

Design and Synthesis of New Ionic Liquids as Pretreatment Agent of Wood Flour, and Studying Its Effects on the Physical, Mechanical and Viscoelastic Properties of Polyethylene-based Composites

Behzad Kord^{1*}, Farnaz Movahedi²

1- Corresponding author, Assistant Professor, Cellulosic Materials and Packaging Research Group, Research Center of Chemistry and Petrochemistry, Standard Research Institute, Karaj, Iran. Email:

b.kord@standard.ac.ir

2- Assistant Professor, Cellulosic Materials and Packaging Research Group, Research Center of Chemistry and Petrochemistry, Standard Research Institute, Karaj, Iran

Received: July 2025

Accepted: August 2025

Abstract

Problem definition and objectives: The search for sustainable raw material is of critical importance with the ever-growing environmental concerns together with the diminishing fossil fuel resources. Lignocellulosic biomass is nowadays being considered as one of the most promising alternative feedstocks for the production of engineered composite materials. In this regard, various pretreatment technologies have been employed to increase the efficiency and modify the structure of the lignocellulosic materials but development of an effective and environmental benign innovative pretreatment process remains challenging. Ionic liquids, due to their unique properties, especially high thermal stability and low vapor pressure, have been emerged as environmentally friendly alternatives for the processing of lignocellulosic materials for their effective use in the manufacture of composite materials compared to conventional organic chemical solvents. In this study, the effect of ionic liquids (ILs) pretreatment on the physical and mechanical properties of composite produced from wood flour and high-density polyethylene was investigated.

Methodology: Firstly, two new types of ionic liquids with different anionic charges, namely 1-(3-trimethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium chloride (IL-Cl) and 1-(3-trimethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium thiocyanate (IL-SCN) were designed and synthesized. Then, the validity of the synthesized ionic liquids was checked by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and carbon nuclear magnetic resonance (¹³CNMR) analyses. After that, the pretreatment process of wood flour with ionic liquids was carried out under reflux conditions. Finally, the treated wood flour was mixed with polyethylene at a weight ratio of 50% by melt compounding, and then, the test specimens were produced by compression molding. Further, the mechanical strength, viscoelastic behavior, and water uptake of the specimens prepared from untreated and ionic liquids-treated were evaluated. Besides, the chemical structure of the treated wood, and the anchoring degree of synthesized ionic liquids on the wood surface were tracked by tracked using infrared spectroscopy and elemental analysis, respectively. The morphological aspects of the specimens were characterized using field emission scanning electron microscope (FESEM).

Results: The results of FTIR spectra showed a decrease in the peak intensity of hydroxyl groups (OH) at 3434 cm⁻¹, which indicates the successful modification of wood flour with ionic

liquids. Elemental analysis revealed that both types of ionic liquids anchored on the wood surface, but the degree of anchoring was higher in IL-SCN than IL-Cl. It was also found that the strong interaction between the wood flour and high-density polyethylene occurred in the presence of both ionic liquids pretreatment had a noteworthy effect on the mechanical properties of the composite specimens. The composites made from ionic liquids-treated wood flour exhibited higher flexural strength and modulus, tensile strength and modulus, and impact strength as compared to the untreated composites. Besides, the water absorption and thickness swelling of the specimens reduced as a result of the ionic liquids pretreatment, due to the the reduction of the gaps in the interfacial region and block the hydrophilic groups. The results demonstrated that the higher mechanical strength and lower water uptake for the IL-SCN samples compared to the IL-Cl samples, due to the difference in the anchoring degrees. The result of the dynamic mechanical test illustrated that the presence of ionic liquids significantly improved the storage modulus and loss modulus by reducing the mobility of the polymer chain. Also, the $\tan \delta$ peak was shifted to higher temperature for the modified samples than unmodified ones. Morphological findings showed that the ionic liquid pretreatment method provided better adhesion at the interface by reducing cracks and holes.

Conclusion: Based on the results obtained from physical, mechanical, and viscoelastic tests, as well as morphological observations of the samples, it can be said that the using highly effective and clean ionic liquids-assisted pretreatment technology of lignocellulosic materials for fabrication of the composite panels for outdoor applications.

Keywords: Composites, ionic liquid, pretreatment, spectroscopy, mechanical strength, morphology.

طراحی و سنتز مایعات یونی جدید به عنوان پیش تیمارکننده آرد چوب و بررسی اثرات آن بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ویسکوالاستیک چندسازه ساخته شده از پلی اتیلن

بهزاد کرد^{۱*}، فرناز موحدی^۲

۱- نویسنده مسئول، استادیار علوم و صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران. رایانامه: b.kord@standard.ac.ir

۲- استادیار شیمی آلی، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران.

تاریخ دریافت: تیر ۱۴۰۴

تاریخ پذیرش: شهریور ۱۴۰۴

چکیده

بیان مساله و اهداف: با توجه به نگرانی‌های روزافزون زیست‌محیطی و کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، جستجو برای مواد اولیه پایدار از اهمیت بالایی برخوردار است. زیست‌توده لیگنوسلولزی امروزه به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد اولیه جایگزین برای تولید چندسازه مهندسی شده در نظر گرفته می‌شود. در این راستا، فن‌آوری‌های مختلف پیش‌فرآوری برای افزایش کارایی و اصلاح ساختار مواد لیگنوسلولزی به کار گرفته شده‌اند، اما توسعه یک فرآیند پیش‌فرآوری نوآورانه، مؤثر و سازگار با محیط زیست همچنان چالش برانگیز است. مایعات یونی، به دلیل خواص منحصربه‌فرد خود، به ویژه پایداری حرارتی بالا و فشار بخار پایین، در مقایسه با حلال‌های آلی شیمیایی مرسوم، به عنوان جایگزین‌های سازگار با محیط زیست برای فرآوری مواد لیگنوسلولزی به منظور استفاده مؤثر از آن‌ها در ساخت چندسازه‌ها ظاهر یافته‌اند. از این رو، پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر پیش تیمار مایعات یونی بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه پلی‌اتیلن سنگین- آرد چوب انجام شد.

مواد و روشها: برای انجام این پژوهش، ابتدا دو نوع مایع یونی جدید با بار آنیونی متفاوت، به نام‌های ۱- (۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید (IL-Cl) و ۱- (۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل)-۳- متیل میدازولیوم تیوسیانات (IL-SCN)، طراحی و سنتز شدند. سپس با استفاده از آنالیزهای طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن (13CNMR) صحت‌سنجی مایعات یونی سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. پس از آن فرآیند پیش تیمار آرد چوب با مایعات یونی در شرایط رفلاکس انجام شد. در نهایت، آرد چوب تیمار شده با نسبت وزنی ۵۰ درصد با پلی اتیلن به روش اختلاط مذاب با یکدیگر ترکیب و نمونه‌های آزمون با روش قالب‌گیری فشاری تولید شد. سرانجام، استحکام مکانیکی، رفتار ویسکوالاستیک و جذب رطوبت نمونه‌های تیمار شده و تیمار نشده مورد ارزیابی قرار گرفت. علاوه بر این، شناسایی ساختار شیمیایی آرد چوب تیمار شده و تعیین مقدار چسبندگی مایعات یونی سنتز شده بر روی سطح آرد چوب، به ترتیب با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز و آنالیز عنصری ردیابی شد. جنبه‌های ریخت‌شناسی نمونه‌ها نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج: نتایج حاصل از آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) نشان داد، شدت پیک گروه‌های هیدروکسیل (OH) در باند جذبی 3434 cm^{-1} کاهش یافت که بیانگر اثبات موفقیت آمیز پیش تیمار آرد چوب با مایعات یونی است. آنالیز عنصری آشکار ساخت که هر دو نوع مایع یونی بر روی سطح آرد چوب چسبیده‌اند، اما مقدار درجه اتصال یافتگی در مایع یونی IL-SCN بیشتر از مایع یونی IL-Cl است. همچنین مشخص شد که برهمکنش قوی بین آرد چوب و ماده زمینه پلیمری، ناشی از انجام پیش تیمار با هر دو مایع یونی، تأثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی نمونه‌های مورد مطالعه داشت. چندسازه‌های ساخته شده از آرد چوب پیش تیمار شده با مایع یونی، مقاومت و مدول الاستیسیته خمشی، مقاومت و مدول الاستیسیته کششی و مقاومت به ضربه بالاتری نسبت به چندسازه‌های تیمار نشده از خود بروز دادند. علاوه بر

این، جذب آب و واکنشیدگی ضخامت نمونه‌ها با انجام پیش تیمار مایع یونی، به دلیل کاهش ترک‌ها و سوراخ‌ها در ناحیه فصل مشترک و مسدود کردن گروه‌های آبدوست، کاهش می‌یابد. از طرف دیگر مشاهده شد که مایع یونی IL-SCN در مقایسه با مایع یونی IL-CI، به دلیل تفاوت در مقدار درجه اتصال یافتگی، می‌تواند استحکام مکانیکی بالاتر و جذب رطوبت کمتری در نمونه‌ها ایجاد کند. نتایج آزمون دینامیکی مکانیکی نشان داد که حضور مایعات یونی از طریق کاهش تحرک زنجیره پلیمری موجب بهبود قابل ملاحظه مدول ذخیره و مدول اتلاف شد. همچنین پیک منحنی فاکتور اتلاف ($\tan \delta$) برای نمونه‌های تیمار شده در مقایسه با تیمار نشده، به دماهای بالاتر انتقال یافت. یافته‌های ریخت‌شناسی نشان داد که روش پیش تیمار مایع یونی، موجب بهبود چسبندگی در ناحیه فصل مشترک از طریق کاهش ترک‌ها و منافذ می‌شود.

نتیجه گیری: با استناد به نتایج به دست آمده از آزمون‌های فیزیکی، مکانیکی و ویسکوالاستیک و همچنین مشاهدات ریخت‌شناسی نمونه‌ها می‌توان گفت، پیش تیمار مواد لیگنوسلولزی با مایعات یونی می‌تواند به عنوان یک فن-آوری بسیار موثر و پاک در ساخت چندسازه‌ها برای مصارف خارج ساختمان مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: چندسازه، مایع یونی، پیش تیمار، طیف سنجی، استحکام مکانیکی، ریخت‌شناسی.

مقدمه

تولید فرآورده‌های صنعتی و ساختمانی از منابع غیر قابل تجدید و مواد اولیه تجزیه‌ناپذیر مانند فلزات و مواد پلاستیکی، در شرایطی که منابع تجدیدشونده و مواد تجزیه‌پذیر از قبیل چوب و مواد لیگنوسلولزی در دسترس باشند، مغایر با معیارها و اصول حفظ محیط زیست بوده و در راستای اهداف توسعه پایدار نمی‌باشد. از جمله محصولات جدیدی که طی مدت کوتاهی به طور فراگیر مورد استقبال بخش‌های مختلف صنعت شامل ساختمان‌سازی، خودروسازی، نظامی و غیره قرار گرفته، چندسازه‌های حاصل از اختلاط الیاف طبیعی و پلاستیک-ها می‌باشد. در نتیجه این اختلاط، علاوه بر اینکه موادی سبک‌تر و مقاوم‌تر از مصالح سنتی از قبیل فلزات، سرامیک‌ها و غیره به دست می‌آید، بلکه می‌توان برای هر کاربرد مشخص، خواص مورد نظر را ایجاد کرد [۱-۳]. ساخت و تولید این گروه از مواد تحت عنوان "چندسازه چوب پلاستیک" در سال‌های اخیر در اکثر نقاط دنیا حاکی از قدم گذاردن تکنولوژی به عرصه جدیدی از کاربرد مواد در صنعت و زندگی بشر است. در ساخت این چندسازه‌ها محدوده وسیعی از پلاستیک‌های گرماترم از قبیل پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌وینیل کلراید، پلی-استایرن، پلی‌استر و غیره به همراه تقویت‌کننده‌های آلی نظیر الیاف طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تقویت‌کننده‌های طبیعی در مقایسه با دیگر تقویت‌کننده‌های رقیب خود مانند الیاف شیشه و پرکننده‌های معدنی دارای مزیت‌های فراوانی از جمله دانسیته کمتر، مقاومت و مدول ویژه بالاتر، قابلیت بازیافت، ساینده‌گی نسبی کم در دستگاه‌های فرایند و سهولت اصلاح سطح الیاف بوده و ضمناً به طور گسترده‌ای در دسترس می‌باشند. همچنین این الیاف ارزان‌تر از الیاف مصنوعی بوده و می‌توانند در بسیاری از کاربردهایی که در آنها صرفه جویی در هزینه نسبت به خواص مقاومتی محصول ارجح است، جایگزین الیاف مصنوعی گردند [۱-۳].

علیرغم کاربرد وسیع، الیاف طبیعی دارای معایبی بوده که از جمله آن می‌توان به دمای مجاز پایین‌تر برای فرآورش، دشواری پراکنده‌شدن در ماده زمینه پلیمری و ناسازگاری بین الیاف طبیعی آب‌دوست و پلیمرهای آب-

گریز اشاره کرد، این ناسازگاری باعث چسبندگی ضعیف در ناحیه فصل مشترک (سطح اتصال) بین الیاف و ماده زمینه پلیمری شده که منجر به کاهش توانایی در انتقال تنش از ماده زمینه پلیمری به الیاف و به تبع آن کاهش خواص محصول نهایی می‌گردد [۴-۵]. به منظور غلبه بر این مشکل می‌توان از روش‌های اصلاحی مختلف نظیر افزودن ماده سازگارکننده و یا اصلاح شیمیایی مواد لیگنوسلولزی استفاده نمود. در فرآیند اصلاح شیمیایی ساختارهای آب‌دوست الیاف توسط مواد شیمیایی با ساختارهای آب‌گریز (از قبیل هیدروکسید سدیم، استات، ایزوسیانات، استیل، سیلان، بنزوئیلات، آکریلات، پرمنگنات، پروکسید و غیره) جایگزین شده و از این طریق با افزایش سازگاری و تقویت چسبندگی در ناحیه فصل مشترک به افزایش استحکام مکانیکی و پایداری ابعاد چندسازه کمک می‌کند [۴-۷]. با این وجود، فرآیند اصلاح شیمیایی به دلیل صدمه زدن به الیاف و ساختار ترکیبات ماده لیگنوسلولزی و همچنین نیاز به استفاده از تجهیزات ویژه جهت انجام فرآورش دچار محدودیت‌هایی است. از طرفی بسیاری از این روش‌ها به دلیل استفاده از مواد شیمیایی سمی و خطرناک، آسیب‌های زیست محیطی جدی به همراه دارند [۴-۵ و ۷]. لذا یافتن جایگزینی مناسب که از نظر زیست محیطی بی‌ضرر (دوستدار محیط زیست) بوده و در عین حال خواص مواد شیمیایی متداول را داشته باشد، به شدت احساس می‌شود، به همین خاطر امروزه استفاده از حلال‌های شیمیایی جدید تحت عنوان "حلال سبز" به‌طور چشمگیری توسعه پیدا کرده است. از جمله حلال‌های شیمیایی سبز می‌توان به مایعات یونی اشاره کرد. این ترکیبات به‌طور عمده شامل یک کاتیون آلی حجیم و یک آنیون آلی یا معدنی هستند و اگرچه ماهیت نمکی دارند؛ ولی به علت کاهش میزان تقارن در ساختار مولکولی نقطه ذوب پایینی داشته و معمولاً در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مایع می‌باشند. مهم‌ترین مزیت مایعات یونی این است که غیرقابل اشتعال بوده و از پایداری شیمیایی و گرمایی بالایی برخوردار است، همچنین این ترکیبات فشار بخار ناچیزی داشته، غیر فرار بوده و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی‌کنند [۸-۱۳].

مایعات یونی جدید دارای گروه‌های متوکسی سیلیل است که تثبیت آن‌ها بر روی سطح ماده لیگنوسولوزی از طریق پیوندهای شیمیایی اتفاق می‌افتد، در حالی که در تحقیقات پیشین، تیمار سطح ماده لیگنوسولوزی از طریق امتزاج فیزیکی آن با مایعات یونی سنتز شده گزارش شده است. سپس صحت‌سنجی مایعات یونی سنتز شده با استفاده از آنالیزهای طیف‌سنجی مادون‌قرمز و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن، ارزیابی شد. در نهایت تأثیر تیمار مایعات یونی سنتز شده به عنوان پیش تیمارکننده آرد چوب بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ویسکوالاستیک چندسازه ساخته شده از پلی‌اتیلن مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

آرد چوب صنعتی با اندازه ابعاد ۴۲۵ میکرومتر، تهیه شده از شرکت آریا سلولز به عنوان ماده لیگنوسولوزی استفاده شد. گرانول‌های پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) با گرید تزریق و نام تجاری HD-52518، از شرکت پتروشیمی جم خریداری و به عنوان ماده زمینه پلیمری استفاده شد. این ماده دارای وزن مولکولی ۲۵۰۰۰۰ گرم بر مول، شاخص جریان ۱۸ گرم بر ده دقیقه و چگالی ۰/۹۵۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. مالیک انیدرید پیوند شده با پلی‌اتیلن (PE-g-MA) با نام تجاری Epolene G-2608، به عنوان عامل سازگارکننده از شرکت شیمیایی Eastman (آمریکا) تهیه شد. این ماده دارای وزن مولکولی ۶۵۰۰۰ گرم بر مول، شاخص جریان مذاب ۱۰-۶ گرم بر ۱۰ دقیقه، عدد اسیدی ۱۱-۶/۵ میلی‌گرم هیدروکسید پتاسیم بر گرم است. واکنش‌گرها و حلال‌ها از شرکت مرک (آلمان) خریداری و مورد استفاده قرار گرفت.

روش‌ها

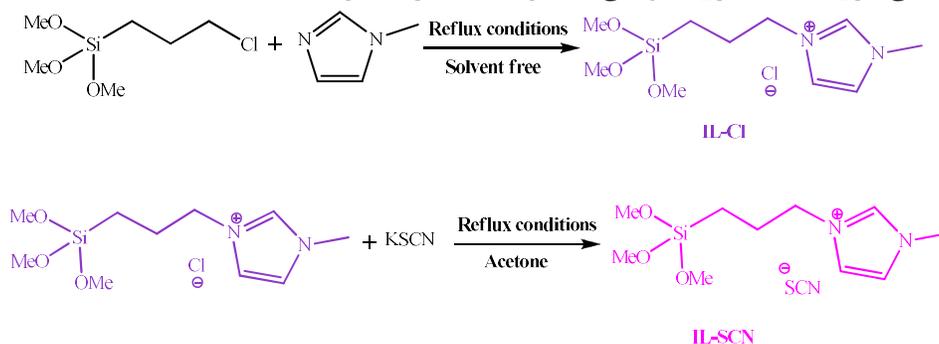
سنتز مایع یونی

به منظور تهیه ۱- (۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید، ابتدا مخلوطی با نسبت مولی ۱ به ۱، از ۰/۰۵ مول (۴/۱۰۶ گرم) ۱- متیل ایمیدازول و ۰/۰۵ مول (۹/۹۳۶ گرم) ۳- کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان، در یک بالن سه دهانه تحت گاز نیتروژن و محیط عاری از حلال به مدت ۶ ساعت در شرایط رفلکس و

اگرچه مطالعات زیادی در زمینه اصلاح شیمیایی مواد لیگنوسولوزی انجام شده است [۱۸-۱۴]، اما اطلاعات اندکی در خصوص استفاده از مایعات یونی برای تیمار این دسته از مواد وجود دارد. Abdulkhani و همکاران (۲۰۱۳) تأثیر انحلال مواد لیگنوسولوزی توسط مایعات یونی شامل ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلراید و ۱- ۳- متیل ایمیدازولیوم دی متیل سولفات، بر خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های کامپوزیتی را مورد مطالعه قرار داده و دریافتند که میزان انحلال پذیری مواد لیگنوسولوزی به درجه بلورینگی سلولز و ساختار آروماتیک لیگنین بستگی دارد. همچنین آنها گزارش کردند فیلم‌های کامپوزیتی ساخته شده از لینتر پنبه در مقایسه با خمیرکاغذ شیمیایی و آرد چوب صنوبر از استحکام کششی و پایداری ابعاد بالاتری برخوردارند [۱۹]. Ou و همکاران (۲۰۱۴) اظهار داشتند خواص رئولوژیکی چندسازه پلی‌اتیلن سنگین- آرد چوب، از جمله مدول ذخیره، مدول اتلاف و ویسکوزیته چندسازه به واسطه تیمار ماده چوبی با مایع یونی، ۱- (۲- هیدروکسی اتیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم کلراید افزایش پیدا کرده است [۲۰]. Mahmood و همکاران (۲۰۱۶) با مطالعه تأثیر مایع یونی بر خواص مکانیکی و گرمایی چندسازه نشاسته-الیاف نخل دریافتند که استحکام خمشی و پایداری گرمایی چندسازه به واسطه تیمار الیاف با مایع یونی، ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلراید به طور قابل توجهی افزایش یافته است [۲۱]. Borysiak و همکاران (۲۰۱۸) گزارش کردند که پیش تیمار آرد چوب توسط مایع یونی دی دسیل متیل آمونیوم بیس (تری فلئوئورو متیل سولفونیل) ایمید، از طریق بهبود اتصال در ناحیه فصل مشترک باعث افزایش استحکام مکانیکی در چندسازه پلی‌پروپیلن- آرد چوب می‌گردد. همچنین آنها اظهار داشتند مایع یونی تغییرات در ساختار مولکولی ماده پلیمری و توانایی هسته‌سازی آرد چوب را به همراه داشته است [۲۲].

در این پژوهش ابتدا دو نوع مایع یونی جدید با بار آنیونی متفاوت، به نام‌های ۱- (۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید و ۱- (۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات، طراحی و سنتز شد. جنبه نوآورانه پژوهش حاضر، سنتز

پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید (۱۳ گرم، ۴۶،۲۸ میلی‌مول) با تیوسیانات پتاسیم (۴،۵۱ گرم، ۴۶،۳۱ میلی‌مول) در استون (۷۰ میلی‌لیتر) تحت اتمسفر آرگون واکنش داده شد. واکنش به مدت ۶ ساعت در شرایط رفلاکس ادامه یافت و سپس رسوب سفید رنگ کلرید پتاسیم سفید دو بار تخلیه و شستشو داده شد تا تمام مقادیر باقی‌مانده مایع یونی سنتز شده استخراج شود. در نهایت، مایع یونی پس از تبخیر حلال و از طریق خشک کردن در خلاء در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت (با راندمان حدود ۷۸٪) تهیه شد. روش سنتز مایع یونی میدازولیوم تیوسیانات (IL-SCN) به صورت شماتیک در ۱ نشان داده شده است.



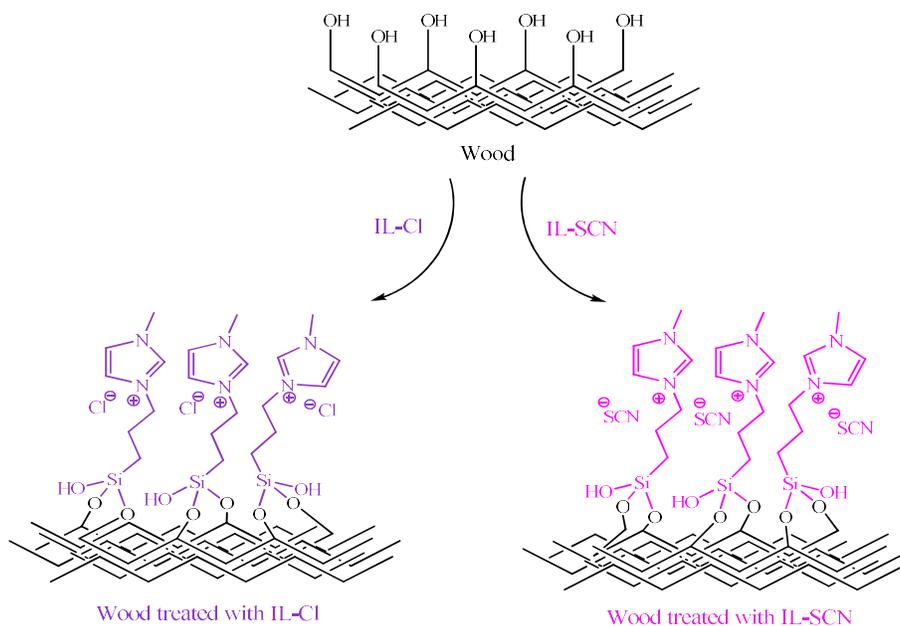
شکل ۱- فرآیند سنتز مایعات یونی ۱-۳- (تری متوکسی سیلیل پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید (IL-Cl) و ۱-۳- (تری متوکسی سیلیل پروپیل)-۳- متیل میدازولیوم تیوسیانات (IL-SCN)

به منظور اطمینان از سنتز مایعات یونی و نیز پیش تیمار آرد چوب، از دستگاه اسپکتروفوتومتر مادون قرمز (FTIR) مدل Bruker Vertex 70v ساخت کشور آلمان استفاده شد. آزمون طیف‌سنجی نمونه‌ها در دمای محیط و دامنه عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} انجام شد. همچنین طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن ($^{13}\text{CNMR}$) نیز برای اثبات سنتز مایعات یونی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Bruker مدل DRX 500 Avance FT-NMR (ساخت کشور آلمان) در فرکانس $125/7$ مگاهرتز انجام شد. همچنین به منظور بررسی درجه اتصال‌یافتگی و تعیین مقدار چسبندگی مایعات یونی سنتز شده بر روی سطح آرد چوب (Anchoring degree)، از دستگاه آنالیز عنصری مدل Vario EL III CHNS/O (ساخت شرکت Heraeus، آلمان) استفاده شد.

پیش تیمار آرد چوب با مایع یونی

در این مرحله ۵۰ گرم آرد چوب کاملاً خشک شده و ۱۰ گرم مایع یونی (به ترتیب با نسبت مولی ۱ به ۰/۲)، در ۳۰۰ میلی‌لیتر تولوئن به عنوان حلال، به یک بالن ته گرد ۱۰۰۰ میلی‌لیتری اضافه شد. سوسپانسیون به مدت ۴ ساعت در شرایط رفلاکس تحت اتمسفر آرگون به شدت هم زده شد. پس از آن، دوغاب فیلتر شد و سپس آرد چوب تیمار شده با اتانول در دستگاه سوکسله استخراج شد تا زنجیره‌های مایع یونی واکنش نداده و بدون پیوند حذف شوند. در نهایت، آرد چوب تیمار شده در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شد. پیش تیمار آرد چوب با هر دو مایع یونی سنتز شده به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است.

آنالیز طیف‌سنجی



شکل ۲- طرح شماتیک پیش تیمار آرد چوب با مایعات یونی ایمیدازولیوم کلرید (IL-Cl) و میدازولیوم تیوسیانات (IL-SCN)

سپس فشار به آرامی در عرض ۲ دقیقه به ۵ مگاپاسکال افزایش یافت و به مدت ۱۰ دقیقه دیگر در این فشار نگه داشته شد. سرانجام نمونه‌های آزمون پس از قرار گرفتن داخل دستگاه پرس سرد به مدت ۵ دقیقه تولید شدند. برای حصول اطمینان از شرایط یکنواخت دمایی و رطوبتی، تمام نمونه‌های آزمون استاندارد ساخته شده در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰٪ به مدت یک هفته قرار داده شدند تا با رطوبت و دمای محیط به تعادل برسند.

اندازه‌گیری ویژگی‌ها

خواص مکانیکی

آزمون کشش مطابق استاندارد ASTM D638 [۲۳]، بر روی نمونه‌های دمبلی شکل با ابعاد $۱۰ \times ۳ \times ۱۶۷$ میلی‌متر توسط دستگاه اینسترون مدل ۱۱۸۶ ساخت کشور انگلستان انجام شد. در آزمون کشش طول دهانه ۱۰۰ میلی‌متر و سرعت بارگذاری ۲ میلی‌متر بر دقیقه در نظر گرفته شد. برای هر تیمار، آزمون کشش با ۳ تکرار انجام شد. آزمون خمش مطابق روش سه‌نقطه‌ای تعریف شده در استاندارد ASTM D790 [۲۴]، با نرخ کرنش $۰/۰۱$ میلی‌متر و سرعت بارگذاری ۵ میلی‌متر بر دقیقه

فرآیند اختلاط و ساخت چندسازه

فرآیند اختلاط مواد در دستگاه مخلوطکن داخلی برابندر مدل WHT 55 (ساخت کشور آلمان) در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت چرخش ۶۰ دور در دقیقه انجام شد. نسبت وزنی آرد چوب به پلی‌اتیلن برای همه تیمارها، ۵۰ درصد ثابت در نظر گرفته شد. مقدار ماده سازگارکننده برای تیمار شاهد (آرد چوب تیمار نشده) معادل یک درصد براساس وزن خشک پلیمر انتخاب شد. جرم کل مواد مصرفی برای هر تیمار تقریباً برابر ۴۵ گرم بود. پس از ترکیب مواد، همه مخلوطها تا دمای اتاق خنک شدند و سپس با استفاده از یک آسیاب صنعتی (Weisser، مدل WGLS 200، آلمان) گرانوله شدند. گرانولها به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. در نهایت تخته‌ها با فرآیند قالب‌گیری فشاری توسط دستگاه پرس گرم (مدل Toyo Seike Mini-test، WCH ساخت کشور انگلیس) با یک قالب فولادی با ابعاد $۱۰۰ \times ۱۰۰ \times ۶$ میلی‌متر ساخته شدند. در این مرحله مخلوطها ابتدا به قالب سرد اضافه شدند. صفحات پرس تا دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد گرم شدند و در طول مرحله پیش گرم کردن، حداقل فشار (نزدیک به صفر) اعمال شد تا تماس بین صفحات و قالب حفظ شود.

مطالعه ریخت‌شناسی

ارزیابی ریخت‌شناسی نمونه‌های تیمارنشده و تیمار شده با مایع یونی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) مدل Mira 3 XMU ساخت شرکت Tescan (کشور چک) انجام شد. برای انجام این کار ابتدا نمونه‌ها در محیط نیتروژن مایع (دمای منفی ۱۹۶ درجه سانتی‌گراد) منجمد و شکسته شدند، سپس سطح شکست نمونه‌های آزمونی با لایه نازکی از طلا جهت وضوح بهتر تصویر پوشش داده شد. تمام تصاویر با ولتاژ تسریع شده ۱۵ کیلو ولت بررسی شدند.

تجزیه و تحلیل نتایج

برای تجزیه و تحلیل داده‌های به‌دست آمده از آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی، از نرم افزار آماری SPSS در قالب طرح تجزیه واریانس یک طرفه (ANOVA) استفاده شد. در صورت وجود اختلاف معنی‌دار، مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن (DMRT) در سطح اطمینان ۹۹٪ انجام شد.

نتایج و بحث

تفسیر طیف سنجی

طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته کربن (13CNMR) مربوط به مایعات یونی سنتز شده در شکل-های ۳ و ۴ نشان داده شده است. نتایج بیانگر اثبات موفقیت‌آمیز سنتز مایعات یونی است. داده‌های طیفی مربوط به هریک از آن‌ها به شرح زیر است:

δ مایع یونی سنتز شده IL-Cl (ppm): ۹/۳، ۲۳/۶، ۳۶، ۴۹/۱، ۵۱/۶، ۱۲۲/۲، ۱۲۳/۹ و ۱۳۶/۲

δ مایع یونی سنتز شده IL-SCN (ppm): ۸/۳، ۲۳/۸، ۵۰/۸، ۵۲، ۱۲۲/۵، ۱۲۴/۲، ۱۳۳/۱ و ۱۳۶/۴

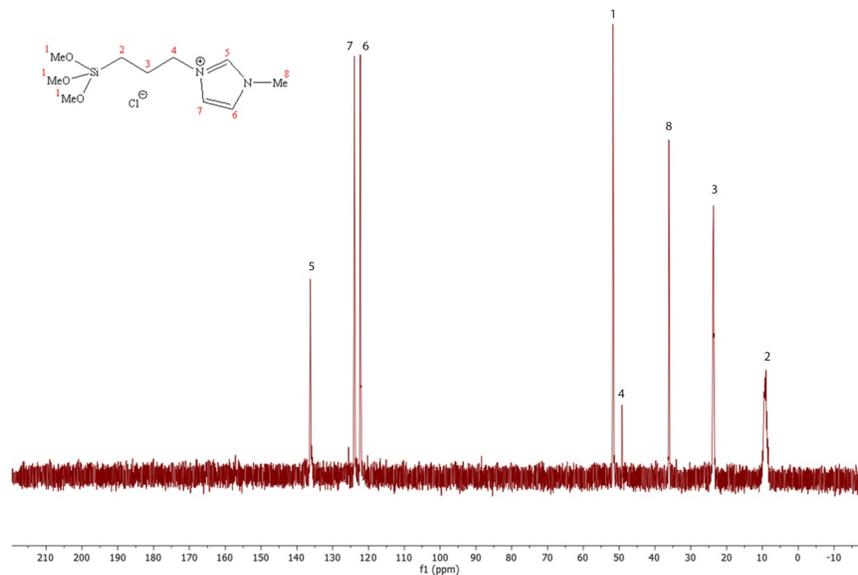
انجام شد. ابعاد اسمی نمونه‌ها $5 \times 13 \times 100$ میلی‌متر و طول دهانه ۸۰ میلی‌متر بوده است. آزمون مقاومت به ضربه فاقدار نمونه مطابق استاندارد ASTM D256 [۲۵]، توسط دستگاه ضربه مدل ۵۱۰۲ ساخت شرکت Zwick (کشور آلمان)، در دمای محیط انجام شد. آزمون‌های مکانیکی برای هر تیمار با ۳ تکرار انجام شد.

خواص فیزیکی

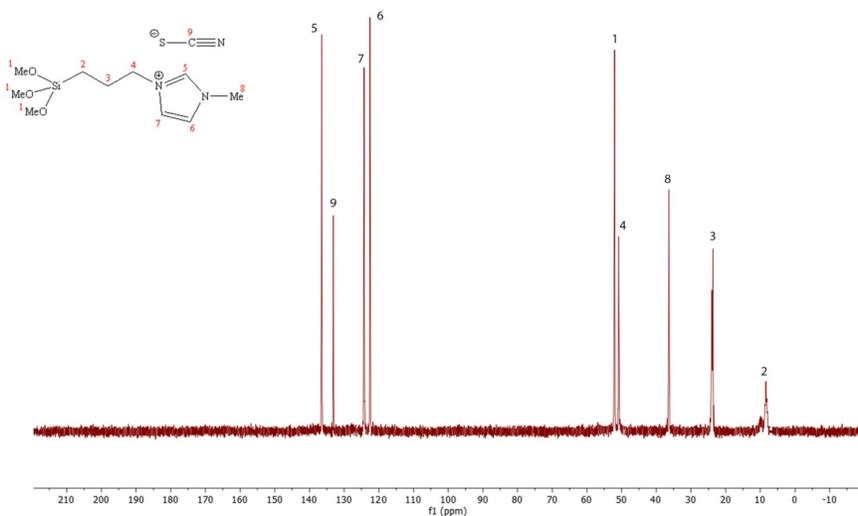
برای ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی نمونه‌ها روند جذب آب و واکنشیدگی ضخامت مطابق استاندارد ASTM D570 [۲۶]، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای 2 ± 10.3 درجه سانتی‌گراد در داخل آون خشک شدند. پس از آن وزن و ضخامت آن‌ها به ترتیب با ترازوی دیجیتالی با دقت یک هزارم گرم و میکرومتر با دقت یک هزارم میلی‌متر اندازه‌گیری شدند، سپس به مدت ۲۴۰ ساعت در آب مقطر در دمای اتاق قرار داده شدند و در پایان فاصله زمانی‌های از پیش تعیین شده نمونه‌ها را از آب خارج کرده و سطح آن‌ها را با دستمال کاغذی خشک کرده و بلافاصله وزن و ضخامت آن‌ها اندازه‌گیری شد. سرانجام میزان جذب آب و واکنشیدگی ضخامت با استفاده از فرمول‌های مرتبط تعیین شد. حداقل پنج نمونه برای هر تیمار مورد آزمون قرار گرفت و میانگین مقادیر گزارش شد.

خواص ویسکوالاستیک

آزمون گرمایی- مکانیکی- دینامیکی (DMTA) مطابق با استاندارد ASTM E 1640 [۲۷]، با استفاده از دستگاه آنالیزور DMTA Triton (مدل Triton، انگلستان) بر روی نمونه‌ها انجام شد. به منظور انجام آزمون دامنه دمایی ۱۵۰- تا ۱۲۰+ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت دهی ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و فرکانس ۱ هرتز انتخاب گردید. آزمون در مد خمشی و بر روی نمونه‌های مستطیلی شکل با ابعاد $1 \times 10 \times 30$ میلی‌متر انجام گرفت. از نیتروژن مایع برای رسیدن به دماهای پایین‌تر از دمای محیط استفاده شد.



شکل ۳- طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن (^{13}C NMR) مربوط به مایع یونی سنتز شده IL-Cl



شکل ۴- طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن (^{13}C NMR) مربوط به مایع یونی سنتز شده IL-SCN

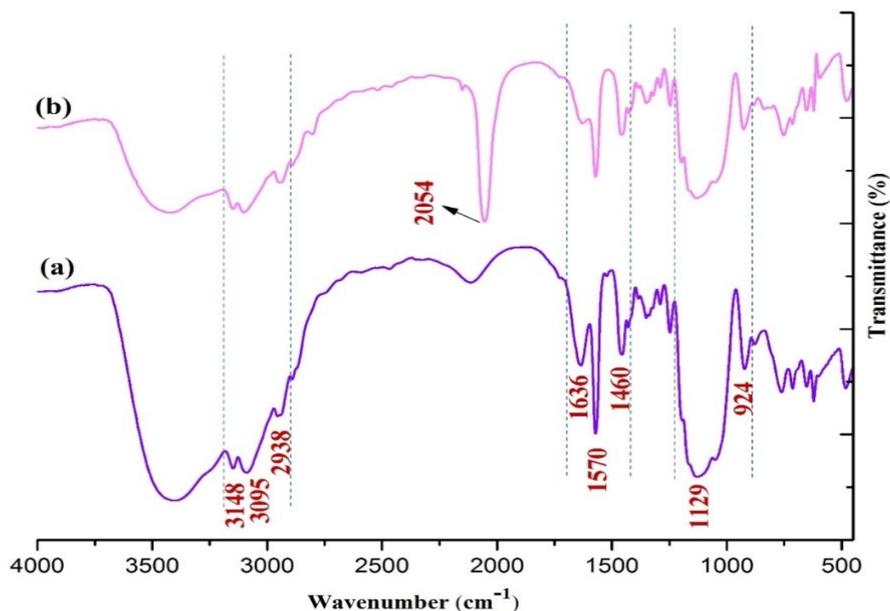
مشاهده می شود، پیکها در محدوده جذبی در cm^{-1} ۱۱۲۹ و ۹۲۴ به ترتیب مربوط به ارتعاش Si-O و ارتعاش متقارن Si-O-C هستند. ارتعاشات معمول حلقه آروماتیک ایمیدازولیوم از طریق پیکهای دامنه cm^{-1} ۱۵۷۰ و ۱۴۶۰ متعلق به ارتعاش کششی C=C و پیک در cm^{-1} ۱۶۳۴ متعلق به ارتعاش کششی C=N باند جذبی نسبت داده می شوند. علاوه بر این، پیک در باند جذبی در cm^{-1} ۲۹۳۸ به دلیل مدهای ارتعاشی اشباع C-H است.

نتایج آنالیز عنصری بیانگر اتصال مقدار ۰/۵۳ میلی-مول بر گرم مایع یونی IL-SCN بر روی سطح آرد چوب بود که به ترتیب دارای ۱/۶۸ درصد گوگرد و ۲/۲۱ درصد نیتروژن می باشد. همچنین مقدار ۰/۴۴ میلی-مول بر گرم مایع یونی IL-Cl بر روی سطح چوب اتصال یافت که دارای ۱/۲۲ درصد نیتروژن می باشد.

طیفهای مادون قرمز (FTIR) مربوط به مایعات یونی سنتز شده در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که

تیز و منفرد در باند جذبی در 2054 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-N آنیون‌های تیوسیانات در مایع یونی IL-SCN است [۲۹].

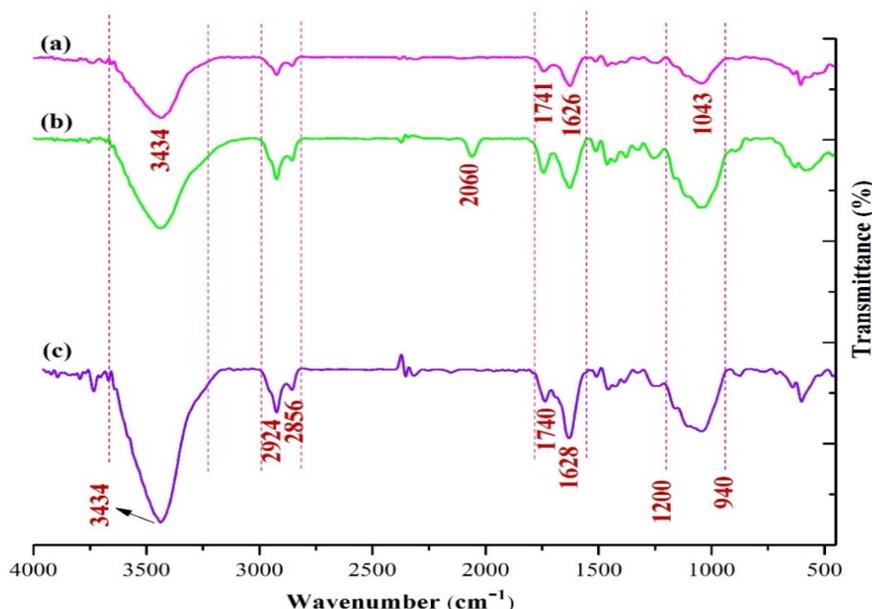
پیک‌هایی که در محدوده جذبی 3148 cm^{-1} و 3095 cm^{-1} ظاهر شدند، به ارتعاش کششی حلقه آروماتیک C-H ایمیدازولیوم نسبت داده می‌شوند [۲۸]. در نهایت، پیک



شکل ۵- طیف مادون‌قرمز (FTIR) مربوط به (a) مایع یونی سنتز شده IL-Cl و (b) مایع یونی سنتز شده IL-SCN

$1200-940 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب به ارتعاش Si-O-C و Si-O نسبت داده می‌شوند. پیک ظاهر شده در باند جذبی 1628 cm^{-1} عمدتاً به حالت کششی گروه‌های C=N مربوط می‌شود. همچنین ممکن است این پیک حاوی ارتعاش C-H (متقارن و نامتقارن) باشد که از زنجیره‌های آلکیل اشباع‌شده مایعات یونی ناشی می‌شود. شدت بالاتر پیک در باند جذبی 1628 cm^{-1} برای آرد چوب تیمار شده با مایعات یونی در مقایسه با پیک آرد چوب تیمار نشده، تثبیت بخش‌های ۱- (۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل)- ۳- متیل ایمیدازولیوم روی سطح چوب را تأیید می‌کند. با این حال، موقعیت و شدت پیک در باند جذبی 1740 cm^{-1} پس از فرآیند پیش تیمار مایع یونی بدون تغییر باقی می‌ماند (شکل ۳b و ۳c). سرانجام به حداقل رساندن شدت گروه‌های OH در آرد چوب تیمار شده با مایعات یونی در باند جذبی 3434 cm^{-1} عمدتاً به دلیل مکان‌های هیدروکسیل جدید تولید شده از طریق فرآیند سیلانیزاسیون است.

طیف‌های مادون‌قرمز (FTIR) مربوط به پیش تیمار آرد چوب با مایعات یونی در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج حاکی از اثبات موفقیت‌آمیز فرآیند پیش تیمار مایع یونی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای آرد چوب تیمار نشده (شکل ۶a)، پیک در باند جذبی 1043 cm^{-1} عمدتاً ناشی از ارتعاش کششی گروه‌های C-O است. پیک‌های ظاهر شده در دامنه جذبی 3434 cm^{-1} و 1626 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی O-H و خمشی O-H هستند. پیک در باند جذبی 1741 cm^{-1} به دلیل ارتعاش کششی گروه C=O است که از گروه‌های استیل گالاکتوگلوکومانان و آلدهیدها، استرها و آلدهیدهای آروماتیک ناشی می‌شود [۳۰-۳۲]. پیک‌های ظاهر شده در باند جذبی 2856 cm^{-1} (کشش متقارن) و 2924 cm^{-1} (کشش نامتقارن) مربوط به گروه C-H هستند. هر دو الگوی طیف مادون‌قرمز (FTIR) آرد چوب تیمار شده با مایع یونی IL-SCN (شکل ۳b) و IL-Cl (شکل ۳c)، حاوی تمام پیک‌های مربوط به آرد چوب تیمار نشده نیز می‌باشند. از طرفی پیک‌های ظاهر شده در محدوده جذبی



شکل ۶- طیف مادون قرمز (FTIR) مربوط به (a) آرد چوب تیمار نشده، (b) آرد چوب تیمار شده با مایع یونی IL-SCN و (c) آرد چوب

تیمار شده با مایع یونی IL-Cl

خواص مکانیکی

به طور کلی خواص مکانیکی چندسازه به عوامل زیادی از قبیل: نسبت جزء تقویت کننده به ماده زمینه پلیمری، چگونگی پخش و پراکنش (همگن یا ناهمگن) جزء تقویت کننده در ماده زمینه پلیمری و کیفیت چسبندگی آن‌ها در ناحیه فصل مشترک بستگی دارد. از نظر فنی، جزء تقویت کننده دارای خواص مکانیکی بالاتر و بهتری نسبت به ماده زمینه پلیمری است. در واقع قسمت اعظم نیرو توسط فاز تقویت کننده تحمل می‌شود و ماده زمینه پلیمری ضمن حفاظت تقویت کننده از صدمات فیزیکی و شیمیایی، کار انتقال نیرو به آن را انجام می‌دهد. همچنین ماده زمینه پلیمری، جزء تقویت کننده را به مانند یک چسب کنار هم نگه می‌دارد و البته گسترش ترک را محدود می‌کند. ضریب کشسان ماده زمینه پلیمری باید از جزء تقویت کننده پایین تر باشد تا اتصال قوی بین این دو فاز ایجاد کند [۳-۱].

نتایج آماری حاصل از تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر انجام پیش تیمار مایع یونی بر خواص مکانیکی چندسازه‌های ساخته شده از پلی اتیلن سنگین- آرد چوب در سطح اطمینان ۹۹ درصد معنی دار بوده است (جدول

۱). بررسی مقایسه مقادیر استحکام مکانیکی و گروه بندی دانکن نمونه‌ها قبل و بعد از پیش تیمار با مایع یونی در جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان داد استحکام مکانیکی نمونه‌ها، با انجام فرآیند پیش تیمار شیمیایی مایع یونی بهبود می‌یابد. دلیل این مسئله را می‌توان به ترشوندگی خوب الیاف و چسبندگی بهتر آن با ماده زمینه پلیمری در ناحیه فصل مشترک نسبت داد، در نتیجه انتقال تنش بهتر و استحکام مکانیکی بالاتری را در چندسازه ایجاد می‌کند. مقایسه نتایج حاصل از خواص مکانیکی با نتایج حاصل از مطالعات پیشین مطابقت دارد [۲۱-۲۲ و ۳۳]. همچنین تقویت چسبندگی در ناحیه فصل مشترک به وضوح در تصاویر میکروگراف‌های الکترونی FE-SEM (شکل ۱۲) قابل مشاهده است. علاوه بر این، برهمکنش قوی در ناحیه فصل مشترک منجر به تشکیل لایه‌ای از ماده پلیمری در اطراف جزء تقویت کننده می‌شود که منجر به افزایش استحکام مکانیکی چندسازه از طریق کاهش تحرک زنجیره‌های مولکولی پلیمر در ناحیه فصل مشترک می‌گردد. یافته‌های محمود و همکاران (۲۰۱۸) و Croitoru و همکاران (۲۰۱۶)، Borysiak و همکاران (۲۰۱۸) بر درستی این موضوع تأکید دارند.

پروتون گروه‌های هیدروکسیل روی سطح چوب از اندازه کوچک و چگالی بار منفی بیشتر ناشی می‌شود [۳۹-۳۴]. این رفتار مانع از امتزاج‌پذیری خوب آنیون‌ها با ماده زمینه پلیمری شده و در نتیجه از برهمکنش‌های بین سطحی تیوسیانات (-SCN)، عدم استقرار بار منفی در سطح بزرگتر مولکول خطی، چگالی بار منفی را کاهش می‌دهد و می‌تواند باعث شود که مایعات یونی متصل به سطح چوب، امتزاج‌پذیری بیشتری با ماده زمینه پلیمری داشته باشند. علاوه بر این، تفاوت در درجه اتصال بین هر دو مایع یونی می‌تواند به سازگاری بهتر در ناحیه فصل مشترک در مایع یونی IL-SCN نیز مرتبط باشد [۴۱-۴۰].

مکانیسم احتمالی برای بهبود چسبندگی در ناحیه فصل مشترک در حضور مایع یونی می‌تواند ناشی از پیوند بین زنجیره سیلانوکسی مایعات یونی با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح چوب از طریق واکنش تراکم سیلانیزاسیون باشد. با این حال، زنجیره‌های الفینی با گروه‌های انتهایی ایمیدازولیوم در طرف دیگر مایعات یونی، آرایش امتزاج‌پذیر با ماده زمینه پلیمری تشکیل می‌دهند. علاوه بر این، در مقایسه بین مایعات یونی IL-SCN و IL-Cl با مراکز کاتیونی سیلانوکسی آلکیل ایمیدازولیوم یکسان، تفاوت در اندازه و ماهیت آنیون‌ها، باعث تغییر در خواص مکانیکی نمونه‌ها می‌شود. در مورد آنیون کلرید (Cl-)، میل ترکیبی بالاتر پیوند هیدروژنی به سمت

جدول ۱- تجزیه واریانس تأثیر پیش تیمار مایع یونی آرد چوب بر خواص مکانیکی چندسازه ساخته شده از پلی‌اتیلن

ویژگی‌ها	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	سطح معنی‌داری
مقاومت خمشی (مگاپاسگال)	تیمار	۲	۱۲/۱۱۵	۱۱/۲۳۲	۰/۰۰۹**
	خطا	۶	۱/۰۷۹		
	کل	۸			
مدول الاستیسیته خمشی (مگاپاسگال)	تیمار	۲	۹۷۹۳۲	۲/۲۱۷	۰/۰۰۳**
	خطا	۶	۴۴۱۷۸/۶۶۷		
	کل	۸			
مقاومت کششی (مگاپاسگال)	تیمار	۲	۱/۰۲۷	۰/۲۷۹	۰/۰۰۶**
	خطا	۶	۳/۶۸۳		
	کل	۸			
مدول الاستیسیته کششی (مگاپاسگال)	تیمار	۲	۱۹۹۱۰۱/۷۷۸	۲/۹۳۸	۰/۰۰۲**
	خطا	۶	۶۷۷۶۹/۸۸۹		
	کل	۸			
مقاومت به ضربه (ژول بر متر)	تیمار	۲	۳/۳۵۶	۷/۷۱۷	۰/۰۰۷**
	خطا	۶	۰/۴۳۵		
	کل	۸			

**- معنی‌دار در سطح ۱ درصد

جدول ۲- مقایسه خواص مکانیکی نمونه‌های مورد مطالعه قبل و بعد از پیش تیمار با مایعات یونی

ویژگی‌ها	نمونه شاهد (تیمار نشده)	نمونه تیمار شده با مایع یونی IL-Cl	نمونه تیمار شده با مایع یونی IL-SCN
مقاومت خمشی (مگاپاسگال)	۱۹/۲۵ ± ۰/۷۳ a	۲۲/۴۹ ± ۱/۰۱ b	۲۳/۱۱ ± ۰/۹۴ b
مدول الاستیسیته خمشی (مگاپاسگال)	۱۴۶۳/۴۶ ± ۵۱/۰۹ a	۱۵۴۲/۷۴ ± ۶۰/۳۲ b	۱۵۹۱/۰۸ ± ۶۸/۱۲ bc
مقاومت کششی (مگاپاسگال)	۲۷/۳۳ ± ۱/۰۳ a	۳۱/۰۹ ± ۱/۲۶ b	۳۲/۶۱ ± ۱/۱۵ b
مدول الاستیسیته کششی (مگاپاسگال)	۲۰۴۸/۲۶ ± ۶۴/۱۳ a	۲۲۰۳/۱۲ ± ۷۲/۰۵ b	۲۲۷۴/۴۸ ± ۶۸/۳۰ bc
مقاومت به ضربه (ژول بر متر)	۱۵/۷۷ ± ۰/۵۲ a	۱۷/۳۸ ± ۰/۴۶ b	۱۸/۰۴ ± ۰/۵۸ b

خواص فیزیکی

پایداری ابعادی چندسازه‌ها داشته است. نتایج آماری حاصل از تجزیه واریانس در جدول ۳ نشان داد که حضور مایعات یونی بر خواص فیزیکی نمونه‌ها در سطح اطمینان ۹۹ درصد معنی‌دار بوده است. تفاوت بین مقادیر و گروه-بندی میانگین با استفاده از آزمون دانکن برای نمونه‌های مورد مطالعه در جدول ۴ آورده شده است.

تأثیر پیش تیمار آرد چوب با مایعات یونی بر جذب آب و واکنشیدگی ضخامت چندسازه‌های ساخته شده از پلی‌اتیلن سنگین- آرد چوب در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیش تیمار آرد چوب با مایعات یونی تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر روند

جدول ۳- تجزیه واریانس تأثیر پیش تیمار مایع یونی آرد چوب بر خواص فیزیکی چندسازه ساخته شده از پلی‌اتیلن

ویژگی‌ها	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	سطح معنی‌داری
تیمار	۲۷/۲۷۱	۲	۱۳/۶۳۵	۶۵/۳۳۲	۰/۰۰۱**
خطا	۰/۱۲۶	۶	۰/۰۲۱		
کل	۲۷/۳۹۶	۸			
تیمار	۴/۷۲۴	۲	۲/۳۶۲	۴۷۲۴	۰/۰۰۵**
خطا	۰/۰۰۳	۶	۰/۰۰۰		
کل	۴/۷۲۷	۸			

**- معنی‌دار در سطح ۱ درصد

جدول ۴- نتایج گروه‌بندی دانکن خواص فیزیکی در نمونه‌های مورد مطالعه

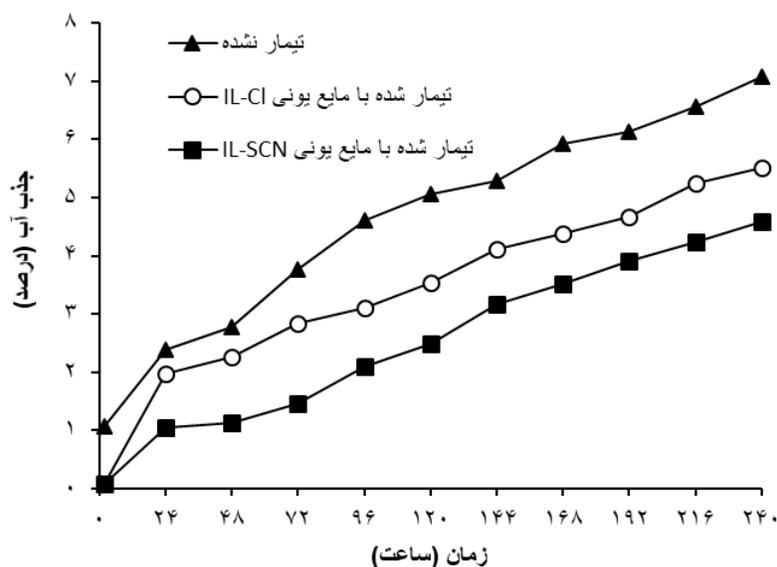
ویژگی‌ها	چندسازه	سطح معنی‌داری ۱ درصد
تیمار نشده	۱	۲
تیمار شده با مایع یونی IL-CI	۷/۰۹	۵/۵۲
تیمار شده با مایع یونی IL-SCN	۴/۶۸	۴/۶۸
تیمار نشده	۴/۱۷	۳/۳۵
تیمار شده با مایع یونی IL-CI	۲/۵۶	۲/۵۶
تیمار شده با مایع یونی IL-SCN		

Simmons و همکاران (۲۰۱۱) و Kord و همکاران (۲۰۲۰) گزارش شده است. به طور کلی، انتقال رطوبت در چندسازه‌های پلیمری تقویت‌شده با الیاف طبیعی توسط سه مکانیسم مهم شامل: انتشار، انتقال موئینگی و انتقال مولکول‌های آب، کنترل می‌شود. مکانیسم انتشار در داخل میکروشکاف‌های بین زنجیره‌های پلیمر اتفاق می‌افتد. مکانیسم موئینگی در حفره‌ها، ترک‌ها و شکاف‌های موجود در ناحیه فصل مشترک بین ماده زمینه پلیمری و الیاف رخ می‌دهد. انتقال مولکول‌های آب از گروه‌های هیدروکسیل موجود در الیاف طبیعی شکل می‌گیرد [۳۴]. بر اساس این مکانیسم‌ها، مسدود شدن گروه‌های هیدروکسیل به دلیل تقویت چسبندگی در ناحیه فصل مشترک و کاهش میزان ترک‌ها و شکاف‌ها در سطح

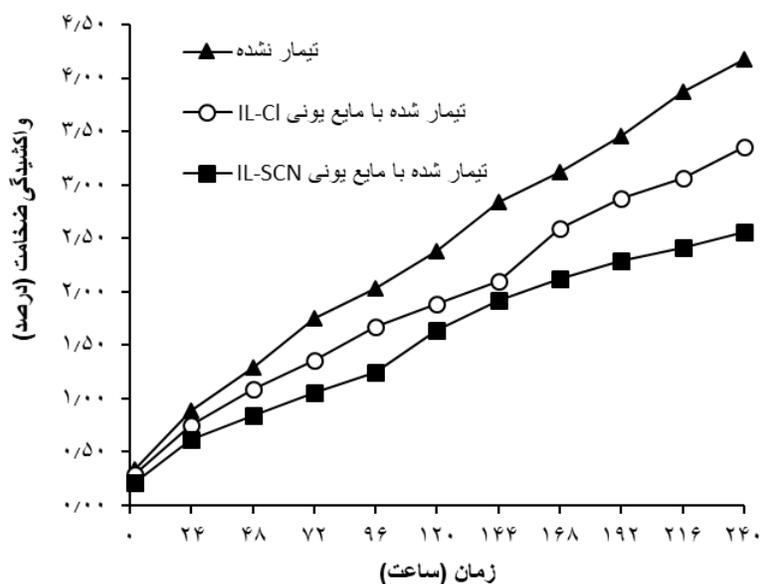
مطابق شکل‌های ۷ و ۸، جذب آب و واکنشیدگی ضخامت نمونه‌ها با انجام فرآیند پیش تیمار مایع یونی، کاهش می‌یابد. حداکثر جذب رطوبت به ترتیب در نمونه‌های شاهد، تیمار شده با مایع یونی IL-CI و تیمار شده با مایع یونی IL-SCN برابر ۷/۰۹، ۵/۵۲ و ۴/۶۸ درصد می‌باشد. در واقع ایجاد برهمکنش‌های قوی‌تر ناشی از تیمار آرد چوب با مایعات یونی، موجب افزایش چسبندگی بین الیاف و ماده زمینه پلیمری و در نتیجه کاهش سرعت فرآیند انتشار رطوبت و جذب آب کمتر در نمونه‌های تیمار شده در مقایسه با تیمار نشده می‌گردد. همچنین، ماهیت آب‌گریز مایعات یونی می‌تواند به عنوان یک فاکتور مکمل از نفوذ آب به داخل چندسازه ممانعت به عمل آورد. نتایج مشابه در پژوهش‌های انجام شده توسط

را از طریق پر کردن فضاهای خالی و کپسوله کردن آرد چوب در ماده زمینه پلیمری (پیوند قوی در سطح اتصال) کاهش می‌دهد. علاوه بر این در شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود، مایع یونی IL-SCN در مقایسه با مایع یونی IL-CI، به دلیل تفاوت در مقدار اتصال یافتگی، می‌تواند نقش موثرتری در بهبود چسبندگی در ناحیه فصل مشترک و کاهش جذب آب و واکنشیدگی ضخامت ایفاء کند.

چندسازه تیمار شده با مایع یونی، منجر به کاهش ظرفیت پذیرش مولکول‌های آب، دسترسی کمتر چندسازه به جذب رطوبت و در نهایت افزایش پایداری ابعادی آن می‌شود [۳۴ و ۴۲]. وجود شکاف‌های کمتر در ناحیه سطحی نمونه‌های به وضوح در تصاویر میکروگراف‌های الکترونی (شکل ۱۲) قابل مشاهده است، تصاویر FE-SEM اثبات می‌کند انجام فرآیند پیش تیمار با مایع یونی، با تغییر در ساختار شیمیایی و مرفولوژی سلول، جذب آب در نمونه‌ها



شکل ۷- روند جذب آب در نمونه‌های مورد مطالعه قبل و بعد از پیش تیمار با مایعات یونی

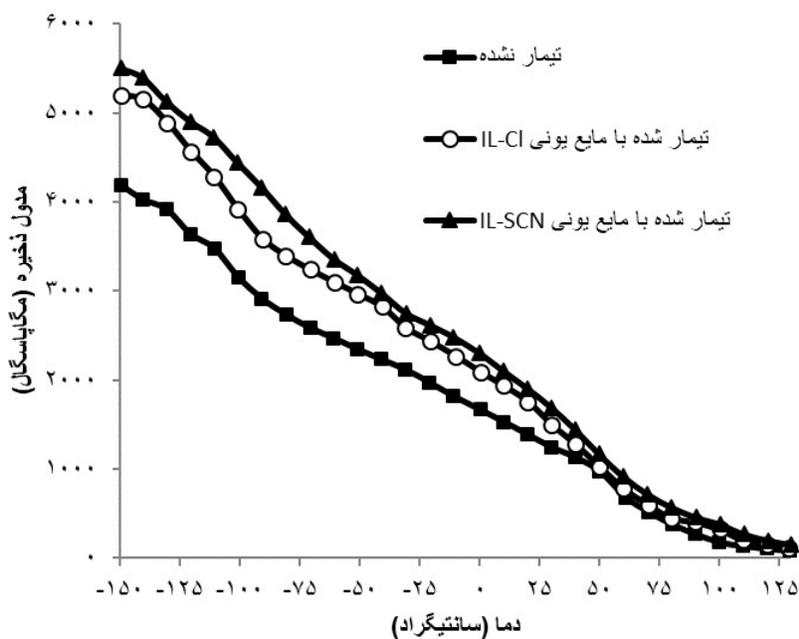


شکل ۸- روند واکنشیدگی ضخامت در نمونه‌های مورد مطالعه قبل و بعد از پیش تیمار با مایعات یونی

خواص ویسکوالاستیک

به منظور مطالعه رفتار نمونه‌های ساخته شده در دماهای مختلف آزمون دینامیکی مکانیکی انجام شد. در این آزمون، مدول ذخیره (E') مربوط به مولفه الاستیک ماده بوده و شاخصی از توانایی آن در حفظ مقدار انرژی ذخیره شده است [۴۳-۴۴]. تغییرات مدول ذخیره با دما برای چندسازه‌های ساخته شده از پلی‌اتیلن سنگین-آرد چوب در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود انجام فرآیند پیش تیمار مایع یونی، مدول ذخیره نمونه‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به عبارتی پیش تیمار آرد چوب با مایعات یونی موجب بهبود مدول ذخیره چندسازه می‌شود. بالاترین مقدار مدول ذخیره به ترتیب در نمونه‌های تیمار شده با مایع یونی IL-Cl، IL-SCN و تیمار نشده مشاهده شد. افزایش مدول ذخیره به واسطه انجام پیش تیمار مایع یونی را می‌توان به افزایش میزان چسبندگی در ناحیه فصل مشترک نسبت داد که موجب

محدود شدن قابلیت تحرک زنجیره‌های پلیمری ماده زمینه و ممانعت از لغزش آن‌ها می‌گردد، در نهایت انتقال تنش در چندسازه را افزایش می‌دهد [۴۵-۴۶]. یافته‌های پژوهش Ou و همکاران (۲۰۱۴) و Kord و همکاران (۲۰۲۰) با نتایج بدست آمده در این تحقیق همخوانی دارد. از طرفی با وجود بهبود قابل ملاحظه مدول ذخیره اثر انجام پیش تیمار مایع یونی، روند کاهشی مدول ذخیره با افزایش دما، در کلیه ترکیبات به وضوح دیده می‌شود. دلیل این مسئله آن است که با افزایش دما فضای آزاد بین زنجیره‌های پلیمری و آزادی تحرک آن‌ها افزایش یافته و تحرک موضعی زنجیره‌ها تبدیل به تحرک سراسری می‌شود. در نتیجه منحنی مدول ذخیره، از حالت صاف و یکنواخت تغییر کرده و به‌صورت شیب‌دار شروع به کاهش می‌کند، هر چه شیب این افت شدیدتر باشد نرم‌تر شدن پلیمر شدیدتر است [۴۳-۴۴].



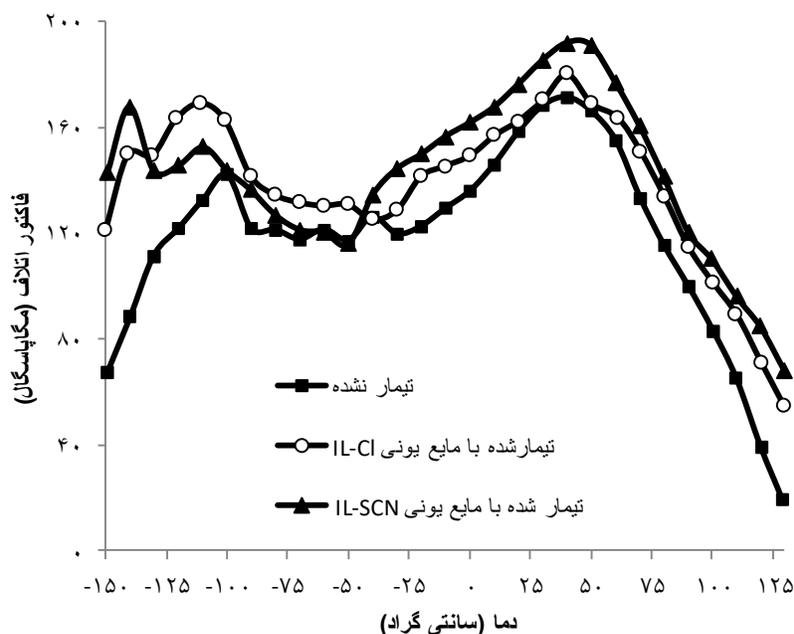
شکل ۹- تأثیر پیش تیمار مایع یونی آرد چوب بر مدول ذخیره چندسازه ساخته شده از پلی‌اتیلن

اتیلن سنگین-آرد چوب در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با انجام فرآیند پیش تیمار مایع یونی، مدول اتلاف نمونه‌ها افزایش می‌یابد، به حداکثر می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد. حداکثر اتلاف گرما در دمایی رخ می‌دهد که مدول اتلاف حداکثر است و

مدول اتلاف (E'') نشان دهنده میزان انرژی از دست رفته در اثر اصطکاک و حرکت داخلی است و می‌تواند به عنوان معیاری برای اندازه‌گیری جزء ویسکوز یا مقدار انرژی اتلاف شده توسط سیستم است [۴۳-۴۴]. تغییرات مدول اتلاف با دما برای چندسازه‌های ساخته شده از پلی-

یونی، ارتفاع پیک منحنی مدول اتلاف افزایش یافته و به مدول‌های بالاتر جابجا می‌شود که نشان‌دهنده افزایش اتلاف انرژی مکانیکی سیستم است. همچنین در اثر حضور مایعات یونی دامنه دمایی ناحیه انتقال گسترده‌تر است که ناشی از کاهش تحرک‌پذیری زنجیره‌های پلیمری است. مطالعات گذشته نشان داد که حضور مایعات یونی می‌تواند مدول اتلاف چندسازه را در ناحیه گذار افزایش دهد [۲۰ و ۳۴]، این بهبود به افزایش اصطکاک داخلی نسبت داده شد که باعث افزایش اتلاف انرژی مکانیکی می‌شود.

نشان‌دهنده ناحیه آسایش (Relaxation) است [۴۵]. افزایش مدول اتلاف به افزایش جذب انرژی ناشی از انجام پیش‌تیمار مایع یونی نسبت داده می‌شود؛ به عبارت دیگر، افزایش ارتفاع پیک مدول اتلاف در نمونه‌های تیمار شده احتمالاً به دلیل مهار فرآیند آسایش در چندسازه می‌باشد که از افزایش تعداد بخش‌های زنجیره پلیمری و حجم آزاد بالاتر آن ناشی می‌شود [۲۰ و ۳۴]؛ به عبارت دیگر، ارتفاع پیک منحنی مدول اتلاف نشان‌دهنده حداکثر اتلاف انرژی مکانیکی است. با انجام فرآیند پیش‌تیمار مایع



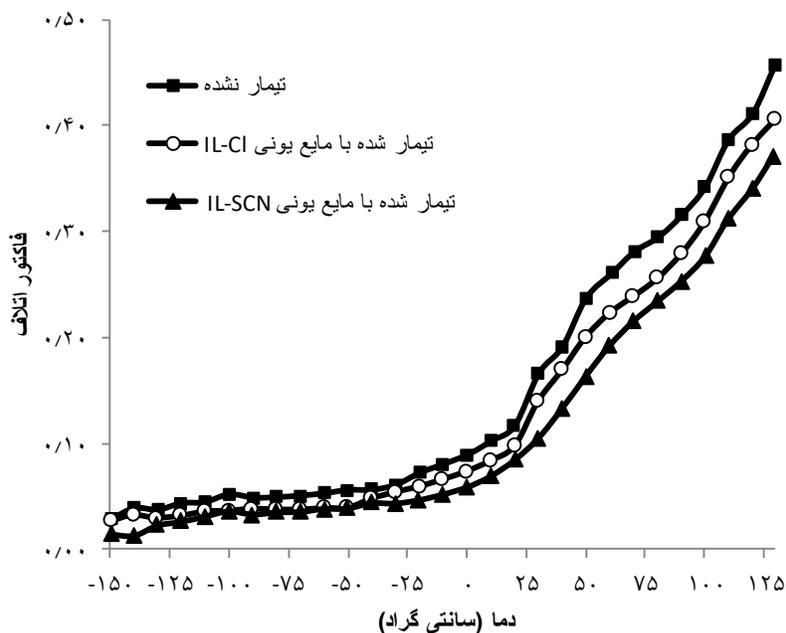
شکل ۱۰- تأثیر پیش‌تیمار مایع یونی آرد چوب بر مدول اتلاف چندسازه ساخته شده از پلی‌اتیلن

این می‌تواند با کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری در ناحیه فصل مشترک مرتبط باشد [۲۰ و ۳۴]. از طرفی، مقادیر پایین‌تر برای پیک منحنی فاکتور اتلاف نشان‌دهنده چسبندگی بهتر بین ماده زمینه پلیمری و الیاف طبیعی است [۴۵-۴۶]. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل منحنی‌های میرایی دو پیک را در ناحیه آسایش نشان می‌دهد که تقریباً در محدوده دمایی ۴۰- درجه سانتی‌گراد (β) و محدوده دمایی ۵۰+ درجه سانتی‌گراد (α) قرار دارند. ناحیه گذار β مربوط به دمای گذار شیشه‌ای است و شامل حرکت‌های محدود در نواحی آمورف زنجیره پلیمری است، در حالی که ناحیه گذار α مربوط به حرکت‌های ماکروسکوپی و بزرگ‌تر زنجیره پلیمری در مرز نواحی

فاکتور اتلاف یا ضریب میرایی ($\tan \delta$) به توازن بین فاز الاستیک و فاز ویسکوز ماده نسبت داده می‌شود و به تحرک‌پذیری ساختار پلیمر بستگی دارد. این فاکتور نشان‌دهنده دمای گذار شیشه‌ای است، جایی که ماده از حالت صلب به حالت الاستیک‌تر تغییر می‌کند [۴۳-۴۴]. تغییرات ضریب میرایی با دما برای چندسازه‌های ساخته شده از پلی‌اتیلن سنگین- آرد چوب در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود انجام فرآیند پیش‌تیمار مایع یونی، انجام فرآیند پیش‌تیمار مایع یونی، ضریب میرایی نمونه‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به طوری که با انجام پیش‌تیمار مایع یونی، فاکتور اتلاف در مقایسه با نمونه‌های تیمار نشده کاهش می‌یابد.

حرکات مولکولی در فازهای آمورف و کریستالی زنجیره‌های پلیمری تحت تأثیر مایعات یونی قرار می‌گیرند.

آمورف- بلورین است. مطابق شکل ۱۱، در اثر حضور مایعات یونی موقعیت پیک‌ها در ناحیه β و α ، به دماهای بالاتر منتقل می‌شود. این مسئله بیانگر آن است که

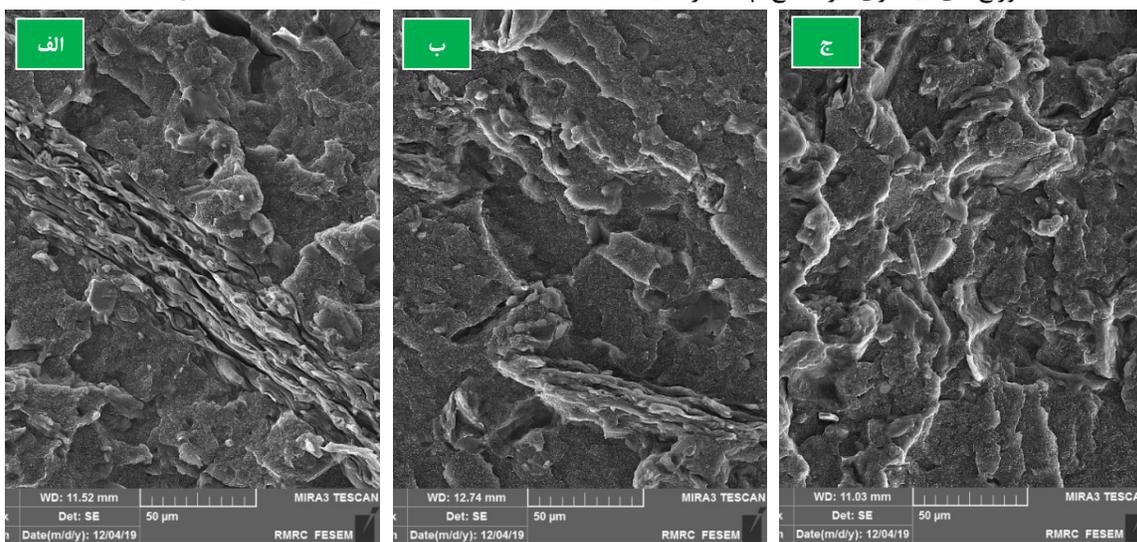


شکل ۱۱- تأثیر پیش تیمار مایع یونی آرد چوب بر ضریب میرایی چندسازه ساخته شده از پلی‌اتیلن

می‌شود که نشان دهنده چسبندگی ضعیف‌تر بین آرد چوب و ماده زمینه پلیمری در ناحیه فصل مشترک است (شکل ۱۲. الف). برای نمونه‌های تیمار شده با مایع یونی چسبندگی قوی‌تر و برهم‌کنش مناسب‌تر بین اجزاء قابل مشاهده است (شکل‌های ۱۲. ب و ج).

ارزیابی ریخت‌شناسی

تصاویر میکروگراف‌های الکترونی مربوط به نمونه‌های تیمار شده و تیمار نشده در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های تیمار نشده، تعداد سوراخ‌های بیشتری در سطح چندسازه دیده



شکل ۱۲- تصاویر میکرو گراف الکترونی (FE-SEM) مربوط به نمونه‌های (الف) تیمار نشده، (ب) تیمار شده با مایع یونی IL-Cl و (ج) تیمار شده با مایع یونی IL-SCN

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر دو نوع مایع یونی جدید سنتز شده دارای بار آنیونی متفاوت شامل ۱- (۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید (IL-Cl) و ۱- (۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل)-۳- متیل میدازولیوم تیوسیانات (IL-SCN)، بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ویسکوالاستیک چندسازه ساخته شده از پلی-اتیلن سنگین و آرد چوب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) نشان داد، شدت پیک گروه‌های هیدروکسیل (OH) در باند جذبی 3434 cm^{-1} کاهش یافت که بیانگر اثبات موفقیت آمیز پیش تیمار آرد چوب با مایعات یونی است. همچنین آنالیز عنصری آشکار ساخت که هر دو نوع مایع یونی بر روی سطح آرد چوب چسبیده‌اند و مقدار درجه اتصال در مایع یونی IL-SCN بیشتر از مایع یونی IL-Cl می‌باشد. نتایج بیانگر آن است که پیش تیمار آرد چوب با مایعات یونی تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه‌های ساخته شده دارد، به طوری که استحکام مکانیکی و پایداری ابعادی در نمونه‌های تیمار شده با مایعات یونی، به دلیل ترشوندگی خوب الیاف و چسبندگی بهتر آن با ماده زمینه پلیمری در ناحیه فصل مشترک، در مقایسه با نمونه شاهد، به‌طور قابل توجهی بهبود یافت. از طرف دیگر، مایع یونی IL-SCN در مقایسه با مایع یونی IL-Cl، به دلیل تفاوت در مقدار اتصال یافتگی، می‌تواند استحکام مکانیکی بالاتر و جذب رطوبت کمتری در نمونه‌ها ایجاد کند. همچنین مطالعه رفتار ویسکوالاستیک نمونه‌ها نشان داد که حضور مایعات یونی از طریق کاهش تحرک زنجیره پلیمری موجب بهبود قابل ملاحظه مدول ذخیره و مدول اتلاف شد. همچنین پیک منحنی فاکتور اتلاف ($\tan \delta$) برای نمونه‌های تیمار شده در مقایسه با تیمار نشده، به دماهای بالاتر انتقال یافت. تصاویر میکروگراف‌های الکترونی FE-SEM نیز واکنش‌پذیری آرد چوب با مایعات یونی را از طریق کاهش ترک‌ها و منافذ و بهبود چسبندگی در ناحیه فصل مشترک، تأیید نمود.

منابع

- [1] Klyosov, A.A., 2007. Wood-plastic composites. John Wiley & Sons; Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- [2] Oksman, K. and Sain, M., 2008, Wood-Polymer Composites, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK.
- [3] Rangappa, S.M., Parameswaranpillai, J., Kumar, M.H. and Siengchin, S., 2021. Wood Polymer Composites: Recent Advancements and Applications, Springer.
- [4] Li, X., Tabil, L.G. and Panigrahi, S., 2007. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15, pp. 25–33.
- [5] Susheel, K., Kaith, B.S. and Inderjeet, K., 2009, Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites: A Review. *Polymer Engineering Science*, 49, pp. 1253-1272.
- [6] Zhang, Y., 2024, Surface Chemical Modification, MDPI.
- [7] Gieparda, W., Rojewski, S., Wüstenhagen, S., Kicinska-Jakubowska, A. and Krombhol, A., 2021. Chemical modification of natural fibres to epoxy laminate for lightweight constructions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 140, pp. 106171-106180.
- [8] Anderson, J.L., Ding, J., Welton, T. and Armstrong, D.W., 2002. Characterizing ionic liquids on the basis of multiple solvation interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 124, pp. 14253–14254.
- [9] Wasserscheid, P. and Welton, T., 2008, *Ionic liquids in synthesis*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [10] Zhu, S.D., Wu, Y.X., Chen, Q.M., Yu, Z.N., Wang, C.W., Jin, S.W., Ding, Y.G. and Wu, G., 2006. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chemistry*, 8, pp.325-327.
- [11] Brandt, A., Grasvik, J., Hallett, J.P. and Welton, T., 2013. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chemistry*, 15, pp. 550–583.
- [12] Shiflett, M.B., 2020. *Commercial Applications of Ionic Liquids*, Springer.
- [13] Greer, A.J., Jacquemin, J. and Hardacre, C., 2020. Industrial applications of ionic liquids. *Molecules*, 25, pp. 5207-5238.
- [14] Jacob, M. and Anandjiwala, R.D., 2009. Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites. *Composite Part A*, 40, pp. 442–448.
- [15] Dányádi, L., Móczó, J. and Pukánszky, B., 2010. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites. *Composite Part A*, 41, pp.199–206.
- [16] Sawpana, M.A., Pickering, K.L. and Fernyhough, A., 2011. Effect of various chemical treatments on the fiber structure and tensile properties of industrial hemp fibers. *Composite Part A*, 42, pp. 888–895.

- Renewable and Sustainable Energy Reviews, 31, pp. 870-906.
- [31] Cao, R., Li, X., Chen, S., Yuan, H. and Zhang, X., 2017. Fabrication and characterization of novel shape-stabilized synergistic phase change materials based on PHDA/GO composites. *Energy*, 138, pp. 157-166.
- [32] Jiang, L., Liu, Z., Wang, Y., Lei, J. and Zhou, C., 2018. Fabrication and characterization of fatty acid/wood-fiber composites as novel form-stable phase change materials for thermal energy storage. *Energy and Buildings*, 171, pp. 88-99.
- [33] Croitoru, C., Varodi, A.M., Timar, M.C., Roata, I.C., Stanciu, E.M. and Pascu, A., 2018. Wood-plastic composites based on HDPE and ionic liquid additives. *Journal of Materials Science*, 53, pp. 4132-4143.
- [34] Kord, B., Movahedi, F., Adlnasab, L. and Masrouri, H., 2020. Influence of eco-friendly pretreatment of lignocellulosic biomass using ionic liquids on the interface adhesion and characteristics of polymer composite boards. *Journal of Composite Materials*, 54(25), pp. 3717-3729.
- [35] Remsing, R.C., Hernandez, G., Swatloski, R.P., Masefski, W.W., Rogers, R.D. and Moyna, G., 2008. Solvation of carbohydrates in n,n'-dialkylimidazolium ionic liquids: a multinuclear NMR spectroscopy study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112, pp. 11071-11078.
- [36] Zavrel, M., Bross, D., Funke, M., Büchs, J. and Spiess, A.C., 2009. High-throughput screening for ionic liquids dissolving lignocellulose. *Bioresource Technology*, 100, pp. 2580-2587.
- [37] Lu, B., Xu, A. and Wang, J., 2014. Cation does matter: how cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids. *Green Chemistry*, 16, pp. 1326-1335.
- [38] Forsyth, S.A., Batten, S.R., Dai, Q. and MacFarlane, D.R., 2004. Ionic liquids based on imidazolium and pyrrolidinium salts of the tricyanomethanide anion. *Australian Journal of Chemistry*, 57, pp. 121-124.
- [39] MacFarlane, D.R., Forsyth, S.A., Golding, J. and Deacon, G.B., 2002. Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chemistry*, 4, pp. 444-448.
- [40] Wooster, T.J., Johanson, K.M., Fraser, K.J., MacFarlane, D.R. and Scott, J.L., 2006. Thermal degradation of cyano containing ionic liquids. *Green Chemistry*, 8, pp. 691-696.
- [41] Sarmah, B. and Srivastava, R., 2017. Highly efficient and recyclable basic ionic liquids supported on SBA-15 for the synthesis of substituted styrenes, carbinolamides, and naphthopyrans. *Molecular Catalysis* 2017, 427, pp. 62-72.
- [42] Simmons, T.J., Lee, S.H., Miao, J., Miyauchi, M., Park, T.J., Bale, S.S., Pangule, R., Bult, J., Martin, [17] Ghasemi, I. and Farsi, M., 2010. Interfacial behavior of wood plastic composite: Effect of chemical treatment on wood fibers. *Iranian Polymer Journal*, 19(10), pp. 811-818. (In Persian)
- [18] Kord, B. and Taghizadeh Haratbar, D., 2016. Influence of fiber surface treatment on the physical and mechanical properties of wood flour-reinforced polypropylene bionanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 29, pp.979-992.
- [19] Abdulkhani, A., Hojati-Marvast, E., Ashori, A. and Karimi, A.N., 2013. Effects of dissolution of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films. *Carbohydrate Polymers*, 95, pp. 57-63.
- [20] Ou, R., Xie, Y., Wang, Q., Sui, S. and Wolcott, M.P., 2014. Effects of ionic liquid on the rheological properties of wood flour/high density polyethylene composites. *Composite Part A*, 61, pp. 134-140.
- [21] Mahmood, H., Moniruzzaman, M., Yusup, S. and Akil, H., 2016. Pretreatment of oil palm biomass with ionic liquids: a new approach for fabrication of green composite board. *Journal of Cleaner Production*, 126, pp. 677-685.
- [22] Borysiak, S., Grzabka-Zasadzinska, A., Odalanowska, M., Skrzypczak, A. and Ratajczak, I., 2018. The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Cellulose*, 25, pp. 4639-4652.
- [23] A.S.T.M. D638, 2014. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM International.
- [24] A.S.T.M. D790, 2017. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. ASTM International.
- [25] A.S.T.M. D638, 2024. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. ASTM International.
- [26] A.S.T.M. D570, 2022. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. ASTM International.
- [27] A.S.T.M. E1640-18, 2018. Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical. ASTM International.
- [28] Wu, J., Gao, Y., Zhang, W., Tan, Y., Tang, A., Men, Y. and Tang, B., 2014. Deep oxidation desulfurization with a new imidazole-type acidic ionic liquid polymer. *RSC Advances*, 102, pp. 58800-58804
- [29] Paul, A. and Samanta, A., 2007. Photo-induced electron transfer reaction in room temperature ionic liquids: a combined laser flash photolysis and fluorescence study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111, pp. 1957-1962.
- [30] Memon, S., 2014. Phase changed materials integrated in building walls: a state of the art review.

- reinforced polyester composites. *Composite Science Technology*, 63, pp. 283-293.
- [45] Ghasemi, I. and Farsi, M., 2010. Interfacial behavior of wood plastic composite: Effect of chemical treatment on wood fibers. *Iranian Polymer Journal*, 19, pp. 811-818. (In Persian)
- [46] Kord, B. Roudkoli Nejati, M. and Najafi, A., 2015. Effect of chemical modification of wood flour on the static and dynamic mechanical properties of polypropylene based composites. *Journal of Forest and Wood Product*, 68(3), pp. 559-572. (In Persian)
- J.G., Dordick, J.S. and Robert J. Linhardt, R.L., 2011. Preparation of synthetic wood composites using ionic liquids. *Wood Science and Technology*, 45, pp. 719-733.
- [43] Ornaghi, H.L., Amico, S.C., Bolner, A.S., Fiorio, R. and Zattera, A.J., 2010. Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, pp. 887-896.
- [44] Pothan, L.A., Ommen, Z. and Thomas, S., 2003. Dynamic mechanical analysis of banana fiber