بررسی تأثیر تیمار شیمیایی ماده لیگنوسلولزی بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه‌ی هیبریدی آرد پوسته برنج/پلی‌پروپیلن/نانورس

ولی‌الله موسوی[۱*]

[۱] استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس

مسئول مکاتبات:
valiullahmousavi@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۱۲
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۰۵

چکیده

در این تحقیق، تأثیر تیمار شیمیایی آرد پوسته برنج با اسید استیک گلاسیال و بنزیل‌کلراید بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه‌ی پلی‌پروپیلن/آرد پوسته برنج/نانوکلی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور آرد پوسته برنج با اندازه مش ۴۰+/۶۰- انتخاب شد. ابتدا آرد خشک شده در محلول هیدروکسید سدیم غوطه‌ور و بعد با اسید استیک گلاسیال و بنزیل کلراید تحت تیمار شیمیایی قرار گرفت. پس از اختلاط نانورس در ۴ سطح (۰، ۱، ۳ و ۵ Phc)، پلی‌پروپیلن مذاب (۶۰ درصد) و سازگارکننده MAPP به مقدار ۴ Phc، آرد پوسته برنج تیمار شده و نشده (۴۰ درصد) اضافه و چندسازه‌هایی ساخته شد. سپس خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه تولید شده مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. برای اطمینان از انجام تیمار شیمیایی از طیف سنجی مادون قرمز استفاده شد. نتایج طیف‌سنجی نشان داد که ناحیه جذبی cm^{-1} ۳۴۲۰ – ۳۴۲۵ که محل جذب گروه‌های هیدروکسیل است تغییر پیدا کرده است. در ناحیه جذبی cm^{-1} ۱۴۰۰–۱۶۲۰ (مربوط به گروه کربونیل) تغییرات در پیک آرد پوسته برنج ناشی از خروج همی‌سلولز از آرد پوسته برنج تیمار شده است. خواص مکانیکی نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه‌های بدون تیمار افزایش و خواص فیزیکی آن بهبود یافت. با افزایش مقدار نانورس، روند تغییرات مقاومت‌های کششی و خمشی نزولی و مقدار جذب آب و واکشیدگی ضخامت بهبود یافت.

واژگان کلیدی: خصوصیات فیزیکی و مکانیکی، آرد پوسته برنج، اسید استیک گلاسیال، بنزیل‌کلراید، نانورس.

مقدمه

بیش از چند دهه است که پلیمرها جایگزین فلزات و مواد مختلف در کاربردهای گوناگون شده‌اند. مشکلات زیست محیطی و هزینه تولید سبب شده است تا تولیدکنندگان مواد پلیمری با بکارگیری مواد مناسب در تولید چندسازه‌ها خواص مهندسی آنها را اصلاح نمایند. امروزه پلیمرهای تقویت شده با الیاف طبیعی مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. الیاف طبیعی، الیافی با چگالی کم، خواص ویژه بالا، زیست تخریب‌پذیر و غیر ساینده‌اند که به سهولت در دسترس هستند [۱]. کامپوزیتهای پلیمر - الیاف طبیعی بوسیله پخش الیاف سلولزی مانند الیاف چوب و آرد چوب در پلاستیک مذاب پلی وینیل کلراید، پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی استایرن، نایلون و یا الیاف کشاورزی دیگر مانند پوست برنج ، کتان و کنف، الیاف نی و سیسال در داخل پلاستیک مذاب از طریق فرآیندهای روزن‌رانی، شکل‌گیری حرارتی، قالب-گیری فشاری و تزریق ساخته می‌شوند. در این میان استفاده از الیاف چوب به عنوان الیاف طبیعی بیشترین گزارش را به خود اختصاص داده است. قیمت الیاف چوب ۰/۱ قیمت الیاف شیشه و به طور تقریبی هم ردیف قیمت تالک و کربنات کلسیم است [۲]. اختلاط الیاف چوب با پلاستیک مذاب سبب تولید محصولی به نام کامپوزیت

چوب پلاستیک شده است که دو تعریف تجاری از آن با نامهای کامپوزیت پلیمر چوب و کامپوزیت چوب پلاستیک وجود دارد. این کامپوزیت علاوه بر استحکام و سبکی نسبت به مصالح سنتی برای هر کاربرد مشخص خواص مورد نظر را ایجاد می‌کند [۳]. طی سالهای اخیر استفاده از الیاف طبیعی به عنوان تقویت‌کننده یا پرکننده در ساخت کامپوزیت الیاف/پلیمرهای گرمانرم مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است و تحقیقات بنیادی و کاربردی در زمینه پلاستیک‌های تقویت شده با مواد لیگنوسلولزی به سرعت در حال رشد می‌باشد. خصوصیات فیزیکی و مکانیکی چنین چند سازه‌ای به مقاومت اتصال اجزای تشکیل‌دهنده آن در منطقه بین فازی بستگی دارد. این خصوصیات توسط افزایش اتصال و چسبندگی بین دو فاز بهبود می‌یابد [۴]. یکی از محدودیتهای گسترش روزافزون کامپوزیتهای چوب‌پلاستیک، عدم اتصال چوب آبدوست به ماتریس پلیمری آبگریز است. چسبندگی نداشتن یا سازگار نبودن به دلیل برهم‌کنش ضعیف بین الیاف و ماتریس است. از طرفی برهم‌کنش قوی بین الیاف به دلیل وجود پیوند هیدروژنی، پخش الیاف را در ماتریس با مشکل روبرو کرده است. به طور کلی برای بهبود سطحی الیاف از عوامل جفت‌کننده و سازگارکننده‌هایی استفاده می‌کنند که ضمن آسان کردن پخش الیاف در ماتریس باعث تشکیل پیوندی قویتر بین الیاف و ماتریس پلیمری می‌شوند [۵]. به طور کلی جفت کننده با تشکیل پیوندهای بین مولکولی در سطح مشترک پرکننده و ماتریس پلیمری باعث چسبندگی در این سطح می‌شود. عوامل جفت کننده، پایداری ابعاد، مقاومت در برابر ضربه و پخش الیاف را بهبود و خزش و جذب آب را کاهش می‌دهند. مولکول سلولز به طور ذاتی بسیار آبدوست است. گروههای هیدروکسیل که سطح الیاف را پوشانده است امکان پیوند هیدروژنی را فرآهم می‌کند. این پیوند عامل اصلی نگهداری الیاف در کنار یکدیگر است و باعث عدم پراکندگی الیاف (کلوخه شدن) و در نتیجه کاهش خواص کامپوزیت می‌شود. استفاده از روش تیمار شیمیایی سبب بهبود پراکندگی الیاف در ماتریس پلیمری می‌گردد. روش تیمار شیمیایی با هدف کاهش تعداد گروههای هیدرکسیل چوب صورت می‌گیرد. اصلاح شیمیایی سطح الیاف طبیعی که موجب بهبود چسبندگی با پلیمر می‌شود توسط محققان بسیاری گزارش شده است [۶]. از روشهای مرسوم تیمار شیمیایی می‌توان به تیمار قلیایی با استفاده از هیدروکسید سدیم، تیمار با سیلان، تیمار استیلاسیون با استفاده از انیدرید استیک، تیمار بنزوییله کردن با استفاده از کلرید بنزوییل، اکریله و اکریلو نیتریله کردن با استفاده از اسید اکریلیک و اکرونیتریل و نیز روشهایی دیگر را با استفاده از پرمنگنات و پروکسید نام برد [۷ و ۸]. تیمار قلیایی ابعاد و به خصوص قطر الیاف را کاهش داده و در نتیجه ضریب ظاهری را افزایش می‌دهد. تولید سطح زبر و ضریب ظاهری بالاتر باعث بهبود اتصالات و مقاومتهای مکانیکی می‌گردد. در واقع از این طریق سطوح بیشتری در معرض اتصال قرار می‌گیرند. این عمل باعث افزایش مناطق ممکن برای واکنش شده و ترشوندگی الیاف بهبود می‌یابد. استیله کردن یکی از مهمترین روشهای اصلاح شیمیایی است که در آن گروههای استیلی یک ماده شیمیایی استیل‌دار مانند اسید استیک با گروههای هیدروکسیل بسپارهای دیواره‌های سلولی جایگزین می‌شود. در اثر این جایگزینی گروههای هیدروکسیل حذف و ساختار شیمیایی دستخوش تغییر می‌شوند. جایگزینی گروههای سنگین‌تر استیلی به جای هیدروکسیلی سبب افزایش دانسیته الیاف و در نهایت مقاومت آنها می‌شود. به دلیل کاسته شدن از گروههای هیدروکسیل، گروههای عاملی کمتری برای پیوند با مولکولهای آب وجود خواهند داشت و در نهایت جذب آب و واکشیدگی ضخامت کاهش خواهند یافت. Najafi (۲۰۱۵) تاثیر تیمار شیمیایی اسید استیک را در چند سازه‌ی آرد پوسته برنج و پلی‌اتیلن سنگین بر خواص فیزیکی و مکانیکی آن در مقایسه با چند سازه‌ی آرد پوسته برنج دارای سازگارکننده مالییک انیدرید جفت‌شده با پلی‌اتیلن سنگین و نیز چند سازه‌ی فاقد سازگارکننده مورد بررسی قرار داد. نتایج نشان داد که چند سازه‌ی حاوی آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید استیک دارای مقادیر بیشتر مقاومت کششی، مدول الاستیسیته خمشی و مقاومت خمشی حتی نسبت به نمونه‌های چوب-پلاستیک دارای سازگارکننده مالییک انیدرید بود [۹]. Farsi (۲۰۱۰) نیز در چندسازه‌ی آرد چوب و پلی‌پروپیلن

تیمارهای شیمیایی متفاوتی مانند بنزوییل کلرید، اکریلونیتریل، اسید اکریلیک، سیلان و قلیایی بر روی آرد چوب انجام داد و نتیجه گرفت که این تیمارها موجب بهبود ناحیه اتصال و افزایش خواص مکانیکی چندسازه گردید. علاوه بر این در چندسازه‌هایی که از مالییک انیدرید به عنوان سازگارکننده استفاده شد، مقاومت کششی و تغییر طول کششی، مدول الاستیسیته و مقاومت خمشی بهتری نسبت به چند سازه فاقد سازگارکننده مشاهده گردید [۱۰]. Farsi (۲۰۰۸) بهبود مقاومت به ضربه به دلیل تیمار شیمیایی را خروج لیگنین و همی-سلولز از ساختار آرد چوب و در نتیجه جهت‌یابی و پراکنش بهتر سلولز در داخل ماتریس و افزایش انتقال تنش از طریق الیاف مربوط دانسته است [۱۱]. Wang و همکاران (۲۰۰۶) خواص ریخت‌شناسی و مکانیکی– گرمایی چندسازه‌های تقویت شده با ذرات نانورس را مورد مطالعه قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که این پرکننده‌ها به علت ساختار تراشه‌ای[1] موجب پراکنش بهتر ذرات در ماتریس پلیمری شده و در نهایت مدول کششی، مقاومت کششی و سختی چندسازه افزایش یافته است [۱۲]. سوابق تحقیق نشان داد برای بهبود فعل و انفعال بین فیبر و ماتریس تیمار سطحی برای اصلاح مرفولوژی فیبرها ضروری است زیرا سبب کاهش جذب آب و افزایش مقاومتهای مکانیکی شده است. بنابراین هدف از این پژوهش ارزیابی اثر تیمار شیمیایی آرد پوسته برنج با اسید استیک و بنزیل‌کلراید بر خواص فیزیکی و مکانیکی چند-سازه ساخته شده با آرد پوسته برنج، پلی‌پروپلن و نانورس است.

مواد و روشها

پوسته برنج از کارخانه شالیکوبی آماده در آمل تهیه و با آسیاب آزمایشگاهی به آرد تبدیل شد. آرد عبور داده شده از الک مش ۴۰ و باقیمانده بر روی مش ۶۰ برای آزمایش انتخاب شد. سپس آرد جمع‌آوری شده در اتو با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک و در کیسه‌های پلاستیکی نگهداری شد. ترکیبات شیمیایی آرد پوسته برنج در جدول ۱ نشان داده شده است (اندازه-گیری مطابق استاندارد TAPPI).

برای اختلاط بهتر اجزا از پلی‌پروپیلن محصول شرکت اراک با شاخص مذاب ۱۸ گرم بر ۱۰ دقیقه به عنوان ماده‌ی زمینه استفاده شد. همچنین از مالئیک انیدرید گرافت شده با پلی‌پروپیلن[2] به عنوان جفت‌کننده محصول کیمیا جاوید کوه اصفهان جهت ساخت نمونه‌های آزمونی استفاده گردید. نانورس مورد استفاده[3] از نوع اصلاح شده، محصول شرکت ساوترن کلی[4] با غلظت ۱۲۵ میلی‌گرم بر ۱۰۰ گرم که پودری سفید رنگ و بسیار نرم بود و به دلیل ضریب انبساط[5] بالا برای این تحقیق انتخاب شد. برای تیمار آرد پوسته برنج خشک شده از بنزیل‌کلراید[6] محصول مرک آلمان، هیدروکسید سدیم[7] ساخت شرکت آسیا شیمی با خلوص ۹۸ درصد و اسید استیک گلاسیال[8] محصول شرکت آسیا شیمی با خلوص ۹۸ درصد استفاده شد.

برای اختلاط بهتر اجزا از پلی‌پروپیلن محصول شرکت اراک با شاخص مذاب ۱۸ گرم بر ۱۰ دقیقه به عنوان ماده‌ی زمینه استفاده شد. همچنین از مالئیک انیدرید گرافت شده با پلی‌پروپیلن[9] به عنوان جفت‌کننده محصول کیمیا جاوید کوه اصفهان جهت ساخت نمونه‌های آزمونی استفاده گردید. نانورس مورد استفاده[10] از نوع اصلاح شده، محصول شرکت ساوترن کلی[11] با غلظت ۱۲۵ میلی‌گرم بر ۱۰۰ گرم که پودری سفید رنگ و بسیار نرم بود و به دلیل ضریب انبساط[12] بالا برای این تحقیق انتخاب شد. برای تیمار آرد پوسته برنج خشک شده از بنزیل‌کلراید[13] محصول مرک آلمان، هیدروکسید سدیم[14] ساخت شرکت آسیا شیمی با خلوص ۹۸ درصد و اسید استیک گلاسیال[15] محصول شرکت آسیا شیمی با خلوص ۹۸ درصد استفاده شد.

[1] exfoliation

[2] MAPP
[3] Cleosit۱۵A
[4] Southern Clay
[5] D-Spacing
[6] C_vH_vCl
[7] NaOH
[8] CH_rCOOH
[9] MAPP
[10] Cleosit۱۵A
[11] Southern Clay
[12] D-Spacing
[13] C_vH_vCl
[14] NaOH
[15] CH_rCOOH

جدول ۱: ترکیبات شیمیایی آرد پوسته برنج مورد استفاده

سلولز (درصد)	همی سلولز (درصد)	لیگنین (درصد)	خاکستر (درصد)	مواد استخراجی (درصد)	سیلیس (درصد)
۲۸/۴	۲۰/۱	۱۲/۸	۱۸/۲	۶/۹	۱۳/۶

پیش تیمار آرد پوسته برنج:

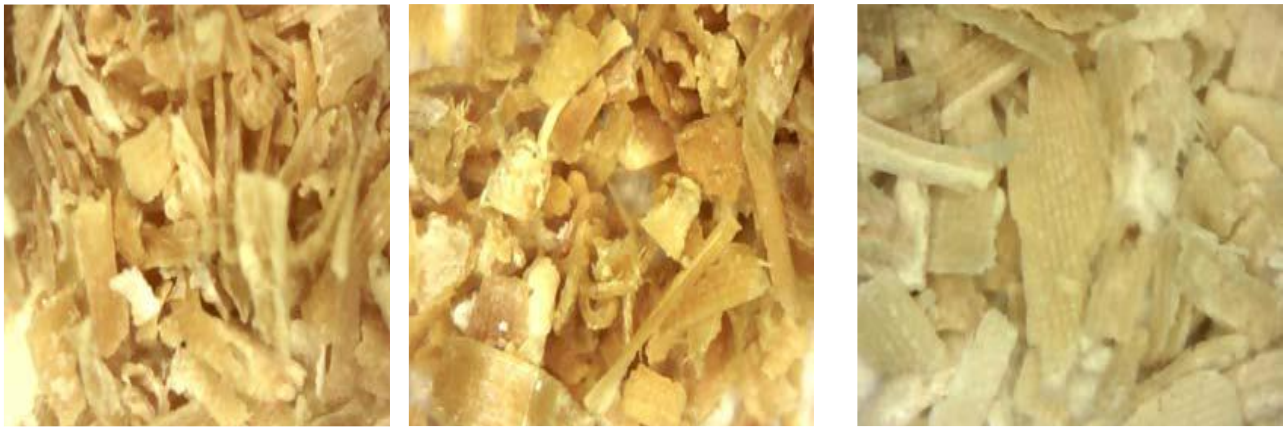
آرد پوسته برنج به مدت ۲۴ ساعت در محلول هیدروکسید سدیم ۱۵ درصد غوطه‌ور گردید. سپس با آب مقطر شستشو داده شد و به مدت ۴۸ ساعت ابتدا در دمای آزمایشگاه (۳±۲۰ درجه سانتیگراد) و پس از آن در آون با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک گردید.

تیمار با اسید استیک

مقداری آرد پوسته برنج پیش تیمار شده در محلول اسید استیک گلاسیال ۵۵ درصد با آب مقطر به مدت یک ساعت غوطه‌ور گردید. سپس زهکشی و در فویل آلومینیومی پیچیده و به مدت ۵ ساعت در آون با دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. بعد از مدت زمان لازم با آب مقطر شستشو داده شد و مجدد آرد شسته شده در داخل آون با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت خشک و در کیسه‌های پلاستیکی نگهداری شد.

تیمار با بنزیل‌کلراید

محلول هیدروکسید سدیم ۵ درصد تهیه و به ازای هر یک لیتر محلول، ۵۰ میلی‌لیتر بنزیل کلراید اضافه شد. ابتدا آرد پوسته برنج پیش تیمار شده به مدت ۳۰ دقیقه در این محلول قرار گرفته و زهکشی شد. سپس به مدت یک ساعت در اتانول غوطه‌ور و با آب مقطر شستشو و در آون با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۷۲ ساعت خشک و در کیسه‌های پلاستیکی قرار داده شد. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ نوری آرد پوسته برنج را قبل و بعد از تیمار نشان می‌دهد.



الف - آرد پوسته برنج خام　　ب - آرد پوسته برنج پیش تیمار شده　　ج - آرد پوسته برنج تیمار شده

شکل ۱. آرد پوسته برنج خام، پیش تیمارشده و تیمار شده در زیر میکروسکوپ الکترونی (۴۰X)

فرآیند اختلاط

ابتدا پلی‌پروپیلن داخل دستگاه مخلوط‌کن مدل اچ‌بی-آی۹۰سیستم[1] موجود در پژوهشکده پلیمر ایران ریخته و پس از ذوب شدن در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد ، به مدت ۲ دقیقه و رسیدن به گشتاور ۶۰ دور در دقیقه، نانورس در ۴ سطح (۰، ۱، ۳ و ۵ Phc[2]) و سپس سازگارکننده MAPP به مقدار Phc ۴ اضافه گردید. پس از گذشت ۳ دقیقه، آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید

[1] HBI90System

[2] نسبت به وزن کل ترکیب

استیک، بنزیل کلراید و بدون تیمار (سه سطح) را داخل محفظه مخلوط‌کن ریخته و تا رسیدن به گشتاور ثابت عمل اختلاط انجام شد. ترکیب چند سازه‌های مورد مطالعه در جدول ۲ نشان داده شده است. مواد داغ شکل-پذیر بدست آمده از فرآیند اختلاط، بلافاصله بین دو صفحه فلزی سرد قرار گرفته و به صورت ورقه درآورده شد. سپس به منظور تهیه گرانول وارد دستگاه خردکن WIESER مدل wg-ls گردید. گرانولهای آماده شده در داخل سیلندر تزریق دستگاه نیمه صنعتی موجود در پژوهشکده پلیمر با دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد ذوب و در قالبهایی با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد ، فشار تزریق ۱۰ مگاپاسکال و زمان دوره تزریق کمتر از ۲۵ ثانیه ریخته شد. در مجموع ۳۶ نمونه آزمونی (۱۲ تیمار با ۳ تکرار) جهت انجام آزمونهای فیزیکی و مکانیکی آماده شد. نمونه-های آماده شده به مدت دو هفته در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی ۶۵ درصد نگهداری شدند تا به رطوبت تعادل برسند.

جدول ۲. ترکیب چندسازه‌های مورد مطالعه

نوع تیمار شیمیایی	آرد پوسته برنج (درصد)	پلی پروپیلن (درصد)	نانورس (phc)	سازگار کننده (phc)
اسید استیک	۶۰	۴۰	۰	۴
	۶۰	۴۰	۱	۴
	۶۰	۴۰	۳	۴
	۶۰	۴۰	۵	۴
بنزیل کلراید	۶۰	۴۰	۰	۴
	۶۰	۴۰	۱	۴
	۶۰	۴۰	۳	۴
	۶۰	۴۰	۵	۴
بدون تیمار	۶۰	۴۰	۰	۴
	۶۰	۴۰	۱	۴
	۶۰	۴۰	۳	۴
	۶۰	۴۰	۵	۴

در انتها جذب آب و واکشیدگی ضخامت کوتاه مدت نمونه‌های تهیه شده مطابق استاندارد ASTM D۱۰۳۷ بعد از ۲۴ ساعت، بلندمدت مطابق استاندارد D ۷۰۳۱-۰۴ ASTM بعد از ۲۰۱۶ ساعت ، خواص خمشی و کششی به ترتیب بر طبق استاندارد ASTM D۷۹۰ و D۶۳۸ ASTM، مقاومت به ضربه نمونه‌های فاق‌دار بر اساس استاندارد ASTM D۲۵۶ توسط دستگاه ضربه مدل ۵۱۰۲ ساخت شرکت Zwick و آزمون سختی نیز توسط دستگاه IZOD اندازه‌گیری گردید.

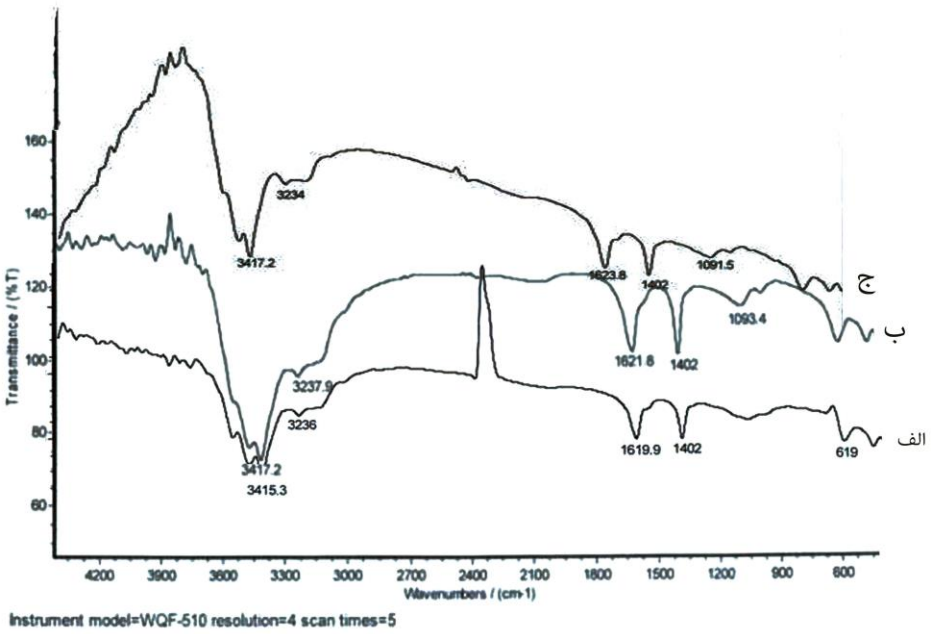
طیف جذب FT-IR

جهت اطمینان از انجام اصلاح شیمیایی در ترکیبات لیگنوسلولزی یک میلی‌گرم از آرد پوسته برنج تیمار شده و تیمار نشده با ۱۰۰ میلی‌گرم برمید پتاسیم مخلوط و به منظور طیف‌بینی زیر قرمز تبدیل فوریه به شکل قرص-هایی تهیه شد و با استفاده از دستگاه FT-IR مدل PUYCOM و با درجه تفکیک SP1100 در دامنه ۴۰۰۰-۴۰۰ طیف‌بینی زیر قرمز انجام شد.

نتایج و بحث

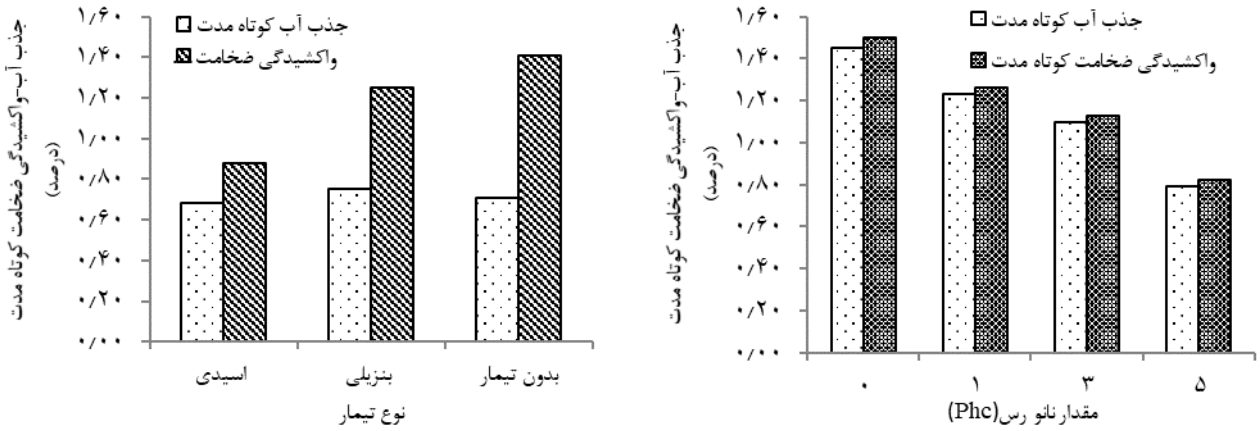
جهت اطمینان از انجام اصلاح شیمیایی آرد پوسته برنج از طیف جذب FTIR استفاده گردید (شکل ۲). نتایج نشان داد که با بکارگیری ترکیبات شیمیایی مختلف، ناحیه جذبی cm^{-1} ۳۴۲۵ – ۳۴۲۰ که محل جذب گروه-های هیدروکسیل است تغییر پیدا کرده است که نشان دهنده انجام اصلاح شیمیایی آرد پوسته برنج است. همچنین بعد از تیمار با اسید استیک محل جذب گروه کربونیل در ناحیه cm^{-1} ۱۶۲۰-۱۴۰۰ که در زایلان (همی

سلولز) وجود دارد نیز تا حدودی تغییر پیدا کرده است. تغییرات در پیک آرد پوسته برنج ناشی از خروج همی-سلولز از آرد پوسته برنج تیمار شده است زیرا همی‌سلولز از ترکیبات شیمیایی مواد لیگنوسلولزی است که به طور مشخصی وزن مولکولی پایین‌تر از سلولز دارند و نیز دارای زنجیره‌ی کوتاه است[۱۳].



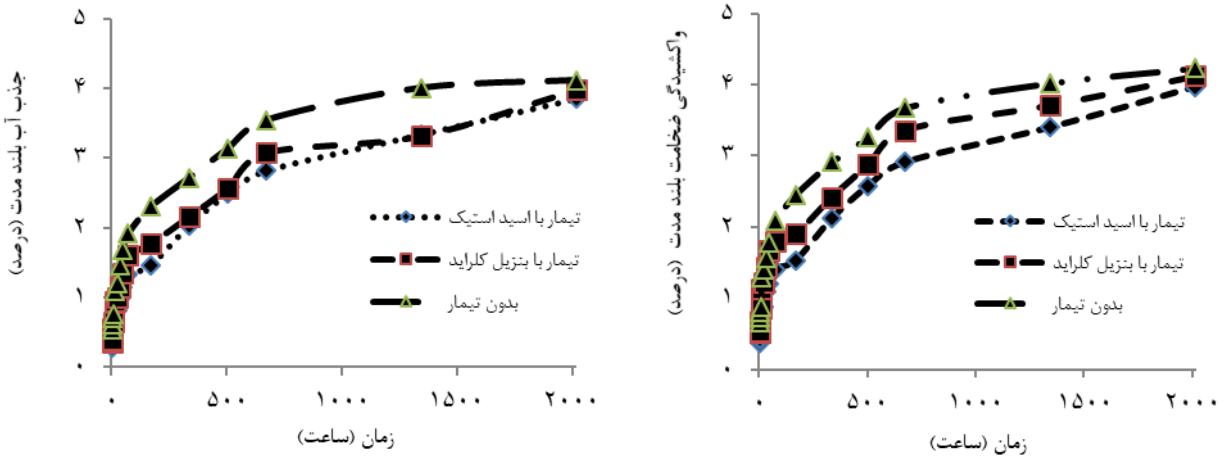
شکل ۲- طیف مادون قرمز آرد پوسته برنج خام (الف)، تیمار با اسید استیک گلاسیال (ب) و بنزیل کلراید (ج)

بر اساس نتایج، تیمار شیمیایی در کوتاه مدت تاثیر مهمی بر جذب آب نمونه‌ها نشان نداد و تفاوت بسیار اندکی بین نمونه‌های تیمار شده با شاهد (بدون تیمار) مشاهده شد. کمترین واکشیدگی ضخامت نیز در نمونه تیمار شده با اسید استیک و بیشترین واکشیدگی ضخامت در نمونه‌های شاهد اندازه‌گیری گردید. در مورد تاثیر نانورس با افزایش آن، جذب آب و واکشیدگی ضخامت کاهش یافت (شکل ۳).



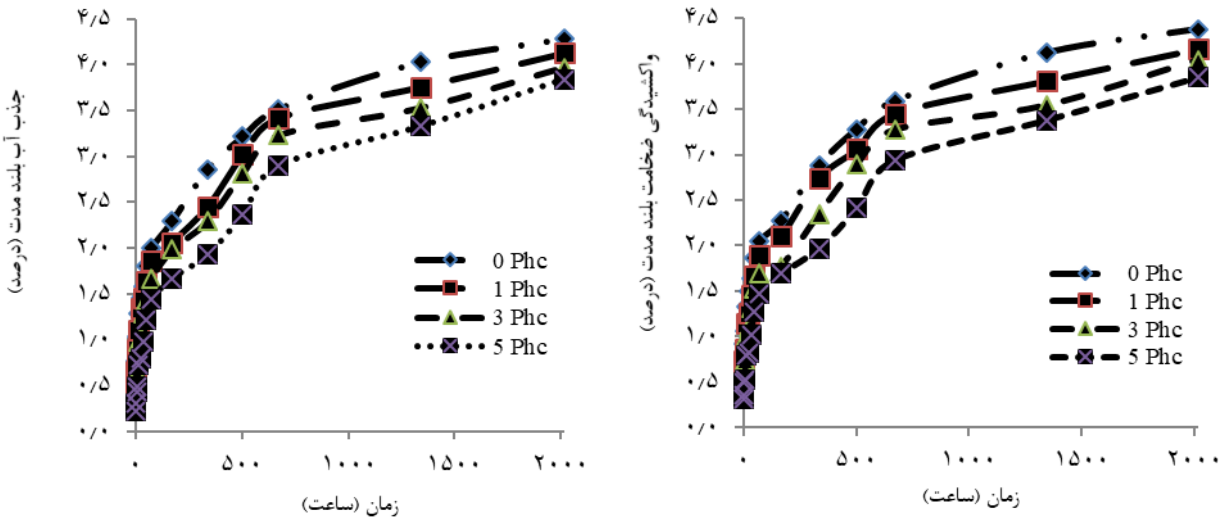
شکل ۳- تاثیر نوع تیمار و مقدار نانوکلی برجذب آب و واکشیدگی ضخامت کوتاه مدت چند سازه‌ی مورد مطالعه

بر اساس شکل ۴ نمونه‌های شاهد، جذب آب و واکشیدگی ضخامت بلندمدت بیشتری نسبت به نمونه‌های تیمار شده نشان دادند. پایین‌ترین جذب آب و واکشیدگی ضخامت بلندمدت در نمونه‌های تیمار شده با اسید استیک مشاهده شد. علت آن را می‌توان خروج همی‌سلولز و بخش‌های جاذب آب از زنجیره‌ی لیگنوسلولزی آرد پوسته برنج دانست. با خروج این عوامل، قطبیت آرد پوسته برنج کاهش یافته و در ترکیب با پلی‌پروپیلن بیشتر با آن سازگار می‌شود [۱۴]. طی فرایند استیله کردن هرچه میزان جایگزینی گروههای هیدروکسیل با گروههای استیل بیشتر باشد، به دلیل کاسته شدن از تعداد گروههای هیدروکسیل گروههای عاملی کمتری وجود خواهند داشت تا با مولکول آب پیوند برقرار نمایند. در نهایت جذب آب و واکشیدگی ضخامت کاهش خواهند یافت [۱۵]. Espert و همکاران (۲۰۰۴) در خصوص رفتار جذب آب مواد مرکب این‌طور بیان داشتند که از طریق فرآیند مویینگی در خلل و فرج موجود در حدفاصل ماده لیفی و ماتریس، مکانیزم جذب آب دیواره سلولی الیاف طبیعی انجام می‌شود. در اثر تیمار شیمیایی خلل و فرج بین آرد پوسته برنج و پلی‌پروپیلن کم شده و با تشکیل اتصالات قوی امکان نفوذ آب به درون منطقه بین فازی کم می‌گردد [۱۶].



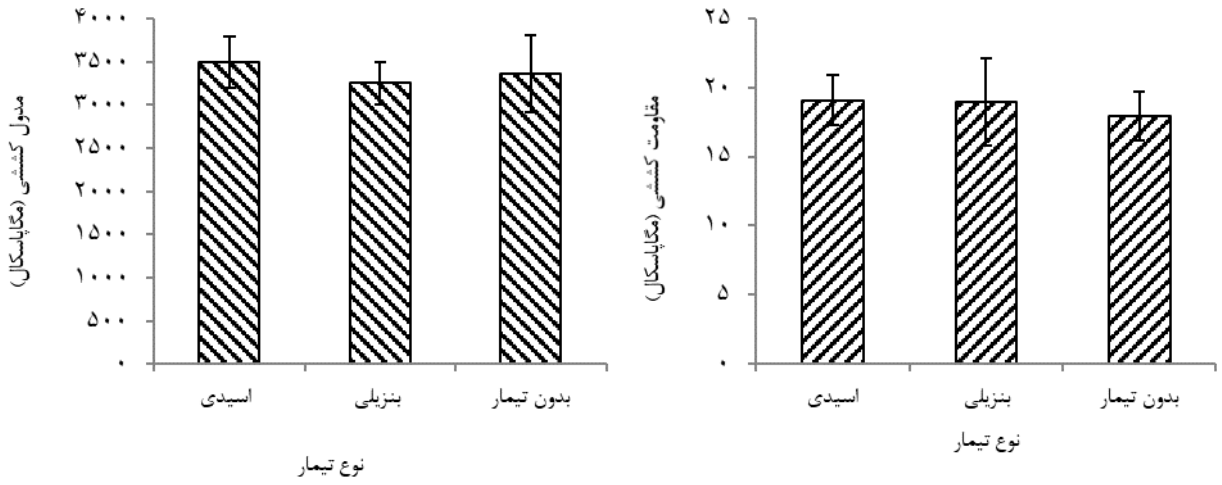
شکل ۴- تاثیر نوع تیمار برجذب آب و واکشیدگی ضخامت بلند مدت چند سازه‌ی مورد مطالعه

نتایج تأثیر نانورس بر جذب آب و واکشیدگی ضخامت بلندمدت چندسازه‌های مورد مطالعه نشان داد که با افزایش مقدار نانورس از میزان جذب آب و واکشیدگی ضخامت بلندمدت چندسازه‌ها کاسته شد از این‌رو بیشترین و کمترین جذب آب و واکشیدگی ضخامت به ترتیب در نمونه‌های شاهد و با phc ۵ نانورس اندازه‌گیری گردید (شکل ۵). بنظر می‌رسد ذرات نانورس مانع از نفوذ آب به درون ماتریس پلیمری می‌گردد. برای این منظور سه مکانیزم مختلف وجود دارد : مکانیزم اول مرتبط با طبیعت آبگریز سطح رس می‌باشد که این ویژگی موجب کاهش جذب آب و در نتیجه کاهش واکشیدگی ضخامت می‌گردد. مکانیزم دوم مرتبط با لایه‌های سیلیکاتی ذرات رس می‌باشد که به دلیل داشتن ضریب ظاهری بالا، باعث طولانی‌تر و پرپیچ و خم شدن مسیر عبور ملکول‌ها در ماتریس پلیمری و در نتیجه سبب به تعویق انداختن نفوذ آب به داخل چندسازه می‌گردد. مکانیزم سوم نیز بر این موضوع دلالت دارد که ذرات نانورس به علت داشتن خاصیت هسته‌زایی موجب تشکیل ساختار بلوری در کامپوزیت می‌گذرد که این مسئله به کاهش روند جذب آب کمک می کند[۱۷].

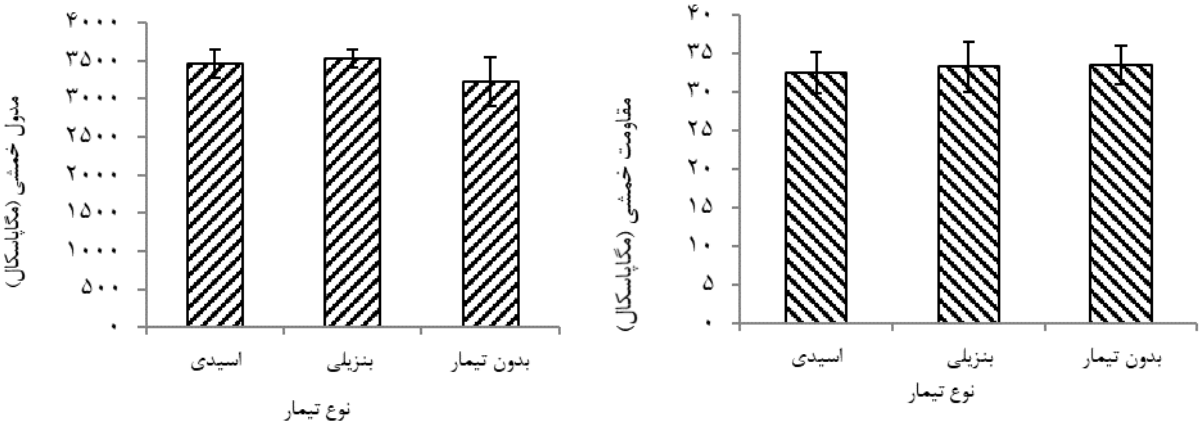


شکل ۵- تاثیر مقدار نانورس برجذب آب و واکشیدگی ضخامت بلند مدت چند سازه‌ی مورد مطالعه

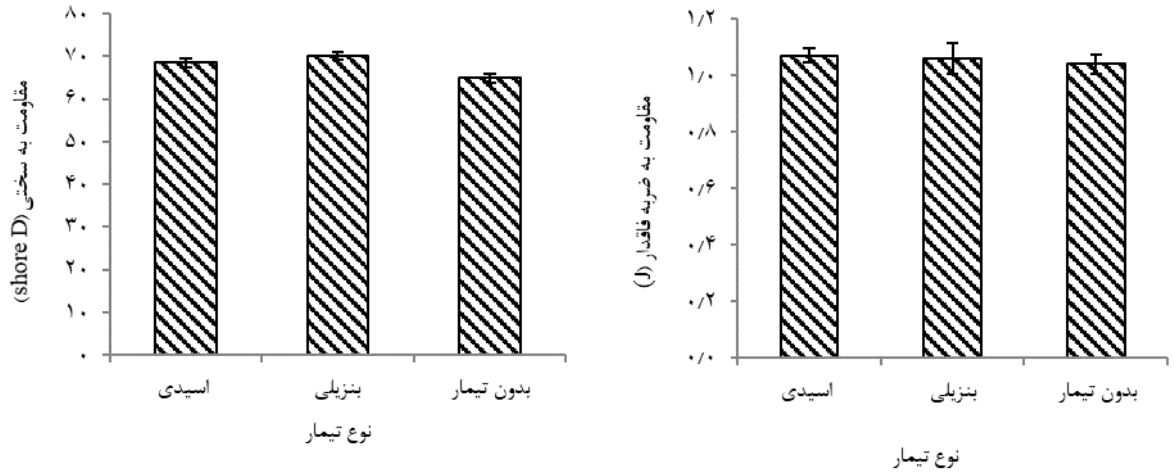
نتایج آزمون کششی و خمشی نشان داد که تیمار شیمیایی اسیدی سبب افزایش مقاومتهای مکانیکی کششی (مدول و مقاومت کششی) و مقاومت به ضربه فاقدار و تیمار بنزیلی سبب افزایش مقاومتهای مکانیکی خمشی (مدول و مقاومت خمشی) و سختی گردید (شکل ۶، ۷ و ۸). تیمار شیمیایی سبب کاهش زاویه فیبریل‌ها و محورهای الیاف شده که این امر منجر به انتقال بهتر بار و توسعه بهتر تنش در الیاف می‌شود و در نتیجه ویژگیهای مکانیکی افزایش می‌یابد [۱۸]. تیمار اسیدی و بنزیلی به دلیل خروج لیگنین و همی‌سلولز باعث جهت‌یابی و پراکنش بهتر سلولز در داخل ماتریس شده و انتقال تنش از طریق الیاف را افزایش می‌دهد که این امر منجر به بهبود مقاومت به ضربه می‌گردد . کرد و تقی‌زاده (۲۰۱۴) عنوان کردند که تیمار شیمیایی بر روی الیاف، باعث پرزدهی سطح یا درگیری فیزیکی الیاف شده که در نتیجه آن سبب جهت‌دهی ماده لیگنوسلولزی و پلیمری و ایجاد اتصالات مکانیکی بهتر و موثرتر می‌گردد [۱۹]. طی فرایند استیله کردن گروههای استیل با گروههای هیدروکسیل بسپارهای سازنده دیواره سلولی جایگزین می‌شوند [۲۰]. طی فرایند جایگزینی ماهیت ماده چوبی از حالت قطبی به غیرقطبی درآمده و به ماهیت ماتریس پلیمری نزدیکتر می‌شود. در این حالت اصال دو فاز چوب و پلیمر بهبود یافته و فاصله آنگسترومی بین این دو فاز کاهش می‌یابد. از این‌رو در هنگام انجام آزمون‌های مکانیکی از یک طرف تمرکز تنش کمتری در این نوع کامپوزیت اتفاق می‌افتد و از طرف دیگر انتقال تنش از ماتریس پلیمری ماده تقویت کننده (آرد چوب استیله شده) بهتر روی می‌دهد و در نتیجه مقاومت مکانیکی بهبود می‌یابد [۲۱].



شکل ۶- تاثیر تیمار شیمیایی بر خواص کششی چندسازه‌ی مورد مطالعه

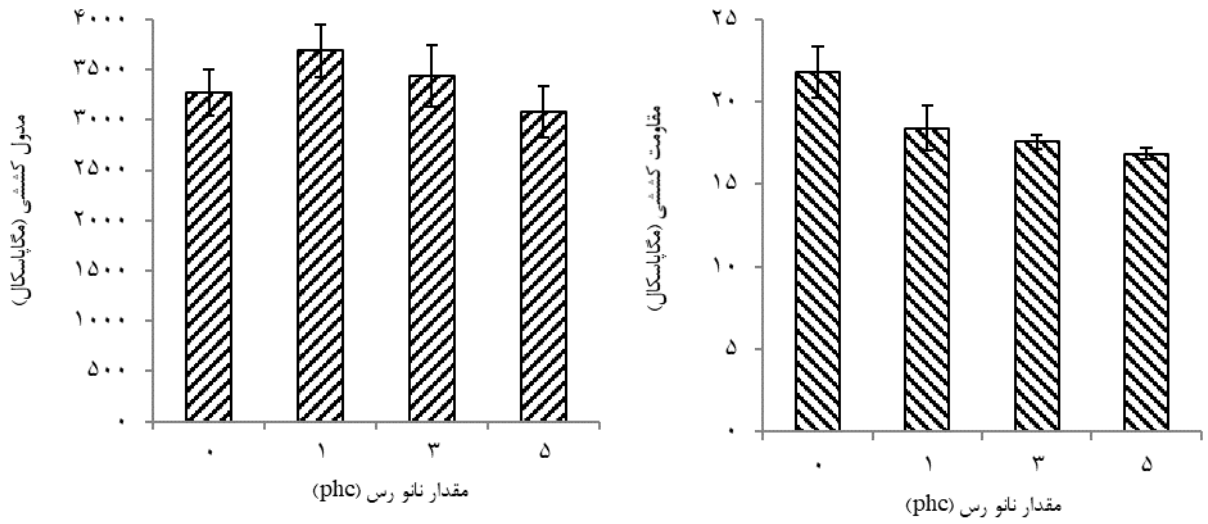


شکل ۷- تاثیر تیمار شیمیایی بر خواص خمشی چندسازه‌ی مورد مطالعه

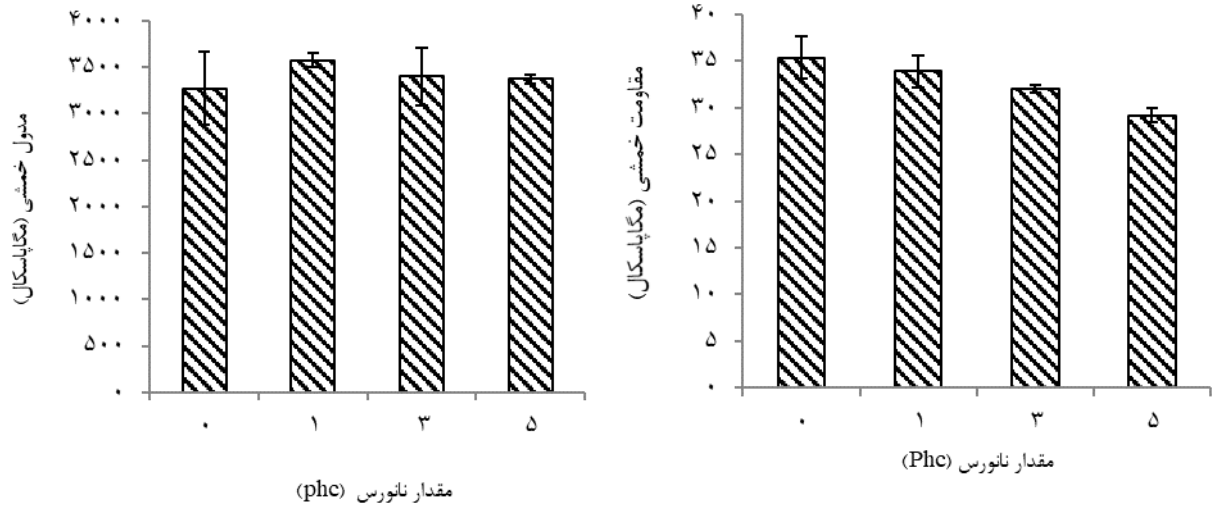


شکل ۸- تاثیر تیمار شیمیایی بر مقاومت به سختی و مقاومت به ضربه فاقدار چندسازه‌ی مورد مطالعه

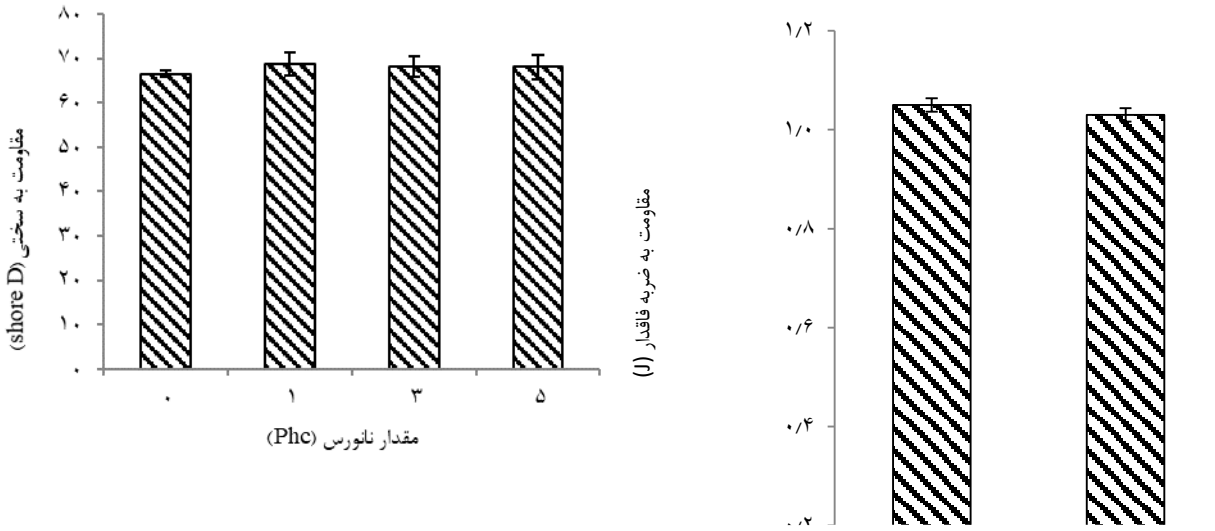
بیشترین مقاومت خمشی، کششی و ضربه در هنگام عدم استفاده از نانورس (phc ۰) و بیشترین مدول خمشی، کششی و سختی در استفاده از phc ۱ نانورس در ترکیب چندسازه مشاهده شد (شکل ۸، ۹ و ۱۰). با افزایش مقدار نانورس از صفر تا phc ۵ نیز، مقاومت‌ها کاهش پیدا کرد. تاثیر ذرات نانورس بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری به شکل، اندازه، ضریب ظاهری، نوع، مقدار، ساختار بلوری، کیفیت و مقدار پراکنش ذرات نانورس و نحوه اتصال آنها با پلیمر در سطح اتصال بستگی دارد [۲۲]. ذرات نانورس به علت ساختار تراشه‌ای موجب پراکنش بهتر ذرات رس و تشکیل اتصال قوی با ماتریس پلیمر و افزایش مدول در کامپوزیت می‌گردند، البته بیش از حد مشخصی روند افزایش خواص با افزایش درصد رس به علت تجمع و تراکم ذرات و همچنین تشکیل توده‌های در هم‌رفته کند و گاهی حتی معکوس خواهد شد [۲۳] به همین دلیل نتایج نشان می‌دهد با افزایش نانورس مدول خمشی، کششی و سختی افزایش یافته است که با نتایج بدست آمده توسط Van و همکاران (۲۰۰۶)، Han و همکاران (۲۰۰۸) مطابقت دارد[۱۸ و ۲۴]. افزایش مقدار نانورس به دلیل تأثیر بین سطحی زنجیره‌های آلی و ذرات نانورس و نیز جهت‌یافتگی ذرات سیلیکات لایه‌ای موجب افزیش مدول در نانوکامپوزیت می‌گردد. همچنین غیرهمگونی و نسبت بالای سطح به حجم نانورس با مواد آلی در قابلیت تقویت‌کنندگی بالای ذرات نانورس سهیم است و به این صورت عمل می‌کند که ذرات نانورس به عنوان تقویت کننده موجب افزایش سطح مشترک بین دو فاز می‌شود [۲۵]. با توجه به اینکه ذرات نانورس نواحی تمرکز تنش و نقاط شروع شکست را ایجاد می‌کنند، در نتیجه با افزایش مقدار نانورس میزان مقاومت به ضربه کامپوزیت کاهش می‌یابد. همچنین حضور نانورس انرژی جذب شده توسط کامپوزیت را افزایش می‌دهد، از این رو افزایش مقدار نانورس مناطقی را در ماتریس پلیمری به وجود می‌آورد که موجب تمرکز بیشتر تنش شده و رشد ترک را از آن ناحیه آغاز می‌کند. به همین دلیل نتایج نشان می‌دهد با افزایش مقدار نانورس مقاومت به ضربه فاقدار کامپوزیت چوب پلاستیک کاهش یافته است که با نتایج هان و همکاران مطابقت دارد [۲۴].



شکل ۸- تاثیر مقدار نانورس بر خواص کششی چندسازه‌ی مورد مطالعه



شکل ۹- تاثیر مقدار نانورس بر خواص خمشی چندسازه‌ی مورد مطالعه



شکل۱۰- تاثیر مقدار نانورس بر مقاومت به ضربه فاقدار و سختی چندسازه‌ی مورد مطالعه

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که تاثیر مستقل تیمار شیمیایی بر مقاومت کششی، مدول خمشی و سختی، تأثیر مستقل نانورس بر مقاومت کششی، خواص خمشی (مدول و مقاومت خمشی)، مقاومت به ضربه فاقدار و سختی و تأثیر متقابل تیمارشیمیایی و نانورس بر خواص خمشی و سختی معنی‌دار بود (جدول ۳).

جدول ۳ : نتایج تجزیه واریانس اثر مستقل و متقابل متغیرهای مورد مطالعه بر مقاومت‌های مکانیکی چندسازه

منابع تغییرات	مدول کششی F	مقاومت کششی F	مدول خمشی F	مقاومت خمشی F	مقاومت به ضربه F	مقاومت به سختی F
تیمار شیمیایی	۰/۵۸^{ns}	۲/۴۶^{ns}	۱۲/۴۵**	۰/۸۱^{ns}	۱/۶۶^{ns}	۸۲/۴۴**
مقدار نانورس	۲/۰۹^{ns}	۲۳/۶۶**	۵/۷۴**	۲۵/۹۲**	۶/۴۲**	۷/۷۴**
تیمارشیمیایی × نانورس	۰/۷۵^{ns}	۱/۶۱^{ns}	۶/۸۴**	۳/۷۹**	۰/۶۵^{ns}	۵/۹۵**

** معنی داری در سطح ۹۹٪، ns معنی دار نمی باشد

نتیجه‌گیری

تحقیق حاضر با هدف بررسی تأثیر تیمار شیمیایی آرد پوسته برنج با اسید استیک گلاسیال و بنزیل‌کلراید بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه پلی‌پروپیلن/آرد پوسته برنج/نانورس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید استیک و بنزیل‌کلراید در مقایسه با آرد پوسته برنج تیمار نشده نشان داد که ناحیه جذبی cm^{-1} ۳۴۲۵ – ۳۴۲۰ که محل جذب گروه‌های هیدروکسیل است تغییر پیدا کرده است. در ناحیه جذبی cm^{-1} ۱۶۲۰-۱۴۰۰ (مربوط به گروه کربونیل) تغییرات در پیک آرد پوسته برنج ناشی از خروج همی‌سلولز از آرد پوسته برنج تیمار شده است. تیمار شیمیایی تنها سبب کاهش واکشیدگی ضخامت و افزودن نانورس سبب کاهش جذب آب و واکشیدگی ضخامت در کوتاه مدت گردید. همچنین در بلند مدت تیمار شیمیایی و افزودن نانورس سبب کاهش جذب آب و واکشیدگی ضخامت گردید. تیمار شیمیایی بنزیلی سبب افزایش مقاومتهای مکانیکی خمشی و سختی و تیمار شیمیایی اسیدی سبب افزایش مقاومتهای مکانیکی کششی و ضربه شده است. بیشترین مقاومت خمشی و کششی و ضربه در هنگام عدم استفاده از نانورس (۰ phc) و بیشترین مدول خمشی و کششی و سختی در استفاده از ۱ phc نانورس در ترکیب چندسازه مشاهده شد.

منابع

[1] Wambua, P., Ivens, J., and Verpoest, I., 2003. Natural fibers: can they replace glass in fiber reinforced plastic Composites Science and Technology, 63(1): 1259–1264.

[2] Jian, H., and Kamdem, D.P., 2004. Development of poly (vinyl chloride)/wood composites. a literature review. J. Vinyl. Additive. Technol, 10: 59-69.

[3] Rahimi, H., 2000. The introduction of composites, Proceedings of the Second and short-term training course reinforced plastics. Amirkabir University of Technology.

[4] Bigg, D. M., Hiscock, D. F. Peterson, J. R. and Bradbury, E. J. 1988, High Performance Thermoplastic Matrix Composites, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1(2): 146-160.

[5] Lu, J. Z., Wu, Q. and Macnob, H. S. 2000. Chemical coupling in wood fiber polymer composites: a review of coupling agents and treatments. Wood and Fiber Science, 32(1):88-104.

[6] Jahn, A., Schroder, M. W., Futing, M., Schenzel, K., and Diepenbrock, W., 2002. Characterization of alkali treated flax fibres by means of FT Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy. Spectrochim Acta, part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 58(10): 2271-9.

[7] Ghasemi, I. and Farsi, M., 2010. Interfacial Behavior of Wood Plastic Composites: Effect of Chemical Treatment on Wood Fibres. Iraninan Polymer journal. 19(10): 811-818.

[8] Agrawal, R., Saxena, N., Sharma, K., Thomas, S. and Sreekala, M., 2001. Activation Energy and Crystallization kinetics of untreated and treated Oil Palm Fiber Reinforced Phenol Formaldehyde Composite. Materials Science and Engineering A. 277(2): 77-82.

[9] Najafi, A., 2015. Chemical treatment of rice husk with acetic acid as substitute for MAPE in rice husk/high density polyethylene composite. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 30(3): 443-456.

[10] Farsi, M., 2010, Wood–plastic composites: influence of wood flour chemical modification on the mechanical performance, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 29(24): 3587–3592.

[11] Farsi, M., Khademi Eslami, H., Talaiepoor, M., and Ghasemi, M. 2008. Effect of chemical treatment on mechanical properties of polypropylene and waste lignocellolosic composites. Journal of science and techniques in natural resources, 3(4): 53-63. (In Persian language).

[12] Wang, L., Wang, K., Chen, L., Zhang, Y and He, C., 2006. Preparation morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite, 37(11): 1890-1896.

[13] Hill, A. S. C., Abdul Khalil, H. P. S., and Hale, M. D., 1998. A study of the potential of acytilation on improve the properties of plant fibres. Industrial Crops and Products. 8(1): 53.

[14] Mishra, S., Tripathy, S. K., and Mohanty, A. K. 2001. Graft copolymerization of acrylonitile on chemically modified sisal fibers. Macromolecular Material and Engineering, 286(2): 107-113.

[15] Rowell, R.M. 2006. Chemical Modification of Wood: A Short Review. Wood Material Science and Engineering, 1(1): 29-33.

[16] Espert, A., Vilaplana, F. and karlsson S., 2004. Comparison of water absorption in natural cellulosic fiber from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties.Composites: part A. 35:1267- 1276.

[17] Shakeri, A., and Omidvar, A. 2007. Effect of straw type, content and particle size on the mechanical properties of PE/ straw composites. Journal of Polymer Sciences and Technology, 19(4): 301-308. (In Persian).

[18] Van de Weyenberg, I., Chi Truong, T., Vangrimde, B., and Verpoest, I. 2006. Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 37(9): 1368-1376.

[19] 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.

[20] Kalia, S., Kaith, B. S., and Kaur, I. 2009. Pretreatment of natural fiber and their application as reinforcing material in polymer composites. A review polymer Engineering and science, 49(7): 1253-1272.

[21] Mishra, S., Misra, M., Tripathy, S., Nayak, S., and Mohantry, A. 2001. Potentiality of pineapple leaf fiber as reinforcement in PALF-Polyester composite: Surface modification and mechanical performance. Journal of reinforced plastic and composite, 20(4): 321-334.

[22] Shunmugasamy, V.C., Gupta, N., and Xiang, C., 2015. Clay/Polymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications. Hybrid and Hierarchical Composite Materials, 161-200.

[23] Samal, S.K., Nayak, S. and Mohanty, S. 2008. Polypropylene Nanocomposites: Effect of organo-modified layered silicates on mechanical, thermal and morphological performance. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 8(2): 243-263.

[24] Han, G., Lei, Y., Wu, Q., Kojima, Y. and Suzuki, S. 2008. Bamboo–fiber filled high density polyethylene composites; effect of coupling treatmentand nanoclay. Journal of Polymer Environment, 21: 1567-1582.

[25] Wu, Q., Lei, Y., Clemons, C.M., Yao, F., Xu, Y., and Lian, K. 2007. Properties of HDPE/Clay/Wood Nanocomposites, Journal of Plastic Technology 27(2): 108-115.

Investigating the effect of chemical treatment of lignocellulosic material on physical and mechanical properties Hybrid composite of rice husk flour/polypropylene/nanoclay

Abstract

This study investigates the effects of chemical treatment on rice husk flour using glacial acetic acid and benzyl chloride, specifically focusing on the physical and mechanical properties of polypropylene/rice husk flour/nanoclay composites. Rice husk was milled, and particles that passed through a 60-mesh sieve were selected for treatment. Initially, the flour was immersed in a sodium hydroxide solution, followed by treatment with acetic acid and benzyl chloride. Subsequently, nanoclay was mixed in at four levels (0, 1, 3, and 5 Phc), and molten polypropylene (60%) along with a PP-g-MA coupling agent (MAPP) at 4 Phc were added to both treated and untreated rice husk flour (40%) to form the composites. The physical and mechanical properties of the composites were then evaluated and compared. FTIR spectra were used to analyze the chemical treatments of rice husk flour to ascertain changes in functional groups. FTIR results showed that the hydroxyl group absorption region at 3420-3425 cm^{-1} was altered. In the carbonyl group absorption region from 1400-1620 cm^{-1}, the release of hemicellulose from the treated rice husk flour resulted in notable changes in peak patterns. The mechanical properties of the treated samples improved compared to the control samples, and their physical properties also showed enhancement. Notably, the tensile and bending resistance, as well as the water absorption and thickness of the composites, improved with increasing levels of nanoclay.

Keywords: Chemical treatment, physical and mechanical properties, rice husk flour, glacial acetic acid, benzyl chloride, nanoclay.

V. Moosavi[1*]

[1] Assistant at Department of wood science and paper technology, Chalous branch, Islamic Azad University, Chalous, Iran

Corresponding author:
valiullahmousavi@gmail.com

Received: 2023/12/03
Accepted: 2024/01/20