

## تیمار آرد پوسته برنج با اسید استیک، جایگزین سازگارکننده MAPE در چندسازه پلی اتیلن سنگین و آرد پوسته برنج

عبدالله نجفی

- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، پست الکترونیک: ab\_najafi@yahoo.com

تاریخ پذیرش: فروردین ۱۳۹۴

تاریخ دریافت: دی ۱۳۹۳

### چکیده

در این تحقیق، تأثیر تیمار شیمیایی آرد پوسته برنج با اسید استیک بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه آرد پوسته برنج و پلی اتیلن سنگین 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 تحت تیمار شیمیایی قرار گرفت. پودر پلی اتیلن سنگین با آرد تیمار شده خشک به نسبت ۶۰ درصد وزن پرکننده در دستگاه مخلوط‌کن داخلی باهم ترکیب شدند. بعد از آسیاب شدن مخلوط بی‌شکل حاصل و به کمک دستگاه تزریق، چندسازه‌هایی از آنها ساخته شد. چندسازه‌های بدون تیمار آرد پوسته برنج و پلی اتیلن سنگین همراه با سازگارکننده مالیک انیدرید جفت شده با پلی اتیلن سنگین و نیز فاقد سازگارکننده به همین روش تولید و خواص فیزیکی، مکانیکی سه نوع چندسازه تولید شده مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. تحلیل دینامیکی و مکانیکی-حرارتی نمونه‌ها در دامنه دمایی ۵۰- تا ۱۵۰°C + انجام و مدول ذخیره و مدول اتلاف اندازه‌گیری شد. برای اطمینان از انجام تیمار شیمیایی از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شده است. نتایج طیف‌سنجی نشان داد که شدت جذب گروه عاملی هیدروکسیل در ناحیه نزدیک به  $3436 \text{ cm}^{-1}$  و نیز گروه کربونیل در محدوده  $1741 \text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته است. نتایج آزمون‌ها نیز نشان داد که تیمار آرد پوسته برنج با اسید استیک گلاسیال تمامی خواص مورد مطالعه را در چندسازه بهبود بخشید.

واژه‌های کلیدی: تیمار شیمیایی، آرد پوسته برنج، پلی اتیلن سنگین، اسید استیک گلاسیال.

### مقدمه

تولید فراورده‌های صنعتی و ساختمانی از منابع غیرقابل تجدید و مواد اولیه تجزیه‌ناپذیر مانند 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 محیط‌زیست بوده و در راستای اهداف توسعه پایدار نیست. ازجمله محصولات جدیدی که طی مدت کوتاهی به‌طور فراگیر مورد استقبال مهندسان ساختمان، صنایع

خودروسازی و غیره قرار گرفته، فراورده‌های مرکب حاصل از اختلاط الیاف طبیعی و پلاستیک هست. در نتیجه این اختلاط، علاوه بر اینکه موادی سبک‌تر و محکم‌تر از مصالح سنتی به‌دست می‌آید، بلکه می‌توان برای هر کاربرد مشخص، خواص مورد نظر را ایجاد کرد (Rahimi, 2000; Amirkhizi, 2001).

در چندسازه رایج الیاف - پلاستیک (FRP)، از انواع الیاف شیشه، کربن و اکسید آلومینیوم و ... به‌عنوان

افزایش اتصال و چسبندگی دو فاز بهبود می‌یابد (Bigg *et al.*, 1988). اصلاح فاز زمینه پلیمری و اصلاح فاز لیگنوسلولزی، دو روش بهبود چسبندگی چندسازه الیاف طبیعی - پلاستیک است. عوامل سازگارکننده شیمیایی متفاوتی برای اصلاح ترکیبات پلیمری و بهبود مقاومت - اتصال و در نتیجه خصوصیات فیزیکی و مکانیکی بهینه چندسازه الیاف طبیعی - پلاستیک مورد استفاده قرار گرفته است (Lu *et al.*, 2000; Oksmann *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 2007). سازگارکننده‌های شیمیایی دارای مولکول‌های دو کار کردند، اول واکنش آنها با گروه‌های هیدروکسیل سلولز و دوم واکنش با گروه‌های عملکردی ماتریس پلیمری است. عوامل سازگارکننده با گروه‌های قطبی سطح الیاف طبیعی واکنش می‌دهد و منجر به کاهش قطبیت الیاف شده و آن را به ماده زمینه که غیرقطبی است، شبیه می‌سازد. از پلیمرهای دارای سازگارکننده مانند پلی‌پروپیلن مالتیک‌دار و پلی‌اتیلن مالتیک‌دار در ساخت چندسازه الیاف طبیعی - گرمانرم‌ها به‌طور گسترده استفاده می‌شود. مطابق با گزارش Bledzki و Gassan (۱۹۹۹) حذف لایه‌های مرزی ضعیف، تولید لایه منعطف و محکم، توسعه یک ناحیه اتصال با مدول متوسط بین پلیمر و ماده، توسعه ترشوندگی بین پلیمر و ماده، تشکیل پیوند کووالانسی بین دو ماده و تغییر اسیدیته سطح ماده مکانیزم‌های اصلی اتصال در این مواد هستند. اصلاح شیمیایی سطح الیاف طبیعی که موجب بهبود چسبندگی با پلیمر می‌شود، نیز توسط محققان بسیاری گزارش شده است (Jahn *et al.*, 2002; Mohanty *et al.*, 1998; Yam *et al.*, 2001).

به دلیل وجود ناحیه اتصال ضعیف بین الیاف و ماتریس که کاهش قابلیت تقویت‌کننده‌گی مواد طبیعی را به همراه دارد، تیمار و اصلاح شیمیایی الیاف طبیعی بیش از پیش مورد ملاحظه قرار می‌گیرد. تیمارهای شیمیایی ممکن است موجب فعال شدن گروه‌های هیدروکسیل و یا معرفی بخش‌های جدیدی شوند که موجب بهبود اتصال با ماتریس می‌شود. در تیمارهای شیمیایی، مواد مختلفی مورد استفاده قرار گرفتند. از روش‌های مرسوم تیمار شیمیایی می‌توان به

تقویت‌کننده استفاده می‌شود (Amir khizi, 2001). استفاده از الیاف طبیعی مثل الیاف پوست کتان، شاهدانه، کنف و ... نیز در تحقیقات گزارش شده است (Choudhury & Adhikari, 2007; Espert *et al.*, 2004; Chow *et al.*, 1999; Ray *et al.*, 2001; Shakri & Hashemi, 2004; Tserki *et al.*, 2007). از مزایای الیاف طبیعی دانسته پابین، قیمت کم، قابلیت بازیافت و زیست-تخریب‌پذیر بودن را می‌توان نام برد (Wambua *et al.*, 2003). این مزایا موجب جایگزینی الیاف شیشه با الیاف طبیعی در مواد مرکب می‌شود. بنابراین درک بهتر از ترکیبات شیمیایی و چسبندگی سطح الیاف طبیعی برای توسعه استفاده از آنها ضروری به نظر می‌رسد. ترکیبات شیمیایی الیاف طبیعی شامل سلولز، همی سلولز، لیگنین، پکتین، واکس‌ها و مواد محلول در آب می‌باشند. این ترکیبات در شرایط متفاوت رشد و حتی در روش‌های متفاوت آزمون برای همان الیاف طبیعی ممکن است متفاوت باشند. سلولز یک پلی‌ساکارید نیمه کریستالین که از واحدهای گلوکوپیرانوز با پیوندهای  $D-\beta-(1-4)$  گلوکوسیدی ساخته شده است. وجود مقدار زیادی از گروه هیدروکسیل در سلولز موجب خاصیت آب‌دوستی مواد مرکب و نیز موجب ضعف ناحیه اتصال می‌گردد (Rowell *et al.*, 1997). همی سلولز از طریق پیوند هیدروژنی به رشته‌های سلولز متصل است. همی سلولزها شاخه‌دار و آمورف‌اند و به‌طور مشخصی وزن مولکولی پایین‌تر از سلولز دارند. به دلیل ساختار باز متشکله از گروه‌های هیدروکسیل و استیل، همی سلولز مقداری قابل حل در آب هست و خاصیت هیدروسکوپیک دارد (Hill *et al.*, 1998). لیگنین‌ها آمورف، دارای ترکیب پیچیده، آروماتیک و متشکل از واحدهای فنیل پروپان‌اند و کمترین خاصیت جذب آب در الیاف طبیعی را دارند. ماهیت قطبی الیاف طبیعی موجود در چندسازه الیاف طبیعی - پلاستیک موجب بروز ناسازگاری با ترموپلاستیک‌های غیرقطبی می‌شود. خصوصیات فیزیکی و مکانیکی چنین چندسازه‌ای به مقاومت اتصال اجزای تشکیل‌دهنده آن در منطقه بین فازی بستگی دارد. این خصوصیات توسط

می‌شود. Jacob و همکاران (۲۰۰۴) تأثیر غلظت هیدروکسید سدیم (۰/۵، ۱، ۲، ۴ و ۱۰ درصد) را برای تیمار الیاف سیسال مورد استفاده در مواد مرکب بررسی کردند و نتیجه گرفتند که حداکثر مقاومت‌کششی با تیمار ۴ درصد هیدروکسید سدیم در دمای اتاق اتفاق می‌افتد. Mishra و همکاران (۲۰۰۱) گزارش کردند که تیمار الیاف سیسال با ۵ درصد هیدروکسید سدیم مورد استفاده در مواد مرکب پلی‌استر و الیاف سیسال مقاومت‌کششی بیشتری نسبت به تیمار با ۱۰ درصد ایجاد می‌کند. در تیمار با غلظت بیشتر لیگنین‌زدایی بیشتری اتفاق می‌افتد و در نتیجه الیاف شکسته و ضعیف به وجود می‌آید. بعد از مقدار بهینه هیدروکسید سدیم، مقاومت‌کششی مواد مرکب به‌طور فزاینده‌ای کاهش می‌یابد. از دیگر تیمارهای شیمیایی الیاف طبیعی می‌توان از استیلاسیون با استفاده از انیدرید استیک نام برد. استیلاسیون برای تیمارهای سطحی الیاف در چندسازه تقویت‌شده استفاده می‌شود. تیمار استیله‌دار کردن سیسال برای بهبود چسبندگی بین الیاف و ماتریس گزارش شده است. فرایند، پیش تیمار قلیایی و بعد استیلاسیون را شامل می‌شود. واکنش انیدرید استیک با الیاف توسط Hill و همکاران (۱۹۹۸) گزارش شده است. Sreekala & Thomas (۲۰۰۳) از اسید اکریلیک در اصلاح الیاف طبیعی استفاده کردند. Farsi و همکاران (۲۰۰۸) تأثیر اصلاح شیمیایی را بر خصوصیات چندسازه حاصل از پلی‌پروپیلن و ضایعات مواد لیگنوسلولزی بررسی کردند و نشان دادند که اصلاح شیمیایی موجب بهبود اتصال در فاز بین سطحی و افزایش مقاومت و مدول کششی می‌گردد.

در هیچ‌یک از روش‌های تیمار شیمیایی الیاف طبیعی از اسید استیک استفاده نشده است. دلیل عدم استفاده از اسید استیک ماهیت اسیدی ضعیف آن و واکنش ضعیف با مواد است. در این پژوهش تیمار آرد پوسته برنج با اسید استیک به کمک حرارت و در محیط تقریباً بسته‌ای انجام شده است.

تیمار قلیایی با استفاده از هیدروکسید سدیم، تیمار با سیلان، تیمار استیلاسیون با استفاده از انیدرید استیک، تیمار بنزویله کردن با استفاده از کلرید بنزویله، 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 (Agrawal et al., 2000؛ Gasemi & Fasi, 2010؛ Herrera-France & Aguilar, 1997 Ichazo et al., 2001). تیمار قلیایی یا مرسیزاسیون از مرسوم‌ترین تیمارهای شیمیایی الیاف طبیعی مورد استفاده در مواد گرماسخت و گرمانرم است. اصلاح اصلی انجام شده بوسیله تیمار قلیایی، شکست پیوند هیدروژنی در ساختار شبکه‌ای است. این تیمار مقداری از لیگنین، واکس و روغن‌های پوشاننده سطح خارجی دیواره الیاف و نیز سلولزهای دی پلیمر شده و کریستال‌های با طول کوتاه را برمی‌دارد (Kokot & Stewart, 1995). اضافه کردن هیدروکسید سدیم آبدار به الیاف طبیعی موجب تبدیل گروه‌های هیدروکسیل به آلکوکسید می‌شود (Saheb & Jog, 1999). فرایند قلیایی به‌طور مستقیم فیبریل‌های سلولزی و درجه پلیمریزاسیون و استخراج لیگنین و همی‌سلولز را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Kokot & Stewart, 1995). الیاف در تیمارهای قلیایی مدتی از زمان در محلول هیدروکسید سدیم غوطه‌ور می‌شوند. Ray و همکاران (۲۰۰۴) جتایی و سیسال را در محلول هیدروکسید سدیم ۵٪ به مدت ۲ تا ۷۲ ساعت در دمای اتاق غوطه‌ور کردند. Garcia-Jaldon و همکاران (۱۹۹۸) گزارش کردند که محلول ۲٪ هیدروکسید سدیم به مدت ۹۰ ثانیه در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس و تحت فشار ۱/۵ مگاپاسکال برای صمغ‌زدایی و دفییره کردن الیاف مناسب است. این محققان مشاهده کردند که تیمار قلیایی منجر به افزایش درصد آمورف سلولز نسبت به کریستالین شده است. آنان گزارش کردند که تیمار قلیایی دو اثر بر روی الیاف باقی می‌گذارد. نخست موجب افزایش زبری سطح و در نتیجه بهبود اتصال مکانیکی می‌شود و درثانی موجب افزایش مقدار سلولز در معرض در روی سطح الیاف و در نتیجه افزایش مقدار بخش‌های واکنش‌زا

## مواد و روش‌ها

## مواد

پوسته برنج از کارخانه شالی‌کوبی در منطقه آمل تهیه شده و بعد با آسیاب آزمایشگاهی به آرد تبدیل شد. آرد عبور داده شده از الک آزمایشگاهی مش ۴۰ و باقیمانده بر روی الک

مش ۶۰ جمع‌آوری و در اتو با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت کاملاً خشک و بعد در کیسه‌های پلاستیکی قرار داده شده تا برای انجام تیمار مورد استفاده قرار گیرند. ترکیبات شیمیایی آرد پوسته برنج در جدول ۱ نشان داده شده است (اندازه‌گیری مطابق استاندارد (TAPPI).

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی آرد پوسته برنج مورد استفاده

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

برای اختلاط بهتر اجزا از پودر پلی‌اتیلن سنگین محصول شرکت پتروشیمی اراک با شاخص مذاب  $10\text{ gr}/18\text{ min}$  به‌عنوان ماده زمینه استفاده شد. همچنین از پودر انیدرید مالیک پیونده خورده با پلی‌اتیلن سنگین با شاخص جریان مذاب  $10\text{ gr}/64\text{ min}$  و مقدار ۰/۱٪ مالیک انیدرید پیوند خورده استفاده گردید. از هیدروکسید سدیم (NaOH) ساخت شرکت آسیا شیمی با خلوص ۹۸ درصد و اسید استیک گلاسیال ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ساخت شرکت آسیا شیمی با خلوص ۹۸٪ برای تیمار آرد پوسته برنج استفاده شد.

خشک شد و در نهایت آرد پوسته برنج پیش تیمار شده به مدت ۱ ساعت در محلول اسید استیک گلاسیال ۵۵٪ غوطه‌ور گردید. آرد پوسته برنج زهکشی شده در فویل آلومینیومی کاملاً پیچیده و در داخل آون در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت قرار داده شد. آرد از داخل آون خارج و بعد از خنک شدن با آب مقطر شستشو گردید و بعد در داخل آون به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و پس از خشک شدن در کیسه‌های پلاستیکی قرار داده شد. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ نوری آرد پوسته برنج را در قبل و بعد از تیمار نشان می‌دهد.

برای پیش تیمار، آرد پوسته برنج در محلولی از هیدروکسید سدیم با غلظت ۱۵٪ به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور گردید. آنگاه آرد پوسته برنج ابتدا آب‌کشی و بعد



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

شکل ۱- تصویر میکروسکوپ نوری آرد پوسته برنج خام و تیمار شده (۴۰X)

## روش تهیه چندسازه

برنج به آن اضافه گردید. نسبت اختلاط آرد پوسته برنج و پلی اتیلن سنگین ۶۰ به ۴۰ در نظر گرفته شد. در یک حالت نیز مالئیک انیدرید جفت شده با پلی اتیلن سنگین به عنوان سازگارکننده بعد از ذوب شدن پلی اتیلن سنگین و قبل از اضافه کردن آرد پوسته برنج به مخلوطکن اضافه گردید.

اختلاط مواد مطابق جدول ۱ در دستگاه مخلوطکن داخلی Haake در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد و با سرعت ۶۰ دور در دقیقه به ۱۰ دقیقه انجام شد. نخست پلی اتیلن سنگین وارد دستگاه شد و بعد از اطمینان از ذوب شدن آن و ثابت شدن گشتاور دستگاه، آرد پوسته

جدول ۲- ترکیب چندسازه‌های مورد مطالعه

ردیف	آرد پوسته برنج (%)	پلی اتیلن سنگین (%)	مالئیک انیدرید <sup>۱</sup> (phc)	تیمار شیمیایی
۱	۶۰	۴۰	-	-
۲	۶۰	۴۰	۴	-
۳	۶۰	۴۰	-	اسید استیک

<sup>۱</sup> Per hundred compound

آب و واکنشیدگی ضخامت بلندمدت بعد از ۵ هفته غوطه‌وری اندازه‌گیری شده است. آزمون خمش سه نقطه‌ای بر اساس آیین‌نامه D۷۹۰ ASTM و بوسیله دستگاه اینسترون انجام گردید. مقادیر مدول الاستیسیته خمشی و مقاومت خمشی از آزمون استخراج گردید. سرعت بارگذاری ۵ میلی‌متر بر دقیقه در نظر گرفته شد.

آزمون کشش بر اساس آیین‌نامه ASTM D۶۳۸ توسط دستگاه آزمون کششی یونیورسال انجام شد. این آزمون برای اندازه‌گیری درصد ازدیاد طول و مقاومت کششی انجام گردید. سرعت بارگذاری ۵ میلی‌متر بر دقیقه در نظر گرفته شد.

تحلیل دینامیکی و مکانیکی-حرارتی به‌طور وسیعی برای بررسی ساختار و رفتار ویسکوالاستیک چندسازه مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مطالعه مدول ذخیره و مدول اتلاف اندازه‌گیری و بررسی می‌شود. تحلیل دینامیکی-مکانیکی-حرارتی مواد مورد مطالعه توسط دستگاه Triton 2000 مدل ساخت کشور انگلستان انجام شد. ابعاد نمونه‌ها ۵×۱×۲ cm بود. نمونه‌ها تحت فرکانس ثابت ۱ Hz و دمای بین ۵۰- تا ۱۵۰+ °C

پس از اختلاط مواد، آمیزه تولید شده آسیاب و به دستگاه قالب‌گیری تزریقی انتقال یافت و نمونه‌های آزمون با فشار نازل ۱۰۰ MPa و دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد ساخته شدند. نمونه‌های تولید شده به مدت دو هفته در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۶۵ درصد نگهداری شدند تا به تعادل برسند.

## طیف‌سنجی مادون قرمز

برای اطمینان از انجام اصلاح شیمیایی ترکیبات لیگنوسلولزی از طیف جذب FTIR استفاده گردید. یک میلی-گرم از ذرات آرد پوسته برنج تیمار شده و تیمار نشده با ۱۰۰ میلی‌گرم برمید پتاسیم مخلوط و به‌منظور طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه به شکل قرص‌هایی تهیه شده و با استفاده از دستگاه FTIR مدل SP1100, PUYCOM با درجه تفکیک و دامنه ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ طیف زیر قرمز تهیه شد.

## اندازه‌گیری خواص فیزیکی و مکانیکی

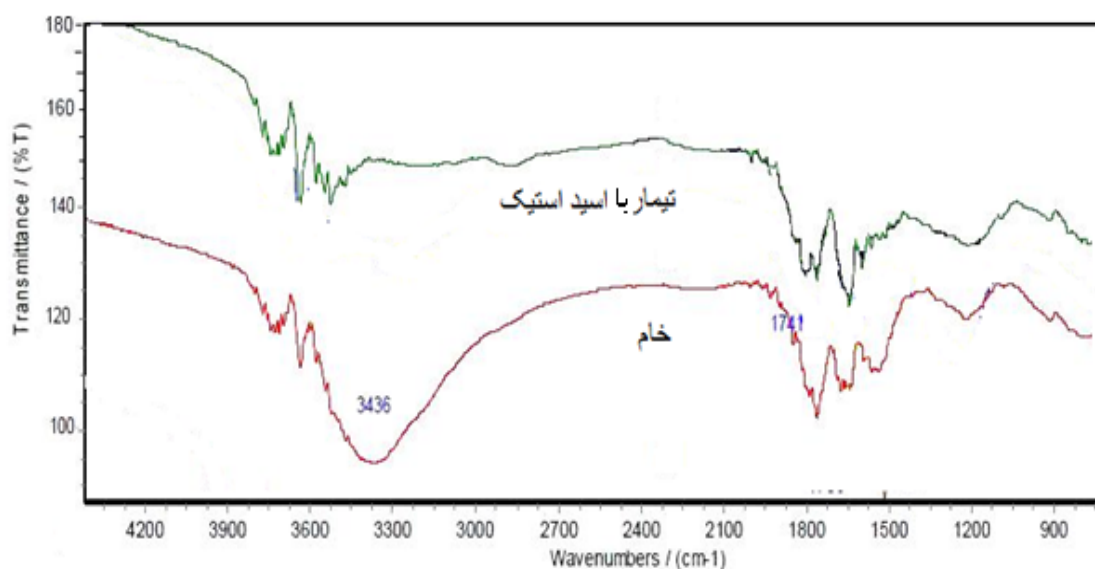
جذب آب و واکنشیدگی ضخامت بلندمدت مطابق استاندارد ASTM آیین‌نامه ۰۴-۰۳۱-۰۷ D۷۰۳۱ انجام شد. جذب

قرار گرفتند. آزمون در مد خمشی سه نقطه‌ای انجام شد.

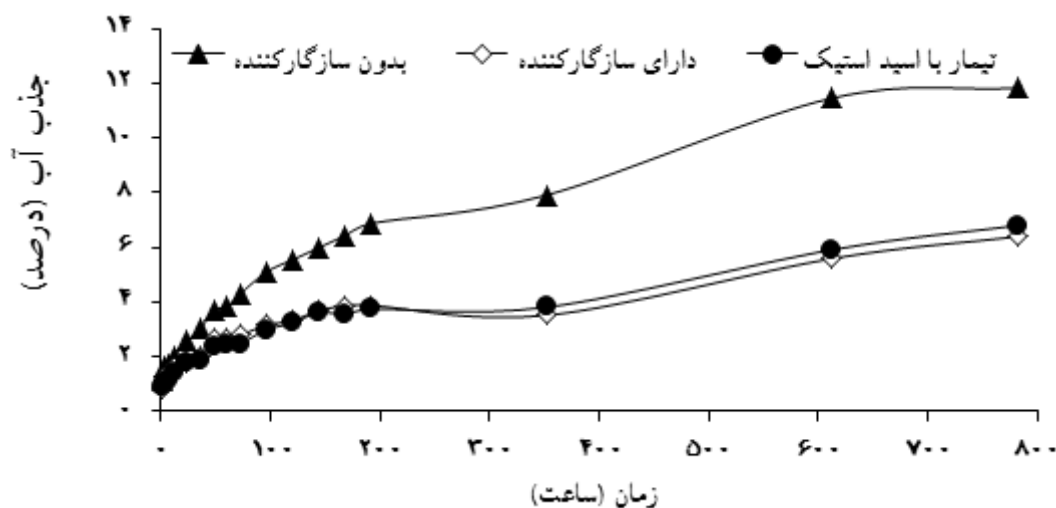
## نتایج

طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه‌های آرد پوسته برنج قبل و بعد از تیمار با اسید استیک گلاسیال در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ناحیه جذبی  $\text{cm}^{-1}$

۳۴۰۰ تا  $3600 \text{ cm}^{-1}$  که محل جذب گروه‌های هیدروکسیل است، بعد از تیمار کوچک‌تر و از شدت و قدرت آن کاسته شده است. بعلاوه اینکه بعد از تیمار با اسید استیک محل جذب گروه کربونیل در ناحیه  $1741 \text{ cm}^{-1}$  که در زایلان (همی سلولز) وجود دارد نیز تا حدودی حذف شده است.



شکل ۲- طیف مادون قرمز آرد پوسته برنج خام بعد از تیمار با اسید استیک گلاسیال



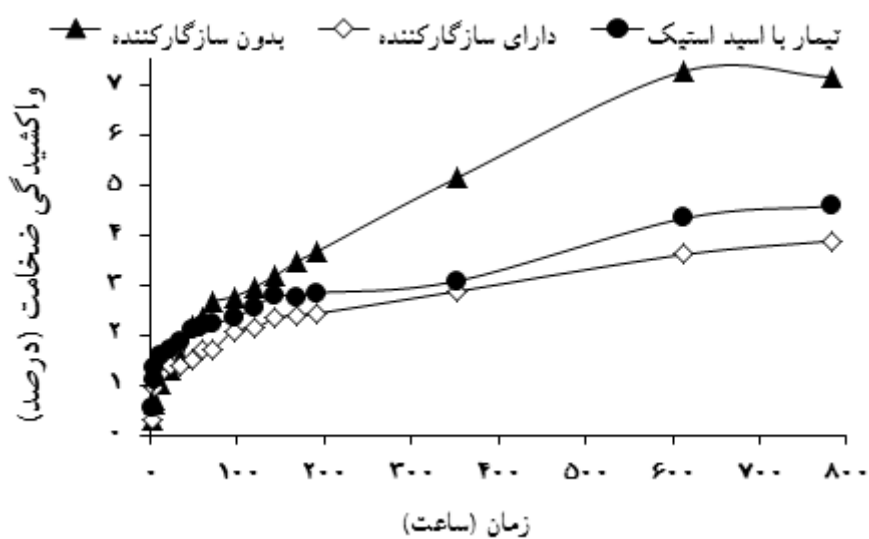
شکل ۳- جذب آب نمونه‌های مورد بررسی

نمونه‌های فاقد سازگارکننده، واکنش‌پذیری ضخامت بالاتری دارند.

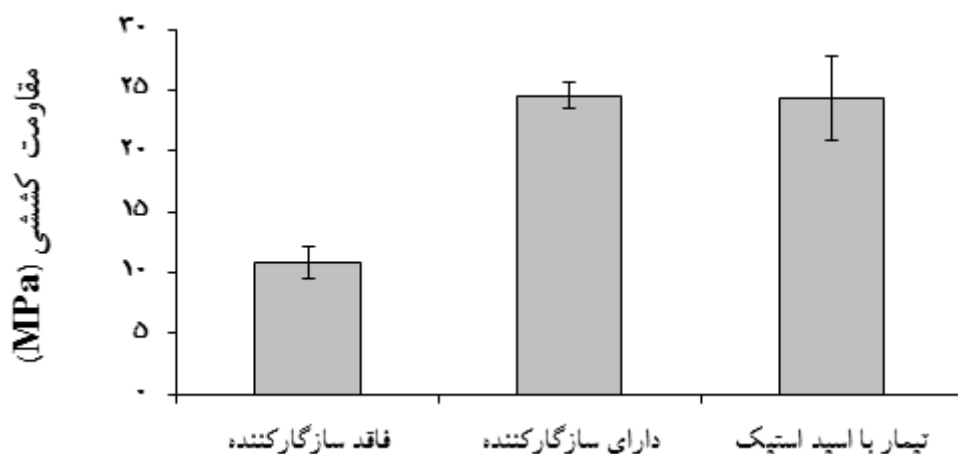
مطابق شکل ۵ نمونه‌های دارای سازگارکننده مالییک انیدرید و نیز نمونه‌های دارای آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید استیک، مقادیر مشابه و بالاتری را نشان می‌دهند، درحالی‌که نمونه‌های فاقد سازگارکننده دارای کمترین مقاومت کششی هستند.

شکل ۳ نتایج جذب آب طولانی مدت نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. نمونه‌های دارای سازگارکننده مالییک انیدرید و نیز نمونه‌های دارای آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید استیک روند مشابهی را طی می‌کنند، درحالی‌که نمونه‌های فاقد سازگارکننده دارای روند جذب آب بالاتری هستند.

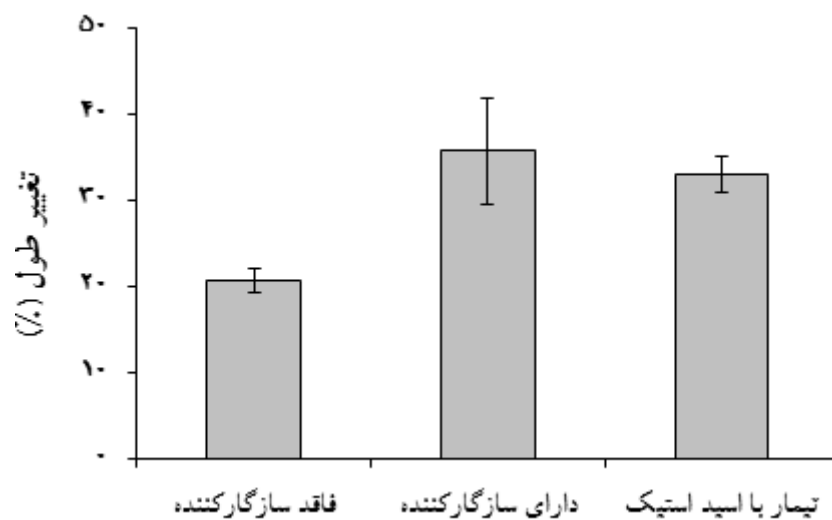
بر اساس شکل ۴ چندسازه دارای سازگارکننده مالییک انیدرید و نیز دارای آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید استیک دارای روند نزدیک به هم می‌باشند، درحالی‌که



شکل ۴- واکنش‌پذیری ضخامت نمونه‌های مورد بررسی



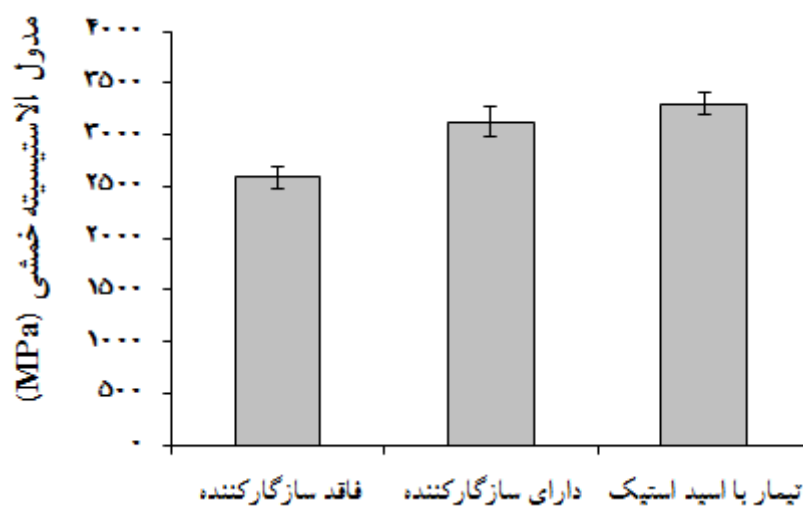
شکل ۵- مقاومت کششی نمونه‌های مورد بررسی



شکل ۶- تغییر طول کششی نمونه‌های مورد بررسی

تیمار شده با اسید استیک بیشترین مقادیر مدول الاستیسیته خمشی را نشان می‌دهند. درحالی‌که نمونه‌های چندسازه فاقد سازگارکننده دارای مدول الاستیسیته خمشی کمتری هستند.

در شکل ۶ چندسازه دارای سازگارکننده مالییک انیدرید بیشترین مقادیر تغییر طول کششی و چندسازه فاقد سازگارکننده کمترین تغییر طول کششی را دارند. بر اساس شکل ۷ نمونه‌های دارای آرد پوسته برنج

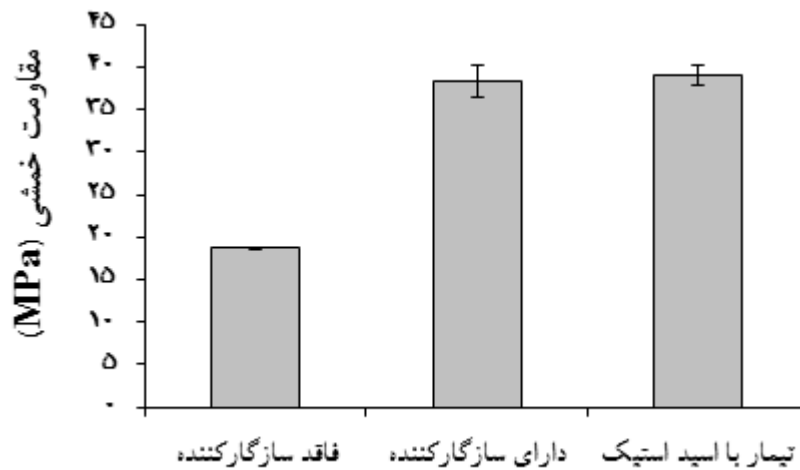


شکل ۷- مدول الاستیسیته خمشی نمونه‌های مورد بررسی

نمونه‌های چندسازه دارای سازگارکننده مالییک انیدرید مقادیر مشابه نمونه‌های دارای آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید استیک دارند.

در شکل ۸ نمونه‌های دارای آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید استیک بیشترین و نمونه‌های چندسازه فاقد سازگارکننده کمترین مقاومت خمشی را نشان می‌دهند.

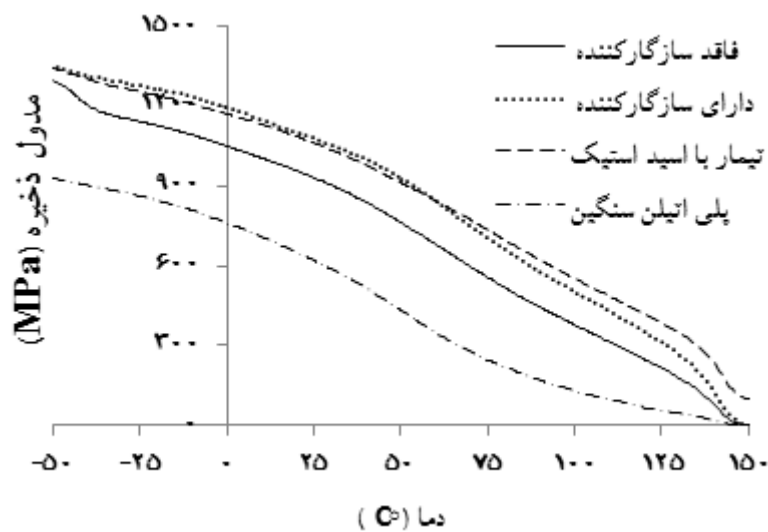




شکل ۸- مقاومت خمشی نمونه‌های مورد بررسی

مواد مورد مطالعه کاهش می‌یابد. به طوری که چندسازه‌های دارای سازگارکننده و چندسازه حاوی آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید استیک مدول ذخیره بیشتری نشان می‌دهند.

مقادیر مدول ذخیره چندسازه مورد مطالعه به عنوان تابعی از دما در محدوده  $-50$  تا  $+150$  °C در شکل ۹ آورده شده است. بر اساس شکل با افزایش دما مقادیر مدول ذخیره



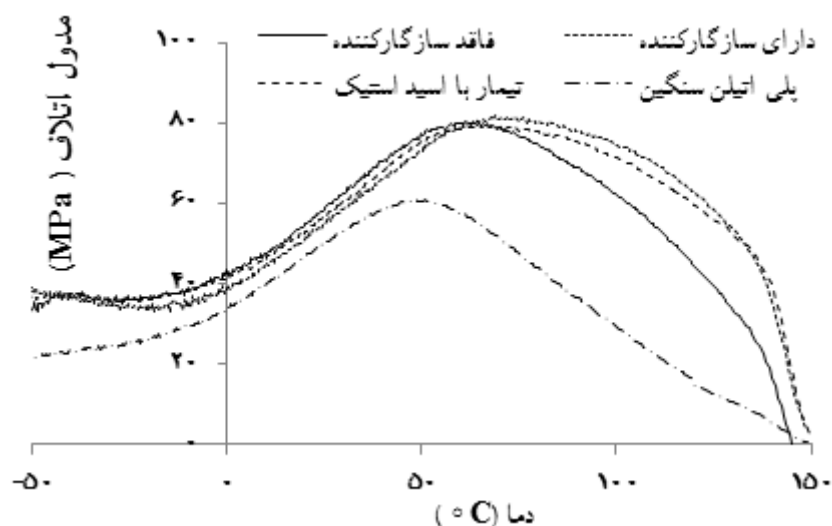
شکل ۹- مدول ذخیره در مواد مورد مطالعه

پیک در نمونه پلی اتیلن سنگین مشاهده می‌شود که مرتبط با فاز آسایش آلفای آن است و مطابق شکل با اضافه شدن پرکننده منحنی به دمای بالاتری شیفت می‌شود.

مقادیر مدول اتلاف چندسازه مورد مطالعه به عنوان تابعی از دما در محدوده  $-50$  تا  $+150$  °C در شکل ۱۰ آورده شده است. در دمای  $+50$  درجه سانتی‌گراد یک

نیز نمونه دارای آرد چوب تیمار شده با اسید استیک تقریباً مشابه هم پیک منحنی را به نقطه بالاتری هدایت می‌کنند (جمله‌بندی کمی نامفهوم است).

نمونه چندسازه فاقد سازگارکننده به دلیل وجود پرکننده نسبت به نمونه پلی‌اتیلن خالص، منحنی را به دمای بالاتری شیفت می‌دهد و چندسازه دارای سازگارکننده و



شکل ۱۰- مدول اتلاف در مواد مورد مطالعه

## بحث

در این پژوهش، تأثیر تیمار شیمیایی آرد پوسته برنج با اسید استیک گلاسیال در چندسازه آرد پوسته برنج و پلی‌اتیلن سنگین بر خواص متفاوت فیزیکی و مکانیکی آن در مقایسه با چندسازه آرد پوسته برنج دارای سازگارکننده مالیک انیدرید جفت شده با پلی‌اتیلن سنگین و نیز چندسازه فاقد سازگارکننده مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد. آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید استیک در مقایسه با آرد تیمار نشده، تغییراتی در ناحیه جذبی مربوط به گروه هیدروکسیل ( $3400 \text{ cm}^{-1}$ ) مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده کاهش باندهای هیدروکسیلی آرد تیمار شده با اسید استیک است. در ناحیه جذبی  $1740 \text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه کربونیل) نیز کاهش شدت پیک آرد پوسته برنج تیمار شده، ناشی از خروج مقداری همی سلولز از ترکیبات شیمیایی آرد پوسته برنج تیمار شده در نتیجه تیمار شیمیایی

است. زیرا همی سلولز از ترکیبات شیمیایی مواد لیگنوسلولزی است که به طور مشخصی وزن مولکولی پایین‌تر از سلولز دارند و نیز دارای طول زنجیره کوتاه است (Hill et al., 1998؛ Rowell et al., 1997). تغییرات ایجاد شده در آرد پوسته برنج موجب کاهش بخش‌های جاذب آب شده که در آزمون جذب آب، کاهش جذب آب نمونه‌ها و در نتیجه واکنش‌دهی ضخامت آنها را به دنبال دارد. بعلاوه با خروج این عوامل در آرد پوسته برنج از میزان قطبیت این مواد کاسته شده و در هنگام ترکیب با پلی‌اتیلن سنگین در هنگام ساخت چندسازه، بیشتر با آن سازگار می‌شود. با توجه به تحقیقات Espert و همکاران (۲۰۰۴) رفتار جذب آب در مواد مرکب از طریق مکانیزم جذب دیواره سلولی الیاف طبیعی و فرایند موینگی که از طریق خلل و فرج موجود در حد فاصل ماده لیفی و ماتریس عمل می‌کند، اتفاق می‌افتد. با افزایش سازگاری در اثر تیمار شیمیایی خلل و فرج بین آرد پوسته برنج و پلی‌اتیلن سنگین کم شده

در محل تماس دو فاز الیاف قطبی و پلیمر غیرقطبی سازگاری آن را افزایش داده و موجب بهبود اتصال بین دو فاز و افزایش مقاومت مکانیکی چندسازه می‌شود.

منطقه بین‌فازی در حقیقت سطح تماس یا مرز بین فازهاست که در آن خواصی از قبیل مدول، مقاومت، دانسیته، ضریب انبساط گرمایی و غیره از فازی به فاز دیگر تغییرات تدریجی یا ناگهانی دارد. به‌علاوه اینکه انتقال تنش از ماتریس به فاز تقویت‌کننده نیز از طریق منطقه بین‌فازی انجام می‌شود. در این سطح مشترک وجود هرگونه فاصله یا فضای باز می‌تواند مانند یک ترک عمل کرده و خواص چندسازه را تضعیف نماید یا موجب نفوذ آب شده و ویژگی جذب آب چندسازه را افزایش دهد. نتایج مربوط به مدول ذخیره در آزمون دینامیکی مکانیکی، و حرارتی نشان داد که افزایش دما مقدار مدول ذخیره چندسازه را کاهش می‌دهد. مدول ذخیره به پاسخ الاستیک مولکولی ماده مرکب وابسته است که حکایت از سفتی ماده دارد. ترکیب آرد پوسته برنج در پلی اتیلن سنگین موجب افزایش مدول ذخیره چندسازه نسبت به پلیمر خالص شد (Ghasemi & Farsi, 2010). نتایج نشان داد که با افزایش دما مدول ذخیره کاهش می‌یابد که علت آن نرم شدن پلیمر در دماهای بالاتر است. همچنین با اضافه شدن پرکننده آرد پوسته برنج همراه با افزایش دما مدول ذخیره کاهش می‌یابد که علت آن جدا شدن پرکننده از ماده زمینه به دلیل افزایش تغییر شکل ویسکوالاستیک چندسازه در منطقه بین‌فازی در دماهای بالاتر است (Huda et al., 2005). در چندسازه‌های دارای سازگارکننده و نیز چندسازه حاوی آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید استیک، بهبود محسوسی در مدول ذخیره مشاهده گردید که این امر به دلیل افزایش سفتی در منطقه بین‌فازی و اتصال قوی بین آرد و پلیمر است. مدول اتلاف، اندازه‌گیری انرژی جذب شده مرتبط با آسایش است که در ارتباط با پاسخ ویسکوز مواد است (Matuana et al., 1998). مدول اتلاف با افزایش پرکننده افزایش پیدا می‌کند. چندسازه دارای سازگارکننده و چندسازه حاوی آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید استیک دارای مقادیر بیشتری مدول

و با تشکیل اتصالات قوی امکان نفوذ آب به درون منطقه بین‌فازی کم می‌گردد. این حالت در چندسازه حاوی سازگارکننده نیز مشاهده شد. پیش تیمار قلبایی آرد پوسته برنج نیز موجب افزایش بخش‌های واکنش‌زا در هنگام تیمار با اسید استیک شده است (Kokot & Stewart, 1995). در معرض قرار گرفتن سلولز و در نتیجه افزایش بخش‌های واکنش‌زا در هنگام تیمار با اسید استیک موجب تغییر در ساختار شیمیایی آرد پوسته برنج گردید. در آزمون‌های کششی و خمشی، چندسازه‌های 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 مالیک بود، به طوری که نشان دادند که می‌تواند مرتبط با سازگاری بین آرد پوسته برنج تیمار شده با اسید استیک و پلی اتیلن سنگین باشد. تیمار آرد پوسته برنج با اسید استیک موجب کاهش قطبیت ماده لیگنوسولوزی شده و آن را به ماده زمینه پلیمری غیرقطبی نزدیک‌تر کرده و در نتیجه خواص چندسازه حاصل را بهبود داده است. Farsi (2010) نیز در چندسازه آرد چوب و پلی پروپیلن تیمارهای شیمیایی متفاوتی مثل بنزویل کلرید، اکریلونیتریل، اسید اکریلیک، سیلان و قلبایی بر روی آرد چوب انجام داد و نتیجه گرفت که این تیمارها موجب بهبود ناحیه اتصال و افزایش خواص مکانیکی چندسازه می‌شوند. علاوه بر این، چندسازه‌هایی که در آن از مالئیک انیدرید به‌عنوان سازگارکننده استفاده شد، مقاومت کششی و تغییر طول کششی، مدول الاستیسیته و مقاومت خمشی بهتری نسبت به چندسازه فاقد سازگارکننده مشاهده گردید. شاکری و هاشمی (Shakeri and Hashemi, 2004) چندسازه پلی اتیلن سنگین و کاه گندم را با استفاده از ۵ نوع جفت‌کننده متفاوت ساختند و دریافتند که بهترین خواص خمشی با استفاده از جفت‌کننده مالئیک انیدرید حاصل می‌شود. تأثیر عوامل جفت‌کننده در بهبود خواص چندسازه الیاف و پلیمر توسط Lu و همکاران (2000) نیز بررسی شد. بر اساس مطالعه آنان، عوامل سازگارکننده با ایجاد پلی

- Farsi, M., 2010, Wood-plastic composites: influence of wood flour chemical modification on the mechanical performance, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(24), PP: 3587-3592.
- Ghasemi, I. and Farsi, M., 2010. Interfacial Behavior of Wood Plastic Composites: Effect of Chemical Treatment on Wood Fibres. *Iranian Polymer Journal*. 19(10): 811-818.
- Garcia-Jaldon, C., Dupeyre, D., and Vignon, M. R., 1998. Fibres from semi-retted hemp bundles by steam explosion treatment. *Biomass Bioenergy*. 14:251-260.
- Herrera- France, p. and Aguilar, M., 1997. Effect of fiber treatment on the mechanical properties of LDPE- henequen cellulosic fiber composite. *Journal of applied polymer science* 10 (1): 197-207.
- Hill, A. S. C., Abdul Khalil, H. P. S., and Hale, M. D., 1998. A study of the potential of acetylation on improve the properties of plant fibres. *Industrial Crops and Products*. 8(1):53.
- Huda, M. S., Mohanty, A. K., Drzal, L. T., Misra, M., and Schut, E. 2005. Green composites from recycled cellulose and poly(Lactic Acid): Physico-mechanical and morphological properties evaluation. *Journal of materials and science*. 16, 4221-4229.
- Ichazo, M., Albano, C., Gonzalez, J., Perera, R., and Candal, M., 2001. Polypropylene/ wood flour composites: treatments and properties. *Composites structure*. 54(3): 207-214.
- 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.
- Jacob, M., Thomas, S., and Varughese, K., 2004. Mechanical properties of sisal I oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. *Composite Science and Technology*. 64: 955-965.
- Kokot, S. and S. Stewart, 1995. An Exploratory Study of Mercerized Cotton Fabrics by DRIFT Spectroscopy and Chemometrics. *Textile Research Journal*. 65(11), PP: 643-651.
- Lu, J. Z., Wu, Q. and Macnab, 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.
- Matuana, L. M., Balatinez, J. J., and Park, C. B., 1998. Effect of surface properties on adhesion between PVC and wood veneer laminates. *Polymer Engineer Science*. 38, 765-773.
- Mishra, S., Misra, M., Tripathy, S. S., Nayak, S. K., and Mohanty, A. K., 2001. Graft Copolymerization اتلاف بوده و به دلیل چسبندگی و سازگاری بیشتر بین آرد و پلیمر نسبت به نمونه چندسازه فاقد سازگارکننده پیک منحنی را به دمای بالاتری نسبت دادند.
- شایان ذکر است که نتایج تحقیق حاضر که به صورت یک روش تیمار اصلاحی الیاف لیگنوسلولزی در اداره ثبت اختراعات ثبت شده است، در چهارمین المپیاد بین‌المللی مخترعان و مبتکران و نوآوران ( شیراز، اردیبهشت ۱۳۹۳ ) در بخش مهندسی شیمی و پلیمر صاحب مدال نقره گردید.

### منابع مورد استفاده

- 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.
- Amir Khizi, d.H., 2001. Working blend polymer industry. Author: John, S., Dick. Publication Center, Isfahan University.
- 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.
- Bledzki, A. K., and Gassan, J., 1999. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Journal of Progress in polymer science*. 24, 221-274.
- Choudhury, A., and Adhikari, B., 2007, Recycled milk pouch and virgin LDPE-LLDPE-based jute fiber composites. *Polymer Composites*. 28:78-88.
- Chow P., Bowers, T., Bajwa D. S. and Lu, W.D. 1999. Mechanical holding power of melt-blend boards made from recycled Plastic and kanaf. Second annual American Kanaf Secoity Conference. Feb.25-26.
- 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.
- Farsi, M., Khademi Islam, H., Tlaeipour, M., Hmasy, A. and Ghasemi, A., 2008, The effect of chemical modification on mechanical properties of polypropylene composite lignocellulosic waste, *Marine Sciences and Natural Resources*, Issue IV, 1387, 64-53.

- coupling agents on mechanical properties HDPE/wheat straw composites. *Polymers & polymer composites* 12 (5): 449-452.
- Sreekala, M. and Thomas, S., 2003. Effect of fiber modification on water-sorption characteristics of oil palm fibers. *Composite Science and Technology*. 63(6):861
- Tserki, V., Matzinos, P., Zafeiropoulos, N.E., and Panayiotou, C., 2006. Development of Biodegradable Composites with Treated and Compatibilized Lignocellulosic Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 100(6), PP: 4703-4710.
- 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.
- Yam, K. L., Gogoi, B., Lai, C. C., and Selke, S. E., 1998. Compounding wood fibers and recycled HDPE using a twin-screw extruder. *Journal of Polymer Science and Engineering*, 30(11): 693-699.
- Zhang, S. Y., Zhang, Y., Bousmina, M., Sain, M., and Choi, P. 2007. Effects of Raw fiber Materials, Fiber Content, and Coupling Agent Content on Selected Properties of Polyethylene/Wood Fiber Composites. *Polymer Engineering and Science*, 47(10):1678-1687.
- of Acrylonitrile on Chemically Modified Sisal Fibers. *Macromolecular Materials and Engineering*. 286(2):107-113.
- Mohanty, A. K., Misra, M., and Drzal, L. T., 2001. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview. *Composite Interfaces* 8 (5), 313-343.
- Oksman, K., Lindberg, H. and A. Holmgren, 1998, The nature and location of SEBS-MA compatibilizer in polyethylene-wood flour composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 69(1), PP: 201-209.
- Rahimi, H., 2000, The introduction of composites, *Proceedings of the Second and short-term training course reinforced plastics*. Amirkabir University of Technology.
- Ray, D., B.K Sarkar B. K., Rana and Bose, N. R., 2001. effect of the alkali treated jute fibers on composite properties. *Bulletin of materials science*. 24(2): 129-135.
- Rowell, R. M., Young, R.A. and Rowell, J. K., 1997. *Paper and composites from agro-based resources*. CRC lewis Publishers, Boca Raton FL.
- Saheb, D., and Jog J., 1999. Natural fiber polymer composites: a review. *Advances in Polymer Technology*. 18 (1): 351-363.
- Shakeri, A. R., and Hashemi S. A., 2004. Effect of

## Chemical treatment of rice husk with acetic acid as substitute for MAPE in rice husk/high density polyethylene composite

A. Najafi

-Associate Prof., Department of Wood Science and Technology Islamic Azad University, Chaloos Branch, Chaloos, Iran,  
Email: ab\_najafi@yahoo.com

Received: Jan., 2015 Accepted: April, 2015

### Abstract

In this study, the effect of chemical treatments of rice husk flour on physical and mechanical properties of rice husk flour / high density polyethylene composite was studied. Rice husk was milled and the particles passed through the 60 meshes sieve was selected for treatment. Initially, dried rice husk flour was subjected to chemical treatment with acetic acid and then, was mixed with high density polyethylene powder at the weight ratio of 60% filler loading in an internal mixer. After milling of mixed material, samples of composites were made by injection molding method. Physical and mechanical properties of treated rice husk flour / high density polyethylene composites were compared to untreated composite and a composite including a PE-g-MA coupling agent (MAPE) that were produced by the same method. Dynamic Mechanical-Thermal Analyze (DMTA) of specimens in the temperature range of -50 to +150 °C was taken and storage modulus and loss modulus were measured. FTIR spectra of chemical treatments of rice flour husks were also investigated to define the extent changes in the functional groups being studied. Results of FTIR indicated that the chemical treatment of rice husk led to a change of OH group absorbance on  $3436\text{ cm}^{-1}$  and a peak in the region of  $1741\text{ cm}^{-1}$  related to functional group of C=O. Results also indicated that all of properties of composites containing treated rice husk flour with acetic acid were improved.

**Keywords:** Chemical treatment, HDPE, rice husk, mechanical properties, physical properties.