

اثر اصلاح گرمایی بر خواص کاربردی مواد مرکب آرد پوست- پلی پروپیلن

محمود داوودی^۱، قاسم اسدپور اتوئی^۲، سید مجید ذبیح‌زاده^۳ و مریم قربانی^{۳*}

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۲- استادیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۳- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

پست الکترونیک: ghorbani_mary@yahoo.com

تاریخ دریافت: مرداد ۱۳۹۴ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۴

چکیده

در این تحقیق اثر اصلاح گرمایی پوست ممرز بر خواص کاربردی فراورده مرکب آرد پوست- پلی پروپیلن بررسی شد. چندسازه چوب پلاستیک به دو سطح شاهد و اصلاح گرمایی و هر سطح به چهار گروه به نسبت پرکننده پوست ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد تفکیک شدند. نمونه‌های آزمون با استفاده از مالٹیک‌انیدرید پیوند شده به پلی پروپیلن به‌عنوان عامل جفت‌کننده و به روش قالب‌گیری تزریقی تهیه گردیدند. بر اساس نتایج، آرد پوست موجب افزایش جذب آب، مدول کششی و خمشی شد. نسبت بالای پرکننده پوست، افت مقاومت‌های مکانیکی را به‌همراه داشت. اصلاح گرمایی بهبود معنی‌داری را در خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه ایجاد کرد. با استفاده از ماده لیگنوسولوزی آرد پوست ممرز، مدول کششی و مدول خمشی فراورده مرکب بیشترین بهبود را داشتند. در میان خواص مکانیکی، مقاومت به ضربه در اثر افزودن آرد پوست بیشترین کاهش را داشت. اصلاح گرمایی با افزایش بلورینگی، تخریب همی- سلولزها، کاهش قطبیت، افزایش سازگاری بین دو فاز چوب پلاستیک و توزیع یکنواخت پرکننده در زمینه پلیمر، مقاومت‌های مکانیکی را افزایش داد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح گرمایی، مواد مرکب آرد پوست- پلی پروپیلن، خواص فیزیکی، مقاومت مکانیکی، ممرز

مقدمه

ترکیبات و فناوری تولید ماده مرکب چوب پلاستیک هر روز بیشتر مورد توجه قرار گرفته و در حال گسترش می‌باشد (Najafi & Kazemi Najafi, 2007). در ساخت این فراورده، محدوده وسیعی از پلیمرها، پرکننده‌ها و تقویت‌کننده‌ها استفاده می‌شود. به دلیل معایب پرکننده‌های معدنی نظیر سنگینی محصول تولیدی، کاربرد آنها محدود شده‌است و تمایل به استفاده از مواد لیگنوسولوزی در تهیه چندسازه‌ها

افزایش یافته‌است. مواد لیگنوسولوزی در مقایسه با پرکننده‌های معدنی دارای مزایایی نظیر سهولت دسترسی و فراوانی، قیمت کم، چگالی کم، سایش کمتر تجهیزات و تجدیدپذیری می‌باشند (Hargitai et al., 2008; Saini et al., 2009). هر ساله میلیون‌ها تن از پوست درختان، به صورت پسماند در کارخانه‌های صنایع چوب و کاغذ برجا می‌ماند که تفاوت قابل ملاحظه‌ای با چوب از نظر ساختمان، ترکیب شیمیایی و خواص دارد (Tsoumis, 1991). این

ضایعات صنایع چوب را تشکیل می‌دهند، به‌عنوان پرکننده در تهیه فراورده مرکب انجام نشده است. این تحقیق به بررسی اثر اصلاح گرمایی الیاف پوست بر ویژگی‌های کاربردی چندسازه چوب-پلاستیک می‌پردازد.

مواد و روش‌ها

تهیه مواد

در این پژوهش، پلی‌پروپیلن با شاخص ذوب $35g/10min$ در دمای $230^{\circ}C$ و چگالی $0.910g/cm^3$ تولیدی پتروشیمی اراک به‌عنوان ماده زمینه مورد استفاده قرار گرفت. مالئیک‌انیدرید پیوند شده به پلی‌پروپیلن (MAPP) با شاخص جریان مذاب $29g/10min$ در دمای $230^{\circ}C$ و چگالی $0.902g/cm^3$ از فراورده‌های شرکت Eastman، به مقدار ۳ درصد وزن کل فراورده مرکب، به‌عنوان عامل جفت‌کننده به‌کار رفت. پوست درخت ممرز نیز از کارخانه صنایع چوب و کاغذ مازندران تهیه شد و برای خرد کردن و آسیاب، از خردکن چکشی استفاده شد. برای یکنواخت شدن اندازه ذرات آرد پوست حاصل، ذرات با مش $40/+60$ - جداسازی گردید.

ساخت چوب-پلاستیک

پیش‌اصلاح آبداغ آرد پوست

ذرات آرد پوست در داخل سیلندر آزمایشگاهی مجهز به سیستم حرارتی الکتریکی، به مدت ۴۵ دقیقه در دمای 170 درجه سانتی‌گراد تیمار شدند. پس از پایان اصلاح گرمایی، آرد چوب در آون در دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

ساخت مواد مرکب

ترکیب سطوح مختلف اختلاط آرد پوست و پلی‌پروپیلن در جدول ۱ ارائه شده است. آرد پوست و گرانول‌های پروپیلن در دستگاه اکسترودر دو ماریچه غیر همسوگرد با مدل GMBH ساخت شرکت COLLIN به روش مذاب در دمای اختلاط 160 تا 175 درجه سانتی‌گراد و سرعت

اختلاف‌ها باعث محدودیت مصرف آن در فرایندهای متداول صنایع چوب شد (DoostHosseini, 2001). استفاده از پوست به شکل آرد در ساخت فراورده مرکب چوب-پلاستیک می‌تواند یکی از کاربردهای بسیار مهم آن باشد. پرکننده‌های لیگنوسلولزی دارای معایبی از قبیل عدم سازگاری بین پلیمرهای گرمانرم و مواد لیگنوسلولزی، جذب آب و واکنش‌دهی مواد لیگنوسلولزی و دمای پائین تخریب حرارتی مواد سلولزی هستند (Sanadi et al., 1997; Jiang & Kamdem, 2004). کاهش چسبندگی بین الیاف قطبی و ماده زمینه غیرقطبی، 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 می‌گردد (Albano et al., 2001).

تحقیقات متعددی برای کاهش و رفع مشکلات فوق انجام شد. از جمله روش‌های بهبود عملکرد مکانیکی و فیزیکی مواد مرکب و افزایش چسبندگی بین الیاف طبیعی و پلیمرهای گرمانرم، استفاده از عوامل سازگارکننده می‌باشد که در مقادیر کم به‌عنوان عاملی برای اتصال بهتر مواد لیگنوسلولزی و پلیمر در ساخت فراورده مرکب چوب-پلاستیک مصرف می‌شوند (Saini et al., 2009; Wang & Morrell., 2004).

اصلاح گرمایی الیاف لیگنوسلولزی یکی از روش‌های اصلاح ویژگی‌های چوب-پلاستیک است (Kaboorani et al., 2008). تغییر الیاف لیگنوسلولزی از طریق تخریب همی سلولزها در اصلاح گرمایی موجب کاهش جذب آب و در نتیجه بهبود ثبات ابعاد ماده مرکب می‌شود (Kaboorani et al., 2008). علاوه بر این، اصلاح گرمایی می‌تواند با ایجاد سازگاری بهتر بین پرکننده لیگنوسلولزی و پلیمر، مواد مرکب با کیفیت بالا و مقاومت‌های مکانیکی بیشتر تولید کند. بر اساس نتایج پژوهش‌های گذشته، اثر مثبت اصلاح گرمایی بر خواص فراورده مرکب چوب-پلاستیک محرز می‌باشد، اما تاکنون تحقیقی در مورد اثر این اصلاح بر کاربرد پوست گونه‌های جنگلی ایران که حجم زیادی از

دستگاه تزریق ساخت شرکت ایمن ماشین مدل ۲۵۰ تهیه گردیدند. فشار تزریق ۳ مگاپاسگال، دمای لوله و دمای نازل ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد و دمای قالب ۴۰ درجه سانتی‌گراد بود.

چرخش پیچ ۶۰ rpm مخلوط شدند. سپس با دستگاه آسیاب نیمه‌صنعتی مدل WIESER WGLS، نمونه‌های بی‌شکل حاصل از مخلوط‌ساز به گرانول تبدیل شدند. نمونه‌های آزمونی با روش قالب‌گیری تزریقی و با استفاده از

جدول ۱- سطوح مختلف اختلاط کامپوزیت‌های ساخته شده

کد تیمار	آرد چوب (%)	پلی پروپیلن (%)	MAPP (%)
B10	۱۰	۸۷	۳
B10(T)	۱۰	۸۷	۳
B20	۲۰	۷۷	۳
B20(T)	۲۰	۷۷	۳
B30	۳۰	۶۷	۳
B30(T)	۳۰	۶۷	۳
B40	۴۰	۵۷	۳
B40(T)	۴۰	۵۷	۳

در محیط نیتروژن و با میزان افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه اندازه‌گیری شد.

آزمون جذب آب

به منظور اندازه‌گیری جذب آب مواد مرکب مطابق استاندارد ASTM D570، پنج نمونه از هر ترکیب انتخاب و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد در آون خشک شدند. پس از آن وزن خشک نمونه‌ها با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم اندازه‌گیری و در دمای اتاق برای ۲۰۰۰ ساعت در آب قرار داده شدند.

آزمون مکانیکی

پیش از انجام آزمون، متعادل‌سازی بر اساس استاندارد ASTM-D 618، در رطوبت نسبی 50 ± 5 درصد و دمای $23 \pm$ درجه سانتی‌گراد به مدت دو هفته انجام شد. آزمون خمش شامل مقاومت خمشی (MOR) و مدول خمش

طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FT-IR)

با توجه به تأثیر تیمار گرمایی بر آرد پوست، طیف‌سنجی مادون‌قرمز نمونه‌ها انجام گردید. برای تهیه طیف، آردپوست کلیه نمونه‌های تیمار شده و شاهد پس از آسیاب از یک الک mesh ۸۰ عبور داده شد. سپس قرص‌های کوچکی از آرد خشک پوست و برمیدپتاسیم (KBr) تهیه گردید. در نهایت قرص‌های تهیه‌شده توسط دستگاه اسپکتروسکوپی مدل Nexus 670, Thermo nicolet ساخت کشور آمریکا مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج در طول‌موج $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد.

ارزیابی پایداری حرارتی مواد مرکب

پایداری حرارتی مواد مرکب با استفاده از تحلیل‌گر وزن‌سنجی گرمایی (TGA) توسط دستگاه STA503 ساخت کشور آلمان (BAHR) در مرکز تحقیقات جامع علوم پزشکی ساری در دامنه دمای ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد

پردازش آماری داده‌ها

تجزیه و تحلیل نتایج و پردازش آماری داده‌های این تحقیق با استفاده از طرح آماری کاملاً تصادفی تحت آزمون فاکتوریل انجام شد. از آزمون دانکن با سطح اعتماد ۹۵ درصد برای مقایسه میانگین‌ها استفاده گردید.

نتایج

بر اساس نتایج تجزیه واریانس، جذب آب و خواص مکانیکی سطوح مختلف نسبت آرد پوست شاهد و گرمابی اختلاف آماری معنی‌داری در سطح اعتماد ۹۵ درصد نشان دادند. مقادیر میانگین جذب آب و خواص مکانیکی سطوح شاهد و اصلاح گرمابی با نسبت‌های پرکننده پوست ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد، در جدول ۲ گزارش شد.

(MOE)، طبق استاندارد ASTM-D 790-90، با ماشین آزمون SANTAM-STM-20 مستقر در آزمایشگاه مکانیک چوب دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری انجام شد. سرعت بارگذاری 5 mm min^{-1} و ابعاد نمونه‌های آزمون خمشی $10 \times 10 \times 105 \text{ mm}$ بوده‌است. ویژگی‌های کششی نمونه‌ها نیز با ماشین SANTAM-STM-20 طبق روش استاندارد ASTM-D638 انجام گردید. ابعاد نمونه‌ها برای آزمون خواص کششی، $4 \times 10 \times 145 \text{ mm}$ بوده‌است. آزمون مقاومت به ضربه فاقدار نیز با استفاده از ماشین SANTAM-SIT-20 D مستقر در آزمایشگاه مکانیک چوب دانشگاه تهران، طبق روش استاندارد ASTM-D 256 انجام شد. ابعاد نمونه‌ها برای این آزمون، $6 \times 12 \times 60 \text{ mm}$ بود.

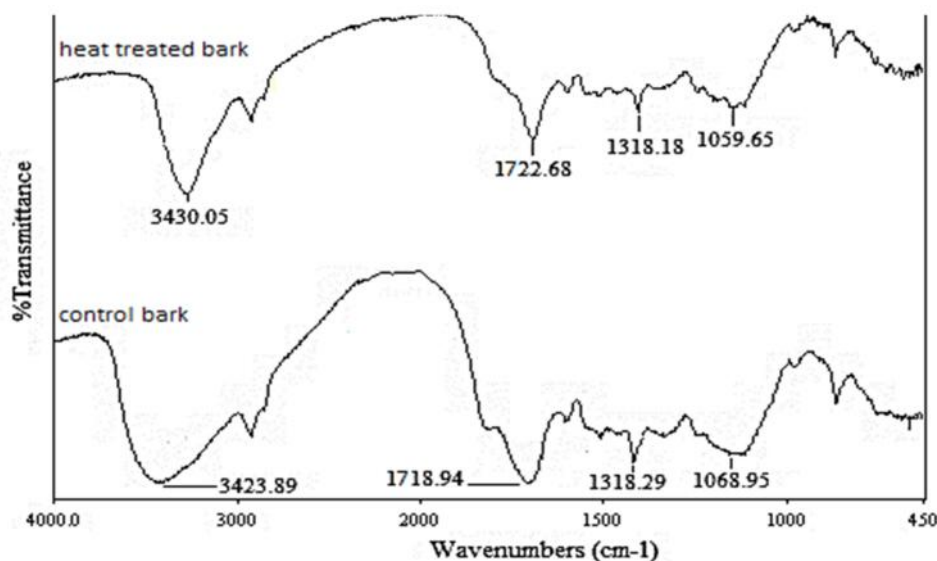
جدول ۲- میانگین جذب آب و خواص مکانیکی نسبت‌های مختلف آرد پوست در سطوح شاهد و گرمابی

ویژگی	۱۰		۲۰		۳۰		۴۰		پرکننده (٪) تیمار سطح اصلاح
	شاهد	گرمابی	شاهد	گرمابی	شاهد	گرمابی	شاهد	گرمابی	
جذب آب (٪)	۰/۷۱	۰/۶۴	۱/۲۶	۰/۹۸	۲/۰۵	۱/۳۸	۲/۴۰	۱/۵۴	
مقاومت خمشی (MPa)	۲۷/۶۳	۲۸/۹۵	۳۲/۶۲	۳۴/۴۲	۳۱/۵۰	۳۶/۱۸	۲۹/۲۲	۳۵/۲۵	
مدول خمشی (MPa)	۱۳۳۶/۶۵	۱۳۳۳/۱۹	۱۴۷۹/۹۲	۱۶۱۶/۷۳	۱۶۳۱/۶۹	۱۸۲۳/۷۷	۱۵۶۸/۳۸	۱۹۰۷/۶۷	
مقاومت کششی (MPa)	۱۹/۰۶	۱۹/۲۶	۲۱/۱۶	۲۲/۱۴	۲۲/۱۲	۲۵/۰۴	۲۰/۴۲	۲۴	
مدول کششی (MPa)	۱۳۲۰/۷۰	۱۳۵۰/۲۹	۱۵۲۷/۶۶	۱۶۱۱/۹۶	۱۶۹۶/۱۰	۱۸۶۷/۶۵	۱۶۲۰/۹۲	۱۹۳۹/۳۰	
مقاومت به ضربه (J/m)	۲۶/۴۳	۲۸/۴۴	۲۴/۱۹	۲۷/۱۴	۲۰/۸۶	۲۵/۷۷	۱۶	۲۴/۶۳	

طیف‌سنجی FT-IR

پس از تیمار گرمایی آرد پوست، تفاوت محسوس بین طیف FTIR نمونه‌های تیمار شده و شاهد مشاهده گردید (شکل ۱). در اثر تیمار گرمایی، شدت جذب طول‌موج 3420 cm^{-1} کاهش یافت. کاهش گروه‌های هیدروکسیل طی تیمار از دلایل اصلی بهبود خواص فراورده مرکب تیمار شده می‌باشد. جذب ناحیه 1718 cm^{-1} ، مربوط به گروه‌های کربونیل می‌باشد و عمدتاً در پهن‌برگان گروه‌های

استیل همی‌سلولزها را نیز شامل می‌شود (Ates *et al.*, 2009; Kocaefe *et al.*, 2008). کاهش شدت جذب این نوار جذبی، شکستگی و حذف گروه‌های استیل همی‌سلولزها را نشان می‌دهد. همچنین، کاهش شدت جذب در باند $1318/18\text{ cm}^{-1}$ نیز شکستگی گروه‌های استیل همی‌سلولزها را تأیید می‌کند (Windeisen *et al.*, 2007). طول‌موج 1053 cm^{-1} مربوط به خمش C-O در اتراها می‌باشد که در تیمار گرمایی کاهش یافته‌است.



شکل ۱- طیف مادون‌قرمز سطوح آرد پوست شاهد و اصلاح گرمایی شده

پایداری گرمایی

شکل ۲ منحنی تخریب حرارتی آرد پوست شاهد و اصلاح گرمایی شده را نشان می‌دهد. در فرایند تولید مواد مرکب چوب‌پلاستیک، دمای تخریب پرکننده لیگنوسلولزی دارای اهمیت زیادی است. گونه‌های مختلف چوبی، با توجه به ترکیب شیمیایی، تخریب حرارتی مختلفی دارند. دمای آغاز تخریب حرارتی آرد پوست شاهد کمتر از اصلاح‌شده است که معرف پایداری حرارتی کمتر آرد پوست شاهد می‌باشد. به طوری‌که با حذف همی‌سلولز در اصلاح گرمایی، پایداری آرد پوست افزایش یافت. منحنی TGA نشان می‌دهد که کاهش وزن پوست اصلاح‌شده در مراحل ابتدایی

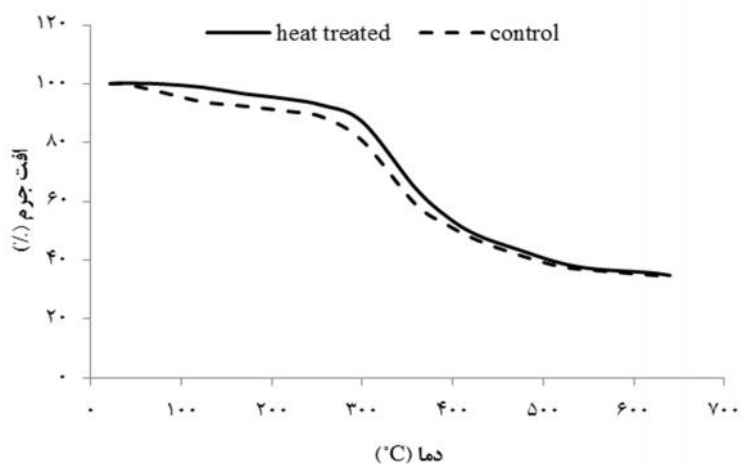
گرمادهی و حتی تا دمای حدود 450°C درجه سانتی‌گراد کمتر از شاهد است.

جذب آب

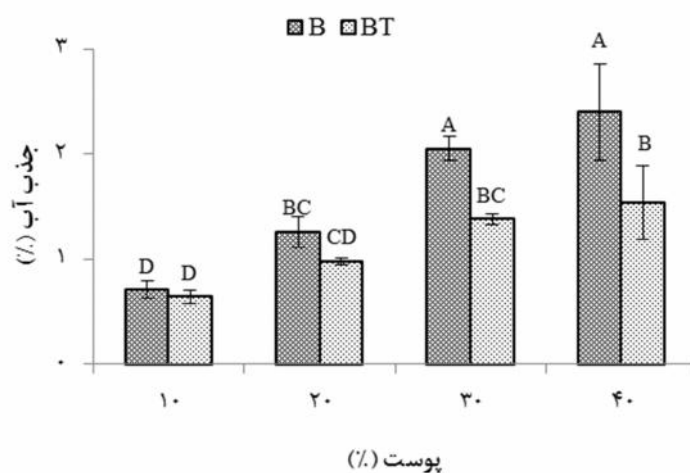
مقادیر جذب آب در پایان زمان غوطه‌وری سطوح تیمار در شکل ۳ نشان داد که بیشترین و کمترین میزان جذب آب به ترتیب در چندسازه حاوی ۴۰ درصد وزنی آرد پوست تیمار حرارتی نشده و چندسازه حاوی ۱۰ درصد وزنی آرد پوست تیمار شده اندازه‌گیری شد که در سطح ۱۰ درصد، اختلاف معنی‌داری بین دو سطح اصلاح حرارتی شده و شاهد مشاهده نشد. با افزایش درصد وزنی آرد پوست در

اصلاح گرمایی در سطح ۴۰ درصد مصرف آرد پوست، جذب آب را در مقایسه با چندسازه حاوی ۴۰ درصد وزنی آرد پوست اصلاح گرمایی نشده، کاهش معنی داری در سطح اعتماد ۹۵ درصد داد.

سطوح اصلاح نشده از سطح ۱۰ به ۴۰ درصد، جذب آب ۲۳۷/۶ درصد افزایش یافت. در واقع، افزایش پرکننده لیگنوسولوزی با خاصیت آبدوستی، میزان جذب آب را افزایش داد. اصلاح گرمایی به کاهش جذب آب منتهی شد که این اثر در سطوح حاوی پرکننده بیشتر محسوس تر بود.



شکل ۲- تخریب حرارتی سطوح آرد پوست شاهد و اصلاح گرمایی شده



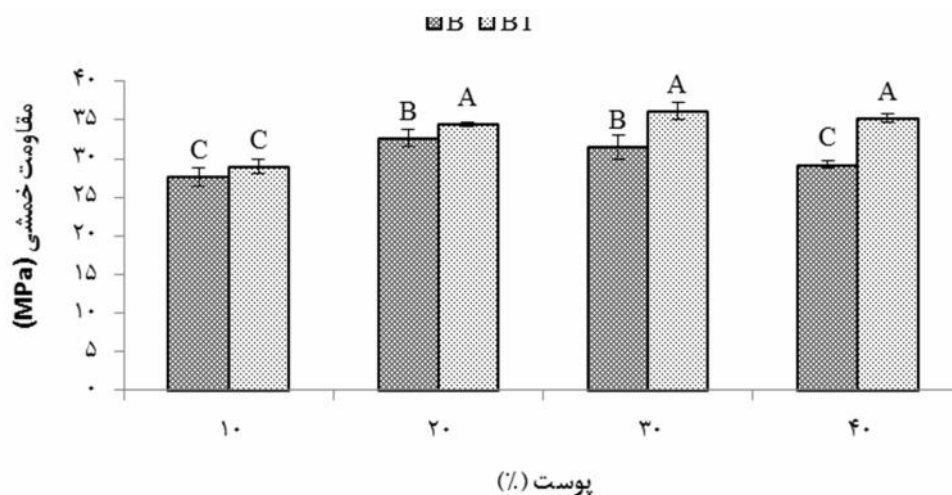
شکل ۳- اثر اصلاح گرمایی در سطوح مختلف نسبت آرد پوست بر جذب آب در پایان آزمون غوطه‌وری

ویژگی‌های مکانیکی

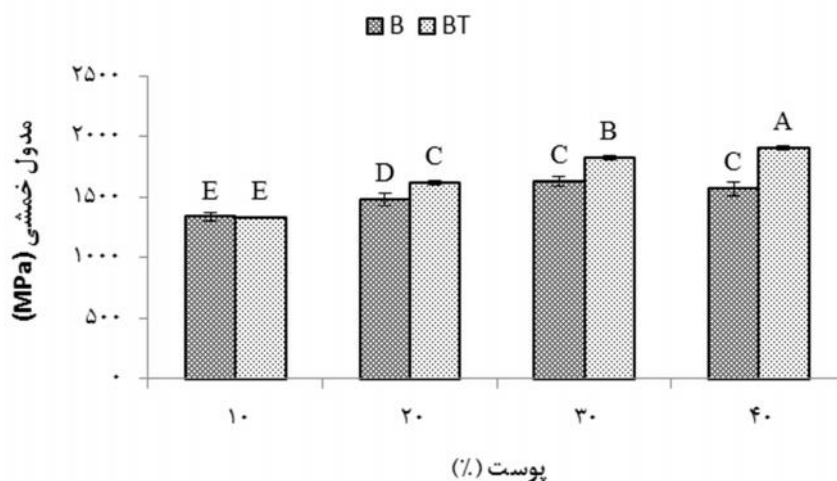
خواص خمشی

سطح ۴۰ درصد، ۷/۲۳ درصد کاهش یافت. در سطوح حاوی آرد پوست اصلاح گرمایی شده، با افزایش نسبت پوست تا سطح ۴۰ درصد، مقاومت خمشی کاهش معنی‌دار نشان نداد.

مقادیر مقاومت خمشی سطوح مختلف تیمار در شکل ۴ نشان داده شده‌است. مقاومت خمشی تا سطح چندسازه حاوی ۳۰ درصد وزنی آرد پوست شاهد، افزایش و در



شکل ۴- اثر اصلاح گرمایی در سطوح مختلف نسبت آرد پوست بر مقاومت خمشی



شکل ۵- اثر اصلاح گرمایی در سطوح مختلف نسبت آرد پوست بر مدول خمشی

نمونه‌های اصلاح شده، مدول خمشی با افزایش نسبت آرد پوست افزایش معنی‌داری یافت. در بین کلیه سطوح تیمار، چندسازه حاوی ۱۰ درصد وزنی آرد پوست، بدون تفاوت

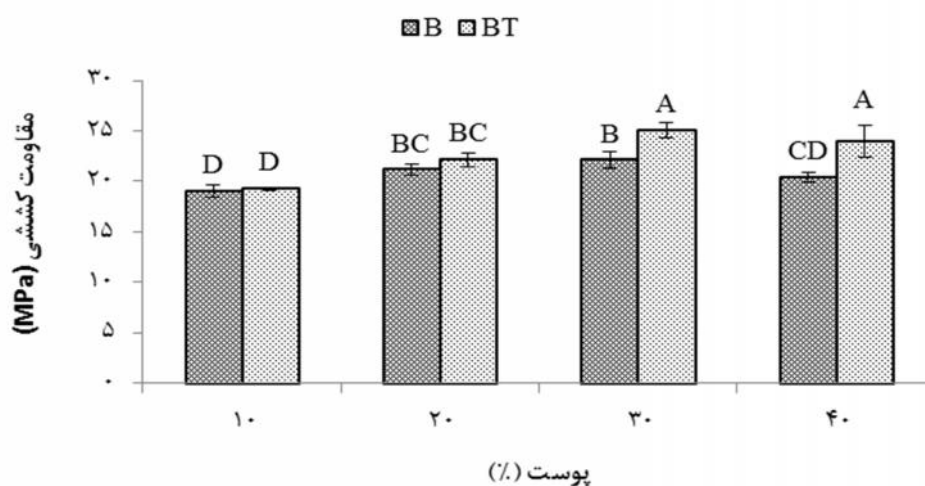
مقادیر مدول خمشی تیمارهای آزمون مطابق با شکل ۵ به دست آمدند که بیشترین مدول خمشی در چندسازه حاوی ۴۰ درصد وزنی آرد پوست اصلاح شده مشاهده شد. در

نشان نداد (شکل ۶). کمترین میزان مقاومت کششی در سطح ۱۰ درصد پوست اندازه گیری شد. با افزایش آرد پوست تا نسبت ۳۰ درصد وزنی، مقاومت کششی نمونه ها افزایش معنی داری یافت، در حالی که با افزایش آرد پوست شاهد از ۳۰ به ۴۰ درصد، مقاومت کششی کاهش معنی داری نشان داد که این کاهش برای سطح اصلاح گرمایی معنی دار نبود. البته با افزایش نسبت پرکننده، اثر اصلاح گرمایی بر بهبود مقاومت کششی معنی دار شد.

معنی دار با سطح اصلاح شده، کمترین مدول خمشی را نشان داد، اما اصلاح گرمایی در سطوح ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد منجر به بهبود معنی دار این مقاومت شد.

خواص کششی

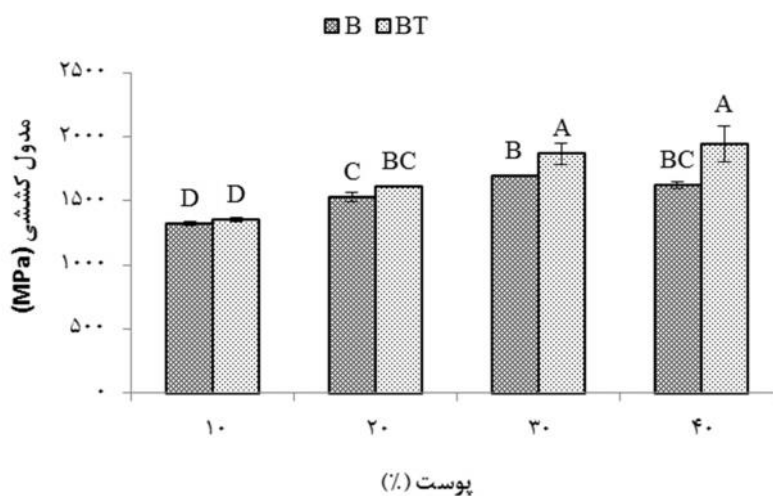
بیشترین مقاومت کششی در چندسازه حاوی ۳۰ درصد وزنی آرد پوست اصلاح گرمایی شده مشاهده شد و افزایش سطح پرکننده تیمار شده به ۴۰ درصد، کاهش معنی داری



شکل ۶- اثر اصلاح گرمایی در سطوح مختلف نسبت آرد پوست بر مقاومت کششی

مقاومت کششی تا سطح ۳۰ درصد مصرف پرکننده لیگنوسلولزی، به دلیل مقاومت ذاتی الیاف افزایش یافت. البته با افزایش مقدار ماده لیگنوسلولزی، مدول کششی مواد مرکب به دلیل مدول الاستیسیته بالاتر مواد لیگنوسلولزی افزایش می یابد (Stark & Rowlands, 2003). افزایش نسبت پرکننده لیگنوسلولزی به سطح ۴۰ درصد، با تغییر در رفتار پلیمر پلی پروپیلن از حالت پلاستیکی - کشسانی به حالت شکننده، سبب کاهش مقاومت کششی شد.

بر اساس نتایج حداکثر مدول کششی در چندسازه حاوی ۴۰ درصد وزنی آرد پوست اصلاح شده و کمترین مقدار مدول کششی در چندسازه حاوی ۱۰ درصد وزنی آرد پوست اصلاح نشده اندازه گیری شد (شکل ۷). با افزایش نسبت پرکننده پوست، مدول کششی نمونه ها بهبود معنی داری یافت. اصلاح گرمایی در سطوح ۱۰ و ۲۰ درصد اختلاف معنی داری ایجاد نکرد، اما با افزایش درصد پوست بهبود معنی داری در مدول کششی نمونه ایجاد شد.

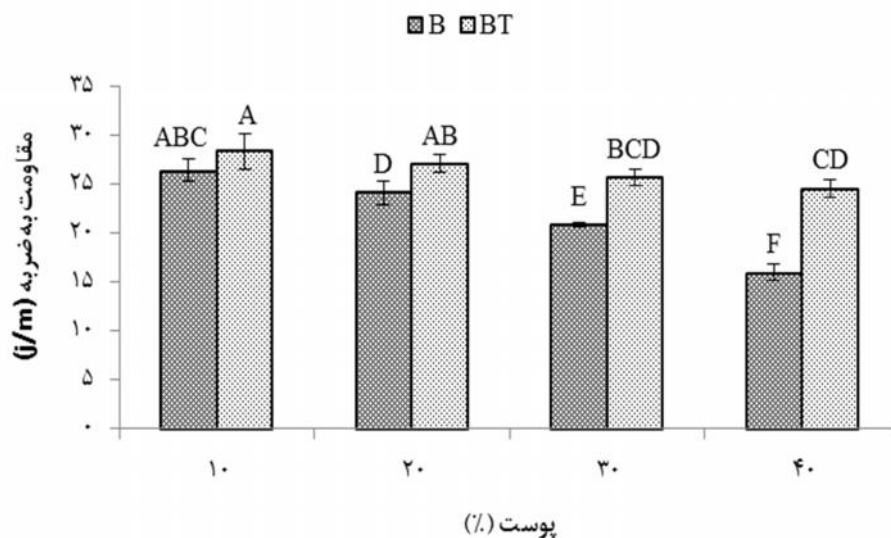


شکل ۷- اثر اصلاح گرمایی در سطوح مختلف نسبت آرد پوست بر مدول کششی

نشده با افزایش نسبت پرکننده پوست از ۱۰ به ۴۰ درصد، میزان مقاومت به ضربه ۳۹/۵ درصد کاهش یافت. اصلاح گرمایی در سطح ۱۰ درصد بهبود معنی‌داری را در این مقاومت ایجاد نکرد، اما با افزایش سطح مصرف پرکننده اثر اصلاح گرمایی و اختلاف بین سطح اصلاح شده و شاهد در نسبت‌های مختلف مصرف پوست محسوس‌تر شد.

مقاومت به ضربه فاقدار

مقادیر مقاومت به ضربه سطوح تیمار در شکل ۸ نشان داد که بیشترین و کمترین مقاومت به ضربه به ترتیب در چندسازه حاوی ۱۰ درصد وزنی آرد پوست تیمار شده و چندسازه حاوی ۴۰ درصد وزنی آرد پوست شاهد با مقادیر ۲۸/۴ و ۱۶ درصد اندازه‌گیری شد. در نمونه‌های تیمار



شکل ۸- اثر اصلاح گرمایی در سطوح مختلف نسبت آرد پوست بر مقاومت به ضربه

بحث

تیمار گرمایی باعث ایجاد تغییرات در ویژگی‌های شیمیایی پوست می‌شود و تغییر در این ویژگی‌ها، خصوصیات فیزیکی و مکانیکی فرآورده مرکب حاصل را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تخریب همی سلولزها مهمترین نتیجه تیمار گرمایی است که کاهش آن در طیف‌سنجی تأیید شد. کاهش مقدار همی سلولزها نقش اصلی را در کاهش رطوبت تعادل چوب و افزایش مقاومت آن در برابر رطوبت ایفا می‌کند (Ding et al., 2011). تحلیل طیف‌های FT-IR نشان داد که تیمار گرمایی موجب تخریب همی سلولزها، حذف گروه‌های استیل، تولید اسیدهای آلی و کاهش شدت جذب گروه‌های هیدروکسیل می‌گردد. افزایش این اسیدها طی تیمار، تخریب همی سلولزها و بخش آمورف سلولز را تسریع می‌کند (Kocafe et al., 2008). البته این امر با کاهش قطبیت و بهبود امتزاج پذیری ماده پرکننده با زمینه پلیمری غیرقطبی همراه است. پایداری حرارتی بیشتر آرد پوست، متعاقب اصلاح گرمایی نیز به علت داشتن نسبت کمتر همی سلولز و مواد استخراجی می‌باشد. با حذف همی سلولز و افزایش نسبت لیگنین و سلولز در مقدار وزن مشخص آرد پوست، پایداری گرمایی آن بیشتر می‌شود. اثر لیگنین بر افزایش مقاومت گرمایی فرآورده مرکب در مطالعات مختلف نشان داده شد و دلیل آن وجود ساختار آروماتیک در لیگنین است که مقاومت زیادی در برابر گرما دارد (Kumar et al., 2005).

یکی از مشکلات استفاده از ترکیبات لیگنوسلولزی در مواد مرکب حاوی پرکننده طبیعی و پلیمرهای گرمانرم، جذب رطوبت می‌باشد که سبب کاهش چسبندگی بین الیاف طبیعی و مواد زمینه پلیمری می‌شود. از این رو، جذب آب می‌تواند اثرات نامطلوبی بر خواص مکانیکی مواد مرکب داشته باشد (Espert et al., 2004). جذب آب در مواد مرکب پرکننده طبیعی و پلیمرهای گرمانرم عمدتاً ناشی از حضور حفره‌های سلولی، منافذ ظریف و موقعیت‌های پیوند هیدروژنی در پرکننده طبیعی، فواصل موجود در سطح مشترک و ترک‌های میکروسکوپی در پلیمر است که در طی

فرایند ساخت مواد مرکب ایجاد می‌شوند (Stokke & Gardner, 2003). در سطوح پایین استفاده از پرکننده، به نظر می‌رسد که ماده زمینه پلیمری به طور کامل از چوب حفاظت کرده و مانند سدی مانع از رسیدن مولکول‌های آب به چوب می‌شود. به طوری که با افزایش مقدار ماده لیگنو-سلولزی جذب آب افزایش یافت. با توجه به اینکه مواد پلیمری و به ویژه پلیمرهای گرمانرم به علت غیرقطبی بودن، موادی آبگریز هستند و این موضوع بعکس طبیعت قطبی و آب دوستی الیاف سلولزی می‌باشد، از این رو افزودن پرکننده‌های لیگنوسلولزی حاوی گروه‌های هیدروکسیل آب دوست به زمینه پلیمری سبب افزایش جذب آب مواد مرکب می‌گردد (Mishra et al., 2004).

اصلاح گرمایی با تخریب همی سلولزها، ماهیت قطبی مواد لیگنوسلولزی را تغییر می‌دهد و با ایجاد سازگاری بهتر بین مواد لیگنوسلولزی و پلیمر، موجب تولید مواد مرکب با کیفیت بالا و منافذ کمتر برای ورود آب می‌شود (Kaboorani et al., 2008). همچنین در این اصلاح، پدیده نوآرایی در ساختار سلولز روی می‌دهد و بر پهنای و طول نواحی بلوری افزوده می‌شود (Yildiz & Abe & Yamamoto Gumuskaya, 2007). به طوری که تخریب همی سلولزها و افزایش بلورینگی سلولز موجب کاهش جذب آب فرآورده مرکب حاصل می‌گردد.

مقاومت خمشی مواد مرکب تابعی از میزان درصد پرکننده و چگونگی اتصال بین پرکننده و زمینه پلیمر در اثر اختلاط می‌باشد. با افزایش درصد ماده پرکننده، میزان تنش قابل تحمل ماده مرکب بر اثر وجود فاز پرکننده افزایش می‌یابد. البته بهبود اولیه مقاومت خمشی به دلیل مقاومت بالای الیاف است. به طوری که افزایش سطح پرکننده پوست به علت ناسازگاری بین پرکننده و پلیمر چسبندگی این دو ماده را ضعیف و اختلاط را مشکل ساخت که متعاقباً به کاهش مقاومت خمشی انجامید. در بین پلیمرهای تشکیل دهنده چوب، همی سلولز بیشترین و لیگنین کمترین قطبیت را داراست (Mohanty et al., 2005). اصلاح گرمایی با تخریب همی سلولز، افزایش درصد لیگنین

نواحی آمورف مانند همی سلولزها افزایش یافت. هنگامی که پلیمر مذاب در مجاورت سطح باقابلیت ایجاد هسته‌های بلوری قرار می‌گیرد، در سطح الیاف، بلورها رشد کرده و باعث تشکیل لایه‌ای بلوری در اطراف الیاف می‌شود (Gray, 1974). البته هرچه سطح الیاف زبرتر باشد، مقدار تشکیل این لایه بیشتر است. در بین پلیمرهای مواد لیگنوسلولزی، سلولز مقدار تشکیل این لایه را افزایش می‌دهد (Gray, 1974; Kaboorani *et al.*, 2008). حذف همی سلولزها باعث افزایش تخلخل و زبری سطح الیاف و افزایش مقدار سلولز می‌شود که هر دو در افزایش بلورینگی پلیمر در سطح الیاف (از طریق ایجاد هسته‌های بلوری) و در نتیجه افزایش درجه بلورینگی پلیمر نقش دارند. افزایش مدول و استحکام کششی در این لایه نسبت به سایر بخش‌های پلیمر می‌تواند باعث بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها شود (Folkes & Hardwick, 1987). احتمال دارد تشکیل این لایه، به دلیل برهم‌کنش‌های ثانویه مانند پیوند واندروالس باعث چسبندگی بهتر در ناحیه سطح مشترک، بهبود انتقال تنش از زمینه به الیاف و افزایش خواص مکانیکی فرآورده مرکب شود (Sanadi & Caulfield, 2000; Flex & Gatenholm, 1994). افت در نسبت بالای پوست، به دلیل توزیع ضعیف الیاف در زمینه پلاستیک که منتهی به تمرکز تنش می‌شود و چسبندگی ضعیف بین پوست و پلاستیک می‌باشد. اصلاح گرمایی علاوه بر افزایش بلورینگی، با تخریب همی سلولز و کاهش قطبیت به توزیع یکنواخت پرکننده در زمینه پلیمر و بهبود سازگاری منتهی می‌شود که مقاومت خمشی را افزایش می‌دهد.

Kord (۲۰۱۱) نشان داد که مقاومت به ضربه فرآورده مرکب آرد پوست-پلی پروپیلن با افزایش آرد پوست کاهش یافته‌است. افزودن پرکننده لیگنوسلولزی مناطقی را در زمینه پلیمری به وجود می‌آورد که با تمرکز بیشتر تنش، نقاط شروع شکست را ایجاد می‌کند و رشد ترک را از آن ناحیه آغاز می‌کند. با افزایش مقدار آرد پوست، مقاومت به ضربه به علت سطوح اتصال ضعیف بین الیاف و زمینه پلیمری

(Negro *et al.*, 2003) و کاهش قطبیت، به توزیع یکنواخت پرکننده در زمینه پلیمر و بهبود اتصال منتهی شد که مقاومت خمشی را افزایش داد. مدول الاستیسیته مواد مرکب متأثر از مدول الاستیسیته اجزا و نحوه اتصال بین زمینه و پرکننده می‌باشد. با در نظر گرفتن مدول الاستیسیته بالاتر مواد لیگنوسلولزی، افزایش مدول خمشی فرآورده مرکب مشاهده گردید (Stark & Rowlands *et al.*, 2003). اصلاح گرمایی با بهبود سازگاری مواد لیگنوسلولزی با گرماترم‌ها به دلیل تخریب همی سلولزها و کاهش قطبیت مواد لیگنوسلولزی (Robin & Breton, 2001) و همچنین، پدیده نوآرایی در ساختار سلولز و افزایش پهنا و طول نواحی بلوری (Yamamoto, ; Yildiz & Gumuskaya, 2007) Abe & 2006) به بهبود مدول خمشی انجامید (Abe & Yamamoto, 2006; Jennings, 2003).

Robin & Breton (۲۰۰۱) با بررسی اثر اصلاح گرمایی خرده چوب‌های نوئل بر مقاومت‌های مکانیکی مواد مرکب چوب پلاستیک گزارش کردند که مقاومت‌های مکانیکی به‌ویژه مدول خمشی و مدول کششی نسبت به نمونه‌های اصلاح نشده افزایش یافتند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان‌دهنده بهبود چسبندگی بین پلیمر و الیاف چوب اصلاح شده در چوب پلاستیک بوده‌است.

Robin & Breton (۲۰۰۱) با بررسی اثر اصلاح گرمایی خرده چوب‌های نوئل بر مقاومت‌های مکانیکی مواد مرکب چوب پلاستیک گزارش کردند که مقاومت‌های مکانیکی به‌ویژه مدول خمشی و مدول کششی نسبت به نمونه‌های اصلاح نشده افزایش یافتند. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که چسبندگی بین پلیمر و الیاف چوب در نمونه‌های چوب پلاستیک اصلاح شده بهبود واضحی نشان داد.

Pétrissans و همکاران (۲۰۰۳) با مطالعه تغییرات شیمیایی چوب بعد از اصلاح گرمایی با استفاده از طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) گزارش کردند که به دلیل کاهش گروه‌های هیدروکسیل اتصالات کربن به کربن بیشتری ایجاد شد. درجه بلورینگی چوب به دلیل تخریب

- Ding, T., Gu, L., and Liu, X., (2011). Influence of steam pressure on chemical changes of heat-treated Mongolian pine wood. *Bioresources*, 6(2):1880-1889.
- Doosthosseini, K., 2001. Wood composites materials; manufacturing, applications, Tehran University Press, 648p.
- Espert, A., Vilaplana, F., and Karlsson, S., 2004. Comparison of water absorption in natural cellulosic fiber from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties, *Composites Part A*, 35: 1267-1276.
- Flex, J.M. and Gatenholm P., 1994. Effect of Transcrystalline Morphology on Interfacial Adhesion in Cellulose/Polypropylene Composites, *Journal of Material Science*, 29: 3043-3049.
- Folkes, M.J. and Hardwick, S.T., 1987. Direct Study of the Structure and Properties of Transcrystalline Layers, *Journal of Material Science*. 6: 656-658.
- Gray D.G., 1974. Polypropylene Transcrystallization at the Surface of Cellulose Fibers. *Journal of Polymer Science: Polymer Letter Edition*, 12(9): 509-515.
- Hargitai, H., Rácz, I. and Anandjiwala, D., 2008. Development of Hemp Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 21: 165-174.
- Jennings, J.D., 2003. Investigation the surface energy and bond performance of compression densified wood, M. Sc. Thesis, Virginia Polymeric Institute and State University, 147 p.
- Jiang, H., and Kamdem, D.P., 2004. Development of poly (vinyl chloride)/wood composites, A Literature Review, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 10: 59-69.
- Kaborani, A., Faezipour, M., and Ebrahimi, G., 2008. Feasibility of using heat treated wood in wood/plastic composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 27: 1689-1699.
- Kocafe, D., Poncsak, S., and Boluk, Y., 2008. Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen. *Bioresources*, 3(2): 517-537.
- Kord, B., 2011. Effect of Bark Flour Content on Mechanical Properties of Wood Plastic Composites, *World Applied Sciences Journal*, 14(3): 398-401.
- Kumar, A.P., Singh, R.P., and Sarwade, B.D., 2005. Degradability of Composites, Prepared from Ethylene-Propylene Copolymer and Jute Fiber under Accelerated Aging and Biotic Environments, *Materials Chemistry and physics*, 92, 458-46.
- Mishra S., Naik J.B. and Patil Y.P., 2004. Studies on swelling properties of wood polymer composites

کاهش می‌یابد (Yang *et al.*, 2005). این بدان مفهوم است که در مواد مرکب چوب پلاستیک با خاصیت شکنندگی بیشتر، شکست راحت‌تر توسعه می‌یابد (Sewda & Maiti, 2007). اصلاح گرمایی با بهبود سازگاری بین دو فاز چوب-پلاستیک، موجب بهبود این مقاومت شد که این اثر در درصدهای بالاتر پرکننده محسوس‌تر بود.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق اثر اصلاح گرمایی پوست ممرز بر خواص مکانیکی و فیزیکی مواد مرکب آرد پوست- پلی‌پروپیلن مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج، افزایش درصد آرد پوست موجب افزایش جذب آب و بهبود مدول کششی و خمشی شد. سطح بالای مصرف پرکننده پوست، افت مقاومت‌ها را به همراه داشت. اصلاح گرمایی بهبود معنی‌داری را در خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه ایجاد کرد. به‌طور کلی می‌توان چنین بیان کرد که با استفاده از ماده لیگنوسولوزی آرد پوست ممرز، مدول کششی و مدول خمشی ماده زمینه پلی‌پروپیلن بیشترین بهبود را داشته‌اند و در بین خواص مکانیکی مورد بررسی، مقاومت به ضربه در اثر افزودن آرد پوست بیشترین کاهش را داشت. اصلاح گرمایی با افزایش سازگاری بین دو فاز چوب پلاستیک و توزیع یکنواخت پرکننده در زمینه پلیمر، مقاومت‌های مکانیکی را افزایش داد.

منابع مورد استفاده

- Abe, K., and Yamamoto H., 2006. Change in mechanical interaction between cellulose microfibril and matrix substance in wood cell wall induced by hydrothermal treatment, *Wood Science*, 52: 107-110.
- Albano, C., Ichazo, M., Gonzalez, J., Delgado, M., and Poleo, R., 2001. Effects of Filler Treatments on the Mechanical and Morphological Behavior of PP+Wood Flour and PP+Sisal Fiber. *Journal of Material Research Innovation*, 4: 284-293.
- Ates, S., Akyildiz, M. H., and Ozdemir, H., 2009. Effects of heat treatment on calabrian pine (*pinus brutia* Ten.) wood. *Bioresources*, 4(3): 1032-1043.

- Sanadi, A.R., and Caulfield, D.F., 2000. Transcrystalline Interfaces in Natural Fiber-PP Composites: Effect of Coupling Agent, *Compos. Interface*, 7: 31-43.
- Sewda, K., Maiti, S.N., 2007. Mechanical Properties of HDPE/Bark Flour Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 105: 2598-2604.
- Stark, N.M., Rowlands, R.E., 2003. Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood and Fiber Science*, 35(2):167-174.
- Stokke, D.D., Gardner, D.J., 2003. Fundamental aspects of wood as a component of thermoplastic composites, *J Vinyl Addit Technol*, 9(2): 96-104.
- Tsoumis, G., 1991. Science and Technology of wood Structure textbook, Properties, Utilisation. Van Nostrand Reinhold, New York, 125p.
- Wang, W., and Morrell J.J., 2004. Water sorption characteristics of two wood-plastic composites, *Forest Products Journal*. 54: 209-212.
- Windeisen, E., Strobel, C., and Wegener, C., 2007. Chemical changes during the production of thermo treated beech wood. *Wood Science and Technology*, 41:523-536.
- Yang, H.S., Kim, H.J., Park, H.J., Lee, B.J., and Hwang, T.S., 2005. Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler polyolefin biocomposites, *Journal of Composites Structures*, (72): 429-437.
- Yildiz, S., and Gumuskaya, E., 2007. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Building and Environment*, 42: 62-67.
- based on agrowaste and novolac. *Journal of Advances in Polymer Technology*, Vol 23, No 1, 46-50pp.
- Mohanty, A.K., Misra, M., and Drzal, L.T., 2005. Natural fibers, Biopolymers and Biocomposites, Taylor and Francis Group, Boca Raton, CRC Press 875p.
- Najafi, A., and Kazemi Najafi, S., 2007. Influence of Water Absorption on Mechanical Properties of Lignocellulosic /HDPE composites. In: *Proceeding of 2th International Conference on Recent Advances in Composites Materials*. Feb. 20-23 New Delhi, India, 213-218.
- Negro, M.J., Manzanares, P., Oliva J.M., Ballesteros I., and Ballesteros M., 2003. Changes in Various Physical/Chemical Parameters of Pinus Pinaster Wood after Steam Explosion Pretreatment, *Biomass and Bioenergy*, 25: 301-308.
- Pétrissans, M., Gérardin, P., El-Bakali, I., and Seraj, M., 2003. Wettability of heat-treated wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 69: 35-39.
- Robin, j.j., and Breton, Y., 2001. Reinforcement of recycled polyethylene with wood fiber heat treated. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 20(14): 1235-1262.
- Saini, G., Narula, A.K., Choudhary, V., and Bhardwaj, J., 2009. Effect of particle size and alkali treatment of sugarcane bagasse on thermal, mechanical, and morphological properties of PVC-bagasse composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(5): 731-740.
- Sanadi, A.R., Caulfield, D.F., and Jacobson, R.E., 1997. *Agro-fiber thermoplastic composites: paper and composites from agro-based resources*, Boca Raton, CRC Press: Lewis Publishers, 475p.

The effect of hydrothermal modification on the properties of composite made from bark flour-polypropylene

M. Davoudi¹, Gh. Asadpour², S.M. Zabihzadeh³ and M. Ghorbani^{*3}

1- M. Sc. graduated, Department of Wood and paper, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

2- Assistance Professor, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

3- *Corresponding Author, Associate Professor, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran, Email: Ghorbani_mary@yahoo.com

Received: Aug., 2015

Accepted: Feb., 2016

Abstract

Current research was conducted to investigate the effect of hydrothermal modification on the properties of composite made from bark flour-polypropylene. Wood plastic composites were divided in two groups of control and hydrothermal modification, in 4 subgroups; 10, 20, 30 and 40% of bark filler ratios. Test samples were prepared with maleic anhydride-grafted polypropylene as coupling agent by injection molding method. According to the results, bark flour increased water absorption, tensile and bending modulus. High ratio of bark fillers declined mechanical strength. Hydrothermal modification significantly improved physical and mechanical properties of composite. Tensile and flexural modulus of composite material had the highest improvement with lignocellulosic material of hornbeam bark flour. By adding bark flour, impact resistance had the greatest decrease between mechanical properties. Hydrothermal modification by increasing the crystallinity, hemicellulose degradation, loss of polarity, increased compatibility between the two phases of wood plastic composite and uniform distribution of fillers in polymeric matrix, increased mechanical resistance.

Key words: Hydrothermal modification, bark flour-polypropylene composites, physical properties, mechanical strength, horn beam