

تأثیر نوع تیمار شیمیایی ماده چوبی بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ریخت‌شناسی چندسازه هیبریدی آرد چوب / پلی پروپیلن

مسیح مسعودی فر^{۱*}، بابک نصرتی ششکل^۲، حمیدرضا منصوری^۲ و رحیم محبی گرگری^۲

۱- نویسنده مسئول، کارشناس ارشد، علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه زابل

پست الکترونیک: masih.masoudifar@uoz.ac.ir

۲- استادیار، دانشکده منابع طبیعی، عضو هیئت علمی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشگاه زابل

۳- مربی، دانشکده منابع طبیعی، عضو هیئت علمی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشگاه زابل

تاریخ دریافت: شهریور ۱۳۹۳ تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۳

چکیده

این تحقیق با هدف بررسی اثر تیمار شیمیایی ماده چوبی بر خواص کاربردی چندسازه هیبریدی آرد چوب / پلی پروپیلن انجام شد. برای این منظور، ابتدا آرد چوب مخلوط پهن برکان به طور جداگانه تحت تأثیر تیمار با اسید استیک، هیدروکسید سدیم و آب گرم قرار گرفتند و با نمونه‌های شاهد (تیمار نشده) مقایسه شدند. پس از انجام تیمار شیمیایی، آرد چوب و پلی پروپیلن با نسبت وزنی ۵۰ به ۵۰ به همراه ۳ phc ماده سازگارکننده در دستگاه مخلوط‌کن داخلی ترکیب شده و در نهایت چندسازه چوب پلاستیک با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی ساخته شد. سپس آزمون‌های مکانیکی شامل مقاومت به خمش، کشش و ضربه و آزمون‌های فیزیکی شامل جذب آب و واکنشیدگی ضخامت ۲ و ۲۴ ساعت بر روی نمونه‌ها مطابق با استاندارد (ASTM) انجام گردید. همچنین به منظور بررسی ریخت‌شناسی کامپوزیت‌ها از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) استفاده گردید. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که مقاومت‌های مکانیکی در اثر تیمار شیمیایی افزایش یافت و ویژگی‌های فیزیکی مانند جذب آب و واکنشیدگی ضخامت کاهش یافت. به طوری که بیشترین میزان مقاومت خمشی، کششی و مدول خمشی مربوط به تیمار قلیایی و بیشترین مدول کششی و مقاومت به ضربه مربوط به تیمار اسیدی است. همچنین کمترین میزان جذب آب و واکنشیدگی ضخامت مربوط به تیمار قلیایی بود. به منظور اطمینان از انجام تیمار شیمیایی، آزمون‌های تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و درصد تغییرات وزن (WPG) بر روی آرد چوب انجام شد.

واژه‌های کلیدی: تیمار شیمیایی، چوب پلاستیک، ویژگی‌های مکانیکی، ریخت‌شناسی، طیف‌سنجی مادون قرمز.

مقدمه

در انواع کاربردهای صنعتی، به علت مقاومت بالا نسبت به وزن، جرم حجمی کم، هزینه پایین و فراورش آسان و ارزان و تجزیه پذیر بودن افزایش یافته‌اند (Arbelaiz et al., 2005; Marcovich et al., 1998; Mechraoui et al., 2007). در

در سال‌های اخیر مطالعات زیادی در خصوص استفاده از الیاف طبیعی در ساخت کامپوزیت‌ها انجام شده است. کامپوزیت‌های ساخته شده با الیاف طبیعی به طور فزاینده‌ای

ساخت مواد مرکب چوب پلاستیک از مواد لیگنوسلولزی به عنوان پرکننده‌های طبیعی به شکل پودر یا الیاف به عنوان پرکننده و تقویت‌کننده استفاده می‌شود. سازگاری با محیط‌زیست، قابلیت بازیافت و ارزان بودن از عوامل رشد کاربرد پرکننده‌های طبیعی است (Mechraoui *et al.*, 2007; Sreekala *et al.*, 2000). از معایب اصلی استفاده از الیاف لیگنوسلولزی در مواد مرکب چوب پلاستیک، عدم چسبندگی خوب بین سطحی دو فاز الیاف و بسپار (پلیمر) است که موجب کاهش ویژگی‌های فراورده نهایی می‌شود (Espert *et al.*, 2004; Mechraoui *et al.*, 2007; Tjong *et al.*, 2005; Tserki *et al.*, 1999). برای بهبود چسبندگی دو روش وجود دارد: یکی استفاده از عوامل سازگارکننده و دیگری اصلاح شیمیایی شامل اصلاح فاز زمینه پلیمری و اصلاح فاز لیگنوسلولزی. سازوکار این روش‌ها متفاوت بوده و به ساختار ترکیبات شیمیایی مورد استفاده بستگی دارد (Ghasemi and Farsi, 2010; Farsi *et al.*, 2008). روش‌های اصلاح چوب و مواد لیگنوسلولزی به چند دسته اصلاح شیمیایی، حرارتی، مکانیکی و آنزیمی تقسیم می‌شوند (Mohebbi, 2003). که اصلاح با مواد شیمیایی از جمله از اسید استیک و هیدروکسید سدیم و اصلاح با آب گرم که خود نوعی تیمار شیمیایی - حرارتی است، از جمله روش‌های اصلاح شیمیایی محسوب می‌شوند.

استیله کردن یکی از مهمترین روش‌های اصلاح شیمیایی است که در آن گروه‌های استیلی (به عنوان بنیان آب‌گریز) یک ماده شیمیایی استیل‌دار مانند اسید استیک با گروه‌های هیدروکسیلی بسپارهای دیواره‌های سلولی جایگزین می‌شود. در اثر جایگزینی ساختار شیمیایی بسپارهای مزبور تغییر می‌یابد. در نتیجه با حذف شدن گروه‌های هیدروکسیلی، رفتارها و ویژگی‌های چوب و فراورده‌های لیگنوسلولزی نیز دستخوش یک سری تغییرات اساسی می‌گردد؛ که از جمله این تغییرات افزایش دانسیته الیاف است؛ زیرا با جایگزین شدن گروه‌های سنگین تر استیلی به جای گروه‌های هیدروکسیلی، دانسیته الیاف افزایش می‌یابد و در نهایت مقاومت آنها نیز بالا می‌رود (Hajhosseini *et al.*, 2008). از دیگر تغییرات به وجود آمده جایگزینی گروه‌های آب‌گریز استیل با گروه‌های آب‌دوست هیدروکسیل (OH) است. به دلیل کاسته شدن از تعداد گروه‌های هیدروکسیل، گروه‌های عاملی کمتری وجود خواهند داشت تا با مولکول‌های آب پیوند برقرار نمایند. در نهایت جذب آب و واکنش‌پذیری ضحامت کاهش خواهند یافت.

تیمار قلیایی یا مرسیزاسیون (Mercerization) نیز یکی از کاربردی‌ترین تیمارهای شیمیایی است، وقتی که الیاف طبیعی برای اشباع ترموپلاستیک یا ترموست‌ها استفاده می‌شوند. اهمیت تیمار الیاف به وسیله قلیا شکستن پیوندهای هیدروژنی و افزایش زبری سطحی است. تیمار قلیایی روش متداول برای تولید الیاف با کیفیت بالاست (Ray *et al.*, 2001). تیمار قلیایی از طریق خروج ناخالصی‌های طبیعی و مصنوعی یعنی لیگنین، موم و روغن‌های پوشاننده سطح الیاف باعث بهبود اتصال بین الیاف و ماتریس می‌شود (Mishra *et al.*, 2001^b). علاوه بر این، تیمار قلیایی منجر به جدا شدن الیاف شده، یعنی مجموعه الیاف به الیاف مجزا و کوچک‌تر شکسته می‌شوند. به عبارت دیگر تیمار قلیایی ابعاد و به خصوص قطر الیاف را کاهش داده و در نتیجه ضریب ظاهری را افزایش می‌دهد و تولید سطح زبر و ضریب ظاهری بالاتر باعث بهبود اتصالات و مقاومت‌های مکانیکی می‌گردد. در واقع از این طریق سطوح بیشتری در معرض اتصال قرار می‌گیرند. این عمل باعث افزایش مناطق ممکن برای واکنش شده و تر شونده الیاف بهبود می‌یابد.

از این رو برای بهبود فعل و انفعال بین فیبر و ماتریس تیمار سطحی برای اصلاح مرفولوژی فیبرها ضروریست. بنابراین هدف از این پژوهش ارزیابی اثر تیمارهای اسیدی و قلیایی به همراه تیمار با آب گرم آرد چوب بر ویژگی‌های مکانیکی، فیزیکی و ریخت‌شناسی کامپوزیت حاصل از آرد چوب (پرکننده) و پلیمر پلی‌پروپیلن (ماده زمینه) است.

مواد و روش‌ها

مواد

پلی‌پروپیلن (Pi 0800)، با شاخص جریان مذاب (gr/10

از آون خارج و پس از خنک شدن با آب مقطر شستشو گردیدند. نمونه‌ها در داخل آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفتند و پس از خشک شدن در داخل کیسه‌های پلاستیکی قرار داده شدند (Rowell et al., 1990; Ghasemi and Farsi, 2010; Najafi and Maleki, 2014; Kord and Taghizade Haratbar, 2014).

تیمار با هیدروکسید سدیم

الیاف چوب در محلول NaOH با غلظت ۴ درصد به مدت ۱ ساعت غوطه‌ور شد و بعد از آن الیاف با آب مقطر که حاوی یک درصد اسید استیک است شسته شد تا رسوب قلیایی را حذف کند. شستشو ادامه پیدا کرد تا همه اثرات قلیایی حذف شود. الیاف شسته شده به مدت ۴۸ ساعت در محیط آزمایشگاه و بعد در آون در دمای ۱۰۳ درجه سانتی-گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا خشک شدند (Ghasemi and Farsi, 2010; Kord and Taghizade Haratbar, 2014).

تیمار با آب گرم

آرد چوب‌ها در داخل حمام بن ماری در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شدند. سپس برای خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد درون آون قرار گرفتند (Taghizade Haratbar et al., 2012).

تعیین درصد تغییرات وزن آرد چوب (WPG)

برای اندازه‌گیری درصد تغییرات وزن آرد چوب و همچنین اطمینان از انجام تیمار شیمیایی (اطلاع از مقدار واکنش)، میزان افزایش وزن آرد چوب پس از انجام تیمار شیمیایی محاسبه شد. برای این منظور وزن خشک آرد چوب قبل و بعد از هر یک از تیمارهای شیمیایی اندازه‌گیری شد و در نهایت درصد افزایش وزن آرد چوب با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید:

۱۸ (min) چگالی (gr/cm^3) ۰/۹۱ به صورت گرانول‌هایی از شرکت پتروشیمی اراک ایران تهیه شد. آرد چوب مخلوط پهن‌برگان شمال ایران با اندازه ابعاد ۴۰ تا ۶۰ مش به‌عنوان پرکننده طبیعی استفاده شد. پلی‌پروپیلن جفت شده با مالئیک انیدرید (MAPP) به‌عنوان عامل جفت‌کننده از شرکت کرانگین خریداری شد. شاخص جریان مذاب آن ($gr/10min$) ۶۴ و شامل ۰/۲ درصد مالئیک انیدرید است. هیدروکسید سدیم به صورت گرانول با درصد خلوص ۹۹ درصد و جرم مولی ۴۰ گرم بر مول از شرکت تیتراکم ایران و اسید استیک با جرم مولی ۶۰/۰۵ گرم بر مول از شرکت مرک آلمان استفاده شد.

تیمار الیاف

پیش تیمار قلیایی

این پیش تیمار به منظور آماده‌سازی آرد چوب برای انجام تیمار اسیدی انجام می‌گیرد. در این مرحله، ابتدا محلولی با غلظت ۱۵ درصد هیدروکسید سدیم (NaOH) تهیه گردید. سپس آرد چوب به مدت ۲۴ ساعت در این محلول غوطه‌ور شد و در پایان ۲۴ ساعت برای خارج کردن NaOH اضافی، آرد چوب زهکشی و با آب مقطر شستشو داده شد. آرد چوب شستشو داده شده به مدت ۴۸ ساعت در محیط آزمایشگاه (دمای 3 ± 20 درجه سانتی‌گراد) و بعد در آون در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا خشک شود. به این ترتیب آرد چوب پیش تیمار شده و برای تیمار اسیدی آماده شد (Kord and Taghizade Haratbar, 2014; Najafi and Maleki, 2014).

تیمار اسید استیک

ابتدا محلول اسید استیک گلاسیال با غلظت ۵۵ درصد تهیه شد. آرد چوب پیش تیمار شده در داخل اسید استیک به مدت ۱ ساعت غوطه‌ور شد. بعد از ۱ ساعت آرد چوب زهکشی شده و در فویل آلومینیومی قرار داده شدند و بعد به مدت ۵ ساعت در داخل آون با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. بعد از گذشت ۵ ساعت نمونه‌ها

فرایند اختلاط

فرایند اختلاط مواد مطابق با جدول ۱ توسط دستگاه اکسترودر دو ماردونه ناهمسوگرد واقع در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام شد. مواد داغ شکل پذیر به دست آمده از فرایند اختلاط پس از خارج شدن از اکسترودر جمع آوری شدند و پس از سرد شدن به منظور تهیه گرانول وارد دستگاه خردکن نیمه صنعتی شرکت Wieser مدل WG-LS 200/200 ساخت کشور آلمان شدند. به منظور حذف رطوبت، گرانول‌ها به مدت ۲۴ ساعت در خشک‌کن با دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند و نمونه‌های مربوط به آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی به روش قالب‌گیری تزریقی ساخته شدند. برای این منظور از دستگاه تزریق نیمه صنعتی ساخت شرکت ایمن ماشین تهران، موجود در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده شد. در نهایت نمونه‌ها قبل از انجام هرگونه آزمون، در دمای آزمایشگاه (۲۳ درجه سانتی‌گراد) و رطوبت نسبی ۵۰ درصد به مدت ۴۰ ساعت مطابق با استاندارد ASTM D 618-99 قرار داده شدند (ASTM Standard, 2004)

$$WPG(\%) = \frac{M_a - M_b}{M_b} \times 100$$

WPG- افزایش وزن (%)

M_a - وزن خشک آرد چوب بعد از تیمار شیمیایی (gr)

M_b - وزن خشک آرد چوب قبل از تیمار شیمیایی (gr)

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

برای بررسی تغییرات تیمارهای شیمیایی بر روی آرد چوب از طیف‌سنجی FTIR (دستگاه طیف‌سنج PUYCOM مدل SP 1100) استفاده گردید. برای این منظور، ابتدا آرد چوب به صورت پودر با ماده برمید پتاسیم مخلوط و به وسیله پرس دستی فشرده شد، سپس دیسک تولید شده در سلول دستگاه تحت تابش طیف مادون قرمز در دامنه 4200 cm^{-1} - 600 cm^{-1} با درجه تفکیک 4 cm^{-1} قرار گرفت و با انجام اسکن از هر نمونه طیف مربوطه جدا شد. در نهایت تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی از طریق شدت طیف و جذب در نواحی مختلف انجام شد.

جدول ۱- طرح اختلاط تیمارهای مورد مطالعه

نوع تیمار شیمیایی	آرد چوب (%)	پلی پروپیلن (%)	ماده جفت‌کننده ¹ (phc1)
بدون تیمار	۵۰	۵۰	۳
اسید استیک	۵۰	۵۰	۳
هیدروکسید سدیم	۵۰	۵۰	۳
آب گرم	۵۰	۵۰	۳

1-per hundred compound

اندازه‌گیری خواص مکانیکی و فیزیکی

آزمون خمش مطابق استاندارد ASTM D 790 با سرعت بارگذاری ۵ mm/min و آزمون کشش مطابق استاندارد ASTM D 638 با سرعت بارگذاری ۲ mm/min توسط دستگاه HOUNS مدل H 25 KS انجام شد. مقاومت به ضربه فاقدار نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM D 256 در حالت شکاف‌دار و ایزود توسط دستگاه ضربه مدل ۵۱۰۲

ساخت شرکت Zwick در دمای محیط اندازه‌گیری شد. آزمون‌های فیزیکی شامل جذب آب و واکنش‌دهی ضخامت کوتاه مدت (۲ و ۲۴ ساعت) مطابق با استاندارد D 7037-04 ASTM انجام شد.

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

برای بررسی فصل مشترک چوب و پلیمر و مطالعه

تجزیه و تحلیل آماری

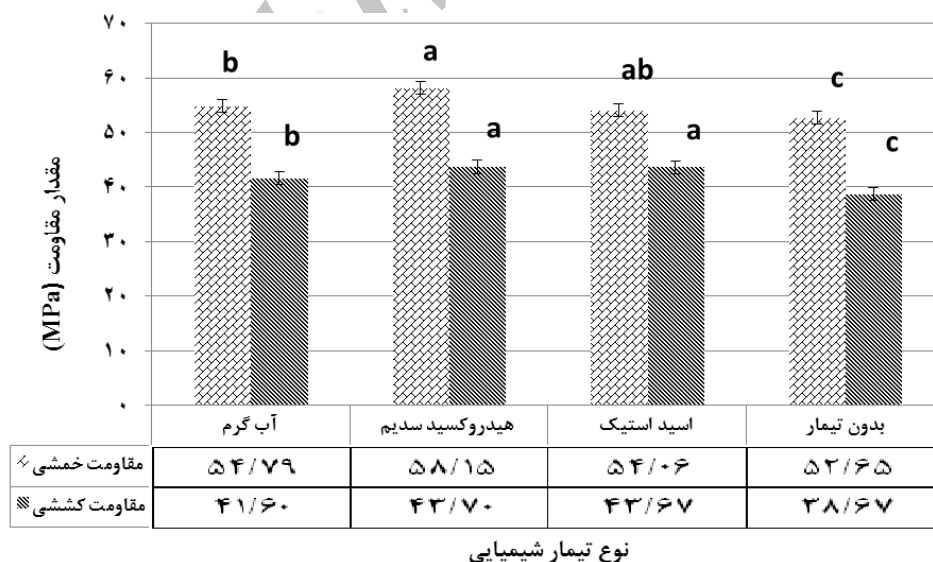
تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از نرم افزار آماری SPSS در قالب طرح آنالیز واریانس یک طرفه انجام شد و در صورت وجود تفاوت معنی دار بین سطوح از آزمون چند دامنه ای دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای مقایسه میانگین ها استفاده شد. همچنین برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد.

مرفولوژی سطوح شکست از سطح شکست نمونه های آزمون خمش که با پوشش نازکی از طلا برای حذف شارژ الکترونی پوشش داده شده بودند تصاویر الکترونی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی میکروسکوپی تهیه گردید. مدل این دستگاه EM3200، مونتاژ شده توسط شرکت KYKY کشور چین است که دارای ولتاژ ۲۵ کیلوولت و محدوده بزرگ نمایی ۰ تا ۷۵۰۰۰ برابر است.

جدول ۲- تجزیه واریانس تأثیر تیمار شیمیایی آرد چوب بر خواص مکانیکی و فیزیکی

خواص مکانیکی	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	سطح معنی داری
مقاومت خمشی	۴۹/۰۲۹	۳	۱۶/۳۴۳	۱۶/۲۸۱	۰/۰۰۱*
مدول خمشی	۷۰۸۷۳۲/۲۵	۳	۲۳۶۲۴۴/۰۸۳	۲۵/۲۴۹	۰/۰۰۰*
مقاومت کششی	۵۰/۶۰۲	۳	۱۶/۸۶۷	۵۳/۱۲۶	۰/۰۰۰*
مدول کششی	۶۲۴۲۲۹۹	۳	۲۰۸۰۷۶۶/۳۳۳	۱۷۹/۴۸۷	۰/۰۰۰*
مقاومت به ضربه	۰/۰۱۸	۳	۳۵/۹۳۸	۶۰/۶۱۴	۰/۰۰۰*
جذب آب ۲ ساعت	۰/۰۱۷	۳	۰/۰۰۶	۱۶/۱۹۲	۰/۰۰۱*
جذب آب ۲۴ ساعت	۰/۱۳۵	۳	۰/۰۴۵	۵۲/۸۶۳	۰/۰۰۰*
واکسیدگی ضخامت ۲۴ ساعت	۰/۸۷۱	۳	۰/۲۹	۵۸/۵۲۱	۰/۰۰۰*

(*سطح معنی داری: ۹۵ درصد)



شکل ۱- نمودار تأثیر تیمار شیمیایی آرد چوب بر مقاومت های خمشی و کششی

نتایج

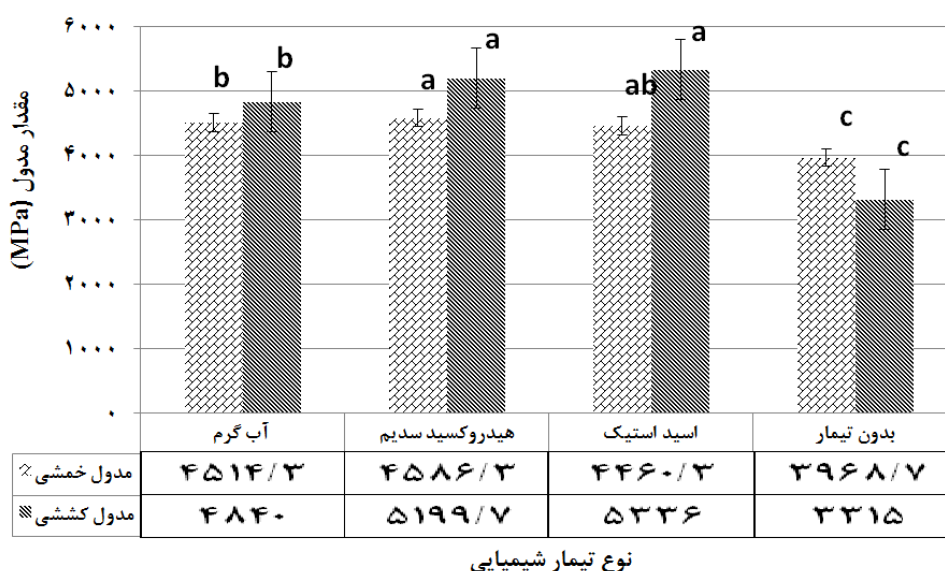
مقاومت‌های خمشی و کششی

با مراجعه به جدول شماره ۲ نتایج تجزیه واریانس تأثیر تیمار شیمیایی آرد چوب بر خواص مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت‌های چوب پلاستیک به صورت خلاصه آورده شده است. نتایج نشان داده شده در این جدول نشان می‌دهد که تأثیر تیمار شیمیایی آرد چوب بر مقاومت‌های خمشی و کششی کامپوزیت‌های چوب پلاستیک ساخته شده در سطح اطمینان ۹۵ درصد دارای اختلاف معنی‌دار است. با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌شود که مقاومت‌های خمشی و کششی کامپوزیت‌ها در اثر تیمار شیمیایی آرد چوب افزایش یافته است. به طوری که بیشترین میزان مقاومت خمشی مربوط به تیمار قلیایی (هیدروکسید سدیم) برابر با ۵۸/۱۵ مگاپاسکال و کمترین میزان آن مربوط به نمونه بدون تیمار (نمونه شاهد) برابر با ۵۲/۶۵ مگاپاسکال است. همچنین بیشترین میزان مقاومت کششی مربوط به تیمارهای قلیایی و اسیدی به ترتیب برابر با ۴۳/۷ و ۴۳/۶۷ مگاپاسکال و کمترین میزان این کمیت مربوط به نمونه بدون تیمار برابر

با ۳۸/۶۷ مگاپاسکال است.

مدول‌های خمشی و کششی

نتایج نشان داده شده در جدول شماره ۲ نشان می‌دهد که تأثیر تیمار شیمیایی آرد چوب بر مدول‌های خمشی و کششی کامپوزیت‌های چوب پلاستیک ساخته شده در سطح اطمینان ۹۵ درصد دارای اختلاف معنی‌دار است. با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌شود مدول‌های خمشی و کششی در اثر تیمار شیمیایی آرد چوب بهبود یافته است که در این میان مدول کششی افزایش قابل توجهی داشته، به طوری که بیشترین میزان مدول کششی مربوط به تیمارهای اسیدی و قلیایی به ترتیب برابر با ۵۳۳۶ و ۵۲۰۰ مگاپاسکال و کمترین میزان این کمیت مربوط به نمونه بدون تیمار برابر با ۳۵۱۳ مگاپاسکال است. همچنین بیشترین میزان مدول خمشی مربوط به تیمار قلیایی برابر با ۴۵۸۶ مگاپاسکال و کمترین میزان آن مربوط به نمونه بدون تیمار (نمونه شاهد) برابر با ۳۹۶۹ مگاپاسکال است.

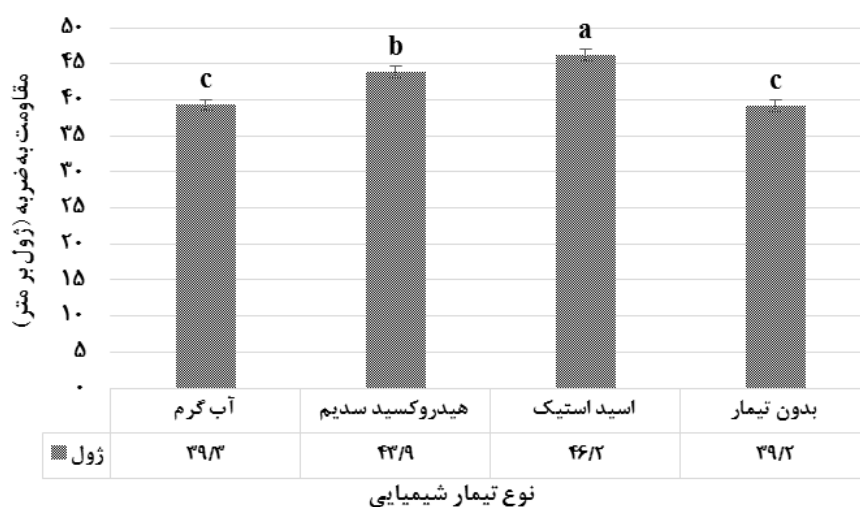


شکل ۲- نمودار تأثیر تیمار شیمیایی آرد چوب بر مدول‌های خمشی و کششی

مقاومت به ضربه فاقدار

افزایش یافته است ولی در اثر تیمار با آب گرم تفاوت معنی داری با نمونه بدون تیمار نداشته است. به طوری که بیشترین میزان مقاومت به ضربه مربوط به تیمار اسیدی برابر با ۴۶/۲ ژول بر متر و کمترین میزان آن مربوط به نمونه بدون تیمار (نمونه شاهد) و آب گرم برابر با ۳۹/۲ و ۳۹/۳ ژول بر متر است.

نتایج نشان داده شده در جدول شماره ۲ نشان می دهد که تأثیر تیمار شیمیایی آرد چوب بر مقاومت به ضربه کامپوزیت های چوب پلاستیک ساخته شده در سطح اطمینان ۹۵ درصد دارای اختلاف معنی دار است. با توجه به شکل ۳ مشاهده می شود که مقاومت به ضربه کامپوزیت های چوب پلاستیک در اثر تیمارهای اسیدی و قلیایی آرد چوب



شکل ۳- نمودار تأثیر تیمار شیمیایی آرد چوب بر مقاومت به ضربه فاقدار

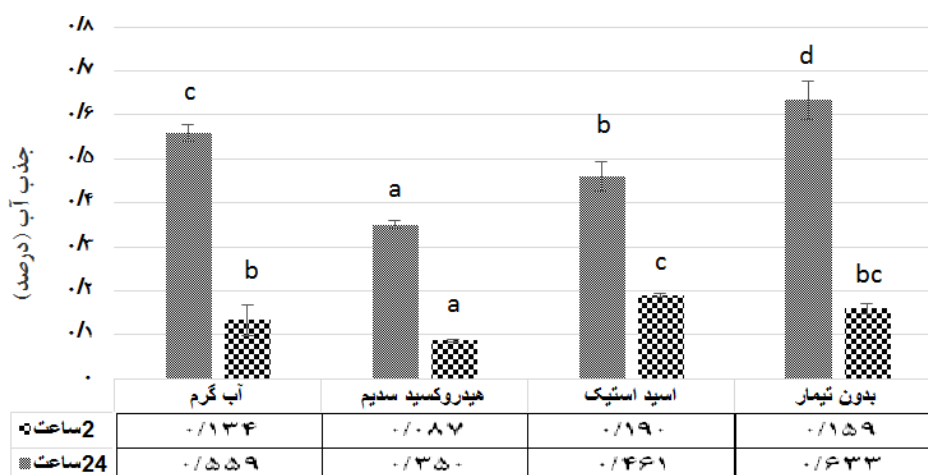
جذب آب افزایش یافته ولی تفاوت معنی داری با نمونه بدون تیمار مشاهده نشد. به طوری که کمترین میزان جذب آب مربوط به تیمار قلیایی (هیدروکسید سدیم) برابر با ۰/۰۸ درصد و بیشترین میزان آن مربوط به تیمار اسیدی برابر با ۰/۱۹ درصد است. همچنین کمترین میزان جذب آب ۲۴ ساعتی مربوط به تیمار قلیایی برابر با ۰/۳۵ درصد و بیشترین میزان این کمیت مربوط به نمونه بدون تیمار برابر با ۰/۶۳ درصد است.

نتایج واکنش پذیری ضخامت حکایت از آن داشت که کامپوزیت های ساخته شده در ۲ ساعت اولیه، واکنش پذیری ضخامت نداشته ولی با گذشت ۲۴ ساعت فقط نمونه شاهد (بدون تیمار) ۰/۶۲ درصد واکنش پذیری ضخامت داشته است.

خواص فیزیکی

جذب آب و واکنش پذیری ضخامت

با مراجعه به جدول شماره ۲ نتایج تجزیه واریانس تأثیر تیمار شیمیایی آرد چوب بر خواص فیزیکی کامپوزیت های چوب پلاستیک به صورت خلاصه آورده شده است. نتایج نشان داده شده در این جدول نشان می دهد که تأثیر تیمار شیمیایی آرد چوب بر جذب آب ۲ و ۲۴ ساعت و واکنش پذیری ضخامت ۲۴ ساعت کامپوزیت های چوب پلاستیک ساخته شده در سطح اطمینان ۹۵ درصد دارای اختلاف معنی دار است. با توجه به شکل ۴ مشاهده می شود که جذب آب ۲ ساعتی کامپوزیت ها در اثر تیمار شیمیایی آرد چوب با هیدروکسید سدیم و آب گرم نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است ولی در اثر تیمار با اسید استیک



نوع تیمار شیمیایی

شکل ۴- نمودار تأثیر تیمار شیمیایی آرد چوب بر جذب آب ۲ و ۲۴ ساعت

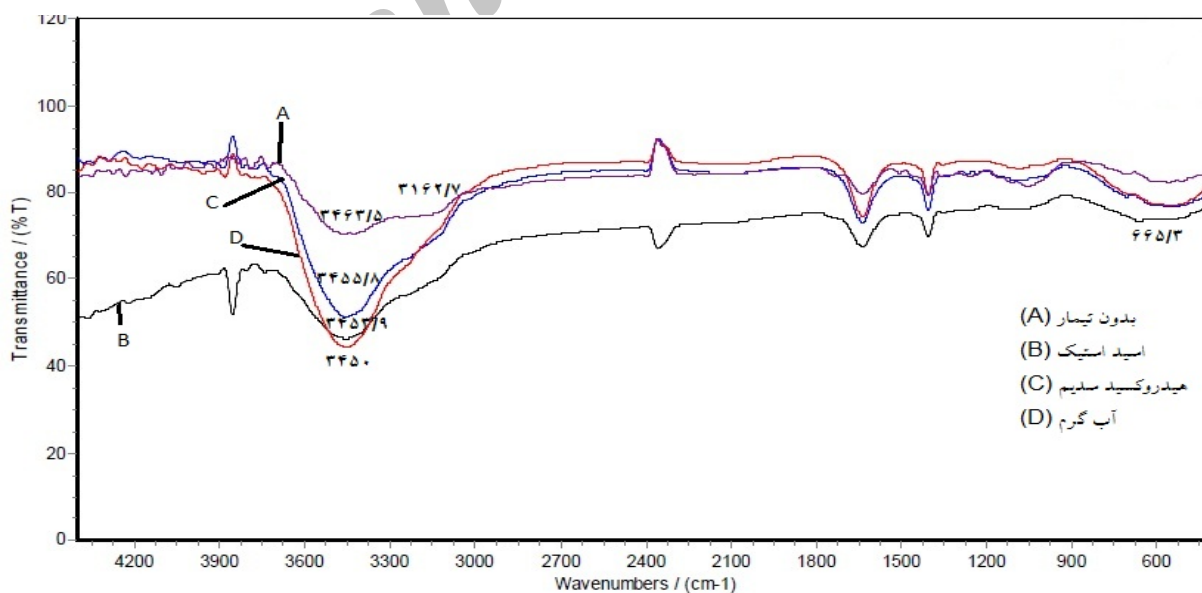
شاهد در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با انجام تیمار شیمیایی آرد چوب، میزان جذب گروه هیدروکسیل در باند جذبی $3463/5 \text{ cm}^{-1}$ کاهش پیدا کرده است. همچنین نتایج نشان می‌دهد وجود پیک در باند جذبی $3162/7 \text{ cm}^{-1}$ در تمامی تیمارهای شیمیایی حذف شده است که نشان‌دهنده انجام اصلاح شیمیایی آرد چوب است. از طرفی با انجام تیمار اسیدی باعث ایجاد پیک در محدود $665/3 \text{ cm}^{-1}$ شده است.

تغییرات وزن آرد چوب (WPG)

طبق نتایج به دست آمده درصد تغییرات وزن آرد چوب در اثر اصلاح شیمیایی افزایش می‌یابد. به طوری که تیمار اسیدی با $17/3$ درصد در مقایسه با تیمار قلیایی با $5/2$ درصد افزایش وزن بیشتری داشته است.

طیف جذب FTIR

نتایج حاصل از طیف‌سنجی نمونه‌های تیمار شده با نمونه

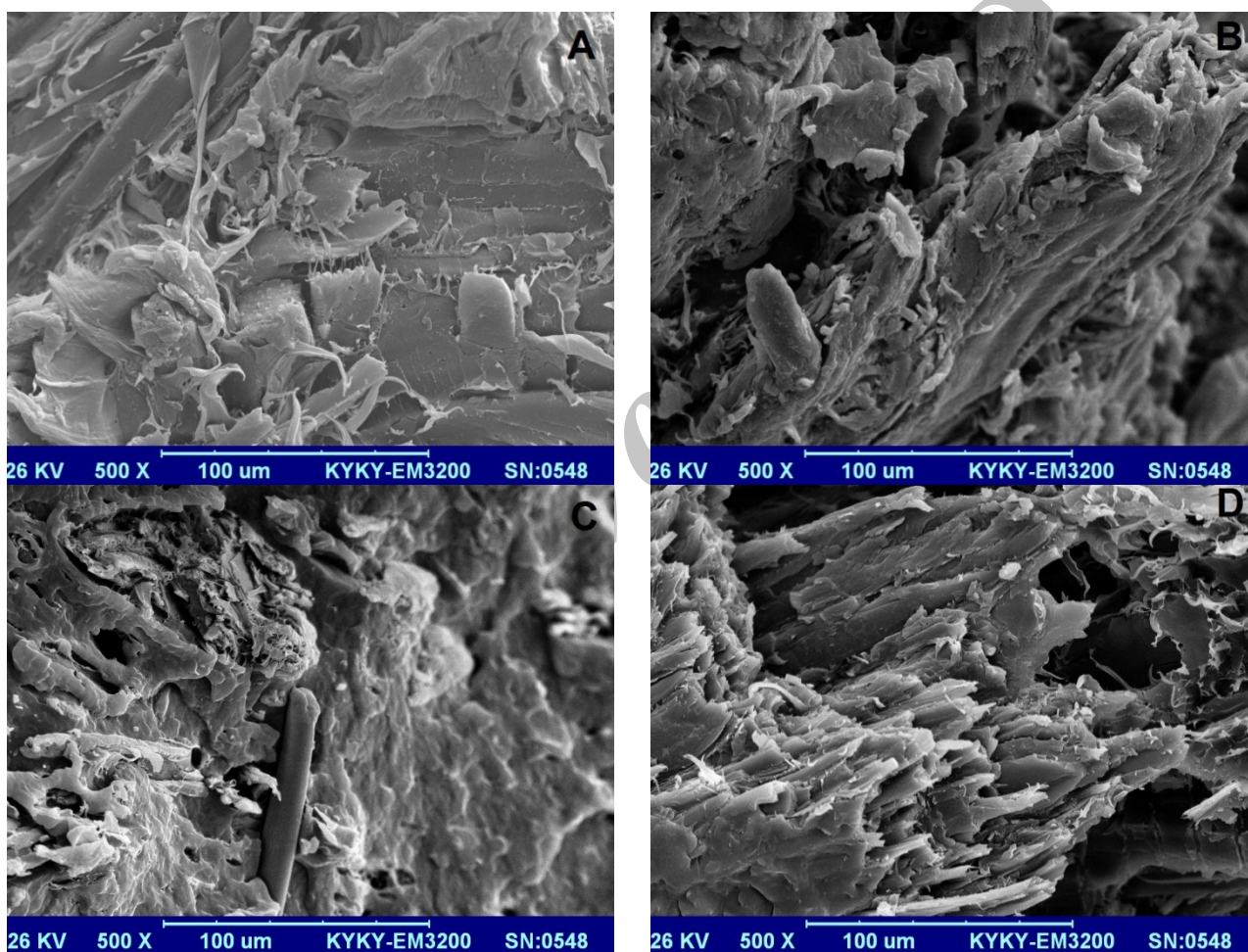


شکل ۵- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مربوط به نمونه شاهد و تیمارهای شیمیایی

مطالعه ریخت‌شناسی (SEM)

سطح شکست نمونه تیمار شده با آب گرم را نشان می‌دهد، همان‌طور که دیده می‌شود شکست نمونه سالم‌تر بوده و بیرون‌زدگی الیاف کمتر از نمونه بدون تیمار است. در شکل‌های (C) و (D) سطوح شکست نمونه‌های تیمار شده با هیدروکسید سدیم و اسید استیک را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود الیاف تیمار شده به‌خوبی توسط ماده زمینه احاطه شده‌اند، همچنین تیمار شیمیایی باعث شده آرد چوب‌ها به الیاف منفرد شکسته شوند.

به‌منظور بررسی سطوح شکست و همچنین بررسی اثر تیمارهای شیمیایی بر میزان اتصال الیاف چوب با ماده زمینه پلی‌پروپیلن، مطالعاتی توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی انجام شد که نتایج آن در شکل ۶ آورده شده است. شکل (A) تصویری از سطح شکست نمونه بدون تیمار را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود بیرون‌زدگی آرد چوب از ماتریس پلیمری به‌خوبی مشاهده می‌شود. شکل (B) نمایی از



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی، نمونه بدون تیمار (A)، تیمار آب گرم (B)، تیمار قلیایی (C) و تیمار اسیدی (D)

فاقدار آن افزایش می‌یابد. به‌طوری‌که بیشترین میزان این مقاومت‌ها در چندسازه‌های ساخته شده در اثر تیمار قلیایی و اسیدی مشاهده شد. تیمار قلیایی باعث سست شدن ساختار کریستالی سلولز

بحث

این بررسی نشان داد که با انجام تیمار شیمیایی آرد چوب، ویژگی‌های مکانیکی چندسازه ساخته شده شامل مقاومت و مدول‌های خمشی و کششی و مقاومت به ضربه

بررسی میکروسکوپ الکترونی سطح شکست چوب پلاستیک نشان داد که استیلایسیون سبب می‌گردد که پیوستگی بین الیاف و پلاستیک بهبود یابد و نیروی ناشی از بار ضربه‌ای به ماتریس زمینه‌ای (پلی‌پروپیلن) و الیاف منتقل گردد و عملاً مقاومت به بار ضربه‌ای، به اجزای تشکیل‌دهنده آن وابستگی پیدا کند (Allah moghadam *et al.*, 2010).
Najafi and Maleki (2014) در بررسی تیمار آرد پوسته برنج با اسید استیک عنوان کردند که تیمار اسیدی موجب کاهش قطبیت ماده لیگنوسولوزی گردیده و آن را به ماده زمینه پلیمر غیر قطبی نزدیک‌تر می‌کند و در نتیجه خواص چندسازه ارتقا می‌یابد.

در بررسی ویژگی‌های فیزیکی کامپوزیت‌های ساخته شده، به‌طور کلی با انجام تیمار شیمیایی آرد چوب جذب آب و اکشیدگی ضخامت کامپوزیت‌ها کاهش می‌یابد. تیمار قلیایی از طریق خروج ناخالصی‌های طبیعی و مصنوعی، از یک طرف تخلخل موجود در کامپوزیت را کاهش می‌دهد و از طرف دیگر قابلیت آب‌دوستی چوب را از طریق حذف گروه‌های هیدروکسیل کاهش می‌دهد و باعث بهبود ثبات ابعاد و کاهش جذب آب می‌شود (Mishra *et al.*, 2001^b). طی فرایند استیله کردن، هرچه میزان جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های استیل بیشتر باشد، به دلیل کاسته شدن از تعداد گروه‌های هیدروکسیل، گروه‌های عاملی کمتری وجود خواهند داشت تا با مولکول‌های آب پیوند برقرار نمایند. در نهایت جذب آب و اکشیدگی ضخامت کاهش خواهند یافت (Rowell, 2006; Hajihassani *et al.*, 2008).

نتایج به‌دست آمده حاصل از طیف‌سنجی نمونه‌ها نشان می‌دهد که با انجام تیمار شیمیایی آرد چوب، میزان جذب گروه هیدروکسیل در باند جذبی $3463/5 \text{ cm}^{-1}$ کاهش پیدا کرده است؛ که دلیل چنین رفتاری در نمونه‌های تیمار شده با هیدروکسید سدیم می‌تواند به معنی توسعه منطقه آمورف سلولزی در اثر حذف گروه‌های هیدروکسیل در شبکه الیاف باشد و در نمونه‌های تیمار اسیدی می‌تواند به‌واسطه جایگزینی گروه‌های استیلی با گروه‌های هیدروکسیل باشد. از طرفی با انجام تیمار اسیدی باعث ایجاد پیک در محدود

اصلی دیواره سلولی یا همان سلولز I می‌شود و آن را به یک ساختار کریستالی جدید یا به اصطلاح سلولز II تغییر می‌دهد. این شبکه از نظر ترمودینامیکی نسبت به سلولز I با ثبات‌تر است. برخلاف دیگر قلیاها که فقط باعث تغییر شکل جزئی در شبکه سلولز I می‌شوند، هیدروکسید سدیم باعث یک تغییر شکل کامل شبکه از سلولز I به سلولز II می‌شود؛ که طی این واکنش زاویه ماریچی (زاویه بین فیبریل‌ها و محورهای الیاف) کاهش می‌یابد. این امر منجر به انتقال بهتر بار و توسعه بهتر تنش در الیاف می‌شود که در نتیجه ویژگی‌های مکانیکی افزایش می‌یابد (Van de Weyenberg *et al.*, 2006). شایان ذکر است که تیمار قلیایی الیاف به‌دلیل خروج لیگنین و همی‌سلولز، باعث جهت‌یابی و پراکنش بهتر سلولز در داخل ماتریس شده و انتقال تنش از طریق الیاف را افزایش می‌دهد که این امر منجر به بهبود مقاومت به ضربه می‌گردد (Farsi *et al.*, 2008). Kord and Taghizadeh Haratbar (2014) عنوان کردند که تیمار قلیایی آرد چوب باعث افزایش مقاومت‌های مکانیکی کامپوزیت نسبت به نمونه شاهد می‌شود و بیان کردند که تیمار شیمیایی توانایی ترشوندگی آرد چوب را افزایش داده و چسبندگی ماتریس پلیمر با آرد چوب را بهبود می‌بخشد که این امر موجب انتقال بهتر تنش بین آرد چوب و ماتریس پلیمری می‌گردد.

طی فرایند استیله کردن گروه‌های استیل با گروه‌های هیدروکسیل بسپارهای سازنده دیواره سلولی جایگزین می‌شوند (Kalia *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2007). طی فرایند جایگزینی، ماهیت ماده چوبی از حالت قطبی به حالت غیر قطبی در آمده و به ماهیت ماتریس پلیمری نزدیک‌تر می‌شود. در این حالت اتصال دو فاز چوب و پلیمر بهبود یافته و فاصله آنگسترومی بین این دو فاز کاهش می‌یابد. از این رو در هنگام انجام آزمون‌های مکانیکی از یک طرف تمرکز تنش کمتری در این نوع کامپوزیت اتفاق می‌افتد و از طرف دیگر انتقال تنش از ماتریس پلیمری به ماده تقویت‌کننده (آرد چوب استیله شده) بهتر روی می‌دهد و به تبع آن مقاومت‌های مکانیکی بهبود می‌یابد (Mishra *et al.*, 2001^a).

فراورده نهایی می‌گردد (Ghasemi and Farsi, 2010).

نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد که در نمونه بدون تیمار، بیرون‌زدگی آرد چوب از ماتریس پلیمری مشاهده می‌شود. در واقع هنگام شکست نمونه، آرد چوب به‌صورت سالم از داخل پلیمر خارج شده و با خارج شدن آرد چوب از داخل ماتریس پلیمری فضاهای خالی در داخل ماتریس ایجاد می‌شود که نتیجه برهم‌کنش ضعیف بین دو فاز چوب و پلیمر است. همچنین پُرزدار شدن سطوح شکست در این شکل نشان‌دهنده وجود تمرکز تنش در ماتریس پلیمری و عدم انتقال تنش از ماتریس ضعیف به الیاف چوبی قوی است؛ اما در تیمارهای اسیدی و قلیایی، همان‌طور که اشاره شد سطح تماس آرد چوب با ماتریس بهبود می‌یابد و در این حالت بیرون‌زدگی الیاف مشاهده نمی‌شود (Joseph et al., 1996).

منابع مورد استفاده

- Allah Moghadam Behambari, P., Mohebbi B., and Kazemi-Najafi S. 2010. Influence of Acetylation and Compatibilizer MAPP on Impact Load Resistance and Fractured Surfaces of WPC Manufactured with Polypropylene/Wood Fiber, The 1st National Conference on Innovations in Wood Technologies, May 2010, Kalarabad, Iran: 77-78. (In Persian language).
- Arbelaz, A., Fernandez, B., Cantero, G., Llano-Ponte, R., Valea, A., and Mondragon, I. 2005. Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization. Composites Part A: applied science and manufacturing, 36(12): 1637-1644.
- ASTM. 2004. Evaluating Mechanical and Physical properties of wood-plastic composites products. American Society for Testing and Materials.
- Espert, A., Vilaplana, F., and Karlsson, S. 2004. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. Composites Part A: Applied science and manufacturing, 35(11): 1267-1276.
- Farsi, M., Khademi Eslami, H., Talaiepoor, M., and Ghasemi, M. 2008. Effect of chemical treatment on mechanical properties of polypropylene and waste lignocellulosic composites. Journal of science and techniques in natural resources, 3(4): 53-63. (In

$665/3 \text{ cm}^{-1}$ شده که این پیک در اثر کشش گروه کربونیل (C=O) از گروه‌های استیل پایدار است. بنابراین لازم به توضیح است که وجود پیک در باند $3132/7 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه هیدروکسیل در تمامی تیمارهای شیمیایی حذف شده است؛ که این موضوع نیز نشان‌دهنده انجام تیمار شیمیایی است که با نتایج (Soltani, 2010) مطابقت دارد.

نتایج وزن آرد چوب در اثر تیمارهای شیمیایی نشان داد که استیل‌سیون آرد چوب در مقایسه با تیمار قلیایی تغییرات وزن بیشتری داشته است. گروه‌های حجیم و سنگین اسید استیک، به‌راحتی قابلیت جایگزینی بر روی گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی چوب را ندارند. از این‌رو برای افزایش کارایی و بازدهی این گونه از تیمارها، انجام پیش تیمار قلیایی قبل از تیمار اصلی ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین پیش تیمار قلیایی باعث خروج مواد استخراجی موجود در آرد چوب می‌شود. از این‌رو در هنگام محاسبه WPG، وزن خشک آرد چوب قبل از انجام تیمار اسیدی، فاقد مواد استخراجی بود. افزایش وزن چوب، به‌دلیل پیوند شیمیایی پایدار گروه‌های استیل با چوب است که این موضوع با انجام طیف‌سنجی FTIR ثابت شد. در تیمار هیدروکسید سدیم نیز در طی انجام تیمار به‌طور همزمان یک افزایش وزن در اثر جذب ماده شیمیایی و یک کاهش وزن در اثر خروج مواد استخراجی اتفاق افتاد؛ اما در این مورد تأثیر جذب ماده شیمیایی بیشتر از تأثیر خروج مواد استخراجی بود که باعث افزایش ناچیزی در میزان WPG در تیمار هیدروکسید سدیم گردید که با نتایج (Rosenqvist, 2001) مطابقت دارد. همچنین به این نکته باید اشاره کرد که به‌دلیل این‌که اختلاط ماتریس تقویت‌کننده با ماتریس پلیمر به‌صورت نسبت‌های وزنی است، از این‌رو در اثر افزایش وزن آرد چوب‌ها حجم ماده چوبی در نمونه‌های تولید شده کم می‌شود که این امر موجب کاهش جذب آب و واکنشیدگی ضخامت کامپوزیت‌ها می‌گردد. همچنین انتظار می‌رود که در اثر کم شدن حجم ماده تقویت‌کننده در نمونه‌ها مقاومت‌ها نیز کاهش یابد ولی تیمارهای شیمیایی تأثیر بسزایی بر خاصیت تر شوندگی الیاف در فاز پلیمری داشته و موجب بهبود خواص

- Repellent Effect of the Acetylation on Poplar Fibers. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 10(1): 157-163.
- Najafi, A., and Maleki, O. 2014. Chemical Treatment of Rice Husk with Acetic Acid substitute for MAPE Compatibilizer in Rice Husk/High Density Poly Ethylene Composites. The 2st National Conference on Innovations in Wood Technologies, May 2014, Chalous, Iran. (In Persian language).
 - Ray, D., Sarkar, B., Rana, A., and Bose, N. 2001. Effect of the alkali treated jute fibers on composite properties. *Bulletin of materials science*, 24(2): 129-135.
 - Rosenqvist, M. 2001. Acetyl group distribution in acetylated wood investigated by micro autoradiography. *Holzforchung*, 55(2): 270-275.
 - Rowell, R.M. 2006. Chemical Modification of Wood: A Short Review. *Wood Material Science and Engineering*, 1(1): 29-33.
 - Soltani, M., Varshoei Tabrizi, A., and Jorbandiyan, A. 2010. Effect of water absorption amount and wettability property in layers of acetylated Fagus. *International Congress of wood and paper industries*, 2/2/28-29, Chalous, Iran, pp: 177-179. (In Persian language).
 - Sreekala, M. S., Kumaran, M. G., Joseph, S., Jacob, M., and Thomas, S. 2000. Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibre surface modifications on the mechanical performance. *Applied Composite Materials*, 7(5-6): 295-329.
 - Taghizadeh Haratbar, D., Kord, B., and Najafi, A. 2012. Effect of chemical treatment of wood on mechanical properties of polypropylene/wood flour/nanoclay hybrid composites. 1th National Conference on Nanotechnology and its Application in Agriculture and Natural Resources, Tehran, Iran: 266-272. (In Persian language).
 - Tjong, S. C., Xu, Y., and Meng, Y. Z. 1999. Composites based on maleated polypropylene and methyl cellulosic fiber: Mechanical and thermal properties. *Journal of applied polymer science*, 72(13): 1647-1653.
 - Tserki, V., Zafeiropoulos, N. E., Simon, F., and Panayiotou, C. 2005. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 36(8): 1110-1118.
 - Van de Weyenberg, I., Chi Truong, T., Vangrimde, B., and Verpoest, I. 2006. Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(9): 1368-1376. (Persian language).
 - Ghasemi, M., and Farsi M. 2010. Interfacial behavior of wood plastic composite: Effect of chemical treatment on wood fibers, *Iranian Polymer Journal*, 19 (10): 811-818.
 - Hajihassani, R., Mohebbi, B., and Kargarfard, A. 2008. Influences of poplar fibers acetylation on mechanical properties of medium density fiberboard (MDF), *Pajouhesh & Sazandegi*, 78(3): 108-113. (In Persian language).
 - Kalia, S., Kaith, B. S., and Kaur, I. 2009. Pretreatment of natural fiber and their application as reinforcing material in polymer composites. *A review polymer Engineering and science*, 49(7): 1253-1272.
 - Kord, B., and Taghizadeh Haratbar, D. 2014. Influence of fiber surface treatment on the physical and mechanical properties of wood flour-reinforced polypropylene bionanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. DOI: 10.1177/0892705714551592.
 - Joseph, K., Thomas, S., and Pavithran, C. 1996. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer*, 37(23): 5139-5149.
 - Li, X., Tabil, L. G., and Panigrahi, S. 2007. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1): 25-33.
 - Marcovich, N. E., Reboredo, M. M., and Aranguren, M. I. 1998. Dependence of the mechanical properties of woodflour-polymer composites on the moisture content. *Journal of Applied Polymer Science*, 68(13): 2069-2076.
 - Mechraoui, A., Riedl, B., and Rodrigue, D. 2007. The effect of fibre and coupling agent content on the mechanical properties of hemp/polypropylene composites. *Composite Interfaces*, 14(7-9): 837-848.
 - Mishra, S., Misra, M., Tripathy, S., Nayak, S., and Mohantray, A. 2001. Potentiality of pineapple leaf fiber as reinforcement in PALF-Polyester composite: Surface modification and mechanical performance. *Journal of reinforced plastic and composite*, 20(4): 321-334.
 - Mishra, S., Tripathy, S. K., and Mohanty, A. K. 2001. Graft copolymerization of acrylonitrile on chemically modified sisal fibers. *Macromolecular Material and Engineering*, 286(2): 107-113.
 - Mohebbi, B. 2003. Modification of Wood and Lignocellulosic Materials and Their Technologies. The First National Conference on Processing of Cellulosic Material; 1st-2nd Oct.; Rezvanshahr, Iran: P. 205-214. (In Persian language).
 - Mohebbi, B., and Hajihassani, R. 2008. Moisture

The Effect Type of Chemical Treatment of Wood Material on Physical, Mechanical and Morphological Properties of Wood Flour / Polypropylene Hybrid Composite

M. Masoudifar^{1*}, B. Nosrati sheshkel², H.R. Mansouri² and R. Mohebbi Gargari³

1*- Corresponding author, M.Sc., Composite Products Engineering, University of Zabol, Iran
Email: masih.masoudifar@uoz.ac.ir

2- Assistant Professor, Faculty of Paper and wood Sciences Technology, Department of Natural Resources, University of Zabol, Iran

3- Teacher, Faculty of Paper and wood Sciences Technology, Department of Natural Resources University of Zabol, Iran

Received: Sep., 2014

Accepted: March, 2015

Abstract

This study aimed to investigate the effect of chemical treatment of wood material on functional properties of wood flour / polypropylene hybrid composite. For this reason, first of all, mixed hardwood were separately treated by acetic acid, sodium hydroxide and hot water and were compared with control (untreated) samples. After chemical treatment, wood flour and polypropylene with weight ratio of 50 to 50 and 3 phc of compatibilizer combines in the internal mixer and at last the WPC composite were made using injection molding. Then mechanical tests included bending resistance, tension and impact and physical examination, including water absorption and thickness swelling after 2 and 24 hours was performed on specimens according to (ASTM) standard. Also to study the morphology of the composites, scanning electron microscopy (SEM) was used. The results of this study showed that by chemical treatment the mechanical strength increased and physical properties such as water absorption and thickness swelling decreased. So that the highest flexural strength, tensile and flexural modulus is related to alkali treatment and the highest tensile modulus and impact resistance is related to the acid treatment. Also the lowest water absorption and thickness swelling was related to the alkali treatment. In order to ensure chemical treatments, Fourier transform infrared (FTIR) and weight percent gain (WPG) was used on wood flour.

Keywords: Chemical treatment, wood plastic, mechanical properties, morphology, infrared spectroscopy.