPP+۱۵۵°C	۳۵۱	۳۹۴	۴۴۰	۴۶۷	۵۳۶	۵۷۲	۵۸۸	۶۰۰	۶۱۲
MAPP+۱۷۰°C	۳۶۶	۴۰۹	۴۵۰	۴۷۳	۵۴۳	۵۷۵	۵۹۰	۶۰۲	۶۱۴

سایر نمونه‌ها 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 کامپوزیت‌ها 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 می‌شود[۲۳،۲۴].

|DSCÜ•{ð

نتایج بررسی خواص گرمایی کامپوزیت‌ها (ناشی از اندازه‌گیری DSC) در جدول ۵ ارائه شده است. تجزیه واریانس و آزمون دانکن اختلاف معنی‌داری (P<۰/۰۱) را بین مقدار بلورینگی نمونه‌های مختلف نشان دادند. بر اساس نتایج آزمون دانکن بین مقدار بلورینگی نمونه‌های بدون ماده جفت‌کننده اختلاف معنی‌داری مشاهده نمی‌شود، هر چند مقدار بلورینگی پس از حذف همی‌سلولوز اندکی افزایش می‌یابد. افزودن ماده جفت‌کننده باعث افزایش معنی‌دار بلورینگی نسبت به نمونه‌های بدون ماده جفت‌کننده شد (در تمام نمونه‌ها). نمونه عمل‌آوری شده در ۱۷۰°C و دارای ماده جفت‌کننده که بیشترین مقدار بلورینگی را دارد، اختلاف معنی‌داری با تمام نمونه‌ها نشان داد. شکل‌های ۴ و ۵ اختلاف بین خواص گرمایی نمونه کنترل و نمونه عمل‌آوری شده در ۱۷۰°C دارای ماده جفت‌کننده را نشان می‌دهد که مشهودتر از سایر نمونه‌ها هستند.

هنگامی که پلیمر مذاب در مجاورت سطح خارجی با قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری قرار گیرد، در سطح الیاف بلورها در جهت شعاعی از

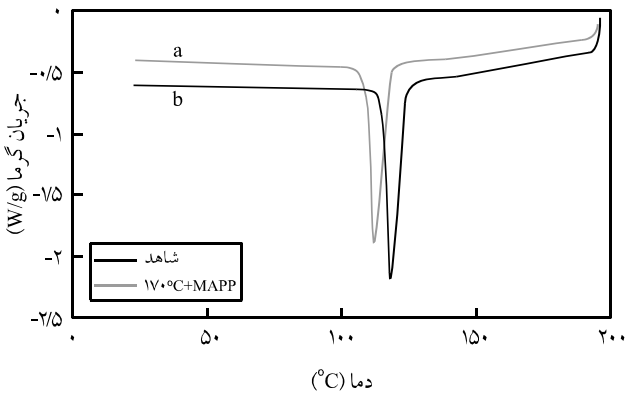
جدول۵ - خواص گرمایی کامپوزیت‌ها در نمونه‌های عمل‌آوری شده مختلف.

کاهش وزن (٪)	T_m (°C)	H_m (g/J)	T_c (°C)	ð H_c (g/J)	X_c (٪)
شاهد	۱۶۰/۲	۸۱/۴۷	۱۱۲/۹	۹۱/۳۳	۴۲/۸۸ (۰/۸۱)a
۱۴۰°C	۱۶۰/۳	۸۳/۵	۱۱۴/۱	۹۲/۷۵	۴۳/۹۵ (۰/۷۱)a
۱۵۵°C	۱۶۰/۱	۸۳/۶۷	۱۱۳/۴	۹۳/۱۳	۴۴/۴ (۰/۷۴)a
۱۷۰°C	۱۶۱/۴	۸۳/۴۷	۱۱۲/۶	۹۱/۸۷	۴۳/۹۷ (۰/۶۲)a
شاهد+MAPP	۱۶۱/۷	۸۶/۲	۱۱۸/۲	۹۴/۴۷	۴۵/۳۷ (۰/۶۴)b
MAPP+۱۴۰°C	۱۶۱/۵	۸۶/۲۷	۱۱۸/۴	۹۳/۲۷	۴۵/۴۰ (۰/۶۲)b
MAPP+۱۵۵°C	۱۶۱/۷	۸۶/۳	۱۱۸/۲	۹۳/۸	۴۵/۴۲ (۰/۹۲)b
MAPP+۱۷۰°C	۱۶۲/۵	۹۱/۳	۱۱۹/۳	۹۷/۷	۴۸/۰۶ (۰/۳۳)c

حروف در کنار اعداد مربوط به مقادیر بلورینگی، گروه‌بندی دانکن را نشان می‌دهند. اعداد داخل پرانتز مقادیر انحراف معیار است.

www.SID.ir

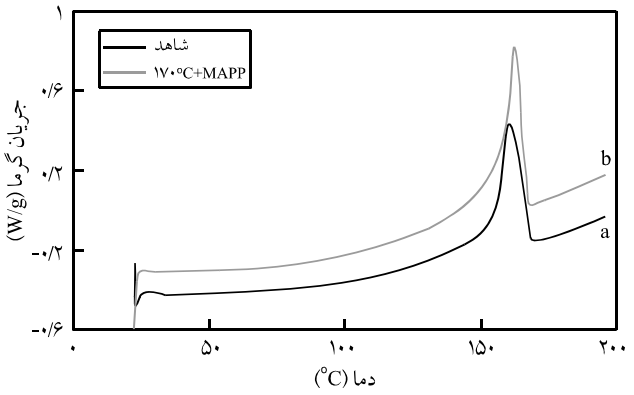
Archive of SID



شکل ۴ - منحنی DSC در مرحله سرمایش مربوط به نمونه‌های شاهد و عمل‌آوری شده در ۱۷۰°C دارای MAPP.

سطح آن رشد کرده و باعث تشکیل لایه‌ای بلوری در اطراف الیاف می‌شود [۲۵]. الیاف لیگنوسلولوزی و سطح آنها نیز به عنوان عامل ایجادکننده هسته‌های بلور ی عمل می‌کنند و در تماس با پلیمرهای نیمه‌بلوری باعث تشکیل این لایه می‌شوند [۱،۱۷،۲۵].

مطالعات زیادی در باره چگونگی تشکیل این لایه و اثر آن بر خواص کامپوزیت‌ها انجام شده است [۱،۱۷،۲۵،۲۶]. مقدار تشکیل این لایه به عوامل زیادی از جمله ترکیب شیمیایی و شکل‌شناسی سطح الیاف بستگی دارد [۱،۲۵]. به طور کلی می‌توان گفت، هرچه سطح الیاف زبرتر باشد، مقدار تشکیل این لایه بیشتر است. در بین پلیمرهای مواد لیگنوسلولوزی، سلولوز مقدار تشکیل این لایه را افزایش می‌دهد و لیگنین و همی‌سلولوز 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 بخش‌های پلیمر می‌تواند باعث بهبود خواص



شکل ۵ - منحنی DSC در مرحله گرمادهی مربوط به نمونه‌های شاهد و عمل‌آوری شده در ۱۷۰°C دارای MAPP.

مکانیکی کامپوزیت‌ها شود [۲۷]. احتمال می‌رود تشکیل این لایه، از راه ایجاد برهم‌کنش‌های ثانویه مانند پیوند واندروالس 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 می‌تواند نشانه سازگاری و چسبندگی بهتر الیاف و ماده پلیمری و بهبود خواص مکانیکی باشد [۱،۱۷،۲۵].

بر اساس نتایج مقدار درجه بلورینگی در اثر افزودن MAPP به کامپوزیت افزایش یافته است (جدول ۵). ماده جفت‌کننده باعث افزایش هسته‌های بلوری و افزایش بلورها در اطراف الیاف و ازدیاد درجه بلورینگی پلیمر شده است. در مطالعات Harper و Wolcott، Yin و همکاران و Lee و همکاران نیز به نقش ماده جفت‌کننده بر افزایش درجه بلورینگی از راه افزایش قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری در الیاف اشاره شده است [۱،۲۶،۲۹].

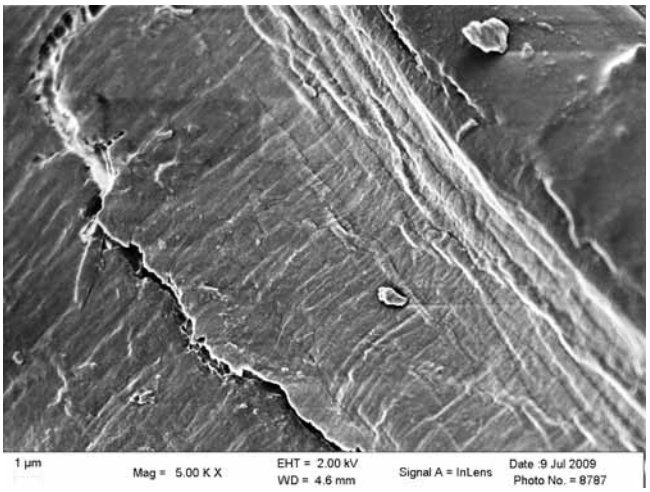
افزایش درجه بلورینگی هنگام استفاده از ماده جفت‌کننده می‌تواند به این دلیل باشد که مولکول‌های ماده سازگارکننده از راه افزایش اتصالات مکانیکی و حتی شیمیایی (بین گروه‌های انیدرید ماده جفت‌کننده و گروه‌های هیدروکسیل الیاف چوب) باعث ازدیاد درگیری و نزدیکی زنجیرهای پلیمر و چوب شده و با بیشتر شدن قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری باعث افزایش بلورینگی می‌شود [۲۹،۳۰]. افزایش قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری در الیاف باعث تشکیل سریع‌تر بلورها و افزایش دمای بلورینگی (T_c) می‌شود [۳۰،۳۱]. ازدیاد دمای بلورینگی در نمونه‌های حاوی MAPP نیز نشان‌دهنده تشکیل سریع‌تر بلورها در مجاورت ماده جفت‌کننده است و نقش آن در افزایش قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری در الیاف و تحریک به تشکیل بلورها را ثابت می‌کند.

حذف همی‌سلولوز نیز باعث افزایش درجه بلورینگی در کامپوزیت‌ها شده است، هرچند که اثر عمل‌آوری در مقایسه با اثر ماده جفت‌کننده کمتر است و به غیر از نمونه عمل‌آوری شده در ۱۷۰°C همراه با ماده جفت‌کننده در سایر نمونه‌ها اثر آن معنی‌دار نیست. حذف همی‌سلولوزها باعث افزایش خلل و فرج و زبری سطح الیاف و هم چنین احتمالاً افزایش مقدار سلولوز می‌شود که هر دو در افزایش بلورینگی پلیمر در سطح الیاف (از راه ایجاد هسته‌های بلوری) و درنتیجه افزایش درجه بلورینگی پلیمر نقش دارند. بررسی سطح تراشه‌های چوب به کمک میکروسکوپ الکترونی (شکل ۶) به وضوح اثر عمل‌آوری بر افزایش زبری سطح، جداشدگی بخش‌هایی از سطح الیاف و تخریب در آن را نشان می‌دهند که می‌تواند باعث افزایش سطح تماس پلیمر و الیاف شود.

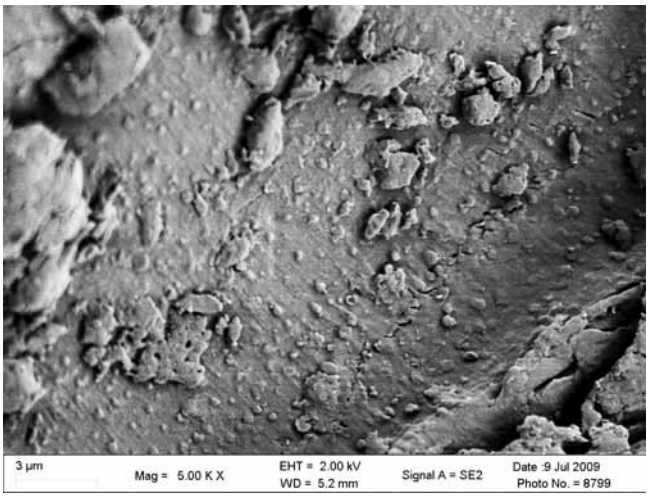
مطالعات Paredes و همکاران نیز افزایش خلل و فرج، شکاف و

www.SID.ir

Archive of SID



(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 همی‌سلولوز 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 ۱۷۰°C و حاوی ماده جفت‌کننده بیشترین درجه بلورینگی را دارند که دلیل آن اثر مضاعف حذف همی‌سلولوز و وجود ماده جفت کننده به عنوان عامل تقویت کننده پیدایش بلورهاست [۲۶].

ÿ±ÿâ|ùæoÿ{ð

حذف همی‌سلولوز 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 همی‌سلولوز حذف شده نیز افزایش می‌یابد. با توجه به این که پایداری گرمایی همی‌سلولوز 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 همی‌سلولوز (نمونه عمل‌آوری شده در دمای ۱۷۰°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 امکان تولید 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 همی‌سلولوز باعث افزایش درجه بلورینگی پلیمر از راه افزایش زبری سطح الیاف شد، ولی تنها در نمونه عمل‌آوری شده در ۱۷۰°C و در مجاورت ماده جفت‌کننده اثر آن معنی‌دار بود. الیاف عمل‌آوری شده در دمای ۱۷۰°C و کامپوزیت‌های ساخته شده از این الیاف دارای بیشترین مقاومت گرمایی بودند. کامپوزیت دارای ماده جفت‌کننده و الیاف عمل‌آوری شده در دمای ۱۷۰°C دارای بیشترین درجه بلورینگی بودند. با توجه به نتایج پایداری گرمایی آرد چوب می‌توان گفت، پس از حذف تقریباً کامل همی‌سلولوز (نمونه عمل‌آوری شده در دمای ۱۷۰°C) می‌توان کامپوزیت‌هایی را در دمایی به مراتب بالاتر ازحد تحمل نمونه کنترل و حتی بالاتر از ۲۰۰°C تهیه کرد، هر چند دمای نهایی بستگی به سایر موارد مانند سرعت فراورش نیز دارد.

Gooº}±í

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

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

www.SID.ir

Archive of SID

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, **2**, 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. Hanbook 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., McSweeny 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.

www.SID.ir

Archive of SID

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.

www.SID.ir