



## اثر متیل دی فنیل دی ایزوسیانات و پلی پروپیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید بر ریخت شناسی و خواص فیزیکی-مکانیکی کامپوزیت های چوب پلاستیک بر پایه پلی اتیلن حاوی نانوسیلیکا و نانورس

هادی علی یاری بروجنی<sup>1</sup>، بابک نصرتی<sup>2\*</sup>، رحیم محبی گرگری<sup>3</sup>

1- دانشجو دکتری، مهندسی صنایع چوب و فراورده های سلولزی، دانشگاه زابل، زابل

2- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه زابل، زابل

3- مربی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه زابل، زابل

\* Nosrati.Babak@uoz.ac.ir, 98615- 538 صندوق پستی

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

دریافت: .....

پذیرش: .....

کلیدواژگان:

متیل دی فنیل دی ایزوسیانات

مالئیک انیدرید پلی پروپیلن

نانوسیلیکا

نانورس

پلی اتیلن پرچگالی

این تحقیق، با هدف بررسی سازگار کننده متیل دی فنیل دی ایزوسیانات و مالئیک انیدرید پلی پروپیلن بر ریخت شناسی و خواص فیزیکی- مکانیکی کامپوزیت چوب پلاستیک حاوی نانوسیلیکا و نانورس، پلی اتیلن پرچگالی، آرد چوب انجام گردید. بدین منظور 3٪ سازگار کننده به همراه ذرات نانو در 3 سطح 0٪، 2٪، 4٪ با دستگاه مخلوط کن داخلی مخلوط و با استفاده از روش قالب گیری تزریقی نمونه های آزمایشی تهیه شدند. سپس خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه ها نظیر جذب آب و واکنش پذیری ضخامت، مدول و استحکام های کششی و خمشی و استحکام ضربه بر نمونه ها انجام گرفت. نتایج نشان داد که افزایش ذرات نانو تأثیر مثبتی بر خواص فیزیکی و مکانیکی به استثنای استحکام به ضربه داشته و باعث بهبود آن ها شده است. هر چند که حضور نانوسیلیکا منجر به افزایش جذب آب کامپوزیت ها شده است. بررسی طیف FTIR و الگوی XRD توزیع نانورس در زمینه پلیمری از نوع بین لایه ای بوده و در نانوسیلیکا تجمع و انباشتگی ذرات نانو و افزایش ابعاد بلورها در کامپوزیت می باشد. نتایج استحکام خمشی، کششی توسط میکروسکوپ الکترونیکی روشی مورد تأیید قرار گرفت.

## Effect of methylene diphenyl diisocyanate and maleic anhydride grafted polypropylene on morphology and physical-mechanical properties of polyethylene based wood-plastic composites containing nanosilica and nanoclay

Hadi Aliyari Boroujeni<sup>1</sup>, Babak Nosrati<sup>1\*</sup>, Rahim Mohebbi Gargari<sup>1</sup>

1- Department of Wood and Paper Science and Technology, University of Zabol, Zabol, Iran

\* P.O.B. 98615- 538, Zabol, Iran, nosrati.babak@uoz.ac.ir

### Keywords

Methylene diphenyl diisocyanate  
Maleic anhydride Polypropylene  
Nano Silica  
Nano Clay  
High density polyethylene/HDPE

### Abstract

This research was conducted with the aim of investigating the compatibilizer of methyl diphenyl diisocyanate and maleic anhydride polypropylene on the morphology and physical-mechanical properties of wood-plastic composite containing nanosilica and nanoclay, high density polyethylene, wood flour. For this purpose, 3% compatibilizer along with nano particles at 3 levels of 0%, 2%, 4% were mixed with an internal mixer and test samples were prepared using the injection molding method. Then, the physical and mechanical properties of the samples such as water absorption and thickness swelling, modulus and tensile and bending resistances and impact resistance were performed on the samples. The results showed that the increase of nano particles had a positive effect on the physical and mechanical properties except impact resistance and improved them. However, the presence of nano-silica has led to an increase in the water absorption of composites. Examining the FTIR spectra and XRD patterns, the distribution of nanoclay in the field of polymer is of interlayer type, and in nanosilica, there is the accumulation of nano particles and the increase in the dimensions of the crystals in the composite. The results of bending and tensile strength were confirmed by scanning electric microscope.

## 1- مقدمه

تولید چوب پلاستیک حدود چند دهه پیش‌تر قدمت ندارد اما قابلیت جایگزینی این محصول در موارد متعددی از کاربردهای چوب ماسیو<sup>1</sup>، تخته فیبر و تخته‌لایه، مصرف این کامپوزیت‌ها را گسترده‌تر کرده است [1]. در ساخت این فراورده محدود و وسیعی از پلیمرها مانند پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌وینیل کلراید) و ... همراه با پرکننده‌های سلولز نظیر آرد چوب و الیاف چوب، مواد لیگنوسولزی مانند کتان، کنف، بامبو و... مورد استفاده قرار می‌گیرد [2].

مواد مرکب چوب پلاستیک شامل چوب (از قبیل پودر چوب یا الیاف چوب) به عنوان پرکننده و پلیمر گرانرم) از قبیل پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌وینیل کلراید) به عنوان زمینه است. مواد مرکب چوب پلاستیک خانواده نسبتاً جدیدی از مواد مرکب هستند. پرکننده‌های طبیعی مانند چوب نسبت به پرکننده‌های مصنوعی دارای قیمت و چگالی کمتری هستند. اخیراً کاربردهای کامپوزیت چوب پلاستیک به دلیل مزایایی از قبیل قابلیت تجدیدپذیری، استحکام و سفتی مناسب، چگالی و هزینه پایین، افزایش قابل توجهی پیدا کرده است [3].

اما بایستی توجه داشت که به دلیل قطبی بودن الیاف طبیعی در مقابل ماهیت غیرقطبی بستر پلیمری، اتصالات ایجاد شده ضعیف بوده و خواص استحکامی کامپوزیت حاصل کاهش می‌یابد. لذا به منظور رفع این مشکل محققان استفاده از سازگارکننده‌ها را برای بهبود ویژگی‌های سطحی کامپوزیت‌ها توصیه کرده‌اند. از جمله این سازگارکننده‌ها که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است می‌توان به مالئیک انیدرید پیوندخورده با پلی‌پروپیلن و متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات اشاره نمود. عامل سازگارکننده پلی‌پروپیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید با ایجاد پیوندهای شیمیایی بین دو فاز الیاف طبیعی و بستر پلیمری مانند پلی‌موجب تقویت اتصالات فصل مشترک بین دو فاز و در نتیجه بهبود ویژگی‌های کامپوزیت می‌گردد. در صورتی که سازگارکننده ایزوسیانات از نظر فعل و انفعالات شیمیایی تأثیرات به مراتب کمتری نسبت به مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن<sup>2</sup> بر خواص کامپوزیت دارد که این امر ممکن است در اثر تقلیل و کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری بستر باشد. گروه‌های NCO- در ایزوسیانات به‌صورت شیمیایی با گروه‌های هیدروکسیل سلولز و لیگنین واکنش داده و موجب تشکیل پیوندهای اورتان می‌شود [4]. نتایج بررسی اثر استفاده از مالئیک انیدرید تقویت‌شده با پلی‌پروپیلن در کامپوزیت چوب پلاستیک توسط شهرکی و همکاران [5] نشان داد که وجود انیدرید مالئیک پلی‌پروپیلنی نه‌تنها واکنش شیمیایی داخلی را به‌وجود می‌آورد بلکه ممکن است موجب به‌وجود آمدن اتصالات قوی‌تر نیز در کامپوزیت‌ها شود [5].

در پژوهشی شاکری و همکاران [6] در نتایج بررسی اثر همزمان جفت‌کننده‌های هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات و پلی‌اتیلن پیوند خورده مالئیک انیدرید بر خواص مکانیکی چندسازه آرد چوب- پلی‌اتیلن پرچگالی ابراز داشتند که افزودن جفت‌کننده پلی‌اتیلن پیوند خورده مالئیک انیدرید به مقدار 4 درصد و جفت‌کننده ایزوسیانات به مقدار 2 درصد افزایش خواص خمشی و کششی کامپوزیت چوب پلاستیک گردید. همچنین استفاده ترکیبی از جفت‌کننده‌ها سبب بهبود خواص کششی، خمشی و به ویژه استحکام ضربه شد. همچنین آزاد و همکاران [7] اثر عامل سازگار کننده پلی‌پروپیلن جفت شده با مالئیک انیدرید بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی ماده مرکب آرد نی

پلی‌پروپیلن مورد مطالعه قرار دادند بدین نتیجه رسیدند که افزودن سازگارکننده، به طور سبب بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی ماده مرکب نی پلی‌پروپیلن گردید.

استفاده از مالئیک انیدرید تقویت‌شده با پلی‌پروپیلن به عنوان سازگارکننده در کامپوزیت توسط محققان مختلفی از جمله حق پناه و همکاران [8]، مورد بررسی قرار گرفته است؛ به‌طوری که نتایج بررسی‌ها حاکی از آن است که با افزودن سازگارکننده در ترکیب کامپوزیت، بهبود معنی‌داری در خواص مکانیکی و فیزیکی ایجاد می‌شود. علاوه بر سازگارکننده‌ها که می‌توانند سبب بهبود ویژگی‌های کامپوزیت‌ها گردند، امروزه با ورود فناوری نانو در عرصه علم مواد، پلیمرهای تقویت‌شده با فاز نانو مورد توجه بسیاری از جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته است. از دیدگاه صنعتی آنچه باعث جلب توجه بسیاری از صنایع به این موضوع شده، بهبود چشم‌گیر خواص کامپوزیت‌ها می‌باشد [3]. از جمله این نانوذرات می‌توان به ذرات نانورس اشاره کرد که به علت ابعاد خاص و ضریب ظاهری بالا در مقایسه با سایر پرکننده‌ها، در مقادیر بسیار اندک موجب بهبود خواص کامپوزیت‌های پلیمری می‌شود به عبارتی تأثیر ذرات نانورس بر خصوصیات کامپوزیت‌ها به شکل، اندازه، ضریب ظاهری، نوع، مقدار و کیفیت پراکنده شدن ذرات و چسبندگی آن‌ها در سطح اتصال بستگی دارد [8، 9]. علاوه بر نانوذرات رس، نانوذرات سیلیکا نیز از جمله تقویت‌کننده‌های پرمصرف در کامپوزیت‌های پلیمری محسوب می‌شود که متشکل از ذراتی است که دارای شکل گلوله‌ای بوده و با قطر کمتر از 100 نانومتر به‌صورت ذرات پودر و یا معلق در محلول قابل انتشار می‌باشد. این نانوذرات با ابعاد بسیار کوچک و سطح تماس بالا کاربرد فراوانی در صنایع پلیمری و روکش‌های سطح داشته و به دلیل دارا بودن سختی، مدول و استحکام بالا باعث بهبود خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیت‌ها می‌گردند [10]. به طوری که کامپوزیت‌های حاصل از نانوسیلیکا به عنوان یک اهمیت تکنولوژیکی که در صنعت کاربردهای فراوانی دارد، شناخته شده است [11، 12]. این نانوکامپوزیت‌ها توانایی بهبود استحکام‌ها به‌خصوص استحکام ضربه و کشش را دارا می‌باشند [13].

حق پناه و همکاران [8] و شهرکی و همکاران [5] در نتایج تحقیقات خود اعلام داشتند که کلیه خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت چوب پلاستیک به‌استثنای استحکام ضربه، با افزایش مقدار نانورس بهبود یافته است. به نحوی که با افزایش مقدار ذرات نانورس، فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی رس به دلیل نفوذ ماده سازگارکننده به درون لایه‌ها و بهبود سطح مشترک افزایش می‌یابد.

هان<sup>3</sup> و همکاران [14] و کرد [9] طی بررسی‌های خود اظهار داشتند که اضافه کردن ذرات نانورس به کامپوزیت حاصل از الیاف بامبو و پلی‌اتیلن پرچگالی، مدول الاستیسیته و استحکام‌های خمشی و کششی را به‌طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد ولی استحکام ضربه دستخوش کاهش می‌شود.

اسماعیلی مقدم و همکاران [11] در نتایج بررسی تأثیر نانوسیلیس بر خواص نانوکامپوزیت هیبریدی پلی‌پروپیلن-آرد چوب ابراز داشتند که افزایش ذرات نانوسیلیس تأثیر مثبتی بر خواص مکانیکی داشته و باعث بهبود آن‌ها شده است. ضمن این که با افزایش مقادیر ذرات نانوسیلیس جذب آب در کامپوزیت‌ها افزایش یافته است، در صورتی که این روند در مورد واکنشیدگی ضخامت به صورت کاهش بود.

<sup>3</sup> Han

<sup>1</sup> Massio Wood

<sup>2</sup> Maleic anhydride grafted- polypropylen

پروین زاده گشتی و همکاران [10] با بررسی تأثیرات استفاده از نانوسیلیکا به این نتیجه رسیدند که با افزایش مقدار مشخصی نانوسیلیکا مدول و استحکام کششی افزایش می یابد. ذرات نانوسیلیکا به عنوان یک عامل هسته زا در رشد بلورها عمل کرده و به تبع آن باعث افزایش بلورینگی و استحکام کامپوزیت می گردد.

بنابراین با توجه به اهمیت تقویت و افزایش انعطاف پذیری فرآورده های کامپوزیت چوبی در راستای توسعه پایدار و حفظ منابع طبیعی، جلوگیری از تخریب و آلودگی های زیست محیطی و کمک به اقتصاد کشور و پاسخ به مجموعه ای از سؤالات بنیادی در مورد خواص نانوکامپوزیت ها انجام این دست پژوهش ها ضروری به نظر می رسد. بنابراین هدف از این تحقیق بررسی میزان اثرگذاری نانوذرات رس و نانوذرات سیلیکا در حضور سازگارکننده های متیل دی فنیل دی ایزوسیانات و مالئیک انیدرید پیوند خورده با پلی پروپیلن و دستیابی به بهینه ترین خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت چوب پلاستیک حاصل از این مواد است.

**جدول 1** درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده ترکیبات مختلف کامپوزیت چوب پلاستیک (تیمارهای مورد مطالعه)

**Table 1** Weight percentage of components of various wood-plastic composites (studied treatments)

شماره تیمار	ماده چوبی (%)	بستر پلیمری (%)	عامل سازگارکننده		نانوذرات	
			MAPP (%)	MDI (%)	نانورس (%)	نانوسیلیکا (%)
1	50	47	3	-	-	-
2	50	45	3	-	2	-
3	50	43	3	-	4	-
4	50	45	3	-	-	2
5	50	43	3	-	-	4
6	50	45	-	3	2	-
7	50	43	-	3	4	-
8	50	45	-	3	-	2
9	50	43	-	3	-	4
10	50	47	-	3	-	-

## 2- مواد و روش ها

### 1-1- مواد

در این پژوهش از پلی اتیلن پرچگالی گونه HD-5218 UA با چگالی 0.95 و شاخص جریان مذاب 18 g/10 Min از محصولات شرکت پتروشیمی تبریز به عنوان بستر پلیمری و از آرد چوب نراد با اندازه ابعاد مش 30 به عنوان فاز طبیعی استفاده شد. پلی پروپیلن پیوند خورده مالئیک انیدرید تهیه شده از شرکت کیمیا جاوید سیاهان با شاخص جریان مذاب 10 / 60 min ، چگالی 0.902 گرم بر سانتی متر مکعب و متیل دی فنیل دی ایزوسیانات تهیه شده از شرکت مواد مهندسی مکرر با جرم مولکولی 250/25g/mol چگالی 1.23 گرم بر سانتی متر مکعب نام تجاری DESMODUR به عنوان سازگارکننده مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از ذرات نانورس، مونت موریلونیت (Sigma Aldrich K10) با اندازه ذرات 1-2 nm ، چگالی 0.7 gr/ cm<sup>3</sup> و ذرات نانوسیلیکا از نوع رسوبی، محصول شرکت آمریکایی US Research Nano با اندازه ذرات 20-30 nm چگالی 2.4 gr/ cm<sup>3</sup>، گونه KH 570-Silane coated به عنوان تقویت کننده استفاده گردید.

### 2-2- روش ها

#### 1-2-2- فرایند اختلاط و ساخت نمونه های آزمونی

فرایند اختلاط مواد مطابق با جدول 1 انجام شد. برای اختلاط بهتر و همگن در آغاز آرد چوب، پلی اتیلن پرچگالی، نانو (رس، سیلیکا) و سازگارکننده های (پلی پروپیلن پیوند خورده مالئیک انیدرید، متیل دی فنیل دی ایزوسیانات) به کمک مخلوط کن آزمایشگاهی با سرعت 1500 rpm و به مدت 20 دقیقه با هم مخلوط شدند. سپس وارد دستگاه مخلوط کن داخلی دو ماردرانه ناهمسوگرد شرکت Brabender که دمای اکسترودر در ابتدایی ترین قسمت بعد از محفظه ورودی دستگاه 140 درجه سانتی-گراد، در قسمت میانی 150 و در قسمت پایانی دستگاه به 160 درجه سانتی-گراد می رسید. همچنین سرعت دورانی مارپیچ دستگاه اکسترودر 70 rpm و سرعت خروج مواد از دستگاه 2 m/min می باشد. مواد داغ شکل پذیر به دست آمده از فرایند اختلاط، پس از خارج شدن از مخلوط-کن داخلی جمع آوری و پس از سرد شدن به منظور تهیه گرانول از دستگاه خردکن نیمه صنعتی ساخت شرکت Wieser مدل WG-LS



**Fig1** Standard test samples

شکل 1 نمونه های آزمونی استاندارد

### 2-2- اندازه‌گیری خواص فیزیکی و مکانیکی

استحکام و مدول کشسانی خمشی مطابق با استاندارد ASTM- D790 و با سرعت بارگذاری 2 mm/min و استحکام و مدول کشسانی کشش مطابق با استاندارد ASTM- D638 و با سرعت بارگذاری 5 mm/min بر نمونه‌ها انجام شد. برای این منظور از دستگاه HOUNS با مدل H 25 KS با ظرفیت سلول 25000 نیوتن استفاده شد. همچنین استحکام ضربه فافدار با استفاده از دستگاه Santam- sit- 20 D با ظرفیت 20 ژول طبق استاندارد ASTM- D256 اندازه‌گیری گردید. آزمون‌های فیزیکی نیز شامل جذب آب و واکنشیدگی ضخامت مطابق با آیین‌نامه ASTM- D7031- 04 انجام و در نهایت مقدار جذب آب و واکنشیدگی ضخامت با استفاده از روابط ریاضی محاسبه شدند.

### 2-3- ریخت‌شناسی

#### 2-3-1- طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD)

جهت بررسی ریخت‌شناسی و اطمینان از تشکیل توده بلور در نانوکامپوزیت‌های ساخته شده از آزمون تفرق اشعه ایکس استفاده گردید. در این تحقیق از دستگاه XRD با تشعشع لامپ CuKa تحت ولتاژ 35 KV و جریان 25MA با تیوب آهن با طول موج 1.54 آنگسترم و اندازه گام 0.02 درجه بر ثانیه و زاویه تابش برای نانورس در دامنه 7-0 و برای نانوسیلیکا بالای 20 درجه استفاده گردید.

#### 2-3-2- طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

جهت بررسی نحوه عملکرد پلی‌پروپیلن پیوند خورده با مالئیک‌انیدرید و متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات به‌عنوان جفت‌کننده در ساخت کامپوزیت‌های چوب پلاستیک از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه BRUKER، مدل TENSOR27 استفاده گردید. برای این منظور ابتدا قسمتی از خرده‌های گرانول تهیه شده پس از انجام مخلوط‌سازی توسط دستگاه اکسترودر با ماده برمیدپتاسیم مخلوط و به‌وسیله پرس دستی فشرده شد. سپس جهت تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی از طریق شدت طیف و جذب در نواحی مختلف دیسک تولید شده در داخل سلول دستگاه تحت تابش اشعه مادون قرمز در دامنه  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$  قرار گرفت.

#### 2-3-3- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به‌منظور بررسی دقیق‌تر مورفولوژی سطوح شکست و ناحیه بینابینی پلیمری و پرکننده‌ها و همچنین نحوه پراکنش و توزیع ذرات نانوسیلیکا و نانورس در بستر پلیمری، تصاویری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه گردید. در این روش از سطح شکست نمونه‌های آزمون خمش، مقطع گیری شد و مقاطع به دلیل جلوگیری از پدیده بار ساکن توسط لایه نازکی از طلا پوشیده شدند. مدل این دستگاه EM3200، از نوع KYKY با ولتاژ 25 کیلووات و بزرگ‌نمایی 0-75000 برابر است.

### 2-4- آنالیز آماری داده‌ها

داده‌های این بررسی توسط نرم افزار SPSS با استفاده از آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی متعادل تجزیه و تحلیل شد و در صورت معنی‌داری تیمارها در سطح اطمینان 95 درصد، اختلاف بین میانگین‌ها با استفاده از روش آزمون چند دامنه دانکن بررسی گردید.

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- مدول و استحکام‌های خمشی و کششی

مقایسه بین تیمارهای مختلف در شکل 2 تا 5 نشان می‌دهد استفاده از 3 درصد

سازگارکننده مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن، موجب افزایش مدول و استحکام خمشی، کششی می‌شود همچنین اضافه کردن نانورس تا 4 درصد مدول، استحکام خمشی و کششی کامپوزیت را افزایش داد. کامپوزیت ساخته شده با 3 درصد سازگارکننده مالئیک انیدرید و نانوسیلیکا از 0 به 2 درصد مدول، استحکام خمشی و کششی افزایش و از 2 به 4 درصد افزایش نانوسیلیکا موجب کاهش مدول، استحکام خمشی و کششی شد. سازگارکننده مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن، سبب افزایش بیشتری در استحکام خمشی و کششی نسبت به سازگارکننده متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات<sup>1</sup> شده است. این موضوع را این‌گونه می‌توان بحث کرد که عوامل سازگار کننده عمدتاً دارای گروه‌های دو یا چند عاملی بوده که با فعالیت و واکنش قوی داخلی گروه‌های قطبی الیاف سلولزی به شکلی از اتصال‌های کووالانسی و هیدروژنی قرار می‌گیرند. در این میان مالئیک انیدرید پیوندخورده با پلی‌پروپیلن دارای گروه‌های عاملی (O=C(O)CO<sub>2</sub>) دارای یک ترکیب آلفا و بتا غیراشباع کربونیل با یک اتصال دوگانه کربن- کربن و دو گروه کربوکسیل می‌باشند. این ساختمان دارای پیوندهای دوگانه‌ای هستند که به طور فزاینده‌ای قابلیت واکنش اتصال دوگانه کربن- کربن را روی بستر پلیمر در تمام پیوندهای تحت تاثیر رادیکال‌های شروع‌کننده افزایش می‌دهد. زنجیره مالئیک انیدرید بسیار کوتاه‌تر از بستر پلیمر و الیاف سلولزی می‌باشد ولی در واکنش قادر به ایجاد اتصال قوی می‌باشد. اتصال‌های استری میان پلیمر مالئیکی و گروه هیدروکسیلی سلولز چسبندگی مناسب میان الیاف و بستر را به وجود آورده که باعث افزایش مدول و استحکام‌های خمشی و کششی می‌گردد [15]. از طرفی دیگر دلیل استحکام پایین کامپوزیت حاوی متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات نسبت به کامپوزیت حاوی مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن این است که سازگارکننده متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات برخلاف مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن به‌جای فعل و انفعالات شیمیایی و اندروالس میان ساختارهای غیرقطبی، پیوندها و اتصالات مکانیکی بین اجزا را تقویت می‌کند از این‌رو می‌توان نتیجه گرفت که جفت‌کننده متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات از نظر فعل و انفعالات شیمیایی تأثیر قابل‌توجهی بر خواص کامپوزیت ندارد که این امر ممکن است در اثر تقلیل و کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمر بستر باشد [4].

همچنین همان‌طور که در شکل 2 تا 5 مشاهده می‌شود افزایش مقدار نانورس و وجود مورفولوژی بین لایه و لایه لایه‌ای در نانوکامپوزیت به‌دلیل تأثیر بین سطحی زنجیره‌های آلی و ذرات نانورس و نیز جهت یافتگی ذرات سیلیکات لایه‌ای موجب افزایش مدول و استحکام‌های خمشی و کششی در نانوکامپوزیت شده است [16] 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 می‌شود که ذرات نانورس به عنوان تقویت‌کننده موجب می‌شوند سطح مشترک بین دو فاز افزایش یابد [12] از طرفی با افزودن نانورس در نتیجه تورم لایه‌های رس و ایجاد چسبندگی قوی بین پلیمر و خاک رس، مدول و استحکام‌های خمشی و کششی کامپوزیت افزایش می‌یابد [17] بنابراین با افزایش مقدار نانورس از 0 تا 4 درصد مدول و استحکام‌های کششی و خمشی کامپوزیت افزایش می‌یابد [14].

با افزایش میزان نانوسیلیکا نیز از 0 به 2 درصد مدول و استحکام‌های خمشی و کششی نانوکامپوزیت افزایش یافته، ولی با افزایش این نانوذرات از 2 تا 4 درصد مقدار این مدول و استحکام‌ها کاهش یافته است. از این‌رو افزایش مدول و استحکام‌ها تا سطح 2 درصد نانوسیلیکا دو مکانیسم وجود دارد:

<sup>1</sup> Methylene diphenyl diisocyanate

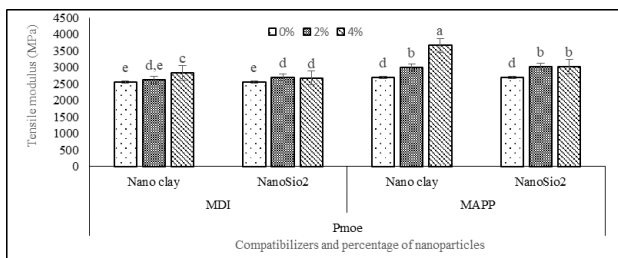


Fig 5 The mutual effect of compatibilizers and the amount of nano particles on the tensile modulus

شکل 5 تاثیر متقابل سازگار کننده ها و مقادیر ذرات نانو بر مدول کششی

### 3-2- استحکام ضربه فاق دار

همان طور که در شکل 6 مشاهده می شود استفاده 3 درصد سازگار کننده مالئیک انیدرید پلی پروپیلن، استحکام ضربه فاق دار بیشتری نسبت به سازگار کننده متیل دی فنیل دی ایزوسیانات داد، همچنین اضافه کردن نانوس و نانوسیلیکا از 0 به 4 درصد موجب کاهش استحکام ضربه فاق شد.

یکی از دلایل افزایش استحکام ضربه در نمونه های دارای سازگار کننده و فاقد ذرات نانوس را می توان به بهبود چسبندگی بین پلی پروپیلن و الیاف چوب نسبت داد. ولی مقایسه بین تیمارهای مختلف در شکل 6 نشان می دهد که استفاده از سازگار کننده مالئیک انیدرید پیوند خورده با پلی پروپیلن سبب افزایش بیش تری در استحکام ضربه نسبت به سازگار کننده ایزوسیانات شده است. دلیل این امر را این گونه می توان بحث کرد که جفت کننده متیل دی فنیل دی ایزوسیانات برخلاف مالئیک انیدرید پلی پروپیلن به جای فعل و انفعالات شیمیایی و اندروالاس میان ساختارهای غیر قطبی، پیوندها و اتصالات مکانیکی بین اجزا را تقویت می کند از این رو می توان نتیجه گرفت که جفت کننده متیل دی فنیل دی ایزوسیانات از نظر فعل و انفعالات شیمیایی تأثیر قابل توجهی بر خواص کامپوزیت ندارد که این امر ممکن است در اثر تقلیل و کاهش تحرک زنجیره های پلیمر بستر باشد [4]. NCO در ایزوسیانات به صورت شیمیایی با گروه OH سلولز و همچنین لیگین واکنش نشان داده و موجب تشکیل پیوند اورتان می شود. از طرفی دیگر برخلاف دیگر استحکام های مکانیکی افزودن ذرات نانوس و نانوسیلیکا سبب کاهش استحکام ضربه می گردد. کاهش این استحکام را در نمونه های دارای ذرات نانوس می توان به ساختار بلورین، مقدار پراکنش ذرات نانوس و نحوه اتصال آن ها با پلیمر در سطح اتصال تجمع توده های نانوس نسبت دادند. به طوری که تجمع و تراکم توده های نانوس در تشکیل مناطق با تمرکز تنش بالا از یک طرف و عدم تشکیل ساختار ورقه ای از طرف دیگر از جمله دلایل کاهش استحکام ضربه بدون فاق کامپوزیت ها می باشد. همچنین حضور نانوذرات رس انرژی جذب شده توسط کامپوزیت را افزایش می دهد، از این رو افزایش مقدار نانوس مناطقی را در بستر پلیمری به وجود می آورد که موجب تمرکز بیش تر تنش شده و رشد ترک را از آن ناحیه آغاز می کند [20]. در خصوص نانوذرات سیلیکا نیز بروز پدیده کلوخینگی سیلیکاتی می تواند به کاهش استحکام ضربه گردد. نانوسیلیکا کلوخ های بزرگی در کامپوزیت به وجود می آورد که پراکنش ذرات آن در بستر همگن نیست و نانوسیلیکا تنها نقش ناهمگنی را بازی می کند [21]. به نحوی که موجب کاهش خاصیت ترکندگی پلیمر در اثر استفاده از مقادیر بالای نانوسیلیکا می گردد که منجر به اتصال نامناسب الیاف لیگنوسلولوزی و بستر می شود [11].

مکانیسم اول مرتبط با این موضوع است که نانوسیلیکا از طریق تحمل تنش، تنش بین الیاف و بستر را بالا می برد [18]. مکانیسم دوم نیز بر این موضوع دلالت دارد که ذرات نانوسیلیکا به عنوان عامل هسته گذار در رشد بلورها عمل می کنند از این رو در اثر ورود این نانوذرات تعداد بلورها افزایش می یابد. از طرف دیگر نانوذرات سیلیکا به علت انرژی سطحی زیاد، تمایل به تجمع و جذب یکدیگر به علت وجود گروه های آب دوست هیدروکسیل و نیروهای جاذبه سیلیس را دارند. این گروه ها می توانند با ایجاد پیوند هیدروژنی باعث ایجاد تجمع در سطح پلیمر شوند. از این رو کاهش مدول و استحکام های خمشی و کششی در اثر استفاده از 4 درصد نانوسیلیکا، به دلیل تجمع ذرات نانو و پراکنش نایکخواخت آن ها و ایجاد پدیده کلوخینگی ذرات در بستر نانوکامپوزیت می باشد [10]. موضوع دیگر مربوط به کاهش خاصیت تر شوندگی پلیمر در اثر استفاده از مقادیر بالای نانوسیلیکا است که منجر به اتصال نامناسب الیاف لیگنوسلولوزی و بستر می شود [18]. از این رو می توان افزایش مدول و استحکام های خمشی و کششی نانوکامپوزیت در هنگام استفاده از 2 درصد نانوسیلیکا را به توزیع مناسب این ذرات در بستر پلیمر و همچنین کاهش تحرک زنجیره های پلیمر و به تبع آن کاهش تغییر طول نسبی نمونه ها مرتبط دانست. از طرف دیگر کاهش این خواص در مقادیر بالاتر نانوسیلیکا مربوط به انباشتگی و تجمع نانوذرات در کامپوزیت می باشد [19].

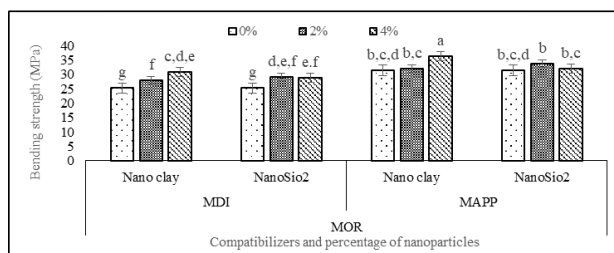


Fig 2 The mutual effect of compatibilizers and the amount of nano particles on flexural strength

شکل 2 تاثیر متقابل سازگار کننده ها و مقادیر ذرات نانو بر استحکام خمشی

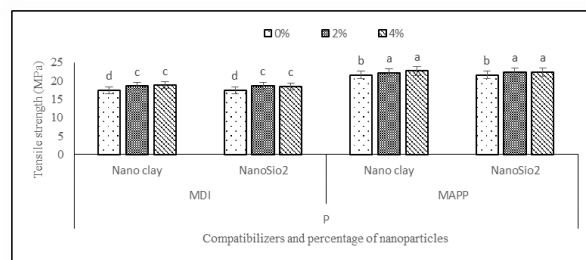


Fig 3 The mutual effect of compatibilizers and the amount of nano particles on tensile strength

شکل 3 تاثیر متقابل سازگار کننده ها و مقادیر ذرات نانو بر استحکام کششی

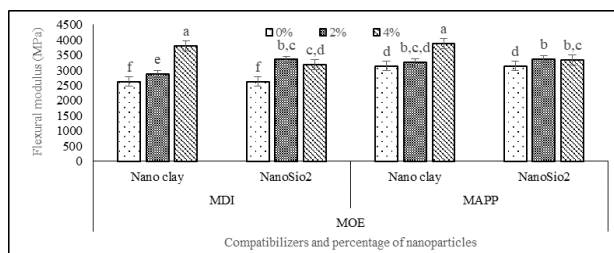


Fig 4 The mutual influence of compatibilizers and the amount of nano particles on the flexural modulus

شکل 4 تاثیر متقابل سازگار کننده ها و مقادیر ذرات نانو بر مدول خمشی

انیدرید داشته است. دلیل این امر این است که سازگارکننده ایزوسیانات باعث پوشش فضاهای خالی و سطح الیاف که دارای عوامل قطبی هستند، شده و در نتیجه از میزان جذب آب و در نتیجه واکنش‌پذیری ضخامت کامپوزیت کاسته شده است. همچنین واکنش گروه‌های هیدروکسیل سطح الیاف با گروه‌های -NCO سازگارکننده، باعث کاهش گروه‌های هیدروکسیل و کاهش آب‌دوستی سطح الیاف و کاهش جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت می‌شود [26]. همچنین گروه‌های عاملی ایزوسیانات با تشکیل پلی‌اوره در دمای بالا، با آب موجود در چوب واکنش داده و پوشش مناسبی روی ذرات چوب ایجاد کرده و با کاهش تعداد گروه‌های عاملی سبب می‌شود که کامپوزیت مقاومت بالایی نسبت به جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت داشته باشد. اتصال مناسب چسب ایزوسیانات با مواد معدنی از واکنش‌پذیری بسیار بالای گروه ایزوسیانات‌ها ناشی می‌شود. به طور کلی دو واکنش مهم ایزوسیانات‌ها یعنی واکنش با گروه‌های هیدروکسیل چوب و واکنش با آب به عملکرد این سازگارکننده در بهبود خواص فیزیکی کامپوزیت کمک می‌کند [27]. این در حالی است که سازگارکننده مالئیک انیدرید صرفاً با افزایش پیوندهای استری بین گروه‌های هیدروکسیل آزاد الیاف چوب و بخش انیدرید سازگارکننده مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن باعث بلوکه شدن گروه‌های هیدروکسیل و کاهش میزان جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت در کامپوزیت می‌شود [28].

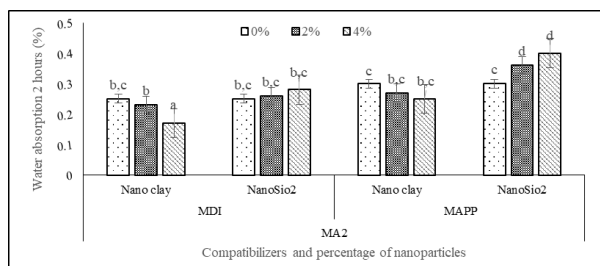


Fig 7 The mutual effect of compatibilizers and the amounts of nano particles on water absorption for 2 hours

شکل 7 تاثیر متقابل سازگارکننده‌ها و مقادیر ذرات نانو بر جذب آب 2 ساعت

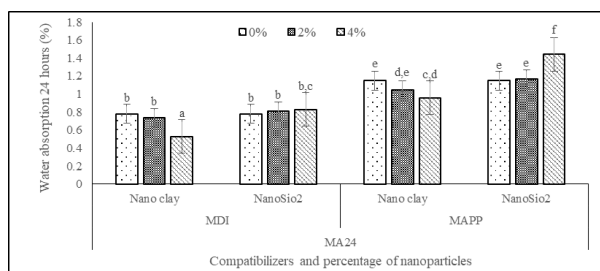


Fig 8 The mutual effect of compatibilizers and the amounts of nano particles on water absorption for 24 hours

شکل 8 تاثیر متقابل سازگارکننده‌ها و مقادیر ذرات نانو بر جذب آب 24 ساعت

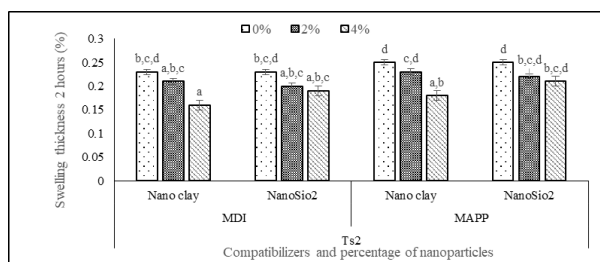


Fig 9 The mutual effect of compatibilizers and the amount of nanoparticles on the swelling of the thickness of 2 hours

شکل 9 تاثیر متقابل سازگارکننده‌ها و مقادیر ذرات نانو بر واکنش‌پذیری ضخامت 2 ساعت

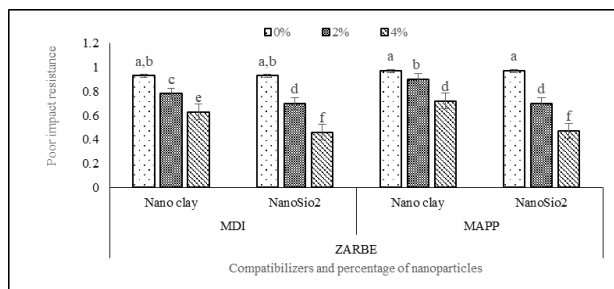


Fig 6 The mutual effect of compatibilizers and the amount of nano particles on the resistance to cleft impact

شکل 6 تاثیر متقابل سازگارکننده‌ها و مقادیر ذرات نانو بر استحکام ضربه فاق دار

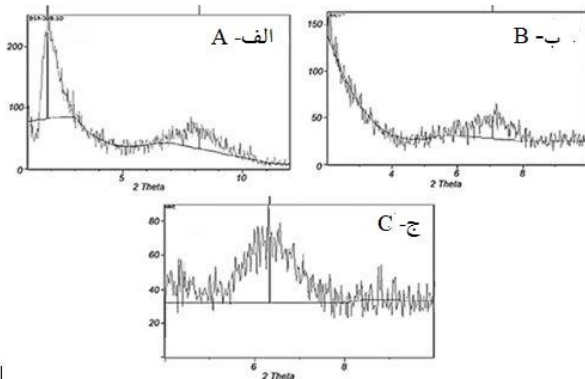
### 3-3- جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت کوتاه‌مدت

همان‌طور که در شکل 7 تا 10 مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانوساز از 0 تا 4 درصد خواص جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت کامپوزیت بهبود یافته است ولی با افزایش نانوسیلیکا از 0 تا 4 درصد جذب آب افزایش و واکنش‌پذیری ضخامت کامپوزیت بهبود یافته است.

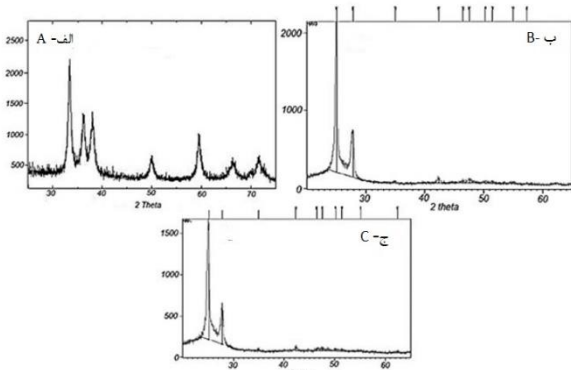
دلیل بهبود خواص فیزیکی حاوی ذرات نانوساز را می‌توان به طبیعت آب‌گریز سطح رس، ضریب لاغری بالا و همچنین خاصیت هسته‌زایی ذرات نانوساز نسبت داد که موجب تشکیل ساختار بلوری در کامپوزیت می‌گردند و این مسئله نیز خود به بهبود روند جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت کمک می‌کند [22]. همچنین ذرات نانوساز به واسطه اندازه کوچک خود، فواصل و شکاف‌های ریز بین الیاف و پلیمر و همچنین حفرات سلولی را پر نموده و مانع نفوذ آب در مواد کامپوزیت می‌شوند. به همین دلیل با افزایش مقدار نانوساز جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت کامپوزیت بهبود یافته است [3] که با نتایج بدست آمده توسط ضیایی، طبری و همکاران [23] مطابقت دارد. با افزایش مقدار نانوساز به تدریج فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی رس کاهش یافته و پدیده کلوخه شدن اتفاق می‌افتد که این امر موجب درهم‌رفتنی و تشکیل مسیرهای طولانی‌تر برای عبور مولکول‌های آب و تعویق پدیده انتشار می‌شود [9].

از طرفی دیگر ذرات نانوسیلیکا با اندازه بسیار کوچک و سطح تماس زیاد دارای سه گروه شیمیایی هیدروکسی، هیدروژن متصل به گروه‌های هیدروکسی و گروه‌های سیلوکسان آب‌دوست می‌باشد [24]. بنابراین زمانی که نمونه‌ها در معرض آب قرار می‌گیرند، نانوذرات سیلیکا با سطوح جانبی فوق‌العاده زیاد مولکول‌های آب را جذب می‌کنند. لذا افزایش درصد جذب آب در هنگام استفاده از نانوسیلیکا را می‌توان به سطح ویژه بسیار بالای این ذرات و آب‌دوست بودن سطح آن‌ها مرتبط دانست. ولی برخلاف انتظار با افزایش میزان نانوسیلیکا از 0 به 4 درصد میزان واکنش‌پذیری ضخامت کاهش می‌یابد. البته قابل ذکر است که کاهش واکنش‌پذیری ضخامت در اثر افزایش نانوسیلیکا از 0 تا 2 درصد معنی دار بوده ولی از 2 تا 4 درصد معنی دار نمی‌باشد. به هر حال کاهش واکنش‌پذیری ضخامت در اثر افزایش نانوسیلیکا را این‌گونه می‌توان تفسیر کرد نانوسیلیکا سطح آن را با سیلان اصلاح کرده است و این سبب آنگریز شدن این نانوذره می‌گردد. که با افزایش نانوسیلیکا، اشغال شدن بخشی از فضاهای خالی و لوله‌های موئین، باعث کاهش شدید این روزه‌ها شده و دسترسی مولکول‌های آب را به الیاف لیگنوسولوزی با مشکل مواجه می‌کند [25]. از این رو افزایش میزان نانوسیلیکا باعث جذب کمتر مولکول‌های آب توسط الیاف لیگنوسولوزی می‌شود و در نتیجه واکنش‌پذیری ضخامت 2 و 24 ساعته کاهش می‌یابد. نتایج این تحقیق با گزارش‌های اسماعیلی مقدم و همکاران [11] مطابقت دارد. همچنین با بررسی اشکال مشاهده می‌شود که سازگارکننده ایزوسیانات تاثیر بیشتری در بهبود خواص فیزیکی کامپوزیت نسبت به سازگارکننده مالئیک

بیش‌تر شده است؛ بنابراین با توجه به نتایج آزمون اشعه ایکس این‌گونه می‌توان استدلال کرد که با افزایش ذرات نانوسیلیکا در کامپوزیت، پیک‌های نمودار از بین نرفته و صرفاً به 02های جلوتر کشیده شده است که نشان از تجمع و انباشتگی ذرات کروی سیلیس و افزایش ابعاد بلورها در کامپوزیت می‌باشد [11]. در نانوکامپوزیت‌های حاوی درصد‌های متفاوت نانوسیلیکا، با افزایش درصد نانوسیلیکا از شدت کریستالی بودن کاسته شد. همچنین مشخص شد که درجه شدت سایر قله‌های کریستالی نیز کاهش یافته است. کاهش در شدت قله‌های کریستالی به بهبود بخش آمورف در مواد مرکب ناشی از افزودن نانوذرات سیلیکا آمورف و آرد چوب نسبت داده شد. همان‌طور که در شکل 12 مشاهده شد پهنا و شدت پیک با افزایش مصرف نانوسیلیکا کاهش می‌یابد، و این موضوع نشان‌دهنده این است که در هنگام استفاده از درصد‌های بالاتر نانوذرات، پدیده کلوخینگی ذرات سیلیس را در پی خواهد داشت. دلیل این امر را می‌توان به تشکیل پیوندهای هیدروژنی ذرات سیلیس، در اثر افزایش فاصله بین لایه‌ها و نزدیک شدن آن‌ها مرتبط دانست [29].



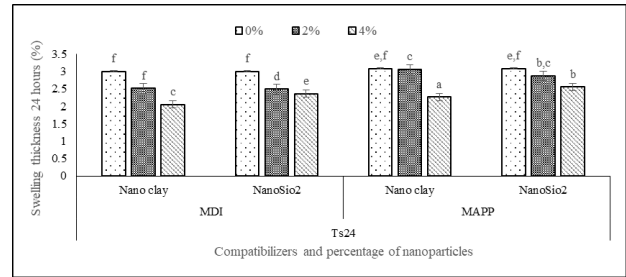
**Fig 11** X-ray diffraction spectrum A) pure nanoclay; B) composite containing 2% nanoclay; C) Multistructure containing 4% nanoclay  
 شکل 11 طیف تفرق اشعه ایکس الف) نانورس خالص؛ ب) کامپوزیت حاوی 2 درصد نانورس؛ ج) کامپوزیت حاوی 4 درصد نانورس



**Fig 12** X-ray diffraction spectrum A) pure nanosilica; B) polystructure containing 2% nanosilica; C) Multistructure containing 4% nanosilica  
 شکل 12 طیف تفرق اشعه ایکس الف) نانوسیلیکا خالص؛ ب) کامپوزیت حاوی 2 درصد نانوسیلیکا؛ ج) کامپوزیت حاوی 4 درصد نانوسیلیکا

**3-5- طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)**

همان‌طور که در شکل 13 ب-ب (نمونه فاقد سازگارکننده) قابل مشاهده است وجود پیک  $2850\text{ cm}^{-1}$  و  $2919\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های آلکیل  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  چوب و پلیمر می‌باشد. پیک  $2850\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه الکیل متصل به بند



**Fig 10** The mutual effect of compatibilizers and the amount of nanoparticles on the swelling of the thickness of 24 hours

شکل 10 تاثیر متقابل سازگارکننده‌ها و مقادیر ذرات نانو بر واکنش‌پذیری ضخامت 24 ساعت

**3-4- آزمون تفرق اشعه ایکس (XRD)**

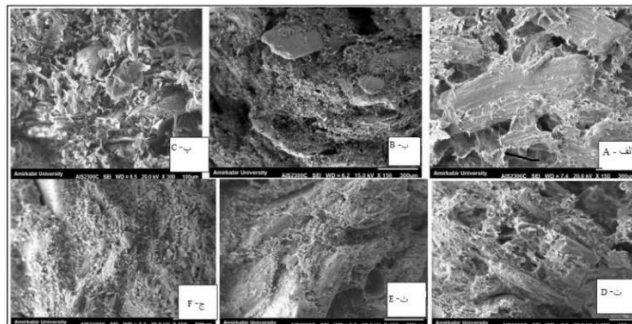
پراش اشعه ایکس امکان شناخت نوع ساختار بلور (ساختار لایه لایه‌ای و بین‌لایه‌ای) ذرات نانورس در نانوکامپوزیت‌های پلیمری و چگونگی توزیع خاک رس را در زمینه پلیمری فراهم می‌کند. از کاربردهای بسیار مهم این روش، محاسبه فاصله بین لایه‌ها می‌باشد، که با استفاده از معادله براگ به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$d_{00n} = n\lambda \sin\theta$$

در رابطه فوق، n عدد صحیح،  $\theta$  زاویه پراکنش پرتو اشعه و  $\lambda$  طول موج اشعه می‌باشد [9].

نتایج مربوط به طیف‌سنجی اشعه ایکس نانورس در شکل 11 نشان داده شده است که با افزایش مقدار نانورس از 0 به 4 درصد فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی افزایش یافته است. بر اساس این شکل پیک تفرق اشعه X نانورس در زاویه  $2\theta = 8.19$  مربوط به فاصله بین‌لایه‌ای XRD در کامپوزیت تغییر کرده و به سمت عقب حرکت می‌کند که مربوط به  $2\theta = 6.32$  کاهش یافته و در نتیجه فاصله بین‌لایه‌ای  $d_{001} = 16.38$  (بر طبق معادله براگ) افزایش یافته که این امر موجب جهت‌گیری منظم‌تر و مؤثرتر پلی‌اتیلن پرچگالی در بین لایه‌های سیلیکاتی رس و بهبود سطح مشترک آن با آرد چوب شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار کامپوزیت تشکیل شده از نوع بین‌لایه‌ای می‌باشد، زیرا قله مربوط به ناحیه بلوری نانورس کاملاً از بین نرفته و فقط به سمت عقب و 02های پایین‌تر کاهش یافته است به عبارتی دیگر فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی نانورس به دلیل نفوذ زنجیره‌های پلیمری افزایش یافته ولی از هم‌گسیختگی کامل نانورس رخ نداده است. در صورتی که اگر ساختمان نانوکامپوزیت از نوع ساختار لایه لایه‌ای باشد، به دلیل متلاشی شدن ساختار بلوری رس، زاویه پیک تفرق اشعه ایکس کاملاً از بین می‌رفت به عبارت دیگر فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی نانورس به دلیل نفوذ ماده سازگارکننده و بهبود سطح مشترک افزایش یافته، ولی از هم‌گسیختگی کامل لایه‌های نانورس رخ نداده است [5]. همچنین نتایج مربوط به طیف‌سنجی اشعه ایکس نانوسیلیکا در شکل 12 نشان داد که با افزودن نانوسیلیکا به کامپوزیت تا 2 درصد، پیک پراش اشعه ایکس در زاویه  $2\theta = 25.0316$  ایجاد شده است. همچنین با افزایش ذرات نانوسیلیکا تا 4 درصد، پیک پراش اشعه ایکس در زاویه  $2\theta = 25.1128$

همچنین با مقایسه اشکال دارای نانو مشاهده می‌شود که نمونه‌های حاوی 4 درصد نانورس و سازگارکننده دارای سطوح یکنواخت‌تر، پیوستگی الیاف بیشتر و بیرون‌زدگی و حفرات کم‌تر می‌باشد که بیان‌گر واکنش بهتر و عملکرد بهتر نانورس نسبت به نانوسیلیکا است.



**Fig 14** Scanning electron microscope image: A) Multistructure containing MDI compatibilizing agent and without nano B) Multistructure containing MAPP compatibilizing agent and without nano C) Multiconstruct containing MDI compatibilizing agent and 4% nanoclay D) Multiconstruct containing MDI compatibilizing agent, 4% Nano silica E) Multistructure containing MAPP compatibilizer and 4% nanoclay F) Multistructure containing MAPP compatibilizer, 4% nanosilica

**شکل 14** تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: الف) کامپوزیت حاوی ماده سازگار کننده MDI و فاقد نانو ب) کامپوزیت حاوی ماده سازگار کننده MAPP و فاقد نانو پ) کامپوزیت حاوی ماده سازگار کننده MDI و 4 درصد نانورس ت) کامپوزیت حاوی ماده سازگار کننده MDI، 4 درصد نانوسیلیکا ث) کامپوزیت حاوی ماده سازگار کننده MAPP و 4 درصد نانورس ج) کامپوزیت حاوی ماده سازگار کننده MAPP، 4 درصد نانوسیلیکا

#### 4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر سازگارکننده ایزوسیانات، مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن و تقویت‌کننده‌های نانوسیلیکا، نانورس بر خواص ریخت‌شناسی و فیزیکی-مکانیکی کامپوزیت چوب پلاستیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نتیجه‌گیری زیر حاصل شد.

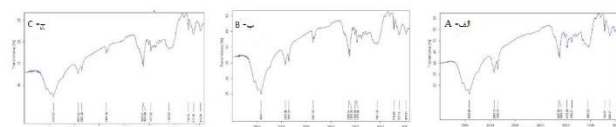
1- سازگارکننده مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن استحکام و مدول خمشی، کششی و استحکام ضربه فاقدار نسبت به سازگار کننده ایزوسیانات افزایش قابل‌توجهی یافته است. تصاویر SEM نمونه نیز نتایج حاضر را تأیید می‌کند. جذب آب و واکنش‌دهی ضخامت با افزودن سازگار کننده ایزوسیانات نسبت به سازگارکننده مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن کاهش یافت.

2- افزایش نانورس تا 4 درصد استحکام و مدول کششی و خمشی، بهبود یافته است. نانوسیلیکا از 0 به 2 درصد استحکام و مدول کششی، خمشی افزایش داده سپس افزایش نانوسیلیکا از 2 به 4 درصد موجب کاهش استحکام و مدول خمشی، کششی می‌شود. تصاویر SEM نمونه‌های حاوی نانورس دارای سطوح یکنواخت‌تر، پیوستگی الیاف بیشتر و بیرون‌زدگی و حفرات کم‌تر می‌باشد که موجب افزایش استحکام کششی و خمشی نسبت به نانوسیلیکا است.

3- افزایش نانورس تا 4 درصد جذب آب و واکنش‌دهی ضخامت بهبود یافته و افزایش نانوسیلیکا تا 4 درصد واکنش‌دهی ضخامت کاهش و جذب آب افزایش می‌یابد.

4- افزایش مقدار نانورس و نانوسیلیکا از 0 به 4 درصد سبب کاهش استحکام ضربه فاقدار می‌گردد.

2 گانه ناخالص اتیلن می‌باشد که در ناحیه  $3500\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های آمینی می‌باشد که این امر به علت شانه‌دار بودن پیک مربوط به گروه‌های آمین NH می‌باشد که با گروه هیدروکسیل فنولی ادغام گردیده است. پیک ناحیه  $1500\text{cm}^{-1}$  تا  $1600\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه بنزنی می‌باشد. سطوح الیاف سلولزی و انیدرید مالئیک پلیمری به‌عنوان شاخص واکنش اندازه‌گیری می‌شود. همان‌طور که در (شکل 13 الف- A) (نمونه حاوی سازگارکننده مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن) قابل مشاهده است، پیک مربوط به ناحیه  $3415\text{cm}^{-1}$  مربوط به 2 گروه کربونیک، مالئیک انیدرید پیوندخورده با پلی‌پروپیلن و گروه‌های هیدروکسیل OH می‌باشد، پیک بالاتر از  $3415\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه آمین موجود در چوب می‌باشد. پیک ناحیه  $620\text{cm}^{-1}$  و  $717\text{cm}^{-1}$  موجود در مالئیک انیدرید می‌باشد. پیک ناحیه  $1637\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه CO بند دوگانه می‌باشد همچنین این پیک علاوه بر حلقه فنولی گروه‌های استری مالئیک انیدرید هم نشان می‌دهد. پیک ناحیه  $1400\text{cm}^{-1}$  تا  $1600\text{cm}^{-1}$  مربوط به حضور کربوکسیلات می‌باشد پیک ناحیه  $1850\text{cm}^{-1}$  تا  $2919\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه آلکیل چوب و پلیمر می‌باشد [30]. سطوح الیاف سلولزی و ایزوسیانات به‌عنوان شاخص واکنش اندازه‌گیری می‌شود. همان‌طور که در (شکل 13 ج- C) (نمونه حاوی سازگارکننده متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات) قابل مشاهده است، پیک ناحیه  $2919\text{cm}^{-1}$  تا  $2850\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های الکیل چوب و پلیمر می‌باشد. پیک ناحیه  $3415\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های هیدروکسیل OH می‌باشد. در ناحیه  $3415\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های NH<sub>2</sub> می‌باشد که به احتمال زیاد از تبدیل گروه‌های NH<sub>2</sub> می‌باشد. که به احتمال زیاد از تبدیل گروه ایزوسیانات CN که به‌علت حذف گروه CN در ناحیه  $2200\text{cm}^{-1}$  -  $2300\text{cm}^{-1}$  واکنش گروه‌های NCO کامل شده و دیگر NCO آزاد وجود ندارد و زنجیره افزاینده کاملاً با ایزوسیانات واکنش داده است [31].



**Fig 13** A) FTIR spectrum of sample containing maleic anhydride compatibilizer grafted with polypropylene B) FTIR spectrum of sample without compatibilizer C) FTIR spectrum of sample containing isocyanate compatibilizer

**شکل 13** الف) طیف FTIR نمونه حاوی سازگارکننده مالئیک انیدرید پیوندخورده با پلی‌پروپیلن ب) طیف FTIR نمونه فاقد سازگارکننده ج) طیف FTIR نمونه حاوی سازگارکننده ایزوسیانات

#### 3-6- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

در مقایسه (شکل 14 الف- A و ب- B)، مشاهده می‌شود که بستر پلیمری در حضور متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات (الف- A) دارای فضاهای خالی بیشتری نسبت به بستر پلیمری در مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن (ب- B) می‌باشد که نشان‌دهنده واکنش بهتر بین دو فاز چوب و پلیمر در نمونه‌های حاوی سازگارکننده مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن است. این امر به این دلیل است که مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن به دلیل داشتن گروه‌های عاملی بیش‌تر نسبت به متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات به‌واسطه ایجاد پیوندهای کووالانسی پلی‌اولفین‌ها با پلیمر، ترکیبی همگن‌تر را ایجاد می‌کند. این پیوند کووالانسی ناشی از اتصال گروه‌های هیدروژن سلولز با بخش انیدرید مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن و در نتیجه تشکیل استرسلولز و یک اسید آزاد است که به زنجیر پلیمر متصل شده است [32].



- Mechanical Properties of Wood-Plastic Nano composites by Microwave Radiation,” In Persian, Iranian Journal of Wood and Paper Industries, Vol. 13, No. 3, pp. 261-273, 2022.
- [14] Han, G., Lei, Y., Wu, Q., Kojima, Y., and Suzuki, S., “Bamboo-filled high density polyethylene composites: effect of coupling treatment and Nano clay,” Journal of Polymer Environment, Vol. 16, No. 2, pp. 123- 130, 2008.
- [15] Maldas, D., and Kokta. B.r., “Improving Adhesion of wood fiber with polystyrene by the chemical Treatment of fiber with a coupling Agent and the Influence on the Mechanical properties of composites,” J. Adhes. Sci. Technol, Vol. 3, No. 7, pp. 529- 539, 1989.
- [16] Rahmati, M., and Farajpour Roudsari, A., “Physical and mechanical properties of nano composites obtained by mixing Lanjan rice husk flour, corn starch and nanoclay biopolymer,” In Persian, biannual journal of research on renewable natural resources, Vol. 10, No. 1, pp. 39-52, 2019.
- [17] Asif, A., Roa, L.V., and Ninan, K.N., “Hydroxyl terminated poly (ether ether keton) with pendant methyl group- toughened epoxy ternary nano composites: preparation, morphology and thermomechanical properties,” Journal Applied polymer science, Vol. 106, No. 5, pp. 3793- 3799, 2007.
- [18] Moradi Dehaghi, Sh., Kamali, H., Sooreh, M. R., Sadeghzadeh, H., Shababi, A. d., and Dolo, M., “The effect of adding PP fibers and nanosilica particles on the mechanical properties of epoxy composites,” In Persian, Pik Nur Alam, Vol. 2, No. 1, pp. 60-68, 2011.
- [19] Deka, B. K., Maji, T. K., “Effect of SiO<sub>2</sub> and nanoclay on the properties of wood polymer Nano composite,” Polym. Bull, Vol. 70, No. 2, pp. 403-417, 2012.
- [20] Nourbakhsh, A. V., Kokta, B., ashore, A., and Jahan- Latibari, A., “Effect of a Novel Coupling Agent, Polybutadiene Isocyanate, on Mechanical Properties of wood- Fiber Polypropylene Composites,” Journal of REINFORCED PLASTICS AND COMPOSITES, Vol. 27, No. 10, pp. 1679- 1687, 2008.
- [21] Zhang, Z. X., Gao, C., Xin, Z.X., and Kim, J. K., “Effects of extruder parameters and silica on physico-mechanical and foaming properties of PP/wood-fiber composites,” journal homepage, Vol. 43, No. 2, pp. 2047-2057, 2012.
- [22] Kord, B., Hemmasi, A. H., and Ghasemi, I., “Properties of PP/ wood flour/ organomodified montmorillonite nano composites,” Journal of the International Academy of Wood Science, 45(1), pp. 111- 119, 2010.
- [23] Ziaei Tabari, h., Nourbakhsh, A., and Ashore, A., “Effects of nanoclay and coupling agent on the physico-mechanical, Mechanical, Morphological, and thermal properties of Wood flour/ polypropylene composites,” J. poly. Engin. Sci. Vol. 51, No. 2, pp. 272- 277, 2011.
- [24] Xanthos, M., “Functional fillers for plastics. Wiley,” Weinheim, 488, 2005.
- [25] Hosseinzadeh, S., Ghorbani, M., and Biprva, P., “Effect of colloidal silica nanoparticles produced from rice husk on dimensional stability and water absorption of poplar wood (Populus deltoides),” In Persian, Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, Vol. 28, No. 4, pp. 773-763, 2013.
- [26] Rashno, A., Sepidehdam, M.J., Ahmadi, S., Jahan-Latibari, A. and Mohebi, R., 2012. Studies of the effect of isocyanate coupling agent on physical and mechanical properties of HDPE-old cartoon fiber composite,” In Persian, Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC), Vol. 6, No. 2, pp. 15-21, 2012.
- [27] Tarmian, A., and Doosthoseini, K., “An Investigation of Practical Properties of Particleboard Produced with Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI),” In Persian, Iranian J. Natural Res, Vol. 58, No. 3, pp. 671-678, 2005.
- [28] Adhkary, K.B., Pang, S., and Staiger, M.P., “Long- term Moisture Absorption and Thickness Swelling Behavior of Recycled Thermoplastics Reinforced with Pinus radiata sawdust,” Journal of Chemical Engineering, Vol. 142, No. 2, pp. 190- 198, 2008.
- 5- نتایج XRD نشان داد که توزیع نانورس در زمینه پلیمری از نوع ساختار بین‌لایه‌ای بوده و با افزایش مقدار ذرات نانورس، فاصله بین‌لایه‌ها افزایش می‌یابد. ذرات نانوسیلیکا تمایل به جذب یکدیگر از طریق پیوندهای هیدروژنی دارند. بنابراین در نانوسیلیکا کروی پدیده کلوخینگی به وجود می‌آید.
- 6- نتایج حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز پیک گروه‌های هیدروکسیل، آمیدی، کربنیل، NCO و صحت سنتز را به خوبی نشان می‌دهد.

## 5- منابع

- [1] Khademi Eslam, H. Yousefnia, Z. Ghasemi, E. and Talaeipoor, T., “Investigating the mechanical properties of wood flour/ polypropylene/ nanoclay composite,” In Persian, Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, Vol. 28, No. 1, pp. 153-168, 2012.
- [2] Yari Firouzabadi, Z. Vaziri, V. Kord, B. and Jamalirad, L., “Investigation of the mechanical-dynamic and thermal properties of nanocomposites manufactured from rapeseed stalk flour/ nanographene and high-density polyethylene,” In Persian, Iranian Journal of Wood and Paper Industries 13, No. 4, pp. 445-456, 2023.
- [3] Shahrajabian, H. and Maleki Khorasgani, A., “Investigation of the physical and mechanical properties of Wood plastic composites based on high density polyethylene/ polypropylene/recycled poly (ethylene terephthalate),” In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 1, pp. 127-134, 2018.
- [4] Girones, J., Pimenta, M. T. B., Vilaseca, F., Carvalho, A. J. F., Mutjea, P. and Curvelo, A. A. S., “Blocked diisocyanates as reactive coupling agents: Application to pine fiber- polypropylene composites,” Carbohydrate polymers, Vol. 74, pp. 106- 113, 2008.
- [5] Shahreki, A., Nosrati Sheshkal, B. Mohebbi Gargari, R. and Abdouss, M., “The effect of nano clay and MAPP coupling agent on physical, mechanical and natural durability of polypropylene Haloxylon wood flour composite,” In Persian, Journal of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 23, No. 2, pp. 265-283, 2016.
- [6] Shakeri, A., Safdari, V. R., Rohnia, M. and Nourbakhsh, A., “An analysis of the combined effects of isocyanate HMDI and maleic anhydride (MAPE) coupling agents on the mechanical properties of HDPE- wood flour composite,” In Persian, Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, Vol. 28, NO. 2, pp. 290- 300, 2013.
- [7] Azad, F., Faezipoor, M., and Tajvidi, M., “Effect of compatibilizer, MAPP, on physical and mechanical properties of reed stem flour- polypropylene composites,” In Persian, Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, Vol. 24, NO. 2, pp. 232- 243, 2009.
- [8] Haghpanah, M., “Nosrati Sheshkal, B., and Mohebbi Gargari, R., The effect of using the textile waste fibers and nanoclay particles on physical and mechanical properties of composite made from wood flour/ polypropylene,” In Persian, Iranian Journal of Wood and Paper Industries, Vol. 6, No.1, pp. 1-12, 2015.
- [9] Kord, B., “Investigation on The Effects of Nanoclay Particles on Mechanical Properties of Wood Polymer Composites Made of High Density Polyethylene-Wood Flour,” In Persian, Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, Vol. 25, NO. 25, pp. 91-101, 2010.
- [10] Parvinzadeh Gashti, M., Moradian, S., Rashidi, A. S., and Yazdanshenas, M. A., “Effect of Nanosilica Type on Properties of Polyethylene Terephthalane/Silica Nano composite,” In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 25, No. 3, pp. 219-203, 2012.
- [11] Esmaeili Moghadam, S., Shamsian, M., Bayat Kashkoli, A., and Kord, B., 2015. Evaluation of effect of Nano SiO<sub>2</sub> on the physical, mechanical and morphological properties of hybrid Nano composite from polypropylene-wood flour,” In Persian, Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, Vol. 30, No. 2, pp. 266-277, 2015.
- [12] Wu, Q., Lei, Y., Clemons, C. M., Yao, F., Xu, Y., and Lian, K., “Properties of Nano composites, Journal of Plastic HDPE/ Ciay/ Wood Technology, Vol. 27, No. 2, pp. 108- 155, 2007.
- [13] Amini, A., Farsi, M., Kiaei, M., and Maashi Sani, F. H., “Investigation on the Possibility of Modification of Physical and

- [29] Samariha, A., "Investigating the effect of nano silica and aluminum hydroxide on thermal properties and morphology of nanostructures obtained from waste polyethylene and OCC pulp," The third international research conference in science and nanotechnology, University of Tehran, April, 1- 7, 2023.
- [30] Reusch, W., "Virtual Textbook of Organic Chemistry," Libre Texts, 686, 2016.
- [31] Esmaeeli Aliabadi, A. R., Honarkar, H., Dashtian Gerami, N., and Moosavi Nadoshan S. A., "Synthesis and Investigation of Mechanical Properties of the Castable Elastomeric Polyurea for Anti-explosive Applications," In Persian, Scientific and research magazine of modern defense sciences and technologies, Vol. 9, No. 4, pp. 475-467, 2018.
- [32] Klyosov, A.A., "Wood Plastic Composites," John Wiley and Sons, New Jersey.192-193, 2007.