



دانشگاه گورگان و منابع طبیعی گورگان

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و سوم، شماره چهارم، ۱۳۹۵

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

تأثیر تیمار شیمیایی ماده چوبی بر خواص گرمایی و قابلیت ترشوندگی چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن

* بهزاد کرد^۱، مصطفی نبی‌نژاد مله^۲، علی بندبنی^۳ و عبدالله نجفی^۳

^۱استادیار گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد،

^۲کارشناس ارشد علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس،

^۳دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۸/۱۸

چکیده

سابقه و هدف: در سال‌های اخیر، الیاف طبیعی سهم قابل توجهی از صنعت پلاستیک را به خود اختصاص داده است، که منجر به ظهور چندسازه‌های چوب پلاستیک در صنعت ساختمان شده است. محصولات نظیر کف‌پوش، حصار، چارچوب پنجره و کاشی‌های سقف در حال معرفی به بازار هستند. علی‌رغم کاربرد وسیع، الیاف طبیعی دارای معایبی بوده که از جمله آن می‌توان به دمای پایین‌تر برای فرآورش و ناسازگاری بین الیاف طبیعی آب‌دوست و پلیمرهای آب‌گریز اشاره کرد. این مشکل را می‌توان با افزودن ماده سازگارکننده به ترکیب و اصلاح شیمیایی الیاف کاهش داد. این تحقیق با هدف بررسی تأثیر تیمار شیمیایی ماده چوبی بر خواص گرمایی جذب آب و قابلیت ترشوندگی چندسازه حاصل از آرد چوب- پلی پروپیلن انجام شد.

مواد و روش‌ها: ابتدا تیمارهای شیمیایی مختلف شامل مرسیزاسیون، استیلاسیون و بنزیلاسیون بر روی آرد چوب انجام شد. سپس آرد چوب تیمار شده به همراه پلی پروپیلن و ماده سازگارکننده در دستگاه مخلوط کن داخلی ترکیب شده و نمونه‌های آزمونی با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی

*مسئول مکاتبه: b.kord@standard.ac.ir

ساخته شد. درصد وزنی آرد چوب ۶۰ درصد وزن کل چندسازه انتخاب شد. مقدار مالئیک انیدرید پیوند شده با پلی پروپیلن در تمام تیمارها ۲ phc ثابت در نظر گرفته شد. خواص گرمایی نمونه‌ها شامل پایداری گرمایی و مقدار بلورینگی با استفاده از تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) اندازه‌گیری شد. همچنین زاویه ترشوندگی نمونه‌های تیمار شده با استفاده از روش قطره چسبنده به منظور تعیین میزان آب‌گریزی آن‌ها اندازه‌گیری و با نمونه‌های بدون تیمار مقایسه شد. کارآمدی اصلاح شیمیایی با استفاده از طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR) تأیید شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد با انجام اصلاح شیمیایی، پایداری گرمایی چندسازه به دلیل بهبود چسبندگی و قابلیت ترشوندگی در سطح اتصال افزایش یافت. از طرف دیگر میزان بلورینگی در نمونه‌های اصلاح شده به واسطه ایجاد هسته‌های بلوری در ماده زمینه پلیمری و رشد بلورها، افزایش نشان داد. همچنین با انجام تیمار شیمیایی، زاویه تماس قطره آب بر روی سطح نمونه‌ها افزایش می‌یابد. طیف FTIR نمونه‌های تیمار شده نشان داد که تغییر شدت پیک‌ها در باندهای جذبی 3400 cm^{-1} و 1740 cm^{-1} به دلیل واکنش گروه‌های هیدروکسیل و تشکیل گروه‌های استری است.

نتیجه‌گیری: براساس یافته‌های این تحقیق می‌توان نتیجه‌گیری کرد که انجام تیمار شیمیایی آرد چوب موجب افزایش پایداری گرمایی و خواص آب‌گریزی در چندسازه حاصل از پلی پروپیلن می‌شود.

واژه‌های کلیدی: چندسازه، تیمار شیمیایی، پایداری گرمایی، میزان بلورینگی، زاویه تماس

مقدمه

تولید فرآورده‌های صنعتی و ساختمانی از منابع غیر قابل تجدید و مواد اولیه تجزیه‌ناپذیر مانند فلزات و مواد پلاستیکی، در شرایطی که منابع تجدیدشونده و مواد تجزیه‌پذیر از قبیل چوب و مواد لیگنوسلولزی در دسترس باشند، مغایر با معیارها و اصول حفظ محیط‌زیست بوده و در راستای اهداف توسعه پایدار نمی‌باشد (۲۰). از جمله محصولات جدیدی که طی مدت کوتاهی به‌طور فراگیر مورد استقبال بخش‌های مختلف صنعت شامل ساختمان‌سازی، خودروسازی، نظامی و غیره قرار گرفته، چندسازه‌های حاصل از اختلاط الیاف طبیعی و پلاستیک‌ها می‌باشد. در نتیجه این اختلاط، علاوه بر این‌که موادی سبک‌تر و مقاوم‌تر از مصالح سنتی از قبیل فلزات، سرامیک‌ها و غیره به‌دست می‌آید، بلکه می‌توان برای هر کاربرد مشخص، خواص موردنظر را ایجاد کرد (۲۱). ساخت و

تولید این گروه از مواد تحت عنوان "چندسازه‌های چوب پلاستیک"^۱ در سال‌های اخیر در اکثر نقاط دنیا حاکی از قدم‌گذاردن تکنولوژی به عرصه جدیدی از کاربرد مواد در صنعت و زندگی بشر است (۲۰، ۲۱ و ۲۳). در ساخت این چندسازه‌ها محدوده وسیعی از پلاستیک‌های گرم‌انرم از قبیل پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌وینیل کلراید، پلی‌استایرن، پلی‌استر و غیره به همراه تقویت‌کننده‌های آلی نظیر الیاف طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تقویت‌کننده‌های طبیعی در مقایسه با دیگر تقویت‌کننده‌های رقیب خود مانند الیاف شیشه و پرکننده‌های معدنی دارای مزیت‌های فراوانی از جمله دانسیته کمتر، مقاومت و مدول ویژه بالاتر، قابلیت بازیافت، ساینده‌گی نسبی کم در دستگاه‌های فرایند و سهولت اصلاح سطح الیاف بوده و ضمناً به‌طور گسترده‌ای در دسترس می‌باشند. همچنین این الیاف ارزان‌تر از الیاف مصنوعی بوده و می‌توانند در بسیاری از کاربردهایی که در آن‌ها صرفه‌جویی در هزینه نسبت به خواص مقاومتی محصول ارجح است، جایگزین الیاف مصنوعی گردند (۲، ۸، ۲۰ و ۲۴).

علی‌رغم کاربرد وسیع، الیاف طبیعی دارای معایبی بوده که از جمله آن می‌توان به دمای مجاز پایین‌تر برای فراورش، دشواری پراکنده‌شدن در ماده زمینه پلیمری، و ناسازگاری بین الیاف طبیعی آب‌دوست و پلیمرهای آب‌گریز اشاره کرد (۲، ۸، ۲۰، ۲۱ و ۲۳) این ناسازگاری باعث چسبندگی ضعیف در سطح اتصال بین الیاف و ماده زمینه پلیمری شده که منجر به کاهش توانایی در انتقال تنش از ماده زمینه پلیمری به الیاف و به تبع آن کاهش استحکام مکانیکی چندسازه می‌گردد (۲۰ و ۲۱). از این‌رو اصلاح شیمیایی الیاف با هدف افزایش سازگاری و چسبندگی بین ماده زمینه پلیمری و الیاف انجام می‌شود. در فرایند اصلاح شیمیایی، ساختارهای آب‌دوست الیاف با ساختارهای آب‌گریز جایگزین شده و از این طریق با تقویت چسبندگی در سطح اتصال به آب‌گریز شدن، افزایش استحکام مکانیکی و بهبود خواص مهندسی چندسازه کمک می‌کند. از مهمترین روش‌های اصلاح شیمیایی الیاف می‌توان به مرسیزاسیون^۲، استیلاسیون^۳، بنزیلاسیون^۴، اکریلاسیون^۵، تیمار سیلانی، تیمار پرمنگنات، تیمار ایزوسیانات، تیمار پروکسید و غیره اشاره کرد (۱۴ و ۲۲).

از آنجایی که بیشتر کاربردهای چندسازه‌های چوب پلاستیک در مصارف خارج از ساختمان و در تماس با شرایط جوی (رطوبت و حرارت) است، بنابراین توجه به ویژگی‌های گرمایی و جذب آب

- 1- Wood Plastic Composites (WPCs)
- 2- Mercerization
- 3- Acetylation
- 4- Benzoylation
- 5- Acrylation

این مواد ضروری می‌باشد (۱۲). آنالیز گرمایی روش مهمی برای به‌دست آوردن اطلاعات کمی و کیفی مواد است، که با هدف مطالعه ارتباط بین ساختار مواد و خواص آن‌ها انجام می‌شود. همچنین این تکنیک نحوه دستیابی به تکنولوژی برای تولید صنعتی انواع مختلف مواد پلیمری، به‌خصوص در چندسازه‌های پلیمری تقویت شده با الیاف را فراهم می‌سازد (۲۵). از طرفی جذب آب در چندسازه‌های چوب پلاستیک از عوامل مهم و مؤثر در خواص کاربرد نهایی آن محسوب می‌شود. افزایش مقدار رطوبت در چندسازه‌ها موجب کاهش افت ویژگی‌های مکانیکی و ثبات ابعاد آن‌ها می‌شود (۱). قابلیت ترشوندگی در چندسازه‌های چوب پلاستیک به‌دلیل برخورد قطره با سطح چندسازه و ایجاد فعل و انفعالات بین دو فاز (مایع و جامد) نقش مهمی در کیفیت نهایی فرآورده بازی می‌کند (۶ و ۱۰). فاکتورهای مختلفی نظیر: مقدار رطوبت، میزان نفوذپذیری، کشش سطحی، سرعت پخش شدن قطره و نحوه اتصال در منطقه بین فازی پلیمر-الیاف بر کیفیت ترشوندگی چندسازه اثر گذار است (۱۹).

پژوهش‌های متعددی در زمینه تأثیر اصلاح شیمیایی سطح الیاف بر خواص مهندسی چندسازه پلیمری تقویت شده با الیاف طبیعی انجام گرفته است (۳-۵، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۵، ۱۶ و ۱۸). با این وجود در زمینه خواص گرمایی و رفتار ترشوندگی آن‌ها اطلاعات کمی در دسترس است. لذا در این پژوهش سعی بر آن است که تأثیر تیمار شیمیایی ماده چوبی بر خواص گرمایی و قابلیت ترشوندگی چندسازه حاصل از آرد چوب- پلی‌پروپیلن مورد مطالعه قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

مواد: در این تحقیق از پلی‌پروپیلن تولید شده توسط شرکت پتروشیمی اراک با شاخص جریان مذاب ۱۸ گرم بر ده دقیقه و چگالی ۰/۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب با نام تجاری V 30S به‌عنوان ماده پلیمری، از مالئیک انیدرید پیوند شده با پلی‌پروپیلن (PP-g-MA) از محصولات شرکت بلژیکی Solvay با شاخص جریان مذاب ۶۴ گرم بر ده دقیقه و نام تجاری Priex 20070 به‌عنوان عامل سازگارکننده استفاده شد. همچنین از آرد چوب مخلوط پهن برگان تهیه شده از شرکت آریا سلولز با اندازه ابعاد ۱۵۰ میکرون، به‌عنوان ماده تقویت‌کننده استفاده گردید. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق شامل هیدروکسید سدیم، اسید استیک، انیدرید استیک، اسید سولفوریک و بنزین کلراید از شرکت مرک با درجه خلوص آزمایشگاهی (۹۸-۹۹ درصد) تهیه شد.

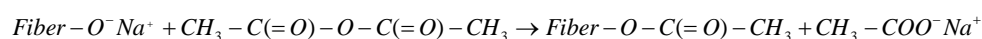
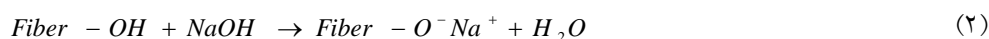
روش‌ها

اصلاح شیمیایی

تیمار قلیایی: آرد چوب در محلول قلیایی هیدروکسید سدیم با غلظت ۵ درصد در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شد. نسبت محلول قلیایی به آرد چوب ۲۰ به ۱ در نظر گرفته شد. پس از انجام تیمار، آرد چوب به‌طور کامل با آب مقطر شستشو داده شد تا NaOH اضافی از آن زدوده شده و سرانجام شستشوی نهایی با محلول اسید استیک ۱ درصد انجام گرفت. در نهایت آرد چوب تیمار شده به مدت ۴۸ ساعت در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود. واکنش این تیمار در رابطه (۱) نمایش داده شده است.

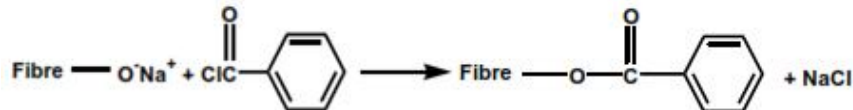
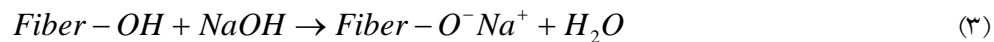


تیمار اسیدی: آرد چوب پیش تیمار شده با محلول NaOH را به مدت ۱ ساعت در محلول اسید استیک گلاسیال با غلظت ۵۵ درصد در دمای اتاق غوطه‌ور شد. سپس آرد چوب را خارج نموده و به درون محلول انیدرید استیک حاوی چند قطره اسیدسولفوریک به مدت ۵ دقیقه غوطه‌ور نموده، سرانجام عملیات زه‌کشی انجام گرفت. پس از آن آرد چوب را در فویل آلومینیومی به مدت ۵ ساعت در آون در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده تا فرایند استیلاسیون تکمیل گردد، سپس آرد چوب را از آون خارج نموده و پس از خنک شدن به‌طور کامل با آب مقطر شستشو داده تا مواد شیمیایی از آن خارج شده و پس از رسیدن به pH=۷ مجدداً در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شد تا خشک شود. واکنش این تیمار در رابطه (۲) نمایش داده شده است.



تیمار بنزیلی: آرد چوب پیش تیمار شده با محلول NaOH را به مدت ۳۰ دقیقه در محلول محتوی هیدروکسید سدیم با غلظت ۱۰ درصد و بنزیل کلراید با غلظت ۳ درصد غوطه‌ور شد. پس از انجام تیمار، آرد چوب به‌طور کامل با آب مقطر شستشو داده شد تا NaOH اضافی از آن زدوده شده و سرانجام آرد چوب را به مدت ۱ ساعت در اتانول قرار داده تا بنزیل کلراید غیرفعال از آن خارج شود.

در نهایت آرد چوب به مدت ۴۸ ساعت در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود. واکنش این تیمار در رابطه (۳) نمایش داده شده است.



فرایند اختلاط و ساخت نمونه: پس از انجام مرحله تیمار شیمیایی و خشک کردن آرد چوب، فرآیند اختلاط مواد مطابق جدول ۱ توسط دستگاه مخلوط کن داخلی^۱ (مدل HBI System 90 ساخت شرکت آمریکایی Haake Buchler) در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۶۰ دور در دقیقه انجام شد. پس از اختلاط مواد، چندسازه بی‌شکل تولید شده پس از سرد شدن دوباره آسیاب شده و به دستگاه قالب‌گیری تزریقی^۲ نیمه صنعتی مدل EM80 ساخت شرکت اصلانیان منتقل شد. در این دستگاه گرانول‌ها ابتدا ذوب شده و بعد با فشار زیاد به داخل قالب تزریق شدند. دمای سیلندر تزریق ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، فشار تزریق ۱۰۰ بار، زمان دوره تزریق ۲۰ ثانیه در نظر گرفته شد، در نهایت نمونه‌های آزمونی از قالب بیرون آورده شدند. برای حصول اطمینان از شرایط یکنواخت دمایی و رطوبتی، تمام نمونه‌های آزمونی استاندارد ساخته شده در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد به مدت یک هفته قرار داده شدند تا با رطوبت و دمای محیط به تعادل برسند.

جدول ۱- درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده ترکیب تیمارهای مختلف چندسازه آرد چوب- پلی‌پروپیلن.

Table 1. The composition of WF/PP composite formulations.

شماره تیمار	اصلاح شیمیایی	آرد چوب (درصد)	پلی‌پروپیلن (درصد)	سازگارکننده (phc)
Treatment	Chemical modification	Wood flour (%)	Polypropylene (%)	PP-g-MA (phc)
1	Untreated	60	40	2
2	Mercerization	60	40	2
3	Acetylation	60	40	2
4	Benzoylation	60	40	2

1- Haake Internal Mixer

2- Injection Molding

اندازه‌گیری خواص گرمایی

آزمون وزن‌سنجی گرمایی: برای انجام این آزمون نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۵ تا ۷ میلی‌گرم از تیمارهای مورد مطالعه تهیه و در دستگاه TGA قرار داده شد. نمونه‌ها از دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه گرم شدند. این آزمون در مجاورت گاز نیتروژن (۹۹/۵ درصد نیتروژن و ۰/۵ درصد اکسیژن) در شرایط اتمسفریک با نرخ جریان ۲۰ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد تا از اکسایش مواد جلوگیری شود. کاهش وزن نمونه‌ها در طی زمان گرمادهی ثبت و سرعت کاهش آن نیز با استفاده از نمودار مشتق تجزیه وزن‌سنجی گرمایی نسبت به دما^۱ (DTG) و نرم‌افزار دستگاه محاسبه شد. برای انجام آزمون وزن‌سنجی گرمایی از دستگاه Pyris ساخت Elmer Perkin کشور انگلستان استفاده شد.

آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی: برای انجام این آزمون نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۵ تا ۷ میلی‌گرم از تیمارهای مورد مطالعه تهیه، و سپس در محفظه‌های آلومینیومی کوچک به کمک پرس دستی فشرده و در دستگاه قرار داده شد. گرمادهی به صورت ناهم‌دما و به مقدار ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به ترتیب زیر انجام شد.

- گرمادهی از ۲۵ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

- گرمادهی در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه برای از بین بردن سابقه گرمادهی اولیه

- خنک کردن از دمای ۳۰۰ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد

- گرمادهی مجدد از ۲۵ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

برای انجام این آزمون از دستگاه Netzsch مدل F2-Maia ساخت کشور آلمان استفاده شد. داده‌های اولین سرمایش و دومین مرحله گرمادهی برای تحلیل نتایج استفاده شدند. از روی الگوی گرمایی به دست آمده، دمای ذوب (T_m)، گرمای نهان ذوب (ΔH_m)، دمای بلورینگی (T_c) و گرمای نهان بلورینگی (ΔH_c) تعیین شدند. میزان بلورینگی (X_c) با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد.

1- Derivative Thermogravimetric (DTG)

اندازه‌گیری زاویه تماس: برای اندازه‌گیری زاویه تماس از روش قطره چسبنده^۱ به‌عنوان روش متداول برای تعیین ویژگی ترشوندگی سطوح جامد با استفاده از دستگاه زاویه‌سنج Goniometer مدل PG-X ساخت کشور سوئیس انجام شد. برای این منظور، ۱۰ میکرولیتر آب مقطر به‌صورت یک قطره با استفاده از میکروپیپت بر روی سطح نمونه به ابعاد ۵ × ۵ سانتی‌متر قرار داده شد. پس از قرارگیری قطره آب روی سطح نمونه، به کمک یک میکروسکوپ نوری، پخش شدن قطره آب تا لحظه تبدیل آن به یک فیلم نازک تصویربرداری شد. سپس با استفاده از نرم‌افزار Movie Maker و در توالی زمانی هر ۵ ثانیه یکبار از تغییر تدریجی قطره عکس تهیه شد. بر روی عکس‌های مزبور و در محیط نرم‌افزار Image Tools زاویه تماس قطره با سطح تماس نمونه و در هر دو طرف قطره آب اندازه‌گیری شد تا روند تغییر زاویه تماس قطره آب تعیین شود. این آزمون در مورد هر تیمار در مدت زمان ۲۷۰ ثانیه و با پنج تکرار انجام شد.

طیف‌سنجی مادون‌قرمز^۲: جهت بررسی تغییرات تیمارهای شیمیایی بر روی آرد چوب از طیف‌سنجی مادون قرمز (دستگاه طیف‌سنج PUYCOM مدل SP 1100) استفاده شد. برای این منظور، ابتدا آرد چوب به‌صورت پودر با ماده برمید پتاسیم مخلوط و به‌وسیله پرس دستی فشرده شد، سپس دیسک تولیدی در سلول دستگاه تحت تابش طیف مادون‌قرمز در دامنه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ 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.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی: طیف FTIR مربوط به نمونه بدون تیمار (نمونه شاهد) در شکل (a) نشان داده شده است. پیک قوی در باند جذبی $3444/2\text{ cm}^{-1}$ حاصل از ارتعاش کششی پیوندهای هیدروژنی گروه هیدروکسیل (OH) است. پیک در باند جذبی $3008/4\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H ترکیبات هیدروکربنی موجود در الیاف است. پیک مشاهده شده در باند جذبی $1741/4\text{ cm}^{-1}$ متعلق به جذب ارتعاش کربونیل (C=O) همی سلولز موجود در الیاف است. پیک ایجاد شده در باند جذبی $1511/9\text{ cm}^{-1}$ مربوط به حلقه بنزنی، در باند جذبی $1461/8$ متعلق به ارتعاش خمشی پیوند CH_2 در

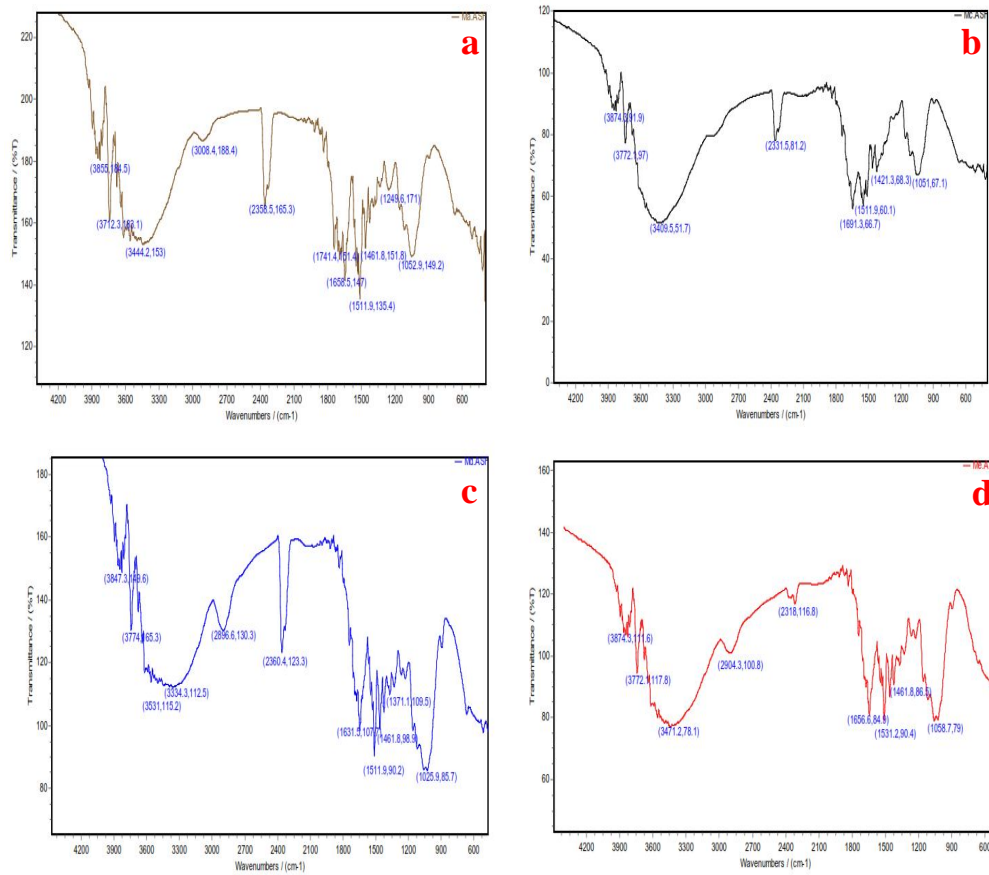
1- Sessile drop

2- Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

لیگنین، و در باند جذبی $1249/6 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی استیل در لیگنین می‌باشد. همچنین باند مشاهده شده در عدد موجی 892 cm^{-1} متعلق به پیوند β گلیکوزیدی بین واحدهای قندی در همی سلولز و سلولز می‌باشد. وجود پیک در باند جذبی $2358/5 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به رطوبت است. طیف FTIR مربوط به تیمار قلیایی در شکل (b) نشان دهنده آن است که پیک در باند جذبی $1741/4 \text{ cm}^{-1}$ حذف شده است، که بیانگر حذف ترکیبات غیرسلولزی شامل چربی‌ها، واکس، مواد پکتینی و همی سلولز موجود در الیاف است. همچنین در شکل (b) مشاهده می‌شود که پیوند O-H در عدد موجی $3444/2 \text{ cm}^{-1}$ تحت تأثیر تیمار قلیایی قرار گرفته و از شدت آن کاسته شده است. دلیل اصلی این رفتار آن است که با انجام تیمار قلیایی منطقه آمورف سلولزی در اثر حذف گروه‌های هیدروکسیل در شبکه الیاف توسعه می‌یابد. در شکل (c) مشاهده می‌شود با انجام تیمار اسیدی پیک جدیدی در باند جذبی $1631/5 \text{ cm}^{-1}$ ایجاد شده است که مربوط به ارتعاش کششی گروه کربوکسیلیک اسید یا استر است. کاهش شدت ارتعاش گروه هیدروکسیل در باند جذبی $3334/3 \text{ cm}^{-1}$ به واسطه انجام تیمار اسیدی نشان دهنده موفقیت فرایند استیلاسیون است. در شکل (d) مشاهده می‌شود با انجام تیمار بنزینی شدت پیک در باند جذبی $1744/1 \text{ cm}^{-1}$ کاهش یافته که دلیل آن تشکیل پیوندهای استری به واسطه واکنش بین گروه‌های هیدروکسیل و بنزین کلراید می‌باشد. از طرفی شدت پیک نیز در باند جذبی $3444/2 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل انجام فرایند بنزیلاسیون و جایگزینی گروه‌های بنزینی با گروه هیدروکسیل کاهش یافته است.

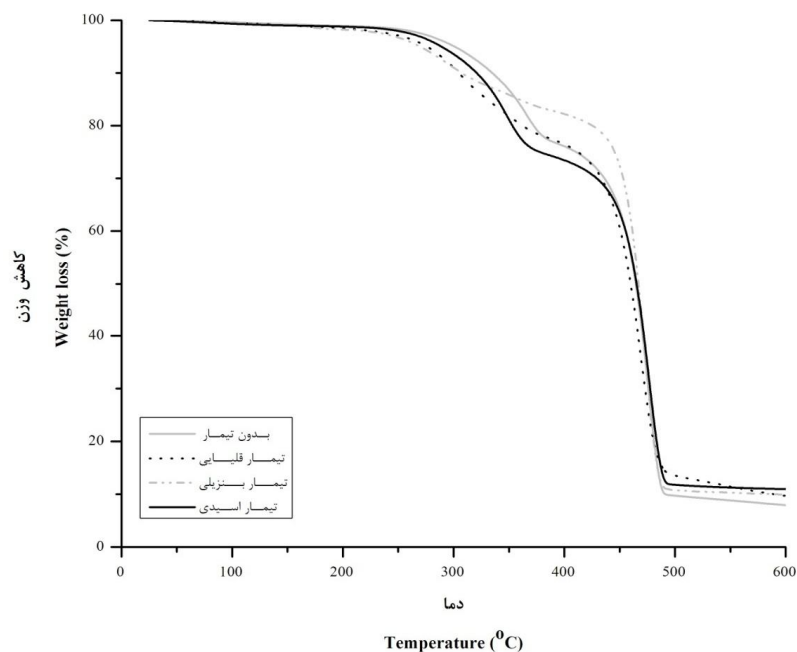
خواص گرمایی

تجزیه وزن‌سنجی گرمایی: تأثیر اصلاح شیمیایی سطح الیاف بر کاهش وزن چندسازه آرد چوب- پلی‌پروپیلن در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که در منحنی TGA مشاهده می‌شود، روند کاهش وزن در نمونه‌های تیمار شده و تیمار نشده مشابه است، اما بیشترین مقدار کاهش وزن در نمونه‌های بدون تیمار مشاهده می‌شود. از طرفی کمترین مقدار افت وزن به ترتیب در تیمار اسیدی، بنزینی و قلیایی مشاهده شد. در نتیجه می‌توان گفت که با انجام اصلاح شیمیایی سطح الیاف پایداری گرمایی چندسازه آرد چوب- پلی‌پروپیلن افزایش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد که با انجام اصلاح شیمیایی، ترکیبات غیرسلولزی و مواد پوشش‌دهنده بر روی سطح خارجی دیواره سلولی مانند واکس‌ها و روغن‌ها از الیاف خارج شده و موجب چسبندگی بهتر در سطح اتصال آرد چوب و ماده زمینه پلیمری می‌شود، که به واسطه آن مقاومت چندسازه در برابر تخریب گرمایی افزایش می‌یابد (۱۳-۱۶).



شکل ۱- طیف جذب مادون‌قرمز در چندسازه آرد چوب- پلی‌پروپیلن (a) بدون تیمار (b) تیمار قلیایی (c) تیمار اسیدی (d) تیمار بنزیلی.

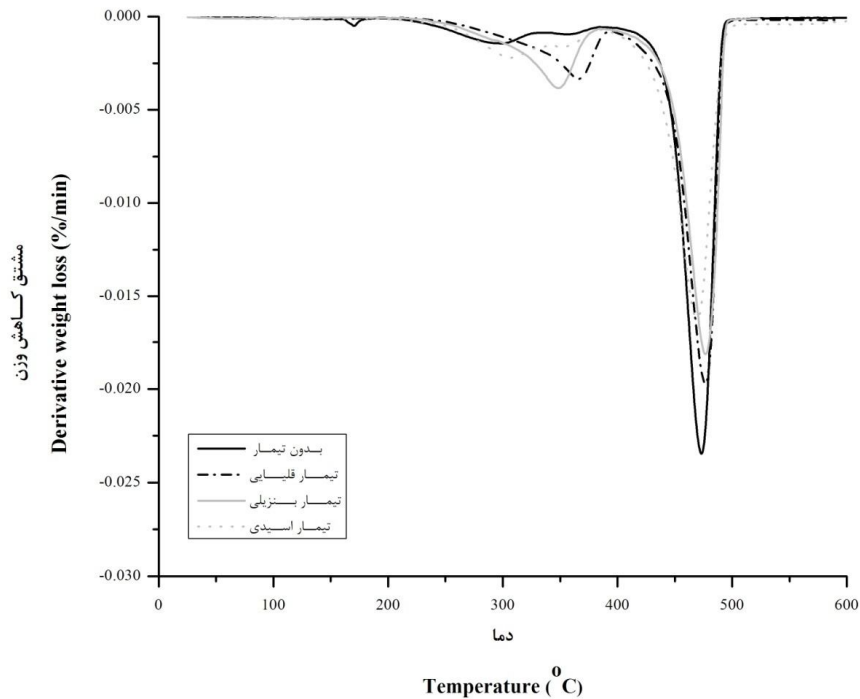
Figure 1. FTIR Spectra of WF/PP composites: (a) Untreated (b) Mercerization (c) Acetylation (d) Benzoylation.



شکل ۲- تأثیر تیمار شیمیایی ماده چوبی بر کاهش وزن چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن.

Figure 2. Effect of chemical modification of wood material on weight loss of WF/PP composites.

پدیده کاهش وزن در اثر تخریب گرمایی را می‌توان با مطالعه منحنی مشتق کاهش وزن، بهتر مطالعه کرد. این منحنی نرخ تخریب و تجزیه ماده را نشان می‌دهد. تأثیر اصلاح شیمیایی سطح الیاف بر کاهش وزن چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که در منحنی DTG مشاهده می‌شود با انجام اصلاح شیمیایی، پایداری گرمایی نمونه‌های تیمار شده در مقایسه با نمونه بدون تیمار افزایش می‌یابد. دلیل این مسئله بهبود چسبندگی و قابلیت ترشوندگی در سطح اتصال، به‌واسطه انجام اصلاح شیمیایی است (۱۳-۱۶).



شکل ۳- تأثیر تیمار شیمیایی ماده چوبی بر مشتق کاهش وزن چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن.

Figure 3. Effect of chemical modification of wood material on derivative weight loss of WF/PP composites.

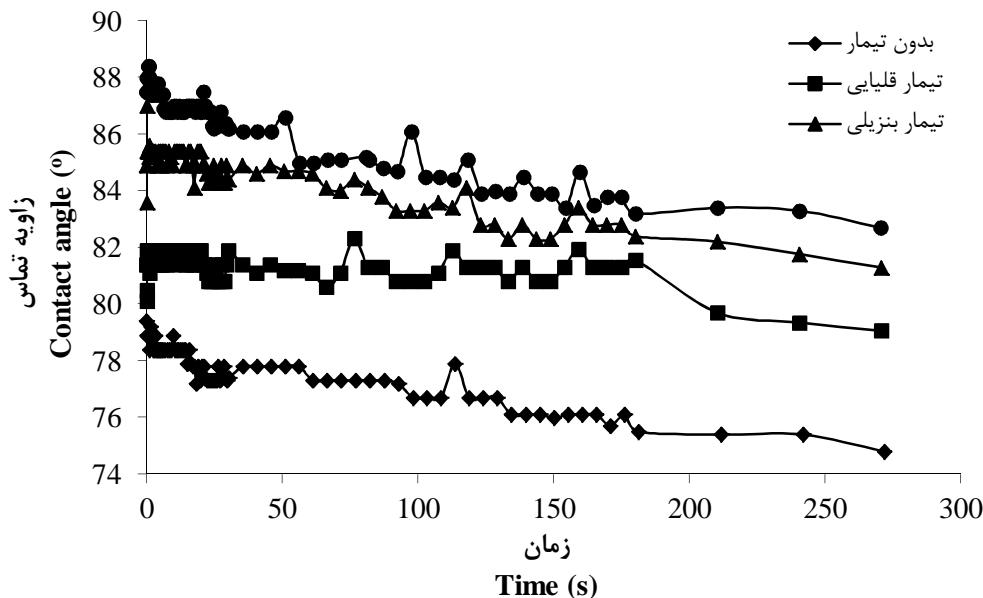
آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی: نتایج بررسی تأثیر اصلاح شیمیایی سطح الیاف بر خواص گرمایی چندسازه با اندازه‌گیری DSC در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با انجام اصلاح شیمیایی، دمای ذوب، دمای بلورینگی و میزان بلورینگی چندسازه افزایش می‌یابد. دلیل این مسئله را می‌توان به افزایش درگیری و نزدیکی زنجیره‌های پلیمر و آرد چوب و به تبع آن افزایش قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری نسبت داد. در واقع با انجام اصلاح شیمیایی سطح الیاف، چسبندگی و قابلیت ترشوندگی در سطح اتصال آرد چوب و ماده زمینه پلیمری افزایش یافته، که منجر به افزایش قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری در بستر پلیمر و تحریک به تشکیل سریع‌تر بلورها می‌شود (۱۶-۱۹).

جدول ۲- تأثیر تیمار شیمیایی ماده چوبی بر خواص گرمایی چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن.

Table 1. Effect of chemical modification of wood material on thermal properties of WF/PP composites.

میزان بلورینگی	گرمای نهان ذوب	دمای بلورینگی	دمای ذوب	اصلاح شیمیایی
X_c (%)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	T_m (°C)	Chemical modification
57.53	79.4	128.5	161.3	Untreated
59.78	82.5	130.4	164.7	Mercerization
61.37	84.7	132.2	166.4	Acetylation
60.36	83.3	131.3	165.5	Benzoylation

زاویه تماس: تأثیر تیمار شیمیایی ماده چوبی بر زاویه تماس چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با انجام تیمار شیمیایی، زاویه تماس قطره آب بر روی سطح چندسازه افزایش می‌یابد. به نحوی که بیشترین مقدار زاویه تماس در نمونه‌های تیمار شده (به ترتیب: تیمار اسیدی، تیمار بنزیلی و تیمار قلیایی) و کمترین مقدار آن در نمونه‌های بدون تیمار مشاهده شد. در نتیجه می‌توان گفت که با انجام تیمار شیمیایی ماده چوبی، سرعت پخش شدن و تحلیل رفتن قطره در چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن کاهش یافته و به تبع آن زمان لازم برای کوچک شدن زاویه تماس قطره آب بر روی سطح نمونه‌ها افزایش می‌یابد. دلیل این مسئله را می‌توان به کاهش شمار گروه‌های هیدروکسیل مستقر بر روی زنجیره‌های همی سلولز و انجام واکنش‌های استری مرتبط دانست (۱۶-۱۹ و ۲۲). از طرفی افزایش زاویه تماس نمونه‌های تیمار شده در مقایسه با نمونه‌های بدون تیمار را می‌توان به بهبود چسبندگی در سطح اتصال نسبت داد، زیرا با انجام تیمار شیمیایی ماده چوبی قابلیت ایجاد هسته‌های بلوری در بستر پلیمر افزایش یافته و این مسئله منجر به تشکیل سریع‌تر بلورها می‌شود و می‌تواند مکان‌های جذب رطوبت در چندسازه (گروه‌های هیدروکسیل) را مسدود کند و مانع از دسترسی مولکول‌های آب به این مکان‌ها شود و در نهایت قابلیت ترشوندگی سطح چندسازه را کاهش دهد (۹، ۱۳، ۱۴ و ۲۲).



شکل ۴- تأثیر تیمار شیمیایی ماده چوبی بر زاویه تماس چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن.

Figure 4. Effect of chemical modification of wood material on the contact angle of WF/PP composites.

نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که تیمار شیمیایی ماده چوبی باعث افزایش میزان بلورینگی و پایداری گرمایی در چندسازه آرد چوب- پلی پروپیلن می‌شود. از طرف دیگر زاویه تماس در نمونه‌های تیمار شده به مراتب بیشتر از نمونه‌های بدون تیمار است. در واقع انجام تیمار شیمیایی، پایداری گرمایی و افزایش ویژگی آب‌گریزی در چندسازه را به همراه دارد. همچنین نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) نشان داد که شدت پیک‌ها در باندهای جذبی $3444/2 \text{ cm}^{-1}$ و $1741/4 \text{ cm}^{-1}$ به واسطه واکنش گروه‌های هیدروکسیل و تشکیل گروه‌های استری تغییر یافته است.

منابع

- Adhikary, K.B., Pang, S., and Staiger, M.P. 2008. Long-term moisture absorption and thickness swelling behavior of recycled thermoplastics reinforced with pinus radiata sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 142(2): 190-198.
- Agarwal, B.D., and Broutman, L.J. 1980. *Analysis and performance of fiber composites*. John Willy and Sons, Inc, USA, 342p.

3. Borysiak, S., and Doczekalska, B. 2006. Influence of chemical modification of wood on the crystallization of polypropylene. *Holz u. Holzwerkstoff*, 64: 451-459.
4. Dányádi, L., Móczó, J., and Pukánszky, B. 2010. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites. *Composites: Part A*, 41: 199–206.
5. Dominkovics, Z., Danyadi, L., and Pukánszky, B. 2007. Surface modification of wood flour and its effect on the properties of pp/wood composites. *Composites Part A*, 38(8): 1893-1901.
6. Fallah-Moghadam, P., and Mohebbi, B. 2012. Water Absorption and dimensional stability of polypropylene/acetylated wood fiber. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 18(4): 29-44
7. Farsi, M. 2010. Wood–plastic composites: influence of wood flour chemical modification on the mechanical performance. *Journal of Reinforced Plastic and Composites*, 29(24): 3587–3592.
8. Felix, R. 1993. *Handbook of polymer- fiber composites*. Longman Group, UK, 418p.
9. Ghasemi, I., and Farsi, M. 2010. Interfacial behavior of wood plastic composite: Effect of chemical treatment on wood fibers. *Iranian Polymer Journal*, 19(10): 811-818.
10. Ghanbarzadeh, B., Abolghasemi Fakhri, L., Dehghannya, J., and Entezami, A.A. 2013. Comparing permeability, contact angle and thermal properties of carboxymethyl cellulose based nanocomposite containing two types of nanofillers: nanoclay and cellulose nanowhiskers. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 32(3): 13-24.
11. Jacob, M., and Anandjiwala R.D. 2009. Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites. *Composites: Part A*, 40: 442–448
12. Kazemi Najafi, S., Kiaeifar, A., Tajvidi, M., and Hamidinia, E. 2007. Water absorption behavior and thickness swelling rate of composites from sawdust and recycled plastics. *Journal of Reinforced Plastic and Composites*, 26(3): 341-348.
13. 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*, In Press, DOI: 10.1177/0892705714551592
14. 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 Polymer Environment*, 15: 25–33.
15. Liu, W., Mohanty, M., and Askeland, A.K. 2004. Influence of fiber surface treatment on properties of Indian grass fiber reinforced soy protein based biocomposites. *Journal of Polymer Science*, 45(22): 7589–7596.

16. Matuana, L.M., Balatinec, J., Park, C.B., and Sodhi, R. 2001. Surface characteristics of estrified cellulosic fibers by XPS and spectroscopy. *Wood Science and Technology*, 35: 191-201.
17. Mirzaei, G.H., Mohebbi, B., and Tabarsa, T. 2012. Collapsibility and wettability of hydrothermally treated wood. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 3(1): 1-11
18. 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.
19. Mohebbi, B., Fallah-Moghadam, P., Ghotbifar, A.R., and Kazemi Najafi, S. 2011. Influence of maleicanhydride-polypropylene (MAPP) on wettability of polypropylene/wood flour/glass fiber hybrid composites. *Journal of Agriculture and Science*, 13: 877-884.
20. Oksman, K., and Sain, M. 2008. *Wood-Polymer Composites*. Woodhead Publishing Ltd, Great Abington, Cambridge, UK, 366p
21. Rowell, R.M., Sandi, A.R., Gatenholm, D.F., and Jacobson, R.E. 1997. Utilization of natural fibers in plastic composites: Problem and opportunities in lignocellulosic composites. *Journal of Composite*, 18: 23-51
22. Susheel, K., Kaith, B.S., and Inderjeet K. 2009. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites: A Review. *Polymer Engineering Science*, 49: 1253-1272.
23. Woodhams, R.T., Thomas, G., and Rodgers, D.K. 1984. Wood fibers as reinforcing fillers for polyoefins. *Journal of Polymer Engineering Science*, 24: 1166-1171.
24. Wolcott, M.P. 1993. *Wood fiber polymer composites; Fundamental concept processes and material options*. Forest Product Society, USA, 68p.
25. Yang, H.S., Wolcott, M.P., Kim, H.S., and Kim, H.J. 2005. Thermal properties of lignocellulosic filler-thermoplastic polymer bio-composite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 82: 157-160.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 23 (4), 2016
<http://jwfst.gau.ac.ir>

Effect of chemical modification of wood material on the thermal properties and wettability of wood flour-polypropylene composites

***B. Kord¹, M. Nabinejad Maleh², A. Bandboni² and A. Najafi³**

¹Assistant Prof., Dept., of Paper and Packaging Technology, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute, ²M.Sc. Graduate, Dept., of Wood and Paper Science and Technology, Chalous Branch, Islamic Azad University, ³Associate Prof., Dept., of Wood and Paper Science and Technology, Chalous Branch, Islamic Azad University

Received: 04/30/2015 ; Accepted: 11/09/2015

Abstract

Background and objectives: In recent years, natural fibers have made significant contributions to the plastic industry, which has led to the emergence of wood plastic composites (WPC) in the construction industry. Products such as decking, fencing, siding, window framing, and roof tiles are being introduced into the market. The uses of wood plastic composites are also increasing in automotive, transportation, military, and etc. Despite the widespread application, the natural fibers have some disadvantages, such as lower processing temperature, and incompatibility between the hydrophilic fibers and hydrophobic polymers. This problem can be alleviated by incorporation of coupling agent into the compound and modification of the fibers. This research was carried out to investigate on the effect of chemical modification of wood material on the thermal properties and wettability of wood flour - polypropylene composites.

Materials and methods: Firstly, the different chemical treatments on wood flour, namely mercerization, acetylation and benzoilation were done. Then, the chemically treated fibers with polypropylene and coupling agent were compounded by an internal mixer, and samples were fabricated by injection molding. The weight ratio of wood flour was 60% based on the total weight of composites. The amount of PP-g-MA as was fixed at 2 phc for all formulations. Thermal properties and fractional crystallinity of samples were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), and then compared with those of untreated samples. The wettability of chemically treated samples were also

*Corresponding author: b.kord@standard.ac.ir

measured by sessile drop method to determine the water repellency, and compared with those of untreated samples.

Results: Results indicated that the thermal stability of composites increased by applying chemical treatments due to improving the interface adhesion and good wettability. Furthermore, the fractional degree of crystallinity of chemically treated samples increased due to the growth of crystals and the formation of nucleates in the polymer matrix. Furthermore, the distributions speed of the water droplet on the samples decreased by applying chemical treatments due to the increasing of contact angle evolution time of the water droplet on the sample surface. FTIR spectra of treated fibers showed that the intensity of the bonds at 3400 and 1740 cm^{-1} change due to reaction of O-H groups and formation of ester groups in samples.

Conclusion: Based on the findings, it can be concluded that the chemical treatments have improved the thermal stability and hydrophobicity of composites.

Keywords: Composite, Chemical modification, Water absorption, Thickness swelling, Contact angle