بررسی ویژگی‌های فیزیکی و مورفولوژیکی بایوکامپوزیت حاصل از اختلاط الیاف خمیرOCC تیمار شده و پلی پروپیلن با وزن‌های مولکولی مختلف

محمّدرضا امیری‌مرگاوی[۱]، محمد طلایی‌پور[۲*]، امیرهومن حمصی[۳]، بهزاد بازیار[۲] و اسماعیل قاسمی[۵]

۱) دانش‌آموخته دکتری رشته صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲) دانشیار گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

*رایانامه نویسنده مسئول مکاتبات: m.talaeipoor@srbiau.ac.ir

۳) استاد تمام گروه مهندسی صنعت و انرژی، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

٤) استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران.

تاریخ دریافت: ۱٤۰۲/۰٤/۱۸ تاریخ پذیرش:۱٤۰۲/۰٦/۲۰

چکیده

در این بررسی تاثیر اصلاح شیمیایی خمیر OCC و وزن مولکولی پلی‌پروپیلن بر خواص فیزیکی و مورفولوژی بایوکامپوزیت سلولزی مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور الیاف OCC با انیدرید استیک تیمار شده و سپس با پلی‌پروپیلن و عامل سازگارکننده (۰ و ۳ در صد) مخلوط شدند. نسبت الیاف و مواد پلیمری ۳۰ به ۷۰ در نظر گرفته شد که به روش پرس گرم در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد ساخته شد. جذب آب، واکشیدگی حجمی و زاویه تماس بر هر نمونه بر اساس استانداردهای ASTM اندازه گیری شد. طیف سنجی تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به‌ترتیب برای بررسی اصلاح شیمیایی الیاف و مورفولوژی بایوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از اندازگیری‌ها نشان داد اثر تیمار شیمیایی و پلی‌پروپیلن بر زاویه تماس و جذب آب معنی‌دار بوده و اصلاح شیمیایی الیاف باعث کاهش جذب آب و واکشیدگی حجمی می‌شود. همچنین تجزیه و تحلیل FTIR نشان داد گروه‌های هیدروکسیل کاهش یافته و تصاویر SEM نشان از داشت که اتصال بین الیاف و پلی‌پروپیلن از طریق اصلاح شیمیایی الیاف OCC بهبود یافته است.

واژه‌های کلیدی: الیاف OCC، انیدرید استیک، بایوکامپوزیت، پلی‌پروپیلن، سلولز.

مقدمه

بایوکامپوزیت‌ها موادی هستند که دارای دوام و پایداری مناسبی هستند و به همین دلیل طی چندین دهه موضوع تحقیقات مختلفی بوده‌اند. تقاضا برای چنین محصولاتی در طول زمان در حال افزایش است و محصولات جدید و نوآورانه‌ای که با استقبال مشتریان مواجه می‌شوند، فرصت های بازار را به‌دست می‌آورند. محصولات بایوکامپوزیت سنتی مبتنی بر الیاف طبیعی و عوامل جفت‌کننده مختلف برای سازگاری با کاربردهای نهایی مختلف توسعه یافته‌اند. استفاده از الیاف طبیعی از ابتدای تمدن بشر و از زمان استفاده از کاه برای تقویت آجرهای گلی استفاده می‌شدند (Amiandamhen *et al.*, ۲۰۲۰). علاقه مدام به الیاف طبیعی به‌دلیل مزایای بالقوه زیست محیطی و مزایای متعددی است که هنگام استفاده به‌عنوان تقویت‌کننده در ساخت بایوکامپوزیت ارایه می‌گردد.

از جمله مزایای این مواد می‌توان به در دسترس بودن گسترده، سختی و استحکام کششی بالا، هزینه نسبتا کم و فناوری توسعه یافته استخراج الیاف از منابع تجدیدپذیر اشاره کرد (Mohr *et al*., ۲۰۰۴; Moslemi, ۲۰۰۸). مشکل اساسی این مواد چسبندگی پایین با پلیمر پایه به‌دلیل ماهیت آبدوست مواد لیگنوسلولزی است که باعث کاهش سازگاری آنها با پلیمرهای آبگریز می شود. الیاف آبدوست، بایوکامپوزیت‌ها را در برابر رطوبت حساس می‌کند (Peltola *et al*., ۲۰۱۴). علاوه بر این، الیاف باید به خوبی در پلیمر پراکنده شده تا عملکرد مکانیکی مناسبی داشته شوند (Ariño & Boldizar, ۲۰۱۳). خصوصیات فیزیکی مکانیکی بایوکامپوزیت‌ها به مقاومت اتصال اجزا تشکیل‌دهنده آن بستگی دارد. برای افزایش اتصال و چسبندگی دو فاز الیاف و پلیمر، اصلاح فاز زمینه پلیمری و یا اصلاح فاز زمینه لیگنوسلولزی انجام می‌شود (Ismaeilimoghadam *et al*., ۲۰۱۶). عوامل اصلاح‌کننده گوناگونی جهت اصلاح ترکیبات پلیمری و بهبود مقاومت‌های بایوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش دیگر، بهبود اتصال اصلاح شیمیایی الیاف لیگنوسلولزی قبل از اختلاط با پلیمر می‌باشد (Mohebby, ۲۰۰۳; Hill, ۲۰۰۶). اصلاح شیمیایی چوب و مواد لیگنوسلولزی روش جدیدی است که به تغییر ساختار آنها می‌پردازد (Mohebby, ۲۰۰۳). بر اساس تحقیقات صورت گرفته، اصلاح شیمیایی الیاف باعث کاهش جذب آب (Milits & Beckers, ۱۹۹۴; Rowell *et al*., ۱۹۹۷; Rowell *et al.,* ۱۹۹۰)، افزایش دوام زیستی (Evans, ۲۰۰۰) و افزایش خواص مکانیکی (Bledzki, ۲۰۰۸) می‌شود.

استیله کردن الیاف یک روش شناخته شده برای اصلاح شیمیایی الیاف می‌باشد (Kordand & Taghizadeh Haratbar, 2014). الیاف با و یا بدون حضور کاتالیزور اسیدی برای پیوند گروه‌های استیل بر روی ساختار سلولزی استیله می‌شوند. این عامل با گروه‌های هیدروکسیل واکنش نشان می‌دهد و باعث تورم دیواره سلولی فیبر می‌شود و با این کار دیواره سلولی در برابر رطوبت محافظت شده و ثبات ابعادی و تخریب محیطی را بهبود می‌بخشد (Oladele *et al*., ۲۰۱۰).

اسماعیلی‌مقدم (۱۳۹۵) تاثیر تیمار شیمیایی آرد چوب بر خواص کامپوزیت چوب پلاستیک را مورد بررسی قرار داد. نتایج پژوهش نشان داد در اثر تیمار شیمیایی آرد چوب، خواص مکانیکی چندسازه افزایش یافته، در صورتی که جذب آب و واکشیدگی ضخامت کاهش یافته است.

Ozmen و همکاران (۲۰۱۳) تاثیر استیلاسیون با وینیل‌استات و انیدریداستیک بر آرد چوب کاج به‌منظور بررسی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی چوب پلاستیک ساخته شده را مورد بررسی قرار دادند. مشاهده شد استیلاسیون آرد چوب باعث افزایش قابل توجهی در بهبود خواص مکانیکی و پایداری حرارتی چوب پلاستیک شد. همچنین نتیجه‌گیری شد استیلاسیون الیاف لیگنوسلولزی باعث بهبود پایداری حرارتی، پراکندگی در زمینه پلیمری و سازگاری با ماتریس پلیمری می‌شود.

Cavdar و همکاران (۲۰۱٤) به مطالعه و بررسی اثر اصلاح شیمیایی آرد چوب با پروپیونیک و سوکسینیک‌اسید بر خواص مکانیکی، حرارتی کامپوزیت پلی‌اتیلن پرداختند. بر اساس نتایج آزمایش، اصلاح شیمیایی، خواص کامپوزیت‌های ترموپلاستیک را افزایش داد. بسته به غلظت‌های شیمیایی، مقاومت خمشی، کششی و ضربه کامپوزیت‌های پر شده با آرد اصلاح شده اندکی بهبود یافت، درحالی‌که مدول‌های کششی و خمشی نمونه‌ها به‌طور قابل توجهی افزایش یافت.

امکان استفاده از مواد کم‌هزینه مانند کاغذ باطله و یا کارتن‌های کهنه در ساخت بایوکامپوزیت‌ها گزینه جالبی است. کارتن کنگره‌ای کهنه[1] یکی از انواع کاغذهای بازیافتی است که به‌دلیل کمبود مواد اولیه و همچنین خاصیت بازیافت، به‌عنوان یکی از مهمترین مواد اولیه سلولزی، بارها در چرخه تولید قرار می‌گیرد. وجود قابل ملاحظه‌ای از فیبر در ترکیب این پسماند باعث شده است که یک ماده اولیه مناسب در تولید بایوکامپوزیت محسوب شود. به همین منظور نکته مهم و برجسته در این تحقیق آن است که تا چه اندازه می‌توان اتصال بین الیاف تیمار شده و پلی‌پروپیلن در وزن مولکولی‌های مختلف بدون حضور سازگارکننده را بهبود بخشید تا با بررسی و تجزیه و تحلیل این جنبه‌ها، بتوان به نتایج مطلوبی در مورد اصلاح الیاف OCC و ساخت بایوکامپوزیت با خصوصیات فیزیکی و مورفولوژی مناسب دست پیدا کرد.

مواد و روش‌ها

پلی پروپیلن : در این پژوهش از پلی پروپیلن با وزن

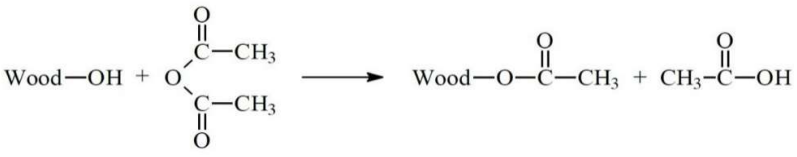
1 OCC

مولکولی بالا با شاخص جریان مذاب[1] ٦ گرم در ۱۰ دقیقه در دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد، و پلی‌پروپیلن با وزن مولکولی پایین[2] با شاخص جریان مذاب ۲۵ گرم در ۱۰ دقیقه در دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد -تولید شرکت شاز ند اراک ایران- استفاده شد که به‌عنوان پلیمر زمینه مورد استفاده قرار گرفت.

الیاف خمیر OCC: در این تحقیق کارتن‌های ضایعاتی تهیه شد و در آزمایشگاه دانشگاه شهید بهشتی به وسیله دستگاه پالپر عمل جداسازی الیاف انجام و سوسپانسیونی از الیاف تهیه شد. سپس در آون عمل خشک کردن الیاف صورت گرفت تا برای ساخت بایوکامپوزیت مورد استفاده قرار گیرد.

سازگارکننده[3]: پلی‌پروپیلن پیوندی با مالئیک‌انیدرید[4] با چگالی ۰/۹ گرم در سانتی‌مترمکعب (شاخص جریان مذاب ٦٤ گرم در۱۰ دقیقه، مالئیک‌انیدرید پیوندی ۱ درصد وزنی) تولید شرکت جاوید کیمیا سپاهان تهیه و به‌عنوان سازگارکننده مورد استفاده قرار گرفت.

تیمار شیمیایی الیاف: قبل از انجام اصلاح شیمیایی، الیاف OOC تهیه شده در داخل آون در دمای ۲±۱۰۳ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲٤ ساعت خشک شد. سپس برای متعادل‌سازی دما در دسیکاتور تا رسیدن به دمای محیط نگهداری شد. به‌منظور تیمار الیاف با انیدریداستیک مقداری الیاف بر مبنای وزن خشک در بالن شیشه‌ای همراه با سولفوریک‌اسید و اسیداستیک ریخته شد و در دمای ٦۰ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان ٦۰ دقیقه تیمار شد. الیاف بعد از پایان تیمار، به‌منظور حذف مواد اضافی با آب مقطر و استن شستشو شدند و سپس در آون در دمای ۲±۸۰ به مدت ۲٤ ساعت خشک و در پلاستیک‌های مخصوص برای جلوگیری از تبادل رطوبت نگهداری شدند. فرآیند استیلاسیون مطابق با شکل (۱) انجام شد.



شکل ۱. فرآیند استیلاسیون (Ozmen et al., ۲۰۱۳)

طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز[5]: جهت بررسی و اطمینان تغییرات اصلاح شیمیایی بر الیاف OCC از طیف‌سنجی مادون قرمز (دستگاه طیف‌سنج مدل ۲۰۱۷ ۶۳۰ Cary ساخت شرکت Agilentآمریکا) استفاده شد. برای این منظور، ابتدا الیاف شاهد و الیاف تیمار شده درون آون در دمای ۲±۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲٤ ساعت خشک شدند. نمونه‌ها با ماده برمیدپتاسیم مخلوط و به وسیله پرس دستی فشرده شد، دیسک تولیدی در سلول، دستگاه تحت تابش طیف مادون قرمز در دامنه ٥۰۰-٤۰۰۰ 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 گشت.

آماده‌سازی نمونه: پس از انجام مرحله اصلاح شیمیایی و خشک کردن الیاف و باز کردن الیاف با دستگاه خردکن، فرآیند اختلاط مواد مطابق جدول (۱) توسط دستگاه مخلوط‌کن داخلی[6] (مدل HBI System ساخت شرکت آمریکایی Haake Buchler) در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ٦۰ دور در دقیقه انجام شد. همچنین در تمامی تیمارها درصد اختلاط الیاف و مواد پلیمری ۳۰ به ۷۰ درصد بود. پس از اختلاط مواد، چندسازه بی‌شکل تولید شد. پس از سرد شدن دوباره آسیاب شده و به دستگاه قالب‌گیری تزریقی نیمه‌صنعتی مدل EM۸۰ ساخت شرکت اصلانیان منتقل شد. در این دستگاه گرانول‌ها ابتدا ذوب و بعد با فشار زیاد به داخل قالب تزریق شدند. دمای سیلندر تزریق ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، فشار تزریق ۱۰۰ بار و زمان دوره تزریق ۲۰ ثانیه در نظر گرفته شد. در نهایت نمونه‌های آزمونی از قالب بیرون آورده شدند و برای حصول اطمینان از شرایط یکنواخت دمایی و رطوبتی، تمام نمونه‌های آزمونی استاندارد ساخته شده در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ٥۰ درصد به مدت یک هفته قرار داده شدند تا با رطوبت و دمای محیط به تعادل برسند.

1 MFI
2 Z30S
3 Coupling agent
4 Maleic Anhydride Polypropylene (MAPP)
5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis
6 Haake Internal Mixer

جدول ۱. ترکیب تیمارهای مختلف بایوکامپوزیت

ردیف	کد تیمار	اصلاح شیمیایی	پلی‌پروپیلن	سازگارکننده (٪)
۱	**AAH۰**	انیدریداستیک	وزن مولکولی بالا	۰
۲	**AAH۳**			۳
۳	**AAL۰**		وزن مولکولی پایین	۰
٤	**AAL۳**			۳
٥	**UNH۰**	بدون تیمار	وزن مولکولی بالا	۰
٦	**UNH۳**			۳
۷	**UNL۰**		وزن مولکولی پایین	۰
۸	**UNL۳**			۳٪

زاویه تماس[1]: برای اندازه‌گیری زاویه تماس از روش قطره چسبنده به‌عنوان روش متداول برای تعیین ویژگی ترشوندگی سطوح جامد استفاده می‌شود. برای این منظور، ۱۰ میکرولیتر آب مقطر به صورت یک قطره با استفاده از میکروپیپت بر روی سطح نمونه به ابعاد ۵ × ۵ سانتی‌متر ریخته شد. پس از قرارگیری قطره آب بر 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 ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه از تغییر تدریجی قطره عکس تهیه شد.

جذب آب[2] **و واکشیدگی حجمی**[3]: از نمونه‌های ساخته شده، نمونه کوچک آزمونی به ابعاد ۱۰×۵۰×۸۰ میلی‌متر آماده شد تا جذب آب و واکشیدگی حجمی چندسازه چوب پلاستیک بر پایه آیین‌نامه ۰۴-۷۰۳۱ ASTM D مورد بررسی قرار گیرد. برای هر تیمار ۵ تکرار در نظر گرفته شد و نمونه‌ها به مدت ٢٤ ساعت در دمای ۲±۱۰۳ در آون خشک شدند. برای توزین نمونه‌ها از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم و برای اندازگیری ضخامت نمونه‌ها از میکرومتر با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌متر استفاده شد. پس از آن نمونه‌ها در آب مقطر (در دمای اتاق) غوطه‌ور گردیدند. وزن و ابعاد نمونه‌ها بعد از ۲، ٢٤ و ٤٨ ساعت اندازگیری شدند. بر اساس داده‌های به‌دست آمده، درصد جذب آب و واکشیدگی حجمی در زمان‌های مختلف بر اساس رابطه‌های (۱) و (۲) محاسبه گردیدند:

رابطه (۱) $$WA(t) = [(W_t - W_o)/W_o] \times ۱۰۰$$

WA_t= مقدار جذب آب در زمان غوطه‌وری t (٪)؛ W_t = وزن نمونه‌ها در زمان غوطه‌وری (g)؛ W_o = وزن خشک نمونه قبل از غوطه‌وری (g).رابطه (۲)

$$VA(t) = [(V_s - V_o)/V_o] \times ۱۰۰$$

VA_t = واکشیدگی حجمی در زمان غوطه‌وری (٪)؛ V_s = حجم نمونه‌ها در زمان غوطه‌وری (mm)؛ V_o = حجم نمونه در حالت خشک (mm).

تهیه تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی[4]: به‌منظور تحلیل بهتر نتایج به‌دست آمده و مطالعه مرفولوژی ناحیه بینابینی پلیمر و الیاف، تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه گردیدند. تصویر نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی SEM مدل Philips-XL 30 موجود در دانشگاه صنعتی امیرکبیر انجام شد.

تحلیل داده‌ها: با توجه به عوامل تیمار و سطح آنها در کل ۸ تیمار موجود بود که برای هر تیمار ۵ تکرار در نظر گرفته شد. تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها با استفاده از آزمون فاکتوریل در قالب بلوک‌های کاملا تصادفی با استفاده از تجزیه واریانس انجام‌شد و برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون چنددامنه‌ای دانکن توسط نرم‌افزار SPSS در سطح معنی‌داری ۰/۰۵ استفاده شد.

نتایج

نتایج تجزیه واریانس اثر عوامل متغیر مورد بررسی بر ویژگی‌های فیزیکی بایوکامپوزیت‌های ساخته شده در جدول (۲) نشان داده شده است.

جدول ۲. نتایج تجزیه واریانس اثر متغیرها بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی چندسازه

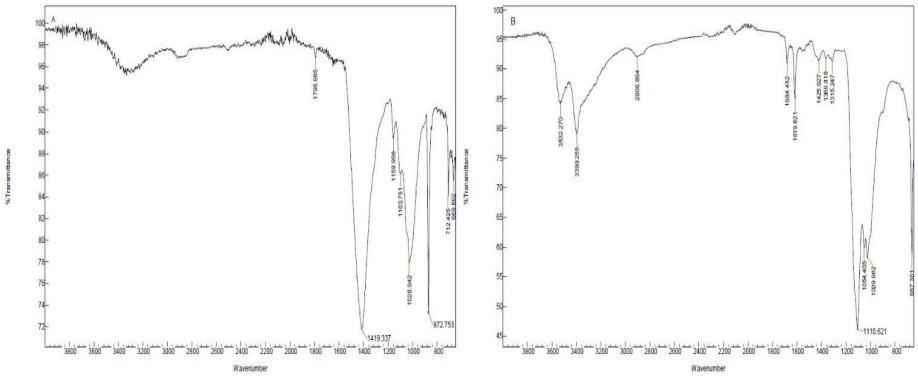
ویژگی	تیمار شیمیایی	پلی‌پروپیلن	سازگارکننده
زاویه تماس	*	*	**n.s**
واکشیدگی حجمی	**n.s**	**n.s**	*
جذب آب	*	*	*

*: در سطح ۰/۰۵ معنی‌دار و n.s : معنی‌دار نیست.

1 Contact angle
2 Water Absorption
3 Volume Swelling
4 Scanning Electron Microscope (SEM)

طیف‌سنجی

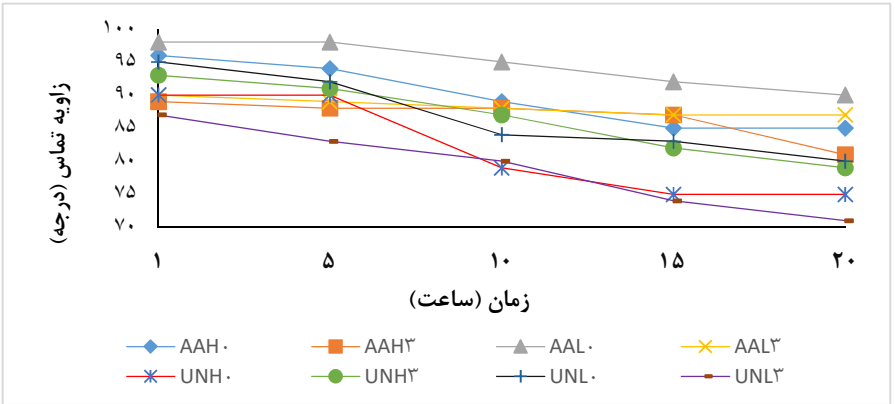
طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز برای الیاف OCC اصلاح نشده و الیاف OCC اصلاح‌شده با انیدریداستیک برای ساخت بایوکامپوزیت در شکل (۲) نشان داده شده است. بر اساس این طیف‌ها، در اثر اصلاح شیمیایی الیاف OCC، میزان جذب گروه‌های هیدروکسیل در قله جذبی ۳۳۹۹ بر سانتی‌متر به‌دلیل اصلاح شیمیایی الیاف OCC کاهش یافته است. این تغییر نشان‌دهنده اصلاح شیمیایی الیاف OCC و جایگزینی گروه‌های شیمیایی آنها به جای گروه‌های هیدروکسیل است (Mohebby, 2003). تیمار شیمیایی با انیدریداستیک منجر به ظهور قله‌های جذب جدید در ۱۶۸٤/٤٥۲ بر سانتی‌متر و ۱٦۱۹/۸۲۱ بر سانتی‌متر شده است.



شکل ۲. طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز. **A**: الیاف اصلاح‌نشده و **B**: الیاف اصلاح‌شده (**FTIR**)

زاویه تماس

شکل (۳) روند زاویه تماس بایوکامپوزیت ساخته شده با الیاف اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده را در غوطه‌وری در زمان ۲، ۲٤ و ٤۸ ساعت (در دمای اتاق) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با انجام اصلاح شیمیایی، زاویه تماس بر سطح بایوکامپوزیت افزایش می‌یابد. به نحوی که بیشترین تغییر مقدار زاویه تماس در نمونه‌های اصلاح‌نشده و کمترین مقدار تغییر آن در نمونه‌های اصلاح‌شده مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل مشخص می‌باشد بیشترین و کمترین مقدار تغییر برای نمونه UNL۳ و AAL۰ می‌باشد. این نتایج نشان داد اصلاح شیمیایی خمیر OCC منجر به کاهش سرعت پخش قطره آب در بایوکامپوزیت و در نتیجه باعث کاهش زاویه تماس قطره آب بر سطح نمونه می‌شود که دلیل آن کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره‌های همی‌سلولزی و واکنش استری است. تیمار شیمیایی الیاف در بایوکامپوزیت‌ها منجر به تغییر از آب‌دوست به آبگریز می‌شود. بنابراین می‌توان گفت که افزایش زاویه تماس در کامپوزیت را می‌توان به کارآیی اصلاح شیمیایی نسبت داد. همچنین استفاده از مالئیک‌انیدرید پلی‌پروپیلن باعث کاهش تعداد ریزترک‌ها در کامپوزیت و همچنین تعداد گروه‌های هیدروکسیل در سمت الیاف سلولزی می‌شود (Lin *et al.*, ۲۰۰۲). بنابراین محصور شدن گروه‌های هیدروکسیل به ویژگی‌های آبگریز کامپوزیت می‌افزاید، به‌طوری‌که جذب آب کاهش و زاویه تماس افزایش می‌یابد.



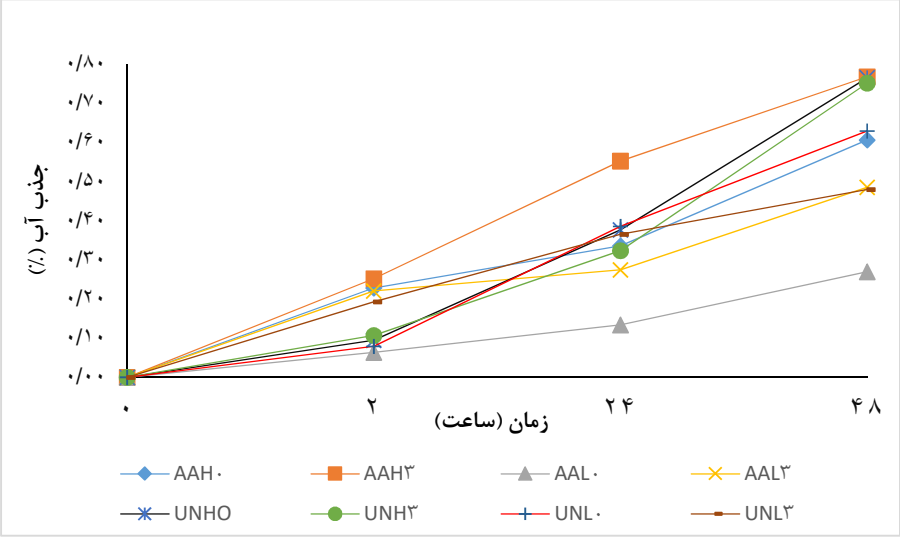
شکل ۳. تاثیر تیمار شیمیایی خمیر **OCC** و وزن مولکولی پلی‌پروپیلن بر زاویه تماس بایوکامپوزیت

جذب آب و واکشیدگی حجمی

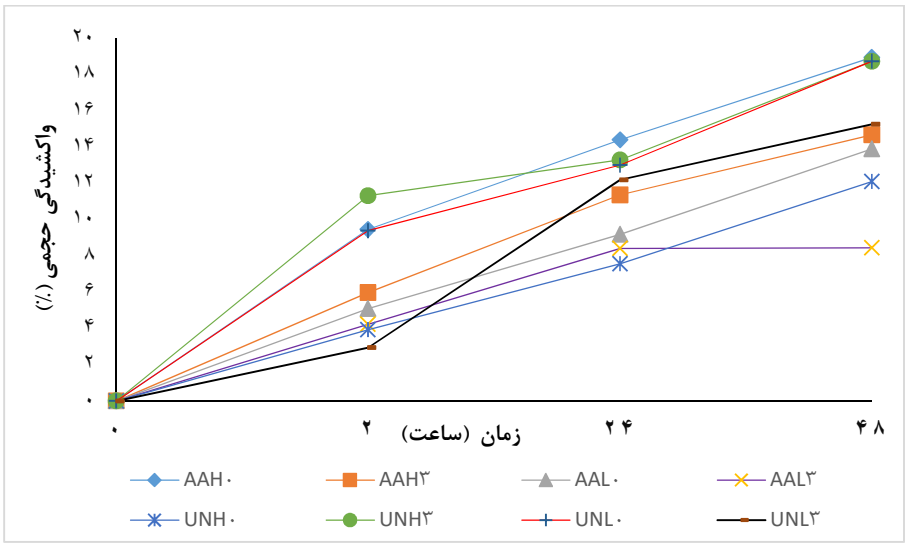
تاثیر اصلاح شیمیایی الیاف OCC و وزن مولکولی پلی‌پروپیلن بر جذب آب و واکشیدگی حجمی بایوکامپوزیت ساخته شده در شکل (٤) و ٥ نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار مشخص است جذب آب و واکشیدگی حجمی بایوکامپوزیت‌ها در اثر اصلاح شیمیایی الیاف کاهش یافته است، به‌خصوص در نمونه‌های ساخته شده با پلیمر با وزن مولکولی کم این اثر دیده می‌شود. بر اساس نتایج به‌دست آمده، مشخص شد استیلاسیون تاثیر مثبتی در کاهش جذب آب و واکشیدگی حجمی دارد. در واقع می‌توان گفت استیلاسیون باعث کاهش جذب آب و واکشیدگی حجمی بایوکامپوزیت شده است. با توجه به شکل تیمارهای AAL۰، AAL۳ و AAH۰ جذب آب کمتری نسبت به نمونه‌های بایوکامپوزیت ساخته شده با الیاف اصلاح‌نشده دارند. در بایوکامپوزیت‌های ساخته شده با پلی‌پروپیلن با وزن مولکولی پایین، جذب آب و واکشیدگی حجمی کمتری نسبت به بایوکامپوزیت ساخته شده با وزن مولکولی بالا مشاهده می‌شود. برای توضیح دلیل احتمالی این اتفاق، می‌توان گفت که در طی واکنش استیلاسیون، گروه‌های هیدروکسیل الیاف با گروه‌های استیل آبگریز در انیدریداستیک جایگزین می‌شوند. چنین الیافی به‌دلیل ماهیت آبگریزشان، جذب آب محدودی دارند. به‌عبارت دیگر برای بیان دلیل کاهش واکشیدگی حجمی و جذب آب، می‌توان گفت که در طی واکنش استیلاسیون گروه‌های آبگریز استیل موجود در اسیدها به تدریج جایگزین گروه‌های هیدروکسیل الیاف می‌شوند. هرچه میزان جایگزینی گروه‌های آبدوست هیدروکسیل (OH) با گروه‌های استیل بیشتر باشد، گروه‌های عاملی کمتری وجود خواهند داشت تا با مولکول‌های آب پیوند برقرار نمایند. با کاهش جذب آب میزان آب کمتری در سطوح بینابینی الیاف و پلیمر قرار می‌گیرد، در نتیجه چندسازه کمتر واکشیده می‌شود. همان‌طور که چسبندگی بین ماتریس پلیمری و الیاف در بایوکامپوزیت‌ها به‌دلیل تیمار شیمیایی بهبود می‌یابد، فرآیندهای انتشار رطوبت به کامپوزیت بسیار کندتر انجام می‌شود (Mishra *et al*., ۲۰۱۱; kord *et al*., ۲۰۱۴; Liu *et al*., 2004). در تیمار انیدریداستیک، بایوکامپوزیت‌های ساخته شده از پلیمرهای با وزن مولکولی کم و بدون مالئیک‌انیدرید پلی‌پروپیلن، جذب آب کمتری داشتند.

همچنین نتایج نشان داد تیمار انیدریداستیک واکشیدگی حجمی بایوکامپوزیت‌ها را در هر دو وزن مولکولی بالا و پایین کاهش داده است. دلیل آن این است که گروه‌های آبگریز در انیدریداستیک و سوکسینیک‌انیدرید به تدریج با گروه‌های هیدروکسیل الیاف جایگزین می‌شوند. هرچه جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل آبدوست (OH) توسط گروه‌های آبگریز بیشتر باشد، گروه‌های هیدروکسیل کمتری برای پیوند با مولکول‌های آب در دسترس خواهند بود و در نتیجه جذب آب کاهش می‌یابد، جایی که آب کمتری در سطوح سطحی الیاف و پلیمر قرار می‌گیرد. بنابراین واکشیدگی حجمی بایو کامپوزیت کاهش می‌یابد (Rowell, ۲۰۰۶).

عامل جفت‌کننده استحکام پیوند بین الیاف و پلیمر را افزایش می‌دهد و در نتیجه ثبات ابعادی بیشتری در بایوکامپوزیت ایجاد می‌کند. علاوه بر این، عامل اتصال کشش سطحی الیاف سلولزی را کاهش می‌دهد و در نتیجه مقداری نزدیک به کشش سطحی پلیمر مذاب ایجاد می‌کند. با تشکیل پیوند متقابل توسط عوامل جفت‌کننده، پیوندهای هیدروژنی فیبر–الیاف ضعیف شده و پراکندگی الیاف در ماتریس ترموپلاستیک در دسترس‌تر می‌شود و پیوند بهبود می‌یابد (Lu *et al*., ۲۰۰۵).



شکل ۴. تاثیر تیمار شیمیایی خمیر **OCC** و وزن مولکولی پلی‌پروپیلن بر جذب آب بایوکامپوزیت

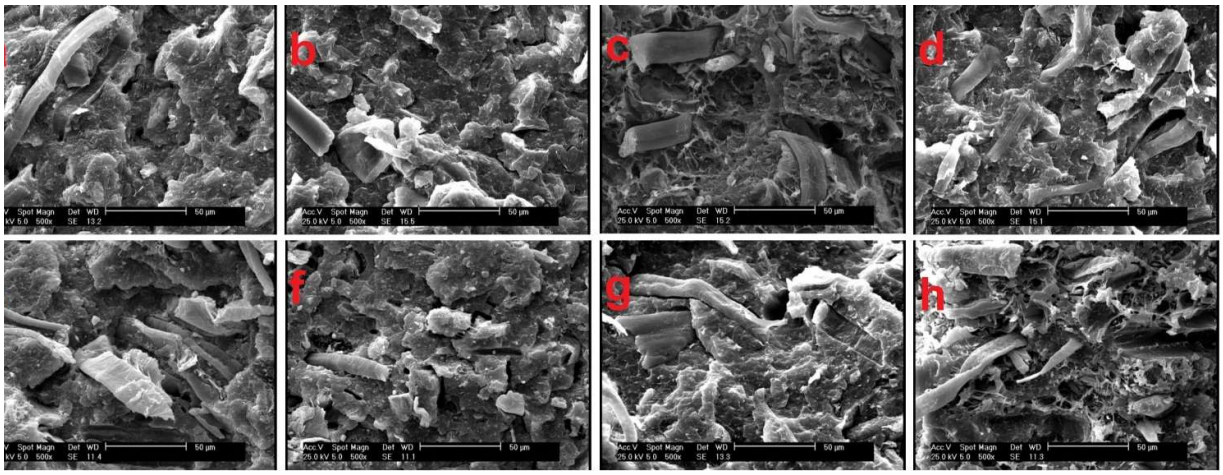


شکل ۵. تاثیر تیمار شیمیایی خمیر **OCC** و وزن مولکولی پلی‌پروپیلن بر واکشیدگی حجمی بایوکامپوزیت

تهیه تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی

تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی پویشی[1] از فصل مشترک بین الیاف و ماتریس پلیمری در شکل (٦) نشان داده شده است. شکل (٦) تغییر مشخصی در ریزساختارهای الیاف سلولزی پس از اصلاح نشان می‌دهد. به گونه‌ای که در طی فرآیند اصلاح، اکثریت حفره‌های موجود روی الیاف پاک شدند. تیمار شیمیایی الیاف منجر به همپوشانی الیاف توسط مواد زمینه پلیمری در غیاب عامل جفت می‌شود (شکل a تا b). بنابراین تعامل مناسبی بین الیاف و پلیمر ایجاد می‌کند. در این شکل‌ها (a تا d)، منطقه گسیختگی تنها در ماتریس پلیمر–الیاف به‌دلیل تیمار شیمیایی رخ داده است. در مقابل شکل (e تا h) شکست پلیمر را به صورت جداگانه نشان می‌دهد و هیچ شکستگی فیبر دیده نمی‌شود. با اضافه شدن عامل جفت‌کننده مالئیکی، دربرگیری کامل الیاف توسط پلی‌پروپیلن مشاهده شد، به گونه‌ای که نمونه می‌شکند، اما الیاف یا پلیمر از هم جدا نمی‌شوند که این امر نشان‌دهنده تکمیل اتصالات و اثر هم‌افزایی عامل جفت‌کننده و اصلاح شیمیایی است.

1 SEM



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (a:AAH۰, b:AAH۳, c:AAL۰, d:AAL۰ e:UNH۰, f:UNH۳ g:UNL۰ h:UNL۳)

بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق تولید بایوکامپوزیت جدید با استفاده از الیاف خمیر OCC تیمار شده شیمیایی و پلی‌پروپیلن با وزن مولکولی بالا و پایین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد تیمار شیمیایی الیاف باعث کاهش گروه‌های هیدروکسیل در الیاف خمیر OCC می‌شود. همچنین انجام تیمار شیمیایی باعث بهبود خواص فیزیکی بایوکامپوزیت شد که این نتیجه با تحقیق اسمعیلی‌مقدم (۱۳۹۵) و Ghasemi و Farsi (۲۰۱۰) مطابقت دارد. زاویه تماس بایوکامپوزیت ساخته شده با الیاف تیمار شده تغییر کمتری نسبت به بایوکامپوزیت ساخته شده با الیاف تیمارنشده دارد، نتایج این تحقیق با نتایج Mohebby و همکاران (۲۰۱۱) و Malakani و همکاران (۲۰۱۵) همخوانی دارد. همچنین جذب آب و واکشیدگی حجمی بایوکامپوزیت‌ها در اثر اصلاح شیمیایی الیاف کاهش یافته است. کامپوزیت‌های ساخته شده با الیاف تیمار شده و بدون سازگارکننده جذب آب کمتر و یا روند جذب آب کمتری نسبت به کامپوزیت‌های ساخته شده با الیاف تیمار نشده و با ۳ درصد سازگارکننده دارند. این نتیجه نشان می‌دهد در شاخص جذب آب تیمار شیمیایی می‌تواند جایگزین سازگارکننده شود. همچنین نمونه‌های ساخته‌شده با الیاف تیمارشده و بدون سازگارکننده روند واکشیدگی کمتری نسبت به کامپوزیت‌های ساخته‌شده با الیاف تیمارنشده همراه با ۳ درصد مالئیک‌انیدرید پلی‌پروپیلن داشتند. بر اساس نتایج به‌دست آمده، مشخص شد استیلاسیون تاثیر مثبتی در کاهش جذب آب و واکشیدگی حجمی دارد. نتایج این تحقیق با نتایج پژوهش محبی و همکاران (۱۳۹۰) و Malakani و همکاران (۲۰۱۵) همخوانی دارد. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی پویشی حاکی از بهبود در فصل مشترک بین الیاف و ماتریس پلیمری در اثر تیمار شیمیایی بود که این نتیجه با نتایج مطالعه اسمعیلی‌مقدم، ۱۳۹۵ مطابقت دارد.

منابع

اسمعیلی‌مقدم، ا. (۱۳۹۵) تاثیر اصلاح شیمیایی آرد چوب بر جذب آب و واکشیدگی ضخامت طولانی‌مدت و ریخت‌شناسی چندسازه چوب پلاستیک. نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، ۲۳(٤): ۱۷۵-۱۹۸.

محبی، ب.، فلاح‌قدم، پ. و کاظمی‌نجفی، س. (۱۳۹۰) واکشیدگی و روند آن در چندسازه چوب پلاستیک ساخته شده از پلی‌پروپیلن و الیاف استیله شده. نشریه جنگل و فرآورده‌های چوب، مجله منابع طبیعی ایران، ٦٤(۲): ۱۸۵-۱۹٦.

Amiandamhen, S.O., Meincken, M. and Tyhoda, L. (۲۰۲۰) Natural Fibre Modification and Its Influence on Fibre-matrix Interfacial Properties in Biocomposite Materials. Fibers and Polymers, 21(4): 677-689.

Ariño, R. and Boldizar, A. (۲۰۱۳) Barrier screw compounding and mechanical properties of EEA copolymer and cellulose fibre composite. International Polymer Processing, 4(28): 421-428.

Bledzki, A.K., Mamun, A.A., Lucka-Gabor, M. and Gutowski, V.S. (۲۰۰۸) The effects of acetylation on properties of flax fiber and its polypropylene composites. Express Polymer Letters, ۲(۶): ۴۱۳-۴۲۲.

Cavdar, A.D., Mengeloglu, F., Karakus, K. and Tomak, E.D. (۲۰۱۴) Effect of chemical modification with maleic, propionic, and succinic anhydrides on some

polypropylene/wood flour/glass fiber hybrid composites. Journal of Agriculture and Science, ۱۳: ۸۷۷-۸۸۴.

Mohr, B.J., El-Ashkar, N.H. and Kurtis, K.E. (۲۰۰۴) Fiber-cement composites for housing construction: State of the art Review (pp. ۱۱۲-۱۲۸), Proc., Materials Science, Engineering, Agenda Work.

Moslemi, A.A. (۲۰۰۸) Technology and market considerations for fiber cement composites. ۱۱th International Inorganic-Bonded Fiber Composites Conference, November ۵-۷, Madrid-Spain, pp. ۱۱۳-129.

Oladele I.O., Omotoyinbo J.A., Adewara J.O.T. (۲۰۱۰) Investigating the effect of chemical treatment on the constituents and tensile properties of sisal fibers. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, ۹(۶): ۵۶۹-۵۸۲.

Ozmen, N., Cetin, N.S., Mengeloglu, F., Birinci, E. and Karakus, K. (۲۰۱۳) Effect of wood acetylation with vinyl acetate and acetic anhydride on the properties of wood-plastic composites. Bio Resources, ۸(۱): 753-767.

Peltola, H., Pääkkönen, E. and Jetsu, P. (۲۰۱۴) Wood based PLA and PP composites: Effect of fiber type and matrix polymer on fiber morphology. Dispersion and composite properties. Compos Part A-Appl S 2014, 61: 13–22.

Rowell, R.M., Sandi, A.R. and Gatenholm, D.F. (۱۹۹۷) Utilization of natural fibers in plastic composites problem and opportunities in lignocellulose composites. Lignocellulosic-Plastics Composites.

Rowell, R.M., Simonson, R. and Tilman, A.M. (۱۹۹۰) Acetyl balance for the acetylation of wood particles by a simplified procedure. Holzforschung, ۴۴(۴): 263-269.

Lin, Q., Zhou, X. and Dai, G. (۲۰۰۲) Effect of hydrothermal environment on moisture absorption and mechanical properties of wood flour–filled polypropylene composites. Journal of Applied Polymer Science, ۸۵(۱۴): ۲۸۲۴-۲۸۳۲. DOI: 10.1002/app.10844.

Rowell, R.M. (۲۰۰۶) Acetylation of wood: Journey from analytical technique to commercial reality. Forest Products Journal, ۵۶(۹): ۴-۱۲.

Lu, J.W., Wu, Q. and Negulescu, I. (۲۰۰۵) Wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling agent performance. Journal of Applied Polymer Science, ۹۶(۱): ۹۳-۱۰۲. DOI: 10.1002/app.21410.

properties of wood flour filled HDPE composites. Bio Resources, ۹(۴): ۶۴۹۰-۶۵۰۳.

Evans, P.D., Wallis, A.F.A. and Owen, N.L. (۲۰۰۰) Weathering of chemically modified of scote pine acetylated to different weight gains. Wood Science and Technology, ۳۴(۲): ۱۵۱-۱۶۵.

Ghasemi, I. and Farsi, M. (۲۰۱۰) Interfacial behaviour of wood plastic composite: Effect of chemical treatment on wood fibers. Iranian Polymer Journal, ۱۹ (۱۰): ۸۱۱-۸۱۸.

Hill, C. (۲۰۰۶) Wood modification chemical, Thermal and other Process John Wiley and Sons Ltd, ۲۶۰p.

Ismaeilimoghadam, S., Masoudifar, M., Shamsian, M., Nosrati Sheshkal, B. and Seyeedzadeh Otaghsaraei, S.M. (۲۰۱۶) The effect off chemical treatment off wood flour on some properties off wood-plastic composite. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, ۷(۳): ۴۴۹-۴۶۲.

Kord, B. and Taghizadeh Haratbar, D. (۲۰۱۴) Influence of fiber surface treatment on the physical and mechanical properties of wood flour-reinforced polypropylene bionanocomposites. Journal of thermoplastic composite materials. DOI: 10.1177/0892705714551592.

Kord, B.A. (۲۰۱۴) Influence of fiber surface treatment on the physical and mechanical properties of wood flour-reinforced polypropylene bionanocomposites. Ournal of Thermoplastic Composite Materials, DOI: 10.1177/0892705714551592.

Liu, W.M., Mohanty, A.K., Ashkeland, P., Drazel, L.T. and Misra, M. (۲۰۰۴) Influence of fiber surface treatment on properties of Indian grass fiber reinforced soy protein-based bio composites. International Journal for the Science and Technology of Polymers, ۴۵(۲۲): ۷۵۸۹-۷۵۹۶.

Malakani, M., Bazyar, B., Talaiepour, M., Hemmasi, A.H. and Ghasemi, I. (۲۰۱۵) Effect of acetylation of wood flour and MAPP content during compounding on physical properties, decay resistance, contact angle, and morphology of polypropylene/wood flour composites. BioResources, ۱۰(۲): ۲۱۱۳-۲۱۲۹. DOI: 10.15376/biores.10.2.2113-2129.

Milits, H. and Beckers, E.P.J. (۱۹۹۴) Process for acetylating solid wood: European patent application. DOI: ۸۵۸۵۰۲۶۸۵.

Mishra, S., Misra, S., Tripathy, S., Nayak, S.K. and Mohanty, A.K. (۲۰۱۱) Graft copolymerization of acrylonitrile on chemically modified sisal fibers. Macromolecular Material and Engineering, ۲۸۶(۲): ۱۰۷-۱۱۳. Retrieved form http://doi.org/۱۰/۱۰۰۲/۱۴۳۹-۲۰۵۴/

Mohebby, B., Fallah-Moghadam, P., Ghotbifar, A.R. and Kazemi Najafi, S. (۲۰۱۱) Influence of maleicanhydride-polypropylene (MAPP) on wettability of

Investigation on the physical and morphological properties of the biocomposite manufactured by mixing treated OCC pulp fibers and polypropylene with various molecular weights

Mohammad Reza Amiri Margavi[۱], Mohammad Talaeipour[۲*], AmirHooman Hemmasi[۳], Behzad Bazyar[۴] and Ismaeil Ghasemi[۵]

1) Ph.D. student, Department of Wood and Paper Science, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2) Associate Professor, Department of Wood and Paper Science, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. *Corresponding Author Email Address: m.talaeipoor@srbiau.ac.ir
3) Full professor, Department of Industry and Energy Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4) Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.

Date of Submission: ۲۰۲۳/۰۷/۰۹ Date of Acceptance: ۲۰۲۳/۰۹/۱۱

Abstract

In this study, the effect of the chemical treatment of OCC pulp and polypropylene molecular weight on the physical and morphological properties of cellulosic biocomposite was studied. For this purpose, OCC fibers were treated with acetic anhydride and then mixed with polypropylene and the compatibilizing agent (۰ and ۳٪). The ratio of fibers and polymer materials was considered ۳۰ to ۷۰, which was manufactured by the hot-pressing method at ۱۸۰ °C. The ratio of fibers and polymer materials was considered ۳۰ to ۷۰, which was manufactured by the hot-pressing method at ۱۸۰ °C. The water absorption, volumetric swelling, and contact angle were measured on each sample according to the ASTM standards. Fourier transform spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were used to investigate the chemical modification of fibers and the morphology of biocomposites, respectively. The results of the measurements showed that the effect of chemical treatment and polypropylene on contact angle and water absorption was significant and chemical modification of the fibers reduced the water absorption and volumetric swelling. Finally, FTIR analysis showed that hydroxyl groups were decreased and the SEM images indicated the bond between fibers and polypropylene was improved through chemical modification of OCC fibers.

Keywords: Acetic anhydride, Biocomposite, Cellulose, OCC fibers, Polypropylene.