

بررسی افزودن نانو ذرات رس و سازگارکننده بر خواص چندسازه حاصل از آرد چوب تاغ (*Haloxylon sp.*) / پلی پروپیلن

چکیده

این تحقیق، با هدف بررسی تأثیر نانو ذرات رس و مقدار ماده سازگار کننده روی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی چندسازه چوب پلاستیک حاصل از آرد چوب تاغ / پلی پروپیلن انجام گردید. بدین منظور، آرد چوب تاغ با نسبت وزنی ۵۰ درصد با پلی پروپیلن مخلوط گردید. مالئیک انیدرید پلی پروپیلنی به عنوان سازگار کننده در دو سطح ۰ و ۳ درصد و ذرات نانو رس در سه سطح ۰، ۲ و ۴ درصد به عنوان پرکننده مورد استفاده قرار گرفتند. فرآیند اختلاط مواد در داخل دستگاه اکسترودر انجام شد و نمونه‌های آزمایشی با استفاده از دستگاه قالب‌گیری تزریقی ساخته شدند. سپس آزمون‌های مکانیکی شامل خمش، کشش و ضربه و آزمون‌های فیزیکی شامل جذب آب و واکنشیدگی ضخامت مطابق با استانداردهای ASTM بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. جهت بررسی نحوه عملکرد ماده سازگار کننده از طیف‌سنجی (FTIR) استفاده گردید. مطالعه ریخت-شناسی نانو چندسازه‌ها با استفاده از آزمون اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) انجام گردید. نتایج نشان داد که با افزودن مقدار نانو رس تا ۴ درصد، خواص فیزیکی و مکانیکی بهبود یافت، اما مقاومت به ضربه کاهش یافت. همچنین با افزودن ماده سازگار کننده خصوصیات مکانیکی و فیزیکی بهبود یافت. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز نشان داد که با افزودن سازگار کننده مقدار گروه‌های هیدروکسیل در اثر پیوند با مالئیک‌انیدرید و تشکیل گروه‌های استری کاهش یافت. همچنین بررسی ریخت‌شناسی نانو چندسازه به کمک روش پراش اشعه ایکس نشان داد که توزیع ذرات نانو رس در زمینه پلیمری از نوع بین لایه‌ای بوده و با افزایش مقدار نانو رس، فاصله بین لایه‌ها افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی پویشی نیز حاکی از بهبود در فصل مشترک بین الیاف و ماتریس پلیمری با افزودن سازگار کننده بود.

واژگان کلیدی: انیدرید مالئیک پلی پروپیلنی، چوب تاغ، خواص مکانیکی و فیزیکی، نانو ذرات رس، چندسازه چوب پلاستیک.

افسانه شهرکی^{۱*}
بابک نصرتی ششکل^۲
رحیم محبی گرگری^۳
مجید عبدوس^۴

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، فرآورده‌های چندسازه چوب، دانشگاه زابل، ایران

^۲ استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه زابل، زابل

^۳ مربی گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه زابل، زابل

^۴ دانشیار گروه شیمی، دانشکده مستقل شیمی، دانشگاه امیرکبیر، تهران

مسئول مکاتبات:

shahreki.afsaneh68@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۳/۱۹

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۱/۱۵

اصلی‌ترین منبع داخلی تأمین چوب آلات و مواد اولیه فرآورده‌های چوبی و کاغذی هستند؛ حساسیت و آسیب‌پذیری آن به‌وضوح نمایان می‌گردد. لذا لزوم یافتن جایگزینی مناسب و اتکا به سایر منابع و مواد برای صنعت

مقدمه

با نگاهی به وضعیت جنگل‌های شمال کشور که تنها ۷/۵ درصد از مساحت کشور را در برمی‌گیرند [۱] و با توجه به این‌که جنگل‌های شمال با همین وضعیت بغرنج هنوز

درختچه‌ای و ضایعات کشاورزی لیفی در صنایع چوب مورد توجه قرار گرفته است [۴، ۵، ۶]. البته استفاده از الیاف و مواد چوبی ساقه‌ای، برگی، پوست و بذری مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۷]. درختچه تاغ (شکل ۱)، گیاهی است از تیره اسفناجیان (*Chenopodiaceae*) که مساحتی بالغ بر ۲ میلیون هکتار را شامل می‌شود. هر ساله مقادیر معتدله‌ای چوب تاغ از هرس و تنک نمودن تاغ کاری‌ها به دست می‌آید ولی کاربرد صنعتی برای آن پیدا نشده است [۸]. چوب تاغ به علت داشتن الیاف کوتاه و مواد استخراجی بالا نمی‌تواند برای تولید کاغذ، کارتن و تخته فیبر به نحو مطلوبی مورد استفاده قرار گیرد لذا ضایعات حاصل از هرس و تنک کردن آن در طبیعت به‌عنوان پسماند باقی می‌ماند.

چوب هر چه بیشتر احساس می‌شود [۲]. کمبود منابع جنگلی و چوبی در کشور ما حقیقتی تلخ و انکارناپذیر است و به تبع آن کاهش ظرفیت تولید و حتی در موارد متعددی تعطیلی کارخانه‌های صنایع چوب را در سال‌های اخیر در پی داشته است. بر اساس مطالعات صورت گرفته، ارزش زیست‌محیطی جنگل‌ها تا ۴۰۰ برابر ارزش آن‌ها در تولید چوب است [۳]. به‌عبارت‌دیگر، جامعه جهانی مواجه با کم شدن و از بین رفتن منابع ماده اولیه است. رشد مصرف به چنان وضعیتی رسیده است که نه تنها منابع تجدید ناپذیر، بلکه حتی منابع تجدیدشونده در حال نابودی هستند، بهترین راهکار استفاده از منابع جایگزین است. در تحقیقاتی که در کشورهای مختلف صورت گرفته، استفاده از قسمت‌های مختلف درختان و گیاهان بوته‌ای،



شکل ۱- نمایی از درختچه تاغ

فیزیکی و مکانیکی مواد مرکب دارند. لذا برای افزایش میل ترکیبی این دو فاز و ایجاد اتصالات قوی در چندسازه‌ها بایستی از سازگارکننده‌ها^۱ استفاده شود [۹]. عوامل اتصال‌دهنده موادی هستند که دارای یک سر قطبی و یک سر غیر قطبی می‌باشند. بنابراین نقش یک پل ارتباطی را بین مواد تقویت‌کننده قطبی و پلیمر غیر قطبی بازی می‌کنند. سازگارکننده باید دارای ساختاری باشد که بتواند با هر دو فاز چندسازه بر هم کنشی (از نوع فیزیکی و شیمیایی) برقرار کند. از جمله سازگارکننده‌های رایج در چندسازه‌های چوب پلاستیک، کوپلیمرهای عامل‌دار شده هستند که مقدار مصرف آن‌ها معمولاً بین ۱ تا ۳ درصد

با توجه به محدودیت کمی منابع چوبی و مواد پلاستیک و رشد روزافزون تقاضای مصارف صنعتی و ساختمانی به مواد اولیه باکیفیت و طول عمر بیشتر و همچنین توجه به جنبه‌های نوآوری محصول و اثرات زیست‌محیطی می‌توان از مواد چندسازه چوب پلاستیک به‌عنوان یک تکنولوژی پیش‌رونده و قابل توسعه نام برد. چندسازه چوب پلاستیک از دو فاز تقویت‌کننده‌های قطبی (الیاف طبیعی) و مواد پلیمری غیر قطبی تشکیل شده است به‌نحوی که چسبندگی ضعیفی بین این دو فاز حاکم است و این امر منجر به پخش ضعیف تقویت‌کننده در مواد گرمانرم مذاب و ایجاد فاز میانی ضعیف بین تقویت‌کننده و ماتریس می‌شود که هر دو عامل تأثیر زیادی بر ویژگی‌های

^۱ Compatibilizer

مکانیکی چندسازه می‌شود. البته آن‌ها عنوان کردند که افزایش بیش از حد مجاز نانو ذرات، موجب کاهش مقاومت مکانیکی در چندسازه‌ها می‌شود. بر این اساس، بهترین مقدار مصرف نانورس را بین ۴-۵ درصد گزارش کردند [۱۸]. Wu و همکاران (۲۰۰۷) دریافتند که با اضافه نمودن تنها ۲ درصد پرکننده نانو رس به نانو چندسازه حاصل از آرد چوب کاج و پلی‌اتیلن سنگین (HDPE)، مقاومت خمشی از ۱۹/۶ به ۲۴ درصد و مقاومت کششی از ۱۱/۸ به ۱۳ درصد افزایش می‌یابد در صورتی که مقدار جذب آب و واکنشیدگی ضخامت به میزان ۷-۵ درصد کاهش می‌یابد [۱۹]. Jahromi و همکاران (۲۰۱۰) با مطالعه بررسی مونت‌مورلونیت اصلاح شده بر روی خواص چندسازه حاصل از آرد چوب و پلی‌وینیل کلراید دریافتند که با افزایش مقدار ذرات نانو رس در حضور عامل سازگار کننده سیلان خواص مکانیکی شامل مقاومت به ضربه و مدول کششی به ترتیب ۱۴/۸ و ۱۸/۵ درصد افزایش یافت [۲۰]. در طی سالیان اخیر گزارش‌های متعددی از خواص چندسازه‌های چوب پلاستیک تقویت شده با ذرات نانو رس و سازگارکننده‌ها منتشر شده است، اما با توجه به محدودیت منابع جنگلی و کمبود ماده اولیه و همچنین توجه روزافزون به بازیافت پسماندهای کشاورزی اهمیت این مواد به‌عنوان ماده اولیه جایگزین برای صنایع مذکور مورد توجه قرار گرفته است. از این رو در این تحقیق امکان ساخت چندسازه چوب پلاستیک با آرد چوب تاغ مورد بررسی قرار گرفت و جهت بهبود برخی از خواص چندسازه ساخته شده مانند مقاومت احتمالاً کم آن که تصور می‌شود از کوتاه بودن الیاف آرد چوب تاغ ناشی شود، از ذرات نانو رس و ماده جفت کننده استفاده گردید.

مواد و روش‌ها

مواد

در این تحقیق از پلی‌پروپیلن، محصول پتروشیمی تبریز با شاخص جریان مذاب min10/gr6 (درجه حرارت ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد و وزنه ۲/۱۶۴ کیلوگرم) و با نام اختصاصی پلی‌نار تبریز با درجه SI-060 به‌عنوان ماده پلیمری، از پلی‌پروپیلن اصلاح شده با انیدرید مالئیک تهیه شده از شرکت کیمیا جاوید (تهران) به‌عنوان سازگارکننده استفاده گردید.

است [۱۰، ۱۱]. مالئیک انیدرید تقویت شده با پلی-پروپیلن^۲ از جمله ترکیب‌های پلی‌اولفینی گرافت شده با مالئیک‌انیدرید است که چسبندگی بالایی را بین پرکننده مواد سلولزی و ماتریس پلیمری ایجاد می‌کنند [۱۲]. استفاده از این نوع جفت کننده در مواد مرکب به‌وسیله پژوهشگران مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. افزودن سازگار کننده به میزان ۳ تا ۵ درصد بهبود معنی داری در خواص مکانیکی و فیزیکی ایجاد می‌کند [۱۳، ۱۴]. تأییدکننده اثر مثبت ماده جفت کننده بر چسبندگی الیاف به ماتریس از طریق پیوند گروه‌های هیدروکسیل مواد لیگنوسولوزی و گروه‌های انیدرید ماده جفت کننده است [۱۵].

امروزه با ورود فناوری نانو در عرصه علم مواد، پلیمرهای تقویت شده با فاز نانو مورد توجه جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته است. از نظر علمی موضع جدیدی در پژوهش‌ها در مقیاس حد واسط مطالعات در مقیاس‌های مولکولی و میکرو گشوده شده و شناخت رفتار و برهم-کنش مواد در محدوده نانو در زمره اولویت‌های پژوهشی قرار گرفته است. از دیدگاه صنعتی آنچه باعث جلب توجه بسیاری از صنایع به این موضوع شده، بهبود چشمگیر خواص پلیمرها است [۱۶]. از جمله این نانو ذرات می‌توان به نانو کربن‌ها^۳ و ذرات نانو رس^۴ اشاره کرد که به علت ابعاد خاص و ضریب ظاهری بالا در مقایسه با سایر پرکننده‌ها، در مقادیر بسیار اندک موجب بهبود خواص چندسازه‌های پلیمری می‌گردند [۱۷]. به همین خاطر در طی سال‌های اخیر استفاده از نانو رس اصلاح شده به‌عنوان پرکننده نانو در ساخت چندسازه‌های پلیمری در حجم قابل توجهی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طوری که مصرف مقادیر اندکی از آن سبب بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی چندسازه می‌گردد [۱۶]. Fu و Naguib (۲۰۰۶) در تحقیقی تحت عنوان بررسی تأثیر نانو رس بر خصوصیات مکانیکی چندسازه‌ها بیان کردند که تنها ۵ درصد نانو رس به خاطر داشتن ضریب ظاهری بالا و تشکیل ساختار لایه-لایه‌ای^۵ و بین‌لایه‌ای^۶ باعث افزایش فراوانی در خواص

² Maleic Anhydride Polypropylene (MAPP)

³ Carbon Nanotubes

⁴ Nano-clay

⁵ Exfoliation

⁶ Intercalation

استفاده شده است که خصوصیات آن در جدول ۲ آمده است. این نوع نانو ذرات رس از نوع ذرات آب‌گریز هستند زیرا توسط نمک‌های نوع چهارم اصلاح شده‌اند و سطح آن‌ها از آب‌دوست به آب‌گریز تغییر کرده است.

آرد چوب مصرفی در این تحقیق نیز آرد درختچه تاغ در منطقه سیستان بوده که در اندازه ابعاد ۴۰ مش مورداستفاده قرار گرفت خصوصیات آرد چوب تاغ در جدول ۱ آمده است. همچنین از ذرات نانو رس تولید شده توسط شرکت Southern-Clay کشور آمریکا با نام تجاری کلوزیت A15

جدول ۱- ابعاد الیاف و ترکیبات شیمیایی گونه تاغ در سیستان [۸]

نام گونه	طول فیبر (μm)	قطر فیبر (μm)	قطر حفره سلولی (μm)	ضخامت دیواره سلولی (μm)	مواد استخراجی محلول در اتانول (%)	سلولز (%)	لیگنین (%)	خاکستر (%)	دانسیته (gr/cm ³)
درختچه تاغ	۲۸۹	۸/۳۲	۳/۳۱	۵/۰۲	۲/۵	۴۸/۵	۲۷/۵	۱/۴	۱

جدول ۲- مشخصات فنی نانو رس موننت موریلونیت A 15

مشخصات	اصلاح کننده آلی	غلظت اصلاح کننده	دانسیته (gr/cc)	تفرق اشعه ایکس D001 (A°)
کلوزیت 15A	2 M2HT ^۸	۱۲۵ meg / ۱۰۰ Clay	۱/۶۶	۳۱/۵

روش‌ها

فرآیند اختلاط مواد و ساخت نمونه‌های آزمونی

فرآیند اختلاط مواد با استفاده از دستگاه اکسترودر دو ماردوننه ناهمسوگرد واقع در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران تحت دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۶۰ دور در دقیقه مطابق جدول ۳ انجام شد. پس از ترکیب مواد، مخلوط بی‌شکل خروجی از دستگاه اکسترودر سرد و توسط آسیاب آزمایشگاهی نیمه‌صنعتی استوانه‌ای شرکت WIESER ساخت کشور آلمان تبدیل به گرانول شد و

به منظور تهیه نمونه‌های آزمونی به دستگاه قالب‌گیری تزریقی^۸ منتقل شد. این دستگاه پس از ذوب مجدد مخلوط پودری مواد، ماده مذاب را به درون قالب‌هایی تزریق نموده و نمونه‌های آزمونی مطابق استانداردهای موردنظر تهیه شدند. نحوه جایگزینی نانو ذرات و ماده سازگار کننده بدین صورت است که برای جایگزینی ماده سازگار کننده از مقدار پلیمر کاسته شد و برای جایگزینی نانو ذرات رس که یک نوع پرکننده محسوب می‌شود از مقدار آرد چوب که خود نیز پرکننده است کاسته شد.

جدول ۳- درصد وزنی اجزای ماده مرکب چوب پلاستیک در تیمارهای مختلف

تیمار	آرد چوب تاغ (%)	پلی پروپیلن (%)	سازگار کننده (%)	نانو رس (%)
WP	۵۰	۵۰	-	-
WP + 3% MAPP	۵۰	۴۷	۳	-
WP + 3% MAPP + 2% NANO	۴۸	۴۷	۳	۲
WP + 3% MAPP + 4% NANO	۴۶	۴۷	۳	۴
WP + 2% NANO	۴۸	۵۰	-	۲
WP + 4% NANO	۴۶	۵۰	-	۴

⁸ Injection Molding⁷ 2M2HT: dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium

نانورس در نانوچندسازه‌های پلیمری و چگونگی توزیع خاک رس را در زمینه ماتریس پلیمری فراهم می‌کند. از کاربردهای بسیار مهم این روش، محاسبه فاصله بین لایه‌ها است، که با استفاده از معادله براگ^۹ به صورت زیر محاسبه می‌شود [۱۶]. بدین منظور از دستگاه XRD مدل X' Pert MPD از شرکت Philips کشور هلند، تحت ولتاژ KV ۳۵ و جریان MA ۲۵ با تیوب آهن با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم و اندازه گام ۰/۰۲ درجه بر ثانیه استفاده گردید.

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad \text{رابطه (۱)}$$

در رابطه فوق، d فاصله صفحات، n عدد صحیح (۱)، θ زاویه پراش و λ طول موج اشعه ایکس است.

تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از نرم افزار SPSS در قالب طرح آماری فاکتوریل انجام شد و پس از مشاهده اختلاف معنی دار بین تیمارها و سطوح از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای مقایسه میانگین‌ها استفاده گردید.

نتایج و بحث

تجزیه و تحلیل آماری

خلاصه نتایج جداول تجزیه واریانس تیمارهای مورد بررسی بر ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی چندسازه‌های ساخته شده در جدول ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، تأثیر ذرات نانو رس و سازگار کننده بر مقاومت بر روی مقاومت و مدول خمشی، مقاومت و مدول کششی، مقاومت به ضربه، جذب آب و واکنشیدگی ضخامت ۲ و ۲۴ ساعتی چندسازه‌های چوب پلاستیک در سطح اطمینان ۹۵ درصد دارای اختلاف معنی دار است.

اندازه‌گیری خواص

آزمون خمش سه نقطه‌ای با طول دهانه ۱۰ سانتی‌متر و با سرعت بارگذاری ۵ mm/min مطابق استاندارد ASTM D 790 و آزمون کشش مطابق استاندارد ASTM D 638 با سرعت بارگذاری 2 mm/min توسط دستگاه HOUNS مدل H 25 KS با ظرفیت سلول N25000 انجام شد. مقاومت به ضربه فاق دار نمونه‌ها نیز بر اساس استاندارد ASTM D 256 با استفاده از دستگاه IZOD ساخت شرکت SANTAM (تهران- ایران) انجام و مقاومت به ضربه نمونه‌ها برحسب J/m^2 اندازه‌گیری شد. آزمون‌های جذب آب و واکنشیدگی ضخامت مطابق استاندارد ASTM D 7031-04 انجام گردید.

طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

جهت بررسی نحوه عملکرد مالئیک‌انیدرید پلی-پروپیلنی به‌عنوان جفت کننده در ساخت چندسازه‌های چوب پلاستیک از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز، مدل TENSOR 27 ساخت کارخانه BRUKER آلمان استفاده گردید. برای این منظور ابتدا قسمتی از خرده‌های گرانول تهیه شده پس از انجام مخلوط‌سازی توسط دستگاه اکسترودر با ماده برمیدپتاسیم مخلوط و به وسیله پرس دستی فشرده شد. سپس دیسک تولید شده در داخل سلول دستگاه تحت تابش اشعه مادون قرمز در دامنه ۵۰۰ تا 4000cm^{-1} قرار گرفت. در نهایت تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی از طریق شدت طیف و جذب در نواحی مختلف انجام شد.

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

جهت تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی از دستگاه SEM مدل EM3200، ساخت شرکت KYKY کشور چین با ولتاژ ۲۵ کیلوولت و محدوده بزرگنمایی صفر تا ۷۵۰۰۰ برابر استفاده شد. بدین منظور از سطح شکست نمونه‌ها در آزمون خمش که با لایه‌ای نازک از طلا پوشانده شده بود، استفاده گردید.

پراش اشعه ایکس (XRD)

پراش پرتو اشعه ایکس امکان شناخت نوع ساختار کریستالوگرافی (ساختار لایه‌لایه‌ای و بین لایه‌ای) ذرات

^۹- Bragg.

جدول ۴- مقدار F و سطح معنی داری حاصل از تجزیه واریانس

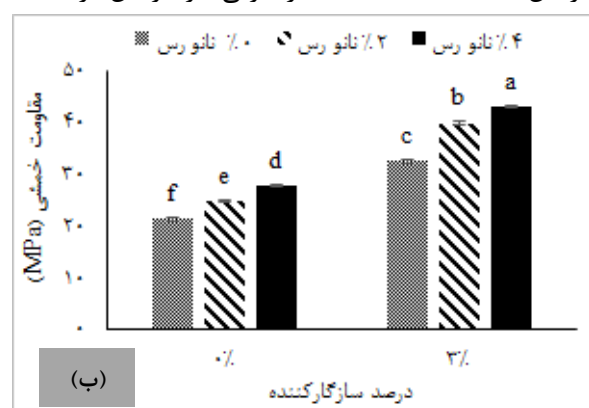
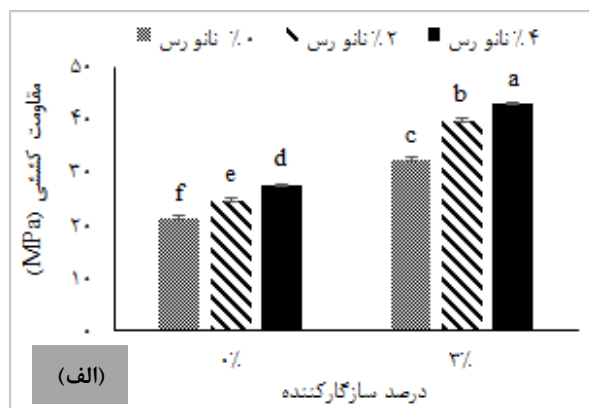
ویژگی مورد اندازه گیری	سطوح نانورس (A)	سطوح سازگار کننده (B)	سطوح نانورس و سازگار کننده (A*B)
مقاومت خمشی	۲۳۸/۹۸۳ **	۱۱۳۸/۷۰۹ **	۴/۰۳۶ *
مدول الاستیسیته خمشی	۲۳۴/۵۴۲ **	۱۲۹۱/۰۹۷ **	۳/۹۷۰ *
مقاومت کششی	۱/۶۸۳×۱۰ ^۲ **	۱/۳۳۴×۱۰ ^۴ **	۱۳۰/۹۹۸ *
مدول الاستیسیته کششی	۴۰۶/۶۲۷ **	۳/۴۴۳×۱۰ ^۲ **	۶/۱۹۷ *
مقاومت به ضربه فاق دار	۲۳۶/۷۲۷ **	۱/۲۴۴×۱۰ ^۲ **	۵۳/۴۵۵ *
جذب آب طی ۲ ساعت غوطه وری	۵۰/۱۸/۰۰۰ **	۲۲۸۹۸/۰۰۰ **	۹۸/۰۰۰ **
واکسیدگی ضخامت طی ۲ ساعت غوطه وری	۱۱۳۱/۵۰۰ **	۳۸۳۶۴/۵۰۰ **	۴۴۴/۵۰۰ **
جذب آب طی ۲۴ ساعت غوطه وری	۶۱۵۶/۵۰۰ **	۲۵۰۸۸/۰۰۰ **	۱۵۳/۵۰۰ **
واکسیدگی ضخامت طی ۲۴ ساعت غوطه وری	۱۴۳۴/۵۰۰ **	۱۹۰۱۲/۵۰۰ **	۵۲۶/۵۰۰ **

** سطح معنی داری ۹۹ درصد * سطح معنی داری ۹۵ درصد

مقاومت های خمشی و کششی

همان طوری که در شکل ۲ مشاهده می شود با افزایش ذرات نانو رس از ۰ به ۴ درصد و افزایش ماده جفت کننده از ۰ به ۳ درصد مقاومت های خمشی و کششی چندسازه چوب پلاستیک افزایش می یابد. حضور ذرات نانو رس در فضاهای خالی چندسازه و ایجاد بافت فشرده تر یکی از دلایل افزایش مقاومت ها است [۲۱]. همچنین افزودن نانو ذرات رس باعث تورم لایه های رس و ایجاد چسبندگی سطحی قوی بین پلیمر و نانو رس می شود که این امر خود باعث افزایش مقاومت چندسازه می گردد [۲۲]. ناهمگونی و نسبت بالای سطح به حجم نانو رس با مواد آلی در قابلیت تقویت کنندگی زیاد نانو ذرات رس نقش دارد به طوری که نانو ذرات رس به عنوان تقویت کننده موجب می شوند سطح مشترک بین دو فاز افزایش پیدا کند. به همین دلیل، با افزایش مقدار نانو ذرات رس مقاومت خمشی و کششی چندسازه چوب پلاستیک آرد چوب تاغ- پلی پروپیلن افزایش یافته است [۱۹، ۲۱]. از طرفی نیز افزایش درصد

مقدار سازگار کننده باعث افزایش تقویت فصل مشترک بین دو فاز الیاف سلولزی و پلیمری چندسازه ها می گردد و سبب بالا رفتن مقاومت کششی و مقاومت خمشی می-گردد. به عبارت دیگر استفاده از عامل سازگار کننده سبب ایجاد ساختاری همگن تر در چندسازه می گردد و هرچه ساختار ماده همگن تر باشد، توزیع تنش در هنگام وارد کردن بار استاتیک بهبود یافته و تمرکز تنش در ناحیه-ای از محصول کم تر اتفاق خواهد افتاد، در نتیجه ظرفیت تحمل تنش و مقاومت خمشی افزایش می یابد. در مورد اثر بهبود دهندگی عامل سازگار کننده روی مقاومت کششی نمونه ها، جهت انتقال مؤثر تنش و نیز توزیع مناسب بار، وجود یک اتصال قوی در سطح مشترک دو فاز لازم است. بدون سازگار کننده ذرات پرکننده به صورت اجزایی مجزا با اتصال های ضعیف درون ماده زمینه حضور دارند و بنابراین نمی توانند به صورت مؤثر در توزیع تنش وارده به چندسازه شرکت نمایند [۱۴].

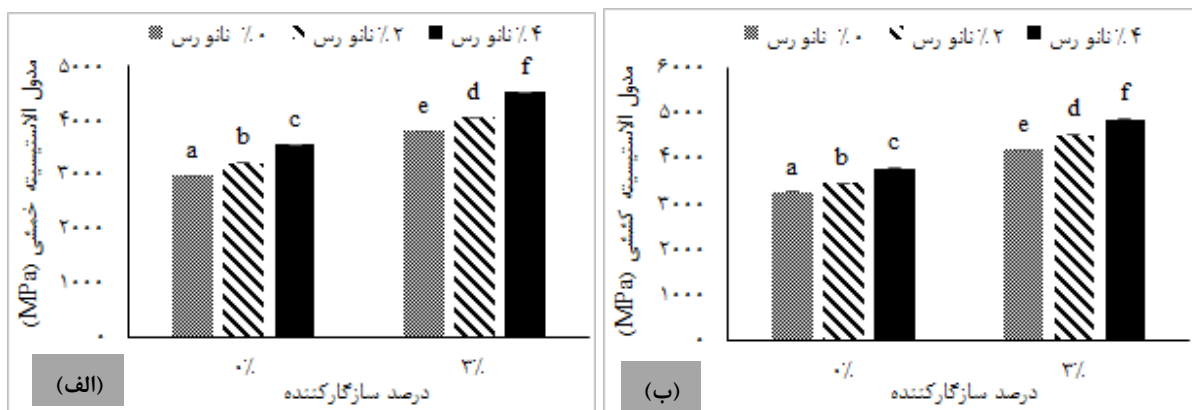


شکل ۲- مقادیر مقاومت خمشی (الف)، مقاومت کششی (ب) در تیمارهای شش گانه

تأثیر شدیدی بر خواص مکانیکی چندسازه‌های پلیمر-نانو رس دارند. علاوه بر این، درصد نانو رس در چندسازه‌ها نقش بسزایی ایفا می‌کند. سازگار کننده نیز با کاهش انرژی سطحی آرد چوب و نزدیک کردن انرژی سطحی آن به انرژی سطحی پلی‌پروپیلن سبب ترشوندگی بهتر آرد چوب توسط پلی‌پروپیلن می‌شود که نتیجه‌ی آن افزایش چسبندگی در مرحله میانی پرکننده‌ها و ماده‌ی زمینه پلیمری و همچنین افزایش روانی ماده زمینه پلیمری است. افزایش مدول الاستیسیته با افزودن سازگار کننده توسط محققان دیگری نیز گزارش شده است [۲۴، ۲۵].

مدول‌های خمشی و کششی

همان‌طوری که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانورس مدول کششی و خمشی چندسازه چوب پلاستیک حاصل از آرد چوب تاغ- پلی‌پروپیلن افزایش یافته است [۲۱، ۲۳]. افزایش میزان مدول الاستیسیته در چندسازه‌ها تهیه شده با ذرات نانورس به‌طور مستقیم به - طول متوسط ذرات رس و در نتیجه نسبت ابعادی آن‌ها وابسته است. همچنین عوامل ساختاری مختلفی نظیر نسبت حجمی، ضریب ظاهری نانورس، فاصله بین ذرات و مقدار درهم‌رفتگی ذرات نانو رس و همچنین اختلاف بین میزان متورق شدن لایه‌ها و تشکیل ساختار بین لایه‌ای

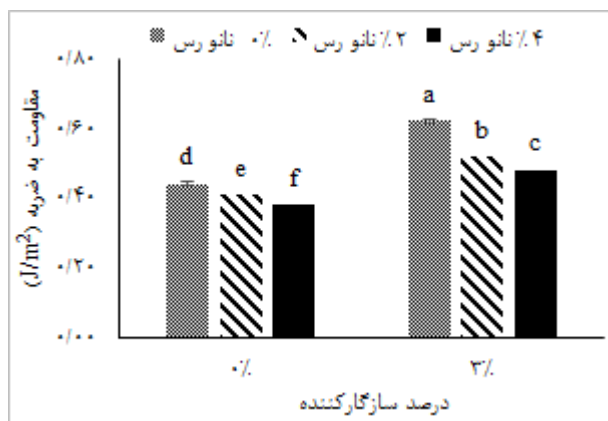


شکل ۳- مقادیر مدول الاستیسیته خمشی (الف)، مدول الاستیسیته کششی (ب) در تیمارهای شش‌گانه

به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهد با افزایش مقدار نانو ذرات رس مقاومت به ضربه فاق‌دار چندسازه چوب پلاستیک حاصل از آرد چوب تاغ- پلی‌پروپیلن کاهش یافته است [۲۱]. همچنین استفاده از عامل سازگار کننده سبب بهبود چسبندگی بین پلی‌پروپیلن و الیاف چوب شده و تمرکز تنش را کاهش و همچنین انرژی موردنیاز برای ایجاد ترک را افزایش می‌دهد لذا در حضور سازگار کننده مقاومت به ضربه فاق‌دار افزایش می‌یابد [۲۶].

مقاومت به ضربه

با توجه به این‌که ذرات نانو رس نواحی تمرکز تنش و نقاط شروع شکست را ایجاد می‌کنند، در نتیجه با افزایش مقدار ذرات نانو رس، میزان مقاومت به ضربه چندسازه کاهش می‌یابد (شکل ۴). همچنین حضور ذرات نانو رس انرژی جذب‌شده توسط چندسازه را افزایش می‌دهد، از این‌رو افزایش مقدار ذرات نانو رس مناطقی را در ماتریس پلیمری به وجود می‌آورد که موجب تمرکز بیش‌تر تنش شده و رشد ترک از آن ناحیه آغاز می‌کند [۲۱].

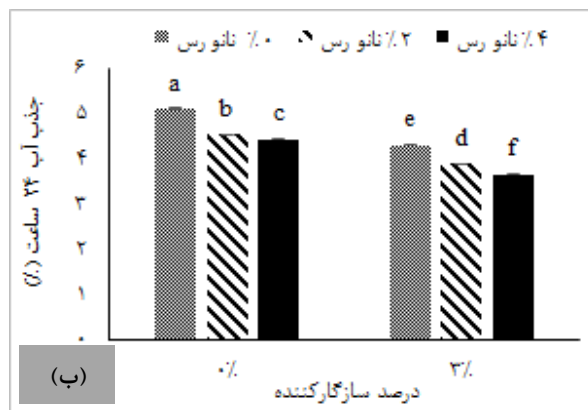
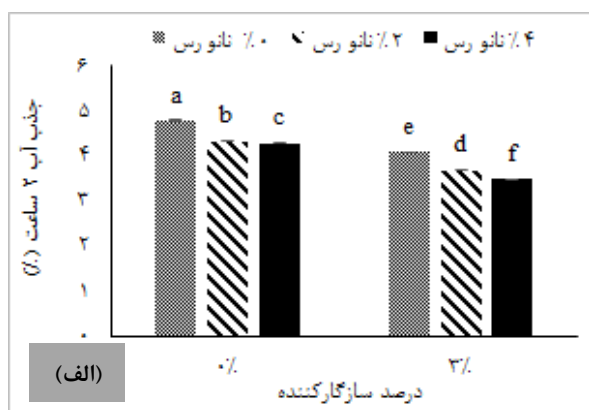


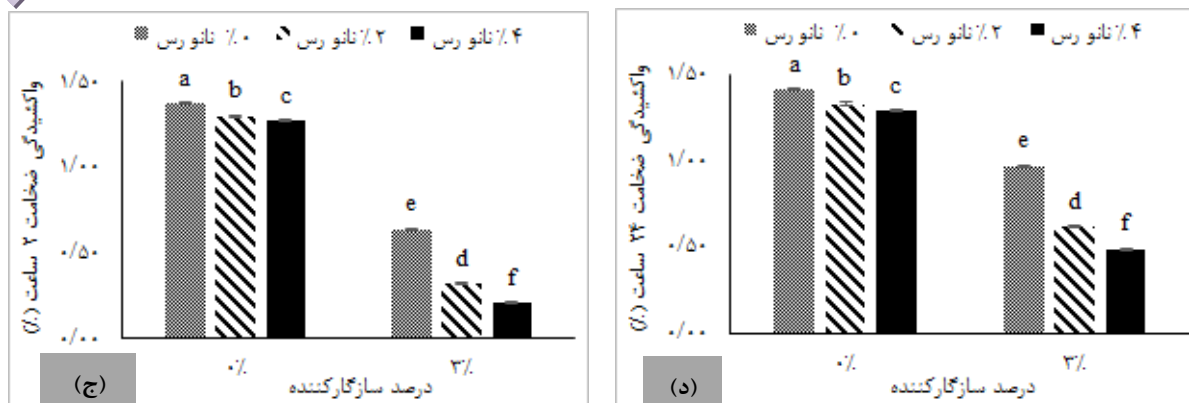
شکل ۴- مقادیر مقاومت به ضربه فاق دار در تیمارهای شش گانه

رشد بلورها می شود) ذرات نانو رس نیز به عنوان عاملی مهم در بهبود خواص فیزیکی می باشند به طوری که خاصیت هسته زایی موجب تشکیل ساختار بلوری در چندسازه می گردد [۲۷]. از طرفی عامل سازگار کننده به وسیله پیوند با گروه های هیدروکسیل آب دوست مواد سلولزی و تشکیل گروه های استری علاوه بر حذف گروه های آب دوست قابل دسترس، خاصیت آب دوستی الیاف را به آب گریزی تبدیل می کند. هم چنین پوشش دادن الیاف سلولزی با سازگار کننده و پلیمر فیلم نازکی از عناصر آب گریز بر روی سطح مواد سلولزی آب دوست به وجود می آورد و در نتیجه جذب آب و واکنش پذیری ضحامت توسط الیاف پوشش یافته کاهش می یابد [۱۹].

جذب آب و واکنش پذیری ضحامت

همان طوری که در شکل ۵ مشاهده می شود با افزایش ذرات نانو رس از ۰ به ۴ درصد و افزایش سازگار کننده از ۰ به ۳ درصد جذب آب و واکنش پذیری ضحامت نمونه ها کاهش می یابد. البته تأثیر نانو ذرات رس بر خواص جذب آب و واکنش پذیری ضحامت به مراتب کمتر از تأثیر عامل سازگار کننده است. در ارتباط با نحوه تأثیر ذرات نانو رس می توان به ویژگی نفوذناپذیری ذرات نانو رس که از نفوذ آب به درون ماتریس جلوگیری می کند، اشاره کرد که به دلیل داشتن ضریب ظاهری بالا باعث طولانی تر شدن و پرپیچ و خم شدن مسیر عبور مولکول ها در ماتریس پلیمری می شود. خاصیت هسته زایی (خاصیتی که باعث تسریع در





شکل ۵- مقادیر جذب آب ۲ ساعت (الف)، جذب آب ۲۴ ساعت (ب)، واكشیدگی ضخامت ۲ ساعت (ج)، واكشیدگی ضخامت ۲۴ ساعت (د) در تیمارهای شش گانه

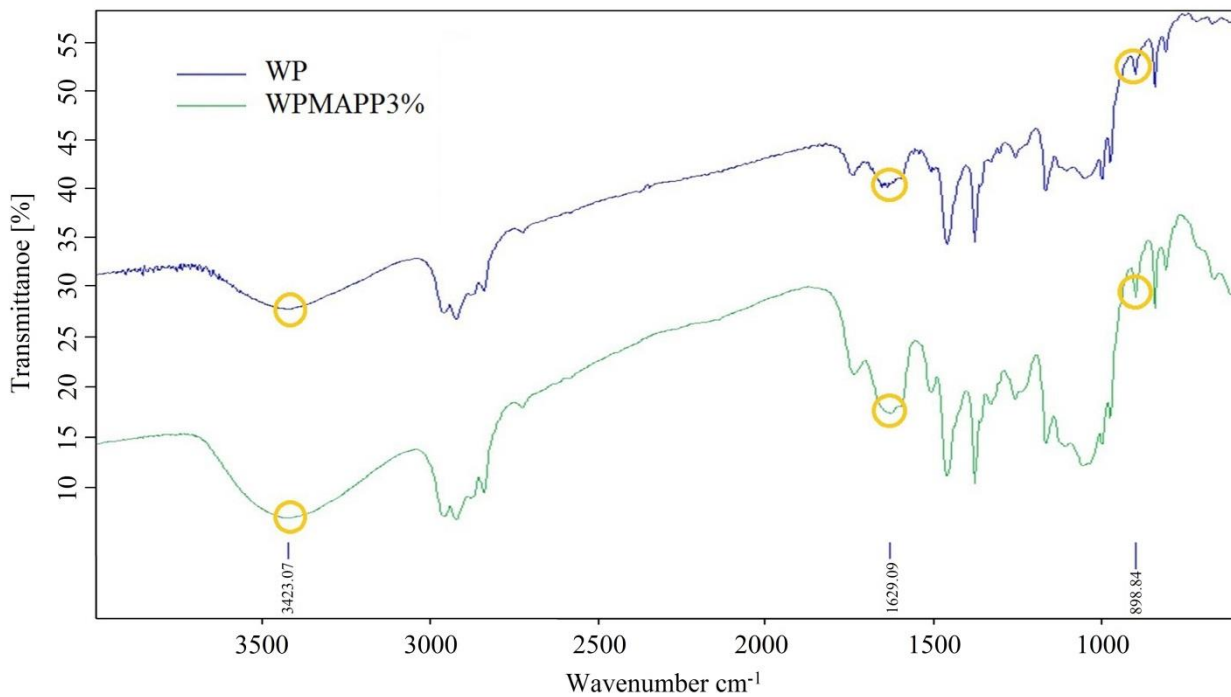
پراش اشعه ایکس (XRD)

نتایج طیف‌های پراش اشعه ایکس نشان داد که استفاده از ذرات نانو رس موجب تشکیل ساختار بین لایه‌ای در نانو چندسازه چوب پلاستیک گردیده است. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانو رس تا ۴ درصد، زاویه پیک تفرق اشعه ایکس در نانو چندسازه تغییر کرده و به سمت زوایای کوچک‌تر حرکت کرده و به تبع آن فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی رس افزایش یافته است. به همین دلیل ساختار تشکیل‌شده در نانو چندسازه از نوع بین لایه‌ای است، زیرا زاویه پیک تفرق اشعه ایکس مربوط به ناحیه بلوری نانو رس کاملاً از بین نرفته و فقط به سمت زوایای کوچک‌تر حرکت کرده است. به عبارت دیگر فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی نانو رس به دلیل نفوذ زنجیره‌های پلیمر در داخل آن‌ها افزایش یافته ولی از هم‌گسیختگی کامل لایه‌های رس رخ نداده است. در صورتی که اگر ساختار نانو چندسازه از نوع ساختار لایه‌لایه‌ای باشد، به دلیل متلاشی شدن ساختار بلوری رس، زاویه پیک تفرق اشعه ایکس کاملاً از بین می‌رفت. نمودار آزمون اشعه ایکس در شکل ۷ نشان داده شده است.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR)

همان‌طور که در شکل ۶ (نمونه شاهد) قابل مشاهده است، در نمونه چندسازه فاقد مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلنی، وجود پیک در باند جذبی $3423/45 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH) است؛ اما پیکی که در دامنه $1654/94 \text{ cm}^{-1}$ شانه انداخته است مربوط به جذب آب در گروه‌های CH است. وجود پیک در باند جذبی $1459/35 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به زنجیر CH_2 در لیگنین است. وجود پیک در محدوده 1256 cm^{-1} مربوط به C-O کششی در گروه‌های استیل لیگنین است. همچنین وجود پیک در دامنه $899/33 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به اتصال‌های بتا‌کلوکوزید^{۱۰} بین یک واحد قندی در سلولز و همی‌سلولز می‌شود [۲۸]. همان‌طور که در شکل ۶ (نمونه حاوی ۳ درصد مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلنی) مشاهده می‌شود، باند جذبی $3423/45 \text{ cm}^{-1}$ در اثر پیوند با مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلنی مقداری کاهش یافته است که انتظار می‌رود به دلیل استری شدن گروه‌های هیدروکسیل در اثر افزودن سازگار کننده باشد. باند cm^{-1} $1654/94$ مقداری کاهش یافته است. این ویژگی احتمالاً به دلیل C=C است که با استر مالئیکی در نواحی جذب cm^{-1} 1600 ممکن است مربوط به حضور کربوکسیلات باشد [۲۹]. در نهایت باند $899/33 \text{ cm}^{-1}$ در اثر حضور مالئیک انیدرید در بافت چندسازه کاهش یافته است که دلیل این امر را نیز می‌توان به خاطر کاهش در میزان گروه‌های هیدروکسیل سلولز و همی‌سلولز دانست.

¹⁰- B-glucosidic.



شکل ۶- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز FTIR

جدول ۵- خلاصه‌ای از داده‌های XRD اثر پراش اثر نانورس در چندسازه ساخته شده از آرد چوب تاغ / پلی پروپیلن

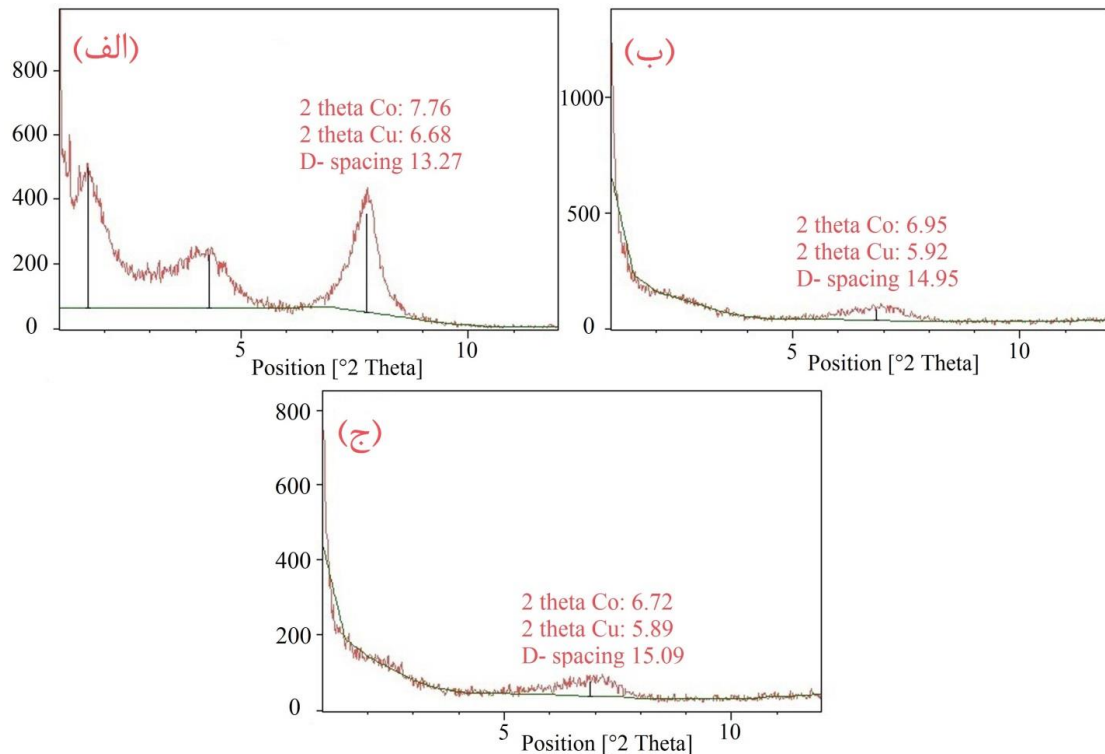
2θ	d-spacing	سطوح نانورس (Clay)
۶/۶۸	۱۳/۲۳	نانورس خالص
۵/۹۲	۱۴/۹۲	%۲
۵/۸۹	۱۴/۹۸	%۴

(جدول ۶). چراکه با افزایش جفت کننده مالئیکی از صفر به ۳ درصد زوایای پیک ۲θ کاهش پیدا کرده و به تبع آن فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی رس افزایش یافته است.

همچنین به هنگام استفاده از جفت کننده مالئیکی فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی افزایش یافته و نشان می‌دهد که ساختار چندسازه تشکیل شده از نوع بین لایه‌ای است

جدول ۶- خلاصه‌ای از داده‌های XRD اثر پراش اثر سازگار کننده در چندسازه ساخته شده از آرد چوب تاغ / پلی پروپیلن

2θ	d-spacing	سطوح سازگار کننده (MAPP)
۵/۹۳	۱۴/۸۹	%۰
۵/۸۹	۱۴/۹۸	%۳

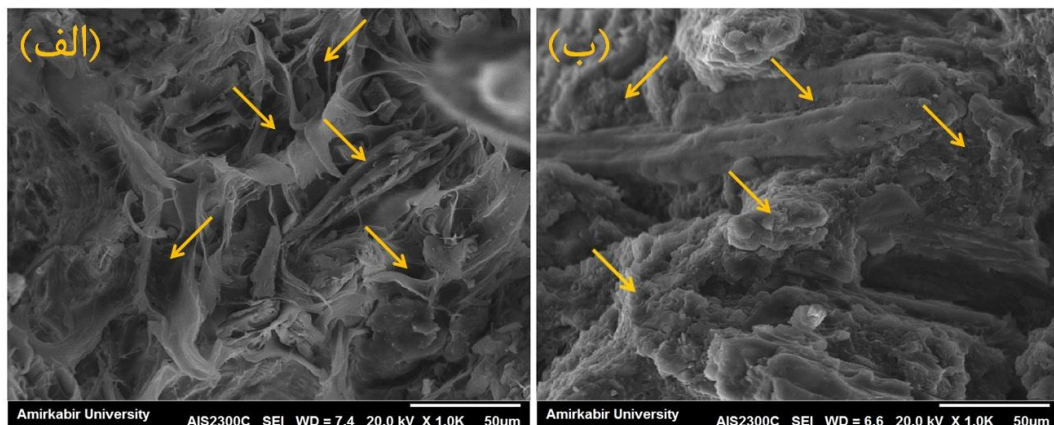


شکل ۷- نمودار تفرق اشعه ایکس (XRD) نانو رس خالص (الف)، ۲ درصد نانو رس (ب)، ۴ درصد نانو رس (ج)

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

بر اساس بررسی میکروسکوپ الکترونی بر روی نمونه های چوب پلاستیک مطابق با شکل ۸ (الف) آرد چوب دارای کمترین میزان چسبندگی با ماتریس است و سطح شکست چندسازه بدون سازگار کننده دارای ناهمگنی های نسبتاً زیادی است که در تصاویر میکروسکوپی به صورت پرز مانند دیده می شود که نشان دهنده شکست در ناحیه پلاستیک است (اتصال ضعیف با چوب). به عبارت دیگر

بدون استفاده از سازگار کننده دو فاز تمایلی به اختلاط با یکدیگر ندارند و به شکل دو فاز مجزا، مشاهده می شوند. از طرفی حضور ماده سازگار کننده در شکل ۸ (ب) سبب بهبود همبستگی بین آرد چوب تاغ و پلی پروپیلن گردید و سطح شکست نمونه ها نسبت به تیمار بدون سازگار کننده هموارتر و یکنواخت تر است و سطوح پرز مانند کمتری در آن ها دیده می شود و شکست در چوب و پلیمر به صورت هم زمان دیده می شود.



شکل ۸- مواد مرکب الیاف چوب پلی پروپیلن بدون سازگار کننده (الف)، مواد مرکب الیاف چوب پلی پروپیلن با سازگار کننده

(ب)MAPP

نتیجه گیری

رس و سازگار کننده انیدریدی موجب بهبود خواص آن می‌شود. در کل استفاده از چندسازه حاوی ۲ درصد نانو رس به همراه ۳ درصد سازگار کننده برای مصارف ساختمانی به دلیل ویژگی‌های مناسب و قیمت خوب پیشنهاد می‌شود.

در این تأثیر استفاده از ذرات نانو رس و سازگار کننده مالئیک انیدرید پلی پروپیلن بر خصوصیات چندسازه آرد چوب تاغ- پلی پروپیلن مورد توجه قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که با استفاده از آرد چوب تاغ می‌توان چندسازه‌ایی با ویژگی‌های مطلوب ساخت و استفاده از نانو

منابع

- [1] Chavooshi, A., Bahmani, A. A., Mootab Saei, A., Mehrabi, E. and Gholipour, M., 2012. The role of wood and paper industries management of Iran in sustainable development. *Journal of Conservation and Utilization of Natural Resources*, 1(3):79-95.
- [2] Abolfathi, M. and Hamedinejad, A., 2008. Fluctuations in the production of timber and development of wood industry in last half century. *The 1st Iranian Conference on supplying raw material and development of wood & paper industry*. 40p.
- [3] Barzegar Shiri, M. and Akhlaghi Amiri, Z., 2009. Use of the waste of agricultural for manufacturing the composite product. *International conference of cleyne agriculture, University of agricultural and national resources of gorgan*. 125-130. (In Persian).
- [4] Stark, N. M. and Rowlands, R. E., 2003. Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/ polypropylene composites. *Wood Fiber Sci*, 35:167-174.
- [5] Nachtigall, S. M. B., Cerveira, G. S. and Rosa, S. M. L., 2007. New polymeric-coupling agent for polypropylene/ wood-flour composites. *Polymer Testing*, 26:619-628.
- [6] Shakeri, A. and Omidvar, A., 2006. Investigation on the Effect of Type, Quantity and Size of -Straw Particles on the Mechanical Properties of Crops Straw-High Density Polyethylene Composites Polymer. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 19(4):301-308. (In Persian).
- [7] Nourbakhsh, A., Kargarfard, A., Golbabaee, F. and Kouhpayehzadeh, M., 2014. Investigation on mechanical and thermal properties of giant milkweed (*Calotropis persica*) fibers -plastics composites. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 29(1):106-116.(In Persian).
- [8] Toghraei, N., Azizi Heris, E. and Parsapajouh, D., 2009. Anatomical characteristics of saxaul wood (Haloxylon) in Iran (Sistan-Baluchestan province). *Pajouhesh & Sazandegi*, 81:2-12. (In Persian).
- [9] Ghotbifar, A.R., Kazemi Najafi, S. and Behrooz Eshkiki, B., 2010. Influence of Concentration of Compatibilizer on Long-term Water Absorption and Thickness Swelling Behavior of Polypropylene, Wood Flour/Glass Fiber Hybrid Composites. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 1(1):67-78. (In Persian).
- [10] Semsarzarzadeh, M.A., Mehrabzade, M. and Salehe, M., 1999. Maleic Anhydride Reaction of HDPE and Preparation of High Impact HDPE by Using Calcium Carbonate. *Journal of Polymer Science and Technology*, 1(2):37-44.
- [11] Khademi Eslam, H., Yousefnia, Z., Ghasemi, E. and Talaeipoor, T., 2013. Investigating the mechanical properties of wood flour/polypropylene/Nano clay composite. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 28(1):153-168.
- [12] Arbelaiz, A., Fernandez, B., Cantero, G., Llano-Ponte, R., Valea, A. and Mondragon, I., 2005. Mechanical Properties of Flax Fiber/Polypropylene Composites; Influence of Fibre/Matrix Modification and Glass Fibre Hybridization. *Composites Part A: Journal of Applied Science and Manufacturing*, 36(12):1637-1644.
- [13] Hisrove, V.N., Vasileva, S.T., Krumova, M. and Michler, L.R., 2004. Deformation Mechanisms and

- Mechanical Properties of Modified Polypropylene-Wood fiber Composites. *Journal of Polymer Composites*, 25(5):521-526.
- [14] 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. *Journal of Chemical Engineering*, 142(2):190-198.
- [15] Ichazo, M.N., Albano, C., Gonzalez, J., Perera, R. and Candal, M.V., 2001. Polypropylene/wood flour composites, treatments and properties. *Third International Conference on Composite Science and Technology*, 54(2-3):207-214.
- [16] Kord, B., 2010. Investigation on The Effects of Nano clay Particles on Mechanical Properties of Wood Polymer Composites Made of High Density Polyethylene-Wood Flour. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 25(1):91-101. (In Persian).
- [17] Tjong, S.C., 2006. Structural and Mechanical Properties of Polymer Nano composites. *Journal of Material Science and Engineering*, 53(3-4):73-197.
- [18] Fu, J. and Naguib, H.E., 2006. Effect of Nano clay on the Mechanical Properties of PMMA/Clay Nano composites Foams. *Journal of Cellular Plastic*, 42(4):325-342.
- [19] Wu, Q., Lei, Y., Clemons, C.M., Yao, F., Xu, Y. and Lian, K., 2007. Properties of HDPE/Clay/Wood Nano composites. *Journal of Plastic Technology*, 27(2):108-115.
- [20] Jahromi, G.k., Andalibzadeh, B. and Vossough, Sh., 2010. Engineering Properties of Nanoclay Modified Asphalt Concrete Mixture. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 35(1B):89-103.
- [21] Han, G., Lei, Y., Wu, Q., Kojima, Y. and Suzuki, S., 2008. Bamboo-Fiber filled high density polyethylene composites: effect of coupling treatment and Nano clay. *Journal of Polymers and the Environment*, 16(2):123-130.
- [22] Asif, A., Roa, L.V. and Ninan, K.N., 2007. Hydroxyl terminated poly (ether ketone) with pendant methyl group-toughened epoxy ternary Nano composites: preparation, morphology and thermo mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(5):2936-2946.
- [23] Wang, L., Wang, K., Chen, L., Zhang, y. and He, C., 2006. Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/Nano clay composite. *Composites Part A: Journal of Applied Science and Manufacturing*, 37(11):1890-1896.
- [24] Younesi Kordkheili, H. and Kazemi Najafi, S., 2011. A Comparison between Steam and Water Absorption Behavior in Polypropylene-Wood Fiber Composite. *Iranian Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 18(2):129-134. (In Persian).
- [25] Chowdhury, J.A. and Wolcott, M.P., 2007. Compatibilizer Selection to Improve Mechanical and Moisture Properties of Extruded Wood-HDPE Composites. *Journal of Forest Products*, 57(9):46-53.
- [26] Sun, Q., Schork, J. and Deng, Y., 2007. Water-based Polymer/clay Nano composite Suspension for Improving Water and Moisture Barrier in Coating. *Journal of Composites Science and Technology*, 67(9):1823-1829.
- [27] Alexandre, B., Marais, S., Langevin, S., Mederic, P. and Aubry, T., 2006. Nano composite based polyamide 12/montmorillonite: relationships between structures and transport properties. *Journal of Desalination*, 199(1-3):164-166.
- [28] 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*, 1-14.
- [29] Banks, W.B., Din, R.H. and Owen, N. L., 1995. Fiber activation and subsequent CO- polymerization. *Journal Holzforchung*, 79(2):104-107.

The effect of adding the nanoclay particles and compatibilizer on the properties of composite made from polypropylene- *Haloxylon* wood flour

Abstract

This study was conducted to investigate the effect of nanoclay particles and amount of compatibilizer on the physical and mechanical properties of wood-plastic composites made from the polypropylene- *Haloxylon* wood flour. For this purpose, *Haloxylon* wood flour with 50% weight ratio was mixed with polypropylene. Polypropylene-graft-maleic anhydride (at two levels) and nanoclay (at three levels) were used, respectively, as compatibilizer and filler. Mixing process of materials was done in extruding machine and test specimens were fabricated by using the injection molding machine. Then, the mechanical tests including bending, tension and impact strength and physical tests including water absorption and thickness swelling were done on the samples according to the ASTM standards. To investigate how compatibilizer operates, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used. Morphological study of nanocomposites was done using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The result showed that by adding the nanoclay particles up to 4 percent, physical and mechanical properties were improved, but impact strength decreased. Also by adding the compatibilizer, physical and mechanical properties were improved. The results of infrared spectroscopy showed that by adding the compatibilizer, the amount of hydroxyl groups (OH) decreased due to the linkage with maleic anhydride and formation of ester groups. Moreover, investigation of the morphology of nanocomposite by X-ray diffraction showed that the distribution of clay nanoparticles in polymeric matrix was of intercalation type and with adding nanoclay, the distance between layers increases. The results of scanning electron microscopy also showed an improvement in the interface between the fibers and the polymer matrix after adding the compatibilizer.

Keywords: maleic anhydride polypropylene, *Haloxylon* wood, mechanical and physical properties, nano-clay particles, wood-plastic composite.

A. Shahreki ^{1*}
B. Nosrati Sheshkal ²
R. Mohebbi Gargari ³
M. Abdouss ⁴

¹ M.Sc of wood composite product, zabol university, Iran

² Assistant professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Iran

³ Lecturer, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Iran

⁴ Associate Professor, Department of Polymer Chemistry, Faculty of Chemistry, Amirkabir University, Tehran, Iran

Corresponding author:
shahreki.afsaneh68@yahoo.com

Received: 2015/06/09
Accepted: 2016/04/03