



University of Tehran

Mechanical and thermal behaviors of acrylate-modified wood flour/polypropylene composite

Maryam Ghorbani Kookandeh^{1*} | Nadia Talebi² | Seyed Mojtaba Amininasab³ |
Forough Dastoorian⁴

1. Corresponding author, Department of Wood and Cellulosic Products Engineering, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. Email: m.ghorbani@sanru.ac.ir

2. Department of Wood and Cellulosic Products Engineering, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. Email: ntalebi992@yahoo.com

3. Department of Chemistry, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran. Email: m.amininasab@uok.ac.ir

4. Department of Wood and Cellulosic Products Engineering, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. Email: f.dastoorian@sanru.ac.ir

ARTICLE INFO

Article type:

Research Article

Article History:

Received: 20 August 2024

Revised: 20 November 2024

Accepted: 20 November 2024

Published online: 15 December 2024

Keywords:

Acrylate compounds,
Mechanical behavior,
Morphology,
Thermal stability,
Wood plastic composite.

ABSTRACT

The compatibility between the polymer matrix and natural fillers is improved by using a coupling agent or modifying the fillers. This study investigates the effect of acrylate modification of natural fillers with glycidyl methacrylate (GMA) and glycidyl methacrylate/methyl methacrylate (GMA/MMA) on the properties of poplar wood flour/polypropylene composites at different weight ratios, with and without maleic anhydride grafted to polypropylene, produced by the injection molding method. Bending and tensile strengths were significantly improved by increasing the proportion of wood flour up to 30%, but these properties decreased at a filler ratio of 40%. In samples with higher filler ratios, the effect of the coupling agent and filler modification on improving properties was more significant. Notch impact resistance decreased with increasing filler ratio, and the coupling agent and filler modification with GMA reduced this resistance compared to the control samples. The decrease was more pronounced for the composite containing the combined modified fillers, as more force was required for crack development. Greater integrity and fewer holes in the structure of products containing wood flour modified with GMA and GMA/MMA significantly improved the thermal stability of the resulting composite compared to the product containing only the coupling agent, which was more evident for the sample containing the combined modified filler, especially at higher filler ratios.

Cite this article: Ghorbani Kookandeh, M., Talebi, N., Amininasab, S.M., Dastoorian, F. (2024). Mechanical and thermal behaviors of acrylate-modified wood flour/polypropylene composite. *Journal of Forest and Wood Products*, 77 (3), 275-286. DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwf.2024.380801.1307>



© The Author(s) **Publisher:** University of Tehran Press.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwf.2024.380801.1307>



دانشگاه تهران

نشریه جنگل و فرآورده‌های چوب

شاپا الکترونیکی: ۰۵۳۰-۲۳۸۳

سایت نشریه: <https://jfwf.ut.ac.ir>

رفتار مکانیکی و حرارتی چندسازه آرد چوب اصلاح شده با ترکیبات آکریلاتی/پلی پروپیلن

مریم قربانی کوکنده^{۱*} | نادیا طالبی^۲ | سید مجتبی امینی نسب^۳ | فروغ دستوریان^۴

۱. نویسنده مسئول، گروه مهندسی چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ساری، ایران. رایانامه:

m.ghorbani@sanru.ac.ir

۲. گروه مهندسی چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ساری، ایران. رایانامه:

ntalebi992@yahoo.com

۳. گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران. رایانامه: m.amininasab@uok.ac.ir

۴. گروه مهندسی چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ساری، ایران. رایانامه:

f.dastoorian@sanru.ac.ir

اطلاعات مقاله

چکیده

سازگاری بین پرکننده‌های طبیعی و ماده زمینه پلیمری با بکارگیری جفت‌کننده و اصلاح پرکننده‌ها بهبود می‌یابد. تحقیق حاضر، اثر اصلاح آکریلاتی پرکننده طبیعی با گلیسیدیل متاکریلات (GMA) و گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات (GMA/MMA) بر خواص چندسازه چوب پلاستیک آرد چوب صنوبر/پلی پروپیلن تولید شده به نسبت‌های وزنی مختلف (۸۰:۲۰، ۷۰:۳۰ و ۶۰:۴۰ درصد)، بدون و با جفت‌کننده انیدرید مالئیک پیوند شده به پلی پروپیلن، به روش قالب‌گیری تزریقی را بررسی می‌کند. مقاومت‌های خمشی و کششی با افزایش نسبت آرد چوب تا ۳۰ درصد، بهبود معنی‌داری یافتند، اما در نسبت پرکننده ۴۰ درصد این ویژگی‌ها کاهش داشتند و در نمونه‌های حاوی نسبت‌های بیشتر پرکننده، اثر جفت‌کنندگی و اصلاح در بهبود خواص محسوس‌تر بود. مقاومت به ضربه فاق‌دار، با افزایش پرکننده کاهش یافت و حضور جفت‌کننده و اصلاح پرکننده با GMA، این مقاومت را در قیاس با نمونه‌های شاهد کاهش داد، که برای چندسازه حاوی پرکننده اصلاح تلفیقی شده به دلیل لزوم اعمال انرژی بیشتر برای توسعه ترک، بیشتر از سایر تیمارها بود. یکپارچگی بیشتر و حفره‌های کمتر ساختار فرآورده‌های حاوی آرد چوب اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات و گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات به بهبود محسوس‌تر پایداری حرارتی در مقایسه با چندسازه حاوی جفت‌کننده انجامید که در نمونه حاوی پرکننده اصلاح تلفیقی شده و در نسبت‌های بیشتر پرکننده محسوس‌تر بود.

نوع مقاله:

پژوهشی

تاریخ‌های مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۳۰

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۰۸/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۳۰

تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۰۹/۲۵

کلیدواژه:

پایداری حرارتی،

ترکیبات آکریلاتی،

چندسازه چوب پلاستیک،

رفتار مکانیکی،

ریخت‌شناسی.

استناد: قربانی کوکنده؛ مریم، طالبی؛ نادیا، امینی نسب؛ سید مجتبی، دستوریان؛ فروغ (۱۴۰۳). رفتار مکانیکی و حرارتی چندسازه آرد چوب اصلاح شده با ترکیبات

آکریلاتی/پلی پروپیلن. نشریه جنگل و فرآورده‌های چوب، ۷۷ (۳)، ۲۷۵-۲۸۶. DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwf.2024.380801.1307>

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

© نویسنده‌گان.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwf.2024.380801.1307>



۱. مقدمه

در سال‌های اخیر، با توسعه بکارگیری چندسازه‌های چوب‌پلاستیک در بسیاری از کاربردهای سازه‌ای و ساختمانی، تحقیقات کاربردی زیادی در زمینه استفاده از منابع چوبی و پسماندهای کشاورزی به‌عنوان پرکننده و تقویت‌کننده این چندسازه انجام شد. مواد لیگنوسلولزی به‌رغم مزایایی نظیر سهولت دسترسی و فراوانی، سازگاری با محیط‌زیست، چگالی کم، سایش کم‌تر تجهیزات و تجدیدپذیری در مقایسه با پرکننده‌های معدنی و مصنوعی [۱]، دارای معایبی نظیر آبدوستی، تخریب در دماهای پایین و عدم سازگاری با پلیمرهای گرمانرم غیرقطبی هستند که موجب چسبندگی ضعیف در سطح مشترک بین الیاف چوب و پلیمر و عدم انتقال تنش از زمینه پلیمر به الیاف چوب می‌شود و این امر با افت خواص مکانیکی و فیزیکی فرآورده، به کاهش پتانسیل استفاده از این پرکننده‌ها در ساخت چندسازه‌های چوب‌پلاستیک می‌انجامد [۲].

براساس تحقیقات انجام شده، اصلاح پرکننده‌های لیگنوسلولزی موجب بهبود خواص کاربردی چندسازه‌های چوب‌پلاستیک می‌شود [۳]. در بررسی اثر اصلاح گرمایی پوست ممرز بر خواص کاربردی چندسازه‌های آرد پوست-پلی پروپیلن گزارش شد که اصلاح گرمایی با افزایش بلورینگی، تخریب همی سلولزها، کاهش قطبیت، افزایش سازگاری بین دو فاز چوب‌پلاستیک و توزیع یکنواخت پرکننده در زمینه پلیمر، مقاومت‌های مکانیکی فرآورده حاصل را افزایش داد [۴]. اصلاح شیمیایی نیز با جایگزینی ساختارهای آبریز در پرکننده‌های لیگنوسلولزی و اصلاح ماهیت قطبی این مواد برای ایجاد سازگاری بهتر با پلیمر، به تقویت چسبندگی در سطح اتصال بین پرکننده‌های طبیعی و پلیمر، و بهبود مقاومت‌های مکانیکی و خواص مهندسی چندسازه منتهی می‌گردد. همچنین، اصلاح شیمیایی با کاهش جذب رطوبت، پایداری ابعاد فرآورده‌های حاوی مواد لیگنوسلولزی را افزایش می‌دهد [۵]. از اصلاح‌کننده‌های شیمیایی متعددی (الکیل، سیلان، اکریلیک اسید، بنزوئیل کلرید) برای بهبود اتصال در منطقه بین فازی فرآورده‌های چوب‌پلاستیک استفاده شده است [۶]. اصلاح شیمیایی آرد چوب با استفاده از وینیل استات و انیدریک‌استیک به بهبود چسبندگی بین پرکننده و ماده زمینه و افزایش مقاومت کششی و خمشی چندسازه‌های چوب‌پلاستیک منتهی شد [۷]. Koohestani و همکاران (۲۰۱۷) گزارش کردند که اصلاح سیلانی آرد چوب منجر به بهبود مقاومت کششی و خمشی چوب پلاستیک حاصل گردید [۸].

بررسی‌ها نشان دادند که گلیسیدیل متاکریلات بهبود قابل توجهی در مقاومت چندسازه در برابر رطوبت، پایداری ابعاد و خواص مکانیکی ایجاد نمود [۹]. ترکیب دو عاملی گلیسیدیل متاکریلات حاوی گروه‌های متاکریلات و اپوکسی، با اصلاح پرکننده از طریق واکنش بین گروه‌های فعال اپوکسی و گروه‌های هیدروکسیل چوب و همچنین واکنش بین پیوند دوگانه متاکریلات و مونومر، به‌طور گسترده در اتصال چوب و پلیمر استفاده می‌شود. مونومر به‌کار رفته در اصلاح تلفیقی پرکننده طبیعی، متیل-متاکریلات بود که در ترکیب با گلیسیدیل متاکریلات برای اصلاح آرد چوب استفاده شد. براساس تحقیقات پیشین، اثر مثبت اصلاح شیمیایی پرکننده‌های لیگنوسلولزی بر خواص کاربردی چوب‌پلاستیک آشکار می‌باشد، اما تاکنون اثر اصلاح تلفیقی پرکننده‌های طبیعی با ترکیبات اپوکسی/وینیلی بر خواص کاربردی این چندسازه بررسی نشده است. در پژوهش حاضر، اثر اصلاح شیمیایی پرکننده‌های لیگنوسلولزی با گلیسیدیل متاکریلات/مونومر متیل متاکریلات بر خواص چندسازه چوب‌پلاستیک پلی-پروپیلن (PP) بررسی گردید.

۲. روش‌شناسی پژوهش

۲-۱. مواد

برای ساخت چوب‌پلاستیک از پلی پروپیلن (دانسیته ۰/۹ گرم بر سانتی‌مترمکعب، شاخص جریان مذاب ۲۵ گرم بر دقیقه و نقطه ذوب ۱۷۱-۱۶۵ درجه سانتی‌گراد) با نام تجاری Z30S محصول شرکت پتروشیمی مارون، به‌عنوان ماده زمینه و جفت‌کننده مالئیک‌انیدرید پیوند شده به پلی پروپیلن محصول شرکت خاتم‌پلیمر استفاده شد. برای اصلاح آرد چوب، گلیسیدیل متاکریلات و متیل متاکریلات محصول شرکت دایجونگ، و تتراهیدروفوران، بنزوئیل پراکساید و تری اتیل آمین تولیدی شرکت مرک تهیه شدند.

۲-۲. اصلاح آرد چوب

آرد چوب صنوبر با اندازه ذرات نسبتاً یکنواخت (مش ۴۰/۶۰)، توسط الک آزمایشگاهی جداسازی، و به مدت ۲۴ ساعت در آون تحت دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد گرمادهی گردید. آردچوب تهیه شده به سه دسته شاهد (Control)، و اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات (GMA) و تلفیق گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات (GMA/MMA) تقسیم‌بندی شد. مالیک‌انیدرید پیوند شده به پلی‌پروپیلن نیز به‌عنوان جفت‌کننده (MAPP) استفاده شد. به‌منظور اصلاح، ۴۰ گرم آردچوب با ۶۰ میلی‌لیتر محلول تتراهیدروفوران در بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری مخلوط شد و سپس ۱۰ میلی‌لیتر گلیسیدیل متاکریلات به آن اضافه گردید. در اصلاح تلفیقی، برای حفظ نسبت ۲۰ به ۸۰ اصلاح‌کننده به چوب، ۶ میلی‌لیتر گلیسیدیل متاکریلات و ۵ میلی‌لیتر متیل متاکریلات به مخلوط اضافه شد (به‌دلیل دانسیته بالاتر GMA، برای حفظ نسبت مولی ۱ به ۱ ترکیب مصرفی، مقدار متفاوتی از هر کدام افزوده شد). از بنزوئیل‌پراکساید به‌عنوان آغازگر واکنش به نسبت ۲ درصد وزنی مونومر متیل متاکریلات و ۱ میلی‌لیتر تری‌اتیل‌آمین به‌عنوان کاتالیزور واکنش گلیسیدیل متاکریلات با آردچوب اضافه شد. کل واکنش تحت گاز آرگون به مدت ۸ ساعت در دمای بین ۷۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. در خاتمه، مخلوط نهایی از کاغذ صافی عبور کرد و با حلال تتراهیدروفوران شسته شد. سپس، در آون تحت دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد گرمادهی شد. افزایش وزن ناشی از اصلاح براساس رابطه زیر محاسبه شد:

$$WPG = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

که WPG: افزایش وزن (درصد)، W_2 : وزن خشک بعد از غوطه‌وری (گرم)، W_1 : وزن خشک قبل از غوطه‌وری (گرم) می‌باشد.

۲-۳. فرآیند اختلاط و ساخت چندسازه چوب‌پلاستیک

نمونه‌های چوب‌پلاستیک با استفاده از آرد چوب و پلی‌پروپیلن به نسبت‌های وزنی ۸۰:۲۰، ۷۰:۳۰ و ۶۰:۴۰ درصد، بدون و با جفت‌کننده مالیک‌انیدرید پیوند شده به پلی‌پروپیلن به مقدار ۳ درصد تولید شدند. فرآورده حاوی آرد چوب اصلاح شده با GMA و GMA/MMA نیز در همان نسبت وزنی اختلاط آرد چوب اصلاح شده به پلی‌پروپیلن، بدون جفت‌کننده ساخته شدند. هر ترکیب به‌وسیله دستگاه اکسترودر دو مارپیچه غیرهمسوگرد، مدل GMBH ساخت شرکت COLLIN، به روش مذاب در دمای اختلاط ۱۵۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش پیچ ۶۰ دور در دقیقه مخلوط شد. سپس با دستگاه آسیاب نیمه‌صنعتی مدل WIESER WGLS، نمونه‌های بی‌شکل حاصل از مخلوط‌ساز به گرانول تبدیل شدند. نمونه‌های آزمونی به روش قالب‌گیری تزریقی با دستگاه ساخت شرکت ایمن‌ماشین تولید شدند. فشار تزریق ۵۰ بار، دمای لوله و نازل ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد و دمای قالب ۴۰ درجه سانتی‌گراد بود.

۲-۴. ارزیابی خواص چندسازه چوب‌پلاستیک

۲-۴-۱. جذب آب

برای تعیین جذب آب فرآورده‌های چوب‌پلاستیک، مطابق استاندارد ASTM D 570، پنج نمونه از هر ترکیب انتخاب و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد در آون خشک شدند. وزن نمونه‌های خشک شده با ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ گرم اندازه‌گیری، و در دمای اتاق برای ۶۷۲ ساعت در آب قرار داده شدند. میزان جذب آب با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید.

$$WA = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در آن، WA: جذب آب (درصد)، W_1 : وزن بعد از غوطه‌وری در آب (گرم)، W_0 : وزن قبل از غوطه‌وری در آب (گرم) می‌باشد.

۲-۴-۲. ارزیابی خواص مکانیکی

پیش از آزمون، براساس استاندارد ASTM-D618 (۱۹۹۹)، نمونه‌ها به مدت ۲ هفته در رطوبت نسبی 50 ± 5 درصد و دمای 23 ± 2

درجه سانتی‌گراد متعادل سازی شدند. خواص خمش و کشش با ماشین SANTAM-STM-20، به ترتیب طبق استاندارد (۲۰۰۳) ASTM-D790، با سرعت بارگذاری ۵ میلی‌متر بر دقیقه روی نمونه‌های به ابعاد $10 \times 10 \times 1.05$ میلی‌متر، و استاندارد (۲۰۰۳) ASTM-D638 روی نمونه‌هایی به ابعاد $145 \times 10 \times 4$ میلی‌متر اندازه‌گیری شدند. آزمون مقاومت به ضربه فاقدار روی نمونه‌هایی به ابعاد $60 \times 12 \times 6$ میلی‌متر با ماشین SANTAM-SIT-200 طبق استاندارد (۲۰۰۴) ASTM-D256 انجام شد.

۲-۴-۳. ریخت‌شناسی

تصاویر ریخت‌شناسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل TESCANA-MIRA3 ساخت کشور چک با ولتاژ تصویربرداری ۲۵ کیلوولت، از سطوح شکست دارای پوشش طلای نمونه‌های کشش تهیه گردید.

۲-۴-۴. ارزیابی پایداری حرارتی چندسازه

پایداری حرارتی نمونه‌ها با استفاده از تحلیل گر وزن‌سنجی گرمایی (TGA) توسط دستگاه STA503 ساخت کشور آلمان (BAHR) در دانه دمای ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و محیط نیتروژن با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه اندازه‌گیری شد.

۲-۵. تجزیه و تحلیل داده‌ها

نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح اعتماد ۹۵ درصد استفاده گردید.

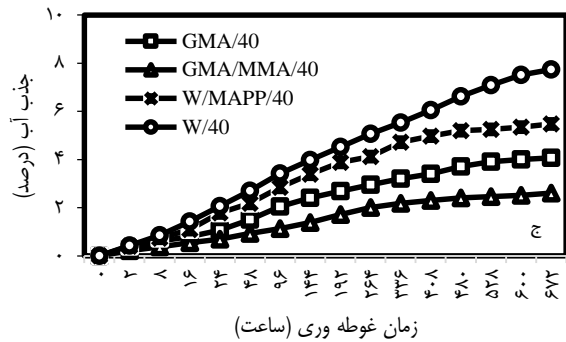
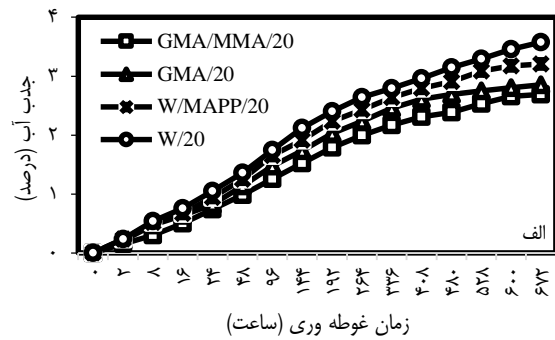
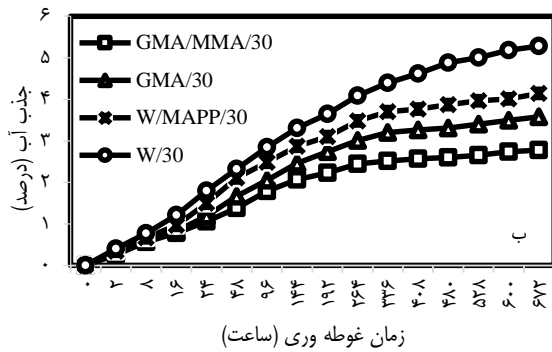
۳. یافته‌های پژوهش و بحث

۳-۱. جذب آب

افزایش وزن آرد چوب اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات و گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات به ترتیب ۳۵/۵ و ۶۳/۴۲ درصد گزارش شد. جذب آب نمونه‌های شاهد و اصلاح شده با نسبت آرد چوب ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که در همه نمونه‌ها، با افزایش نسبت آرد چوب، جذب آب افزایش یافت، ولی این افزایش در چندسازه حاوی آرد چوب اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات معنی‌دار نبود. این نتیجه را می‌توان به خاصیت آبدوستی بیشتر الیاف لیگنوسولزی شاهد در مقایسه با ماده زمینه پلیمری نسبت داد. در پایان زمان غوطه‌وری، کمترین جذب آب در نمونه‌های حاوی آرد چوب اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات اندازه‌گیری شد که در نسبت آرد چوب ۴۰ درصد، اختلاف معنی‌داری با نمونه‌های اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات و حاوی جفت‌کننده داشت.

کاهش جذب آب چوب‌پلاستیک حاوی الیاف اصلاح شده را می‌توان به کاهش گروه‌های هیدروکسیل پلی‌ساکاریدها نسبت داد. بهبود برهمکنش بین فاز پرکننده و ماده زمینه پلیمری نیز موجب کاهش فضای نفوذ آب می‌شود. ترکیب دو عاملی گلیسیدیل متاکریلات با وزن مولکولی کم و قابلیت نفوذ در دیواره، از گروه انتهایی اپوکسی با گروه هیدروکسیل چوب واکنش می‌دهد و با توانایی برقراری پیوند کووالانسی بین گروه اپوکسی و گروه هیدروکسیل چوب، جذب آب فرآورده اصلاح شده را کاهش می‌دهد [۱۰]. افزایش جانشینی گروه‌های هیدروکسیل توسط گروه‌های اپوکسی، موجب افزایش بخش غیرآبدوست چندسازه می‌گردد.

متیل متاکریلات، مونومر وینیلی غیرقطبی است که با گروه‌های هیدروکسیل پلیمر سلولز تعامل کمتری برقرار می‌کند. اصلاح دیواره سلولی آرد چوب با تلفیق متیل متاکریلات/گلیسیدیل متاکریلات به افزایش وزن بیشتر آرد چوب انجامید که نشان‌دهنده پلیمر شدن کارآمد مونومر و آب‌گریزی فرآورده اصلاح شده است [۱۱]. تلفیق متیل متاکریلات/گلیسیدیل متاکریلات با کاهش قطبیت چوب، سبب افزایش اتصال مونومر متیل متاکریلات با آرد چوب و متعاقباً سازگاری چوب و پلیمر زمینه می‌شود.

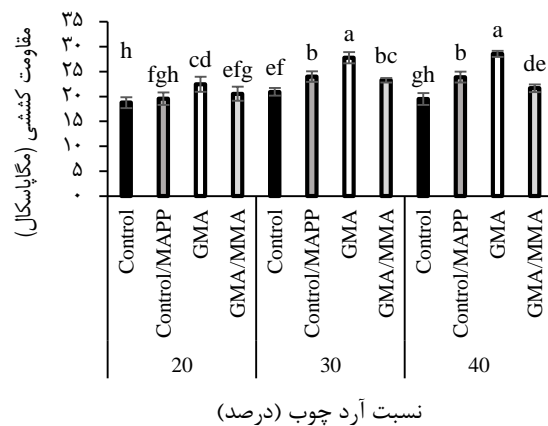
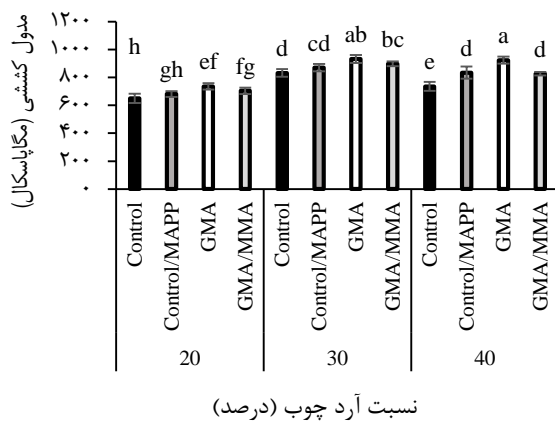


شکل ۱. جذب آب چوب پلاستیک‌های مختلف در نسبت‌های آرد چوب: (الف) ۲۰ درصد، (ب) ۳۰ درصد و (ج) ۴۰ درصد

۲-۳. خواص مکانیکی

۱-۲-۳. خواص کششی

خواص کششی چندسازه‌ها با افزایش نسبت پرکننده آرد چوب تا ۳۰ درصد، بهبود معنی‌داری یافت، و حضور جفت‌کننده و اصلاح، این بهبود را محسوس‌تر نمود، اما افزایش نسبت پرکننده به ۴۰ درصد در چوب پلاستیک حاوی آرد چوب شاهد، جفت‌کننده و اصلاح تلفیقی به کاهش این خواص انجامید (شکل‌های ۲ و ۳). بیشترین مقاومت و مدول کششی در چوب پلاستیک‌های حاوی نسبت آرد چوب ۴۰ درصد اصلاح‌شده با گلیسیدیل‌متاکریلات تعیین شد که به ترتیب در مقایسه با شاهد، ۵۲/۲۱ و ۴۱/۹۸ درصد بهبود یافت، اما اختلاف معنی‌داری با نسبت ۳۰ درصد پرکننده نداشت.

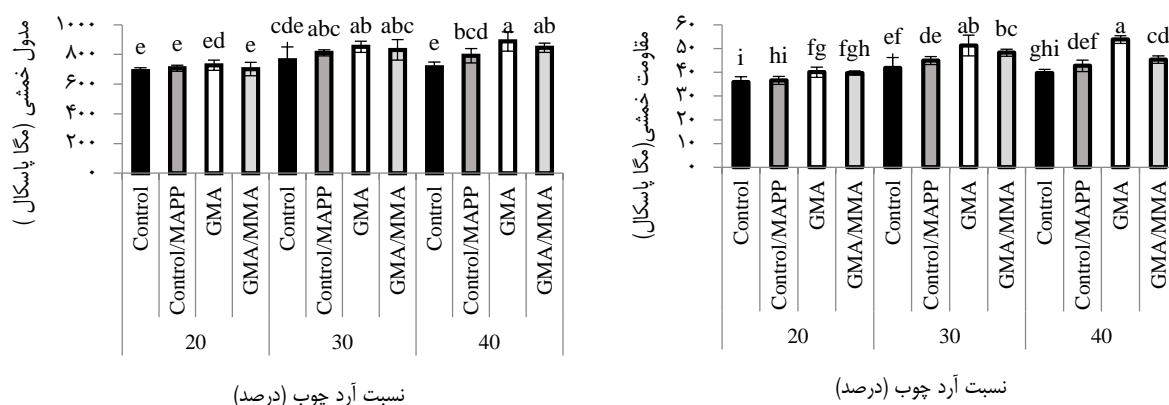


شکل ۲. خواص کششی چوب پلاستیک حاوی نسبت‌های مختلف آرد چوب شاهد و اصلاح شده (حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی دانکن می‌باشند)

افزودن آرد چوب، به دلیل مقاومت و سفتی بیشتر در مقایسه با ماده زمینه پلیمری، خواص کششی چندسازه حاصل را بهبود بخشد. افزودن جفت کننده و اصلاح پرکننده، با کاهش قطبیت به توزیع یکنواخت پرکننده در زمینه پلیمر، بهبود سازگاری ماده زمینه با پرکننده [۱۲] و انتقال بهتر تنش انجامید که متعاقباً مقاومت کششی را افزایش داد. افزایش آرد چوب به ۴۰ درصد، موجب کاهش معنی دار خواص کششی گردید که علت را می توان به احتمال تشکیل کلوخه متعاقب توزیع ضعیف پرکننده در مقدار زیاد و تمرکز تنش نسبت داد [۷، ۱۲]. همچنین، پایداری حرارتی پایین الیاف لیگنوسولوزی، احتمالاً موجب تخریب پرکننده حین فرآیند ساخت و ایجاد حفرات در چندسازه می گردد که کاهش خواص مکانیکی را به دنبال دارد [۷]. خواص کششی چندسازه حاوی پرکننده اصلاح تلفیقی شده، به رغم توزیع یکنواخت تر متعاقب کاهش بیشتر قطبیت در حضور متیل متاکریلات، به دلیل نسبت کمتر آرد چوب در ذرات اصلاح تلفیقی شده، بهبود معنی داری در مقایسه با چندسازه دارای جفت کننده نشان نداد. در نسبت ثابت پرکننده، بیشترین مدول و مقاومت کششی در کامپوزیت حاوی آرد چوب اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات مشاهده گردید. توزیع یکنواخت پرکننده اصلاح شده با GMA در زمینه پلیمر، موجب افزایش مدول تا نسبت ۴۰ درصد پرکننده گردید. بر اساس تحقیقات پیشین، درجه بلورینگی متعاقب اصلاح چوب افزایش یافت [۱۳]. هنگامی که پلیمر مذاب در مجاورت سطح با قابلیت ایجاد هسته های بلوری قرار می گیرد، در سطح الیاف، بلورها رشد کرده و باعث تشکیل لایه های بلوری در اطراف الیاف می شود [۱۴]. هرچه سطح الیاف زبرتر باشد، مقدار تشکیل این لایه و افزایش بلورینگی پلیمر بیشتر است [۱۵]. افزایش مدول و استحکام کششی در این لایه نسبت به سایر بخش های پلیمر می تواند باعث بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت ها شود [۱۵]. احتمال می رود تشکیل این لایه، به دلیل برهم کنش های ثانویه مانند پیوند واندروالس باعث چسبندگی بهتر در ناحیه سطح مشترک، بهبود انتقال تنش از زمینه به الیاف و افزایش خواص مکانیکی چندسازه شود [۱۶].

۳-۲-۲. خواص خمشی

خواص خمشی، با افزایش نسبت پرکننده تا ۳۰ درصد، بهبود یافت، اما نسبت پرکننده ۴۰ درصد، به دلیل احتمال افزایش کلوخه شدن و کاهش کپسوله شدن ذرات پرکننده توسط پلیمر، به کاهش این خواص در چندسازه حاوی آرد چوب شاهد منتهی شد. در حضور جفت کننده، افت مقاومت خمشی چندسازه کمتر بود و با افزایش نسبت پرکننده، اثر جفت کنندگی محسوس تر شد. اصلاح آرد چوب، مقاومت خمشی مواد مرکب را نسبت به شاهد افزایش داد. مقاومت خمشی مواد مرکب تابعی از اتصال بین پرکننده و زمینه پلیمر در اثر اختلاط می باشد [۱۷]. پرکننده لیگنوسولوزی به دلیل داشتن الاستیسیته بیشتر و توان انتقال تنش زیادتر به پلیمر، می تواند منجر به بهبود ویژگی های مقاومتی چندسازه شود [۱].



شکل ۳. خواص خمشی چوب پلاستیک حاوی نسبت های مختلف آرد چوب شاهد و اصلاح شده

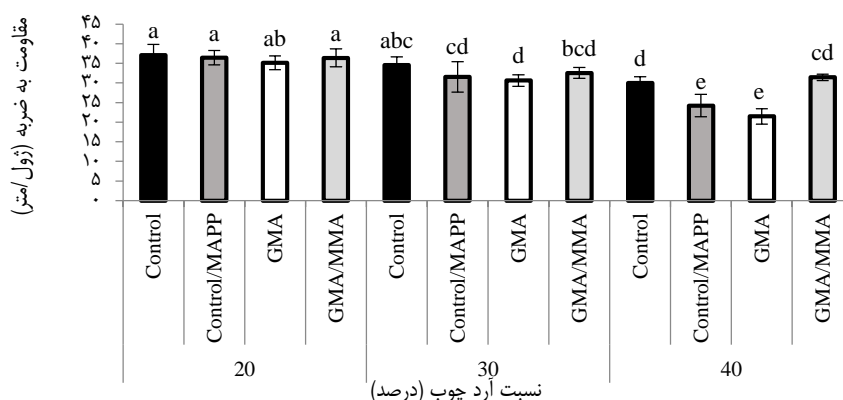
خواص خمشی چندسازه حاوی پرکننده اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات و گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات تا نسبت ۴۰ درصد بیشتر از چندسازه حاوی پرکننده شاهد، با و بدون جفت کننده بود که این بهبود در چندسازه حاوی گلیسیدیل متاکریلات

محسوس تر است. اصلاح با کاهش قطبیت و توزیع یکنواخت پرکننده در زمینه پلیمر می‌تواند سبب سازگاری بهتر آرد چوب و پلیمر شده و کامپوزیت‌هایی با کیفیت و مقاومت‌های خمشی بالاتر تولید کند. کاهش قطبیت پرکننده متعاقب اصلاح شیمیایی با بهبود کپسوله شدن آرد چوب توسط پلیمر، بهبود خواص خمشی را به دنبال دارد. براساس نتایج تحقیقات پیشین، اصلاح الیاف چوب موجب افزایش مقاومت خمشی مواد مرکب چوب-پلاستیک گردید [۱۸].

مدول خمشی مواد مرکب متأثر از مدول الاستیسیته اجزاء تشکیل دهنده می‌باشد. مدول خمشی چوب-پلاستیک حاوی آرد چوب شاهد از ۶۸۷/۰۱ مگاپاسکال در ۲۰ درصد به ۷۱۲/۴۱ در ۴۰ درصد افزایش یافت که در حضور جفت‌کننده این بهبود محسوس تر بود. اصلاح به بهبود مدول خمشی انجامید و در چندسازه حاوی پرکننده‌ی اصلاح شده با GMA/MMA بیشتر از GMA/MMA بود. دلیل افزایش مدول خمشی را می‌توان به توزیع بهتر پرکننده‌ی طبیعی در پلیمر متعاقب کاهش قطبیت مواد لیگنوسولولزی [۱] نسبت داد [۱۹]. تصاویر میکروسکوب الکترونی نشان‌دهنده‌ی بهبود چسبندگی بین پلیمر و الیاف چوب اصلاح شده در چوب-پلاستیک بوده - است.

۳-۲-۳. مقاومت به ضربه فاق دار

بیشترین مقاومت به ضربه فاق‌دار در چندسازه حاوی الیاف شاهد اندازه‌گیری شد (شکل ۴). با افزایش نسبت پرکننده، مقاومت به ضربه فاق‌دار کاهش یافت. افزایش نسبت آرد چوب به پلیمر موجب افزایش سفتی و نیروی لازم برای شروع ترک ناشی از ضربه می‌شود، ولی موجب کاهش تغییر شکل پلاستیک، کاهش هدر رفت انرژی ضربه و متعاقباً کاهش مقاومت به ضربه می‌گردد [۲۰].



شکل ۴. مقاومت به ضربه فاق‌دار چوب-پلاستیک حاوی نسبت‌های مختلف آرد چوب شاهد و اصلاح شده

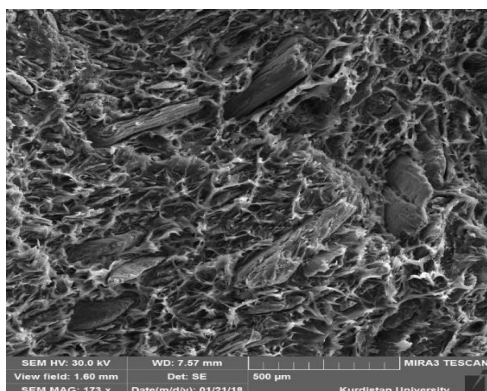
حضور جفت‌کننده کاهش معنی‌داری در مقاومت به ضربه چندسازه حاوی ۲۰ درصد پرکننده ایجاد نکرد، اما اثر این ترکیب در بهبود اتصالات بین پرکننده و ماده زمینه در نسبت‌های بالاتر پرکننده، به کاهش این مقاومت انجامید. Rowell و همکاران (۱۹۹۸) گزارش کرده‌اند که افزودن ۲ درصد MAPP، مقاومت به ضربه بدون فاق مواد مرکب صنوبر پلی‌پروپیلن را به‌طور معنی‌داری افزایش می‌دهد، ولی مقاومت به ضربه فاق‌دار مواد مرکب با و بدون MAPP مشابه است [۲۱].

براساس نتایج، اصلاح آرد چوب با GMA، به کاهش مقاومت به ضربه فاق‌دار چندسازه در قیاس با نمونه‌های شاهد انجامید که این کاهش در نسبت‌های بیشتر پرکننده محسوس تر بود. علت این امر را می‌توان به کاهش قطبیت آرد چوب اصلاح شده و برقراری اتصال بین آرد چوب و ماده زمینه نسبت داد که به بهبود انتقال تنش در آزمون ضربه و توسعه شکست منتهی می‌گردد. Xie و همکاران (۲۰۱۰)، نیز به کاهش مقاومت به ضربه فاق‌دار متعاقب اصلاح پرکننده با گلو تار آلدهید اشاره کردند [۲۲]. Farsi و Ghasemi (۲۰۱۰)، نیز به نتیجه مشابهی دست یافتند [۲۳]. چندسازه حاوی پرکننده اصلاح تلفیقی شده مقاومت به ضربه بیشتر از چندسازه حاوی جفت‌کننده و پرکننده اصلاح شده با GMA نشان داد. اصلاح تلفیقی به کاهش قطبیت، توزیع مناسب

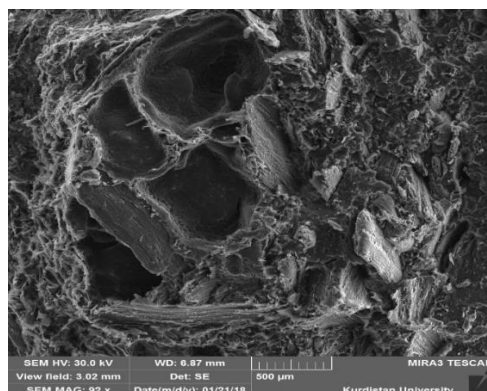
پرکننده و بهبود سازگاری پرکننده در ماده زمینه می‌انجامد، اما بین پرکننده و ماده زمینه، اتصالی برقرار نمی‌شود. این عدم اتصال و همچنین درشت تر بودن ذرات پرکننده اصلاح تلفیقی شده موجب تمرکز تنش ناشی از بار ضربه و هدر رفت انرژی و نیاز به انرژی بیشتر برای توسعه ترک می‌شود که به افزایش مقاومت به ضربه می‌انجامد. افزایش مقاومت به ضربه بدون فاق و کاهش مقاومت به ضربه فاقدار مواد مرکب در اثر اصلاح شیمیایی اتفاق دور از انتظاری نیست، زیرا شکست ناشی از ضربه فرآیندی است متأثر از شروع ترک و پیش‌روی ترک، اتصال خوب بین سطح مشترک پرکننده لیگنوسولوزی و پلیمر، مقاومت به شروع ترک را بهبود می‌بخشد و تمرکز تنش در نواحی با اتصال ضعیف را کاهش می‌دهد، بنابراین مقاومت به ضربه بدون فاق افزایش می‌یابد. درحالی‌که چسبندگی خوب پرکننده لیگنوسولوزی و پلیمر انتشار ترک را در امتداد ناحیه سطح مشترک تسهیل می‌کند و مانع پراکندگی و اتلاف انرژی می‌شود و بنابراین موجب کاهش مقاومت به ضربه فاق‌دار می‌گردد [۱۸].

۳-۳. ریخت شناسی

تصویر سطح شکست نمونه کشش حاوی ۳۰ درصد آرد چوب شاهد نشان داد که برهمکنش بین ذرات آرد چوب و ماده زمینه‌ای ضعیف بوده‌است و پرکننده در سطح شکست، بدون بریدگی از ماده زمینه بیرون کشیده شده است (شکل ۵-الف). همچنین در سطح کشش، حفره‌هایی دیده می‌شود که آرد چوب شاهد از آن خارج شدند. براساس تصویر سطح شکست چندسازه حاوی آرد اصلاح تلفیقی مشاهده می‌گردد که الیاف بیشتر بریده شده‌اند و جدا شدن آرد از ماده زمینه‌ای کمتر شده است. براساس تصویر این سطح، آرد چوب اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات در ماده زمینه‌ای پلیمری به خوبی توزیع شد و بریده شدن الیاف در سطح شکست را می‌توان به بهبود سازگاری بین ماده زمینه‌ای و آرد چوب نسبت داد.



ب



الف

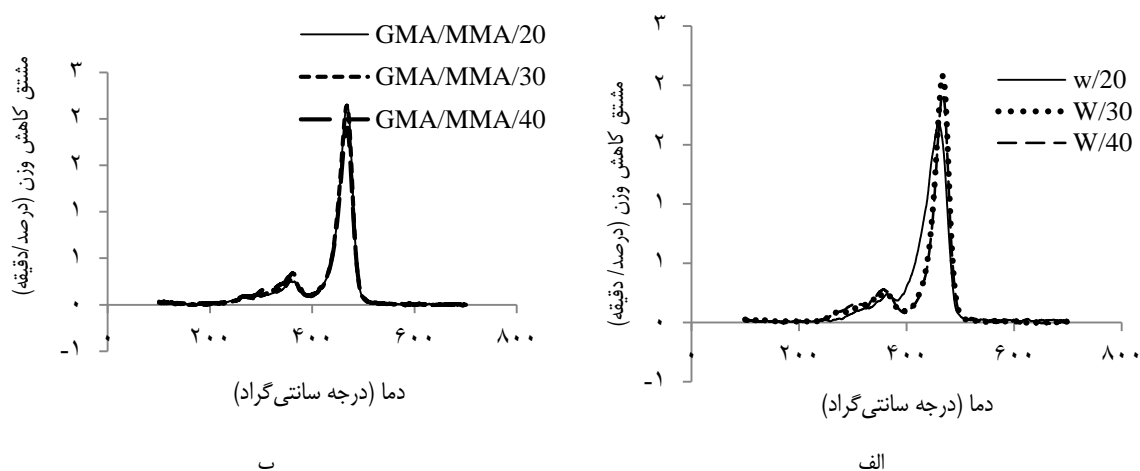
شکل ۵. تصویر سطح شکست کشش چوب‌پلاستیک حاوی ۳۰ درصد آرد چوب: الف) شاهد، ب) اصلاح شده با GMA/MMA

۳-۴. پایداری حرارتی

نتایج اثر اصلاح پرکننده با گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات روی پایداری گرمایی چندسازه چوب‌پلاستیک نشان داد که اصلاح منجر به افزایش پایداری گرمایی چندسازه شد که در نسبت‌های بیشتر پرکننده محسوس تر بود (شکل ۶). افت جرم ناشی از تخریب حرارتی چوب‌پلاستیک حاوی ۲۰ درصد آرد چوب شاهد از دمای حدود ۲۵۷ درجه سانتی‌گراد شروع شد که این دما با افزایش نسبت آرد چوب کاهش یافت. اصلاح با گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات به کاهش خاکستر باقی‌مانده نسبت به نمونه شاهد انجامید که این کاهش می‌تواند به حضور پلیمر بیشتر نسبت داده شود.

در نمودار DTG چندسازه سه پیک مشاهده شد که دو پیک اول مربوط به تخریب حرارتی مواد لیگنوسولوزی (پیک اول، همی سلولز و پیک دوم، سلولز)، و پیک سوم مربوط به تخریب حرارتی پلیمر به کار رفته در چندسازه می‌باشد. پایداری حرارتی پلی‌پروپیلن از آرد چوب بیشتر است و تنها یک پیک در محدوده دمایی ۴۸۵-۴۷۰ درجه سانتی‌گراد می‌دهد. با افزایش نسبت

پرکننده، شدت پیک منحنی DTG مربوط به تخریب چوب افزایش یافت و شدت پیک تخریب پلیمر کاهش یافت.



شکل ۶. آنالیز پایداری حرارتی چوب پلاستیک: الف) DTG سطوح شاهد و ب) DTG سطوح تلفیقی گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات

براساس نتایج، اصلاح شیمیایی منجر به افزایش دمای شروع تخریب حرارتی در مقایسه با نمونه شاهد شد. افزایش پایداری حرارتی متعاقب اصلاح با گلیسیدیل متاکریلات را می‌توان به تغییر ساختار همی سلولز که در بین پلیمرهای تشکیل‌دهنده چوب، کمترین پایداری حرارتی و بیشترین واکنش‌پذیری را دارد، متعاقب واکنش گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های اپوکسی نسبت داد [۱۰]. تبدیل گروه‌های هیدروکسیل الکلی به گروه‌های اتری مقاومت حرارتی را افزایش می‌دهد. اصلاح پرکننده به‌واسطه بهبود برهمکنش پرکننده با زمینه پلیمری نیز به افزایش پایداری حرارتی چندسازه انجامید. بهبود پایداری حرارتی چندسازه متعاقب اصلاح شیمیایی استیلاسیون نیز گزارش شد [۷]. اتصال ترکیب آلی گلیسیدیل متاکریلات به ساختار چوب باعث باقی‌ماندن خاکستر کمتر نسبت به سطح شاهد گردید، زیرا این ترکیبات دارای گروه‌های آلیفاتیک می‌باشند که طی گرمادهی، تجزیه شده و از بین می‌روند. بهبود پایداری حرارتی چندسازه اصلاح تلفیقی به پایداری حرارتی بیشتر پلیمر در قیاس با چوب نسبت داده می‌شود [۲۴]. اصلاح با بهبود برهمکنش بین پرکننده و ماده زمینه، به بهبود انتقال حرارت طی تخریب گرمایی انجامید که با کاهش نقاط تمرکز حرارت و توزیع یکنواخت‌تر آن، بهبود پایداری حرارتی چندسازه را به‌همراه داشت.

۴. نتیجه‌گیری

براساس نتایج پژوهش حاضر، اصلاح آکریلاتی آرد چوب صنوبر با گلیسیدیل متاکریلات و تلفیق گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات موجب بهبود خواص خمشی و کششی چندسازه چوب پلاستیک پلی‌پروپیلن تا نسبت آرد چوب ۳۰ درصد گردید، اما در نسبت پرکننده ۴۰ درصد این خواص کاهش یافتند. اثر جفت‌کنندگی و اصلاح در بهبود خواص فیزیکی، خمش و کشش با افزایش نسبت پرکننده محسوس‌تر شد، که بهبود خواص مکانیکی چندسازه حاوی گلیسیدیل متاکریلات مشهودتر از اصلاح تلفیقی بود. برخلاف سایر خواص مکانیکی، مقاومت به ضربه فاق‌دار با افزایش پرکننده شاهد، اصلاح شده با GMA و در حضور جفت‌کننده کاهش یافت، اما در چندسازه حاوی پرکننده اصلاح تلفیقی شده به‌دلیل لزوم اعمال انرژی بیشتر برای توسعه ترک، بیشتر از سایر تیمارها بود. یکپارچگی بیشتر و حفره‌های کمتر ساختار فرآورده‌های حاوی آرد چوب اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات/متیل متاکریلات به بهبود محسوس‌تر پایداری حرارتی در مقایسه با چندسازه حاوی جفت‌کننده انجامید که در نسبت‌های بیشتر پرکننده محسوس‌تر بود. بدین ترتیب، می‌توان اظهار داشت که اصلاح شیمیایی بهبود محسوس‌تر از جفت‌کننده در خواص ایجاد می‌کند که در صورت تأکید بر خواص فیزیکی و مقاومت ضربه‌ای، می‌توان تلفیق اصلاح‌کننده شیمیایی و مونومر را توصیه کرد.

۵. منابع

- [1] Bo Chen, B., Luo, Z., Chen, H., Chen, C., Cai, D., Qin, P., Cao, H., & Tan, T. (2020). Wood plastic composites from the waste lignocellulosic biomass fibers of bio-fuels processes: a comparative study on mechanical properties and weathering effects. *Waste and Biomass Valorization*, 11(5), 1701-1710.
- [2] Oksman, K., & Sain, M. (2008). Wood-Polymer Composites. Wood head Publishing Ltd, Great Abington, Cambridge, UK, 366 p.
- [3] Ghorbani, M., Talebi, N., Amininasab, S.M., & Dastoorian, F. (2023). Effect of acrylate modification of wood flour on the structural characteristics and physical behavior of wood flour/polypropylene composite product. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 30(4), 1-16. (in Persian)
- [4] Davoudi, M., Asadpour, Gh., Zabihzadeh, S.M., & Ghorbani, M. (2016). The effect of hydrothermal modification on the properties of composite made from bark flour-polypropylene. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 31(2), 280-293.
- [5] Ghorbani, M., Nikkhah Shahmirzadi, A., & Toopa A. (2020). Effect of densification on the practical properties of chemical and thermal modified poplar wood. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 11(2), 185-197.
- [6] Sohn, J.S., & Cha, S.W. (2018). Effect of Chemical Modification on Mechanical Properties of Wood-Plastic Composite Injection-Molded Parts. *Polymers (Basel)*, 10(12), 1391.
- [7] Ozmen, N., Cetin, N.S., Mengeloglu, F.M., Birinci, E., & Karakus, K. (2013). Effect of wood acetylation with vinyl acetate and acetic anhydride on the properties of wood plastic composite. *Bioresources*, 8(1), 753-767.
- [8] Koohestani, B., Ganetri, I., & Yilmaz, E. (2017). Effects of silane modified minerals on mechanical, microstructural, thermal, and rheological properties of wood plastic composites. *Composites Part B Engineering*, 111, 103-111.
- [9] Ghorbani, M., Asghari Aghmashhadi, Z., Amininasab, S.M., & Abedini, R. (2019). Effect of different coupling agents on chemical structure and physical properties of vinyl acetate/wood polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(19), 47467.
- [10] Devi, R.R., Maji T.K., & Banjere, A.N. (2004). Studies on dimensional stability and thermal properties of rubber wood chemically modified with styrene and glycidyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(4), 1938-1945.
- [11] Li, Y., Liu, Z., Dong, X., Fu, Y., & Liu, Y. (2013). Comparison of decay resistance of wood and wood polymer composite prepared by in- suit polymerization of monomers. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 84, 401-406.
- [12] Gwon, J.G., Lee, S.Y., Chun, S.J., Hyun Doh, G., & Kim, J.H. (2010). Effects of chemical treatments of hybrid fillers on the physical and thermal properties of wood plastic composites. *Composites Part A*, pp. 1491-149.
- [13] Yahyaee, S.M.H., Dastoorian, F., Ghorbani, M., & Zabihzadeh, S.M. (2021). Effect of delignification pre-treatment on mechanical properties of poplar wood. *Journal of Wood & Forest Science and Technology*, 28(3), 111-129.
- [14] Gray, D.G. (1974). Polypropylene Transcrystallization at the Surface of Cellulose Fibers. *Journal of Polymer Science: Polymer Letter Edition*, 12(9), 509-515.
- [15] Folkes, M.J., & Hardwick, S.T. (1987). Direct Study of the Structure and Properties of Transcrystalline Layers. *Journal of Material Science*, 6, 656-658.
- [16] Sanadi, A.R., & Caulfield, D.F. (2000). Transcrystalline Interfaces in Natural Fiber-PP Composites: Effect of Coupling Agent. *Composite Interfaces*, 7(1), 31-43.
- [17] Ikram, S., Das, O., & Bhattacharyya, D. (2016). A parametric study of mechanical and flammability properties of biochar reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 91, 177-188.
- [18] Sohn, J.S., & Cha, S.W. (2018). Effect of Chemical Modification on Mechanical Properties of Wood-Plastic Composite Injection-Molded Parts. *Polymers*, 10(12), 1391:1-13.

- [19] Robin, j.j., Berton, Y. (2001). Reinforcement of recycled polyethylene with wood fiber heat treated. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 20(14), 1235-1262.
- [20] Morreale, M., Scaffaro, R., Maio, A., & La Mantia, F.P. (2008). Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer. *Composite part A*, 39(3), 503-513.
- [21] Rowell, R.M., Caulified, D.F., Chen, G.W., Ellis, D., Jacobson, R.E., Lange, S.E. & Schumann, R. (1998). Recent advances in agro-fiber/thermo plastic composite. Second International Symposium on Natural Polymers and Composites - ISNaPol/98. May- 10-13, Atibaia, SP, Brazil, pp.11-20.
- [22] Xie, Y., Xiao, Z., Grüneberg, T., Militz, H., Hill, C., Steuernage, L., & Mai, C. (2010). Effects of chemical modification of wood particles with glutaraldehyde and 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea on properties of the resulting polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 70(13), 2003-2011.
- [23] Farsi, M., & Ghasemi, I. (2010). Interfacial behavior of wood plastic composite: effect of chemical treatment on wood fibers. *Iranian Polymer Journal*, 19(10), 811-818.
- [24] Mattos, B., Serrano, L., Gatto, D., Magelhaes, W.L.E.C., & Labidi, J. (2014). Thermomechanical and hygroscopicity properties of pinewood treated by in situ copolymerization with methacrylate monomers. *Thermochimica Acta*, 596, 70-78.