



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

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

1- دانشجوی دکتری، مهندسی صنایع چوب و فراورده‌های 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:

این تحقیق، با هدف بررسی سازگارکننده متیل دی فنیل دی ایزوسیانات و مالئیک انیدرید پلی پروپیلن بر ریخت‌شناسی و خواص فیزیکی-مکانیکی کامپوزیت چوب پلاستیک حاوی نانوسیلیکا و نانورس، پلی اتیلن پرچگالی، آرد چوب انجام گردید. بدین منظور 3٪ سازگارکننده به همراه ذرات نانو در 3 سطح 0٪، 2٪، 4٪ با دستگاه مخلوط‌کن داخلی مخلوط و با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی نمونه‌های آزمونی تهیه شدند. سپس خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌ها نظیر جذب آب و واکنشیدگی ضخامت، مدول و استحکام‌های کششی و خمشی و استحکام ضربه بر نمونه‌ها انجام گرفت. نتایج نشان داد که افزایش ذرات نانو تأثیر مثبتی بر خواص فیزیکی و مکانیکی به‌استثنای استحکام به‌ضربه داشته و باعث بهبود آن‌ها شده است. هرچند که حضور نانوسیلیکا منجر به افزایش جذب آب کامپوزیت‌ها شده است. بررسی طیف FTIR و الگوی XRD توزیع نانورس در زمینه پلیمری از نوع بین‌لایه‌ای بوده و در نانوسیلیکا تجمع و انباشتگی ذرات نانو و افزایش ابعاد بلورها در کامپوزیت می‌باشد. نتایج استحکام خمشی، کششی توسط میکروسکوپ الکترونیکی روشی مورد تأیید قرار گرفت.

دریافت: 1402/08/28

پذیرش: 1402/11/16

کلیدواژگان:

متیل دی فنیل دی ایزوسیانات

مالئیک انیدرید پلی پروپیلن

نانوسیلیکا

نانورس

پلی اتیلن پرچگالی

## 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.

Please cite this article using:

Aliyari Boroujeni, H., Nosrati, B., Mohebbi Gargari, R., "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," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 10, No. 4, pp. 2324-2333, 2024. <https://doi.org/10.22068/JSTC.2024.2015893.1868>

برای ارجاع به مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

## 1- مقدمه

تولید چوب پلاستیک حدود چند دهه پیش تر قدمت ندارد اما قابلیت جایگزینی این محصول در موارد متعددی از کاربردهای چوب ماسیو<sup>1</sup>، تخته فیبر و تخته لایه، مصرف این کامپوزیتها را گسترده تر کرده است [1]. در ساخت این فراورده محدود و وسیعی از پلیمرها مانند پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی (وینیل کلراید) و ... همراه با پرکننده های سلولز نظیر آرد چوب و الیاف چوب، مواد لیگنوسولزی مانند کتان، کنف، بامبو و... مورد استفاده قرار می گیرد [2].

مواد مرکب چوب پلاستیک شامل چوب (از قبیل پودر چوب یا الیاف چوب) به عنوان پرکننده و پلیمر گرانم (از قبیل پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی (وینیل کلراید) به عنوان زمینه است. مواد مرکب چوب پلاستیک خانواده نسبتاً جدیدی از مواد مرکب هستند. پرکننده های طبیعی مانند چوب نسبت به پرکننده های مصنوعی دارای قیمت و چگالی کمتری هستند. اخیراً کاربردهای کامپوزیت چوب پلاستیک به دلیل مزایایی از قبیل قابلیت تجدید پذیری، 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 می یابد. لذا به منظور رفع این مشکل محققان استفاده از سازگارکننده ها را برای بهبود ویژگی های سطحی کامپوزیتها توصیه کرده اند. از جمله این سازگارکننده ها که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است می توان به مالئیک انیدرید پیوند خورده با پلی پروپیلن و متیل دی فنیل دی ایزوسیانات اشاره نمود. عامل سازگارکننده پلی پروپیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید با ایجاد پیوندهای شیمیایی بین دو فاز الیاف طبیعی و بستر پلیمری مانند پلی موجب تقویت اتصالات فصل مشترک بین دو فاز و در نتیجه بهبود ویژگی های کامپوزیت می گردد. در صورتی که سازگارکننده ایزوسیانات از نظر فعل و انفعالات شیمیایی تأثیرات به مراتب کمتری نسبت به مالئیک انیدرید پلی پروپیلن<sup>2</sup> بر خواص کامپوزیت دارد که این امر ممکن است در اثر تقلیل و کاهش تحرک زنجیره های پلیمری بستر باشد. گروه های -NCO در ایزوسیانات به صورت شیمیایی با گروه های هیدروکسیل سلولز و لیگین واکنش داده و موجب تشکیل پیوندهای اورتان می شود [4]. نتایج بررسی اثر استفاده از مالئیک انیدرید تقویت شده با پلی پروپیلن در کامپوزیت چوب پلاستیک توسط شهرکی و همکاران [5] نشان داد که وجود انیدرید مالئیک پلی پروپیلنی نه تنها واکنش شیمیایی داخلی را به وجود می آورد بلکه ممکن است موجب به وجود آمدن اتصالات قوی تر نیز در کامپوزیتها شود [5].

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

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

استفاده از مالئیک انیدرید تقویت شده با پلی پروپیلن به عنوان سازگارکننده در کامپوزیت توسط محققان مختلفی از جمله حق پناه و همکاران [8]، مورد بررسی قرار گرفته است؛ به طوری که نتایج بررسی ها حاکی از آن است که با افزودن سازگارکننده در ترکیب کامپوزیت، بهبود معنی داری در خواص مکانیکی و فیزیکی ایجاد می شود. علاوه بر سازگارکننده ها که می توانند سبب بهبود ویژگی های کامپوزیتها گردند، امروزه با ورود فناوری نانو در عرصه علم مواد، پلیمرهای تقویت شده 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 چشم گیر خواص کامپوزیتها می باشد [3]. از جمله این نانوذرات می توان به ذرات نانورس اشاره کرد که به علت ابعاد خاص و ضریب ظاهری بالا در مقایسه با سایر پرکننده ها، در مقادیر بسیار اندک موجب بهبود خواص کامپوزیتها می شود 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 تقویت کننده های پرمصرف در کامپوزیتها می شود که متشکل از ذراتی است که دارای شکل گلوله ای بوده و با قطر کمتر از 100 نانومتر به صورت ذرات پودر و یا معلق در محلول قابل انتشار می باشد. این نانوذرات با ابعاد بسیار کوچک و سطح تماس بالا کاربرد فراوانی در صنایع پلیمری و روکش های سطح داشته و به دلیل دارا بودن سختی، مدول و استحکام بالا باعث بهبود خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیتها می گردند [10]. به طوری که کامپوزیتها حاصل از نانوسیلیکا به عنوان یک اهمیت تکنولوژیکی که در صنعت کاربردهای فراوانی دارد، شناخته شده است [11، 12]. این نانوکامپوزیتها توانایی بهبود استحکامها به خصوص استحکام ضربه و کشش را دارا می باشند [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 به استثنای استحکام ضربه، با افزایش مقدار نانورس بهبود یافته است. به نحوی که با افزایش مقدار ذرات نانورس، فاصله بین لایه های سیلیکاتی رس به دلیل نفوذ ماده سازگارکننده به درون لایه ها و بهبود سطح مشترک افزایش می یابد.

هان<sup>3</sup> و همکاران [14] و کرد [9] طی بررسی های خود اظهار داشتند که اضافه کردن ذرات نانورس به کامپوزیت حاصل از الیاف بامبو و پلی اتیلن پرچگالی، مدول الاستیسیته و استحکامهای خمشی و کششی را به طور قابل توجهی بهبود می بخشد ولی استحکام ضربه دستخوش کاهش می شود.

اسماعیلی مقدم و همکاران [11] در نتایج بررسی تأثیر نانوسیلیس بر خواص نانوکامپوزیت هیبریدی پلی پروپیلن-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.

1 Massio Wood

2 Maleic anhydride grafted- polypropylen

3 Han

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 می‌یابد. ذرات نانوسیلیکا به عنوان یک عامل هسته‌زا از رشد بلورها عمل کرده و به تبع آن باعث افزایش بلورینگی و استحکام کامپوزیت می‌گردد.

بنابراین با توجه به اهمیت تقویت و افزایش انعطاف‌پذیری فرآورده‌های کامپوزیت چوبی در راستای توسعه پایدار و حفظ منابع طبیعی، جلوگیری از تخریب و آلودگی‌های زیست‌محیطی و کمک به اقتصاد کشور و پاسخ به مجموعه‌ای از سؤالات بنیادی در مورد خواص نانوکامپوزیت‌ها انجام این دست پژوهش‌ها ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین هدف از این تحقیق بررسی میزان اثرگذاری نانوذرات رس و نانوذرات سیلیکا در حضور سازگارکننده‌های متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات و مالئیک انیدرید پیوند خورده با پلی‌پروپیلن و دستیابی به بهینه‌ترین خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت چوب پلاستیک حاصل از این مواد است.

**جدول 1** درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده 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 روش‌ها

### 1-1- مواد

در این پژوهش از پلی‌اتیلن 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. پلی‌پروپیلن پیوند خورده مالئیک‌انیدرید تهیه شده از شرکت کیمیا جاوید سیاهان با شاخص جریان مذاب 10 / 60 min ، چگالی 0.902 گرم بر سانتی‌متر مکعب و متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات تهیه شده از شرکت مواد مهندسی مکرر با جرم مولکولی 250/25g/mol چگالی 1.23 گرم بر سانتی‌متر مکعب نام تجاری DESMODUR به‌عنوان 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 تقویت‌کننده استفاده گردید.

### 2-2- روش‌ها

#### 1-2-2- فرایند اختلاط و ساخت نمونه‌های آزمونی

فرایند اختلاط مواد مطابق با جدول 1 انجام شد. برای اختلاط بهتر و همگن در آغاز آرد چوب، پلی‌اتیلن پرچگالی، نانو (رس، سیلیکا) و سازگارکننده‌های (پلی‌پروپیلن پیوند خورده مالئیک‌انیدرید، متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات) به کمک مخلوط‌کن آزمایشگاهی با سرعت 1500 rpm و به مدت 20 دقیقه با هم مخلوط شدند. سپس وارد دستگاه مخلوط‌کن داخلی دو ماردرانه ناهمسوگرد شرکت Brabender که دمای اکسترودر در ابتدایی‌ترین قسمت بعد از محفظه ورودی دستگاه 140 درجه سانتی-گراد، در قسمت میانی 150 و در قسمت پایانی دستگاه به 160 درجه سانتی‌گراد می‌رسید. همچنین سرعت دورانی مارپیچ دستگاه اکسترودر 70 rpm و سرعت خروج مواد از دستگاه 2 m/min می‌باشد. مواد داغ شکل‌پذیر به‌دست آمده از فرایند اختلاط، پس از خارج شدن از مخلوط‌کن داخلی جمع‌آوری و پس از سرد شدن به‌منظور تهیه گرانول از دستگاه خردکن نیمه‌صنعتی ساخت شرکت Wieser مدل WG-LS



**Fig1** Standard test samples

شکل 1 نمونه‌های آزمونی استاندارد

## 2-2-2- اندازه گیری 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 نمونه ها 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 اندازه گیری گردید. آزمون های فیزیکی نیز شامل جذب آب و واکنشیدگی ضخامت مطابق با آیین نامه ASTM- D7031- 04 انجام و در نهایت مقدار جذب آب و واکنشیدگی ضخامت با استفاده از روابط ریاضی محاسبه شدند.

## 2-3- ریخت شناسی

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

جهت بررسی ریخت شناسی و اطمینان از تشکیل توده بلور در نانوکامپوزیت های 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 پلی پروپیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید و متیل دی فنیل دی ایزوسیانات به عنوان جفت کننده در ساخت کامپوزیت های چوب پلاستیک از دستگاه طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه BRUKER، مدل TENSOR27 استفاده گردید. برای این منظور ابتدا قسمتی از خرده های گرانول تهیه شده پس از انجام مخلوط سازی توسط دستگاه اکسترودر با ماده برمیدپتاسیم مخلوط و به وسیله 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)

به منظور بررسی دقیق تر مورفولوژی سطوح شکست و ناحیه بینابینی پلیمری و پرکننده ها 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 نمونه های 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 بزرگ نمایی 0-75000 برابر است.

## 2-4- آنالیز آماری داده ها

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

## 3- نتایج و بحث

## 3-1- مدول و استحکام های خمشی و کششی

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

سازگارکننده مالئیک انیدرید پلی پروپیلن، موجب افزایش مدول و استحکام خمشی، کششی می شود 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 پلی پروپیلن، سبب افزایش بیشتری در استحکام خمشی و کششی نسبت به سازگارکننده متیل دی فنیل دی ایزوسیانات<sup>1</sup> شده است. این موضوع را این گونه می توان بحث کرد که عوامل سازگار کننده عمدتاً دارای گروه های دو یا چند عاملی بوده که با فعالیت و واکنش قوی داخلی گروه های قطبی الیاف سلولزی به شکلی از اتصال های کووالانسی و هیدروژنی قرار می گیرند. در این میان مالئیک انیدرید پیوندخورده با پلی پروپیلن دارای گروه های عاملی (O=C(O)COO<sub>2</sub>) دارای یک ترکیب آلفا و بتا غیراشباع کربونیل با یک اتصال دوگانه کربن- کربن و دو گروه کربوکسیل می باشند. این ساختمان دارای پیوندهای دوگانه ای هستند که به طور فزاینده ای قابلیت واکنش اتصال دوگانه کربن- کربن را روی بستر پلیمر در تمام پیوندهای تحت تاثیر رادیکال های شروع کننده افزایش می دهد. زنجیره مالئیک انیدرید بسیار کوتاه تر از بستر پلیمر و الیاف سلولزی می باشد ولی در واکنش قادر به ایجاد اتصال قوی می باشد. اتصال های استری میان پلیمر مالئیکی و گروه هیدروکسیلی سلولز چسبندگی مناسب میان الیاف و بستر را به وجود آورده که باعث افزایش مدول و استحکام های خمشی و کششی می گردد [15]. از طرفی دیگر دلیل استحکام پایین کامپوزیت حاوی متیل دی فنیل دی ایزوسیانات نسبت به کامپوزیت حاوی مالئیک انیدرید پلی پروپیلن این است که سازگارکننده متیل دی فنیل دی ایزوسیانات برخلاف مالئیک انیدرید پلی پروپیلن به جای فعل و انفعالات شیمیایی و اندروالس میان ساختارهای غیرقطبی، 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].

همچنین همان طور که در شکل 2 تا 5 مشاهده می شود افزایش مقدار نانورس و وجود مورفولوژی بین لایه و لایه لایه ای در نانوکامپوزیت به دلیل تأثیر بین سطحی زنجیره های آلی و ذرات نانورس و نیز جهت یافتگی ذرات سیلیکات لایه ای موجب افزایش مدول و استحکام های خمشی و کششی در نانوکامپوزیت شده است [16] همچنین غیرهمگونی و نسبت بالای سطح به حجم نانورس با مواد آلی در قابلیت تقویت کنندگی بالای ذرات نانورس سهیم است، و به این صورت عمل می شود که ذرات نانورس به عنوان تقویت کننده موجب می شوند سطح مشترک بین دو فاز افزایش یابد [12] از طرفی با افزودن نانورس در نتیجه تورم لایه های رس و ایجاد چسبندگی قوی بین پلیمر و خاک رس، مدول و استحکام های خمشی و کششی کامپوزیت افزایش می یابد [17] بنابراین با افزایش مقدار نانورس از 0 تا 4 درصد مدول و استحکام های کششی و خمشی کامپوزیت افزایش می یابد [14].

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

<sup>1</sup> Methylene diphenyl diisocyanate

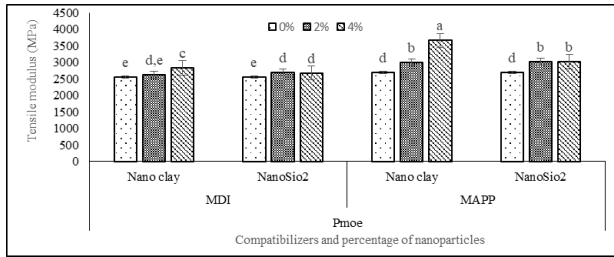


Fig 5 The mutual effect of compatibilizers and the amount of nano particles on the tensile modulus

شکل 5 تاثیر متقابل سازگارکننده‌ها و مقادیر ذرات نانو بر مدول کششی

### 3-2- استحکام ضربه فاق دار

همان‌طور که در شکل 6 مشاهده می‌شود استفاده 3 درصد سازگارکننده مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن، استحکام ضربه فاق دار بیشتری نسبت به سازگارکننده متیل دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات داد، همچنین اضافه کردن نانورس و نانوسیلیکا از 0 به 4 درصد موجب کاهش استحکام ضربه فاق شد.

یکی از دلایل افزایش استحکام ضربه در نمونه‌های دارای سازگارکننده و فاقد ذرات نانورس را می‌توان به بهبود چسبندگی بین پلی‌پروپیلن و الیاف چوب نسبت داد. ولی مقایسه بین تیمارهای مختلف در شکل 6 نشان می‌دهد که استفاده از سازگارکننده مالئیک انیدرید پیوندخورده با پلی‌پروپیلن سبب افزایش بیش‌تری در استحکام ضربه نسبت به سازگارکننده ایزوسیانات شده است. دلیل این امر را این‌گونه می‌توان بحث کرد که جفت‌کننده 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]. NCO در ایزوسیانات به‌صورت شیمیایی با گروه OH سولولز و همچنین لیگین واکنش نشان داده و موجب تشکیل پیوند اورتان می‌شود. از طرفی دیگر برخلاف دیگر استحکام‌های مکانیکی افزودن ذرات نانورس و نانوسیلیکا سبب کاهش استحکام ضربه می‌گردد. کاهش این استحکام را در نمونه‌های دارای ذرات نانورس می‌توان به ساختار بلورین، مقدار پراکنش ذرات نانورس و نحوه اتصال آن‌ها با پلیمر در سطح اتصال تجمع توده‌های نانورس نسبت دادند. به‌طوری‌که تجمع و تراکم توده‌های نانورس در تشکیل مناطق با تمرکز تنش بالا از یک‌طرف و عدم تشکیل ساختار ورقه‌ای از طرف دیگر از جمله دلایل کاهش استحکام ضربه بدون فاق کامپوزیت‌ها می‌باشد. همچنین حضور نانوذرات رس انرژی جذب شده توسط کامپوزیت را افزایش می‌دهد، از این‌رو افزایش مقدار نانورس مناطقی را در بستر پلیمری به‌وجود می‌آورد که موجب تمرکز بیش‌تر تنش شده و رشد ترک را از آن ناحیه آغاز می‌کند [20]. در خصوص نانوذرات سیلیکا نیز بروز پدیده کلوخینگی سیلیکاتی می‌تواند به کاهش استحکام ضربه گردد. نانوسیلیکا کلوخ‌های بزرگی در کامپوزیت به‌وجود می‌آورد که پراکنش ذرات آن در بستر همگن نیست و نانوسیلیکا تنها نقش ناهمگنی را بازی می‌کند [21]. به‌نحوی‌که موجب کاهش خاصیت ترک‌ندگی پلیمر در اثر استفاده از مقادیر بالای نانوسیلیکا می‌گردد که منجر به اتصال نامناسب الیاف لیگنوسولولزی و بستر می‌شود [11].

مکانیسم اول مرتبط با این موضوع است که نانوسیلیکا از طریق تحمل تنش، تنش بین الیاف و بستر را بالا می‌برد [18]. مکانیسم دوم نیز بر این موضوع دلالت دارد که ذرات نانوسیلیکا به‌عنوان عامل هسته‌گذار در رشد بلورها عمل می‌کنند از این‌رو در اثر ورود این نانوذرات تعداد بلورها افزایش می‌یابد. از طرف دیگر نانوذرات سیلیکا به‌علت انرژی سطحی زیاد، تمایل به تجمع و جذب یکدیگر به‌علت وجود گروه‌های آب دوست هیدروکسیل و نیروهای جاذبه سیلیس را دارند. این گروه‌ها می‌توانند با ایجاد پیوند هیدروژنی باعث ایجاد تجمع در سطح پلیمر شوند. از این‌رو کاهش مدول و استحکام‌های خمشی و کششی در اثر استفاده از 4 درصد نانوسیلیکا، به‌دلیل تجمع ذرات نانو و پراکنش نایک‌نواخت آن‌ها و ایجاد پدیده کلوخینگی ذرات در بستر نانوکامپوزیت می‌باشد [10]. موضوع دیگر مربوط به کاهش خاصیت ترشوندگی پلیمر در اثر استفاده از مقادیر بالای نانوسیلیکا است که منجر به اتصال نامناسب الیاف لیگنوسولولزی و بستر می‌شود [18]. از این‌رو می‌توان افزایش مدول و استحکام‌های خمشی و کششی نانوکامپوزیت در هنگام استفاده از 2 درصد نانوسیلیکا را به توزیع مناسب این ذرات در بستر پلیمر و همچنین کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمر و به تبع آن کاهش تغییر طول نسبی نمونه‌ها مرتبط دانست. از طرف دیگر کاهش این خواص در مقادیر بالاتر نانوسیلیکا مربوط به انباشتگی و تجمع نانوذرات در کامپوزیت می‌باشد [19].

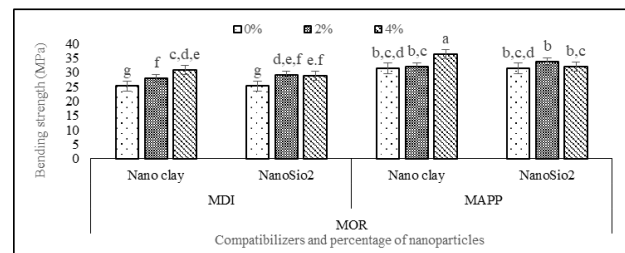


Fig 2 The mutual effect of compatibilizers and the amount of nano particles on flexural strength

شکل 2 تاثیر متقابل سازگارکننده‌ها و مقادیر ذرات نانو بر استحکام خمشی

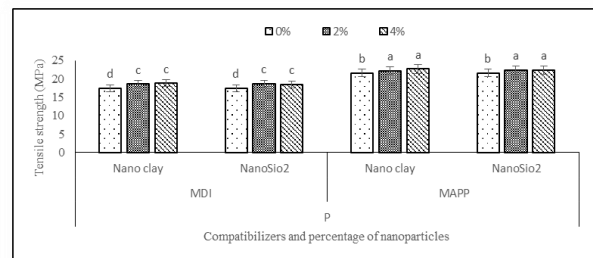


Fig 3 The mutual effect of compatibilizers and the amount of nano particles on tensile strength

شکل 3 تاثیر متقابل سازگارکننده‌ها و مقادیر ذرات نانو بر استحکام کششی

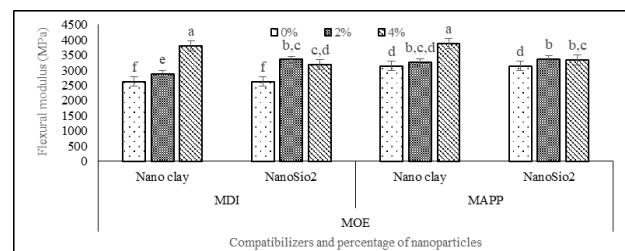


Fig 4 The mutual influence of compatibilizers and the amount of nano particles on the flexural modulus

شکل 4 تاثیر متقابل سازگارکننده‌ها 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 واکنش پذیری ضخامت کامپوزیت کاسته شده است. همچنین واکنش گروه های هیدروکسیل سطح الیاف با گروه های -NCO سازگارکننده، باعث کاهش گروه های هیدروکسیل و کاهش آب دوستی سطح الیاف و کاهش جذب آب و واکنش پذیری ضخامت می شود [26]. همچنین گروه های عاملی ایزوسیانات با تشکیل پلی اوره در دمای بالا، با آب موجود در چوب واکنش داده و پوشش مناسبی روی ذرات چوب ایجاد کرده و با کاهش تعداد گروه های عاملی سبب می شود که کامپوزیت مقاومت بالایی نسبت به جذب آب و واکنش پذیری ضخامت داشته باشد. اتصال مناسب چسب ایزوسیانات با مواد معدنی از واکنش پذیری بسیار بالای گروه ایزوسیانات ناشی می شود. به طور کلی دو واکنش مهم ایزوسیانات ها یعنی واکنش با گروه های هیدروکسیل چوب و واکنش با آب به عملکرد این سازگارکننده در بهبود خواص فیزیکی کامپوزیت کمک می کند [27]. این در حالی است که سازگارکننده مالئیک انیدرید صرفاً با افزایش پیوندهای استری بین گروه های هیدروکسیل آزاد الیاف چوب و بخش انیدرید سازگارکننده مالئیک انیدرید پلی پروپیلن باعث بلوکه شدن گروه های هیدروکسیل و کاهش میزان جذب آب و واکنش پذیری ضخامت در کامپوزیت می شود [28].

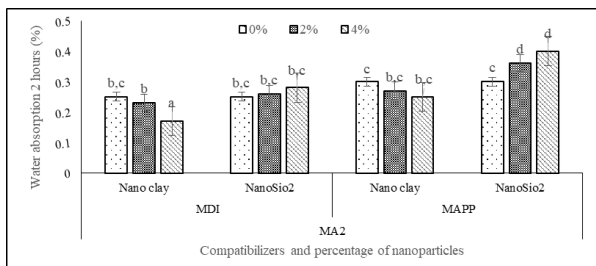


Fig 7 The mutual effect of compatibilizers and the amounts of nano particles on water absorption for 2 hours

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

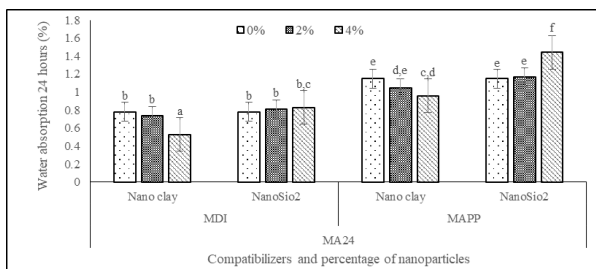


Fig 8 The mutual effect of compatibilizers and the amounts of nano particles on water absorption for 24 hours

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

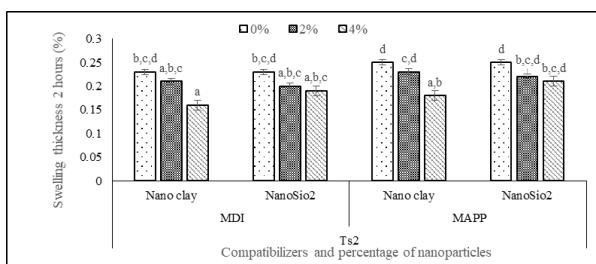


Fig 9 The mutual effect of compatibilizers and the amount of nanoparticles on the swelling of the thickness of 2 hours

شکل 9 تاثیر متقابل سازگارکننده های و مقادیر ذرات نانو بر واکنش پذیری ضخامت 2 ساعت

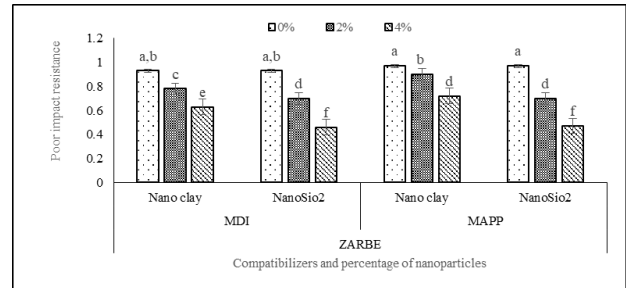


Fig 6 The mutual effect of compatibilizers and the amount of nano particles on the resistance to cleft impact

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

### 3-3- جذب آب و واکنش پذیری ضخامت کوتاه مدت

همان طور که در شکل 7 تا 10 مشاهده می شود با افزایش مقدار نانوساز از 0 تا 4 درصد خواص جذب آب و واکنش پذیری ضخامت کامپوزیت بهبود یافته است ولی با افزایش نانوسیلیکا از 0 تا 4 درصد جذب آب افزایش و واکنش پذیری ضخامت کامپوزیت بهبود یافته است.

دلیل بهبود خواص فیزیکی حاوی ذرات نانوساز را می توان به طبیعت آب گریز سطح رس، ضریب لاغری بالا و همچنین خاصیت هسته زایی ذرات نانوساز نسبت داد که موجب تشکیل ساختار بلوری در کامپوزیت می گردند و این مسأله نیز خود به بهبود روند جذب آب و واکنش پذیری ضخامت کمک می کند [22]. همچنین ذرات نانوساز به واسطه اندازه کوچک خود، فواصل و شکاف های ریز بین الیاف و پلیمر و همچنین حفرات سلولی را پر نموده و مانع نفوذ آب در مواد کامپوزیت می شوند. به همین دلیل با افزایش مقدار نانوساز جذب آب و واکنش پذیری 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 لایه های سیلیکاتی رس کاهش یافته و پدیده کلوخه شدن اتفاق می افتد که این امر موجب درهم رفتگی و تشکیل مسیرهای طولانی تر برای عبور مولکول های آب و تعویق پدیده انتشار می شود [9].

از طرفی دیگر ذرات نانوسیلیکا با اندازه بسیار کوچک و سطح تماس زیاد دارای سه گروه شیمیایی هیدروکسی، هیدروژن متصل به گروه های هیدروکسی و گروه های سیلوکسان آب دوست می باشد [24]. بنابراین زمانی که نمونه ها در معرض آب قرار می گیرند، نانوذرات سیلیکا با سطوح جانبی فوق العاده زیاد مولکول های آب را جذب می کنند. لذا افزایش درصد جذب آب در هنگام استفاده از نانوسیلیکا را می توان به سطح ویژه بسیار بالای این ذرات و آب دوست بودن سطح آن ها مرتبط دانست. ولی برخلاف انتظار با افزایش میزان نانوسیلیکا از 0 به 4 درصد میزان واکنش پذیری ضخامت کاهش می یابد. البته قابل ذکر است که کاهش واکنش پذیری ضخامت در اثر افزایش نانوسیلیکا از 0 تا 2 درصد معنی دار بوده ولی از 2 تا 4 درصد معنی دار نمی باشد. به هر حال کاهش واکنش پذیری ضخامت در اثر افزایش نانوسیلیکا را این گونه می توان تفسیر کرد نانوسیلیکا سطح آن را با سیلان اصلاح کرده است و این سبب آنگریز شدن این نانوذره می گردد. که با افزایش نانوسیلیکا، اشغال شدن بخشی از فضاهای خالی و لوله های موئین، باعث کاهش شدید این روزه ها شده و دسترسی مولکول های آب را به الیاف لیگنوسولوزی با مشکل مواجه می کند [25]. از این رو افزایش میزان نانوسیلیکا باعث جذب کمتر مولکول های آب توسط الیاف لیگنوسولوزی می شود و در نتیجه واکنش پذیری ضخامت 2 و 24 ساعته کاهش می یابد. نتایج این تحقیق با گزارش های اسماعیلی مقدم و همکاران [11] مطابقت دارد. همچنین با بررسی اشکال مشاهده می شود 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].

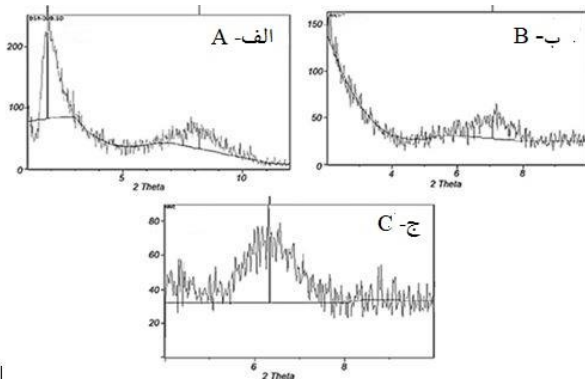


Fig 11 X-ray diffraction spectrum A) pure nanoclay; B) composite containing 2% nanoclay; C) Multistructure containing 4% nanoclay

شکل 11 طیف تفرق اشعه ایکس الف) نانورس خالص؛ ب) کامپوزیت حاوی 2 درصد نانورس؛ ج) کامپوزیت حاوی 4 درصد نانورس

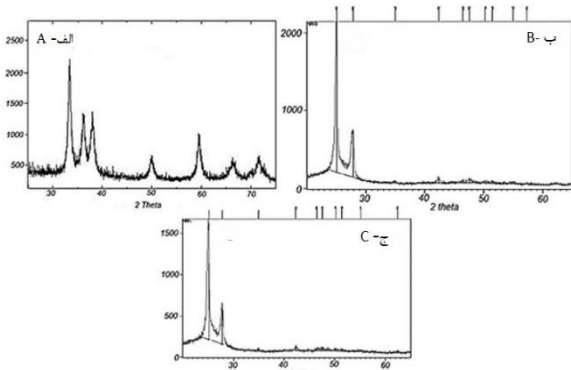


Fig 12 X-ray diffraction spectrum A) pure nanosilica; B) polystructure containing 2% nanosilica; C) Multistructure containing 4% nanosilica

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

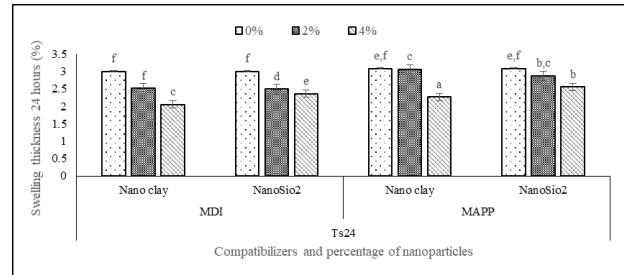


Fig 10 The mutual effect of compatibilizers and the amount of nanoparticles on the swelling of the thickness of 24 hours

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:

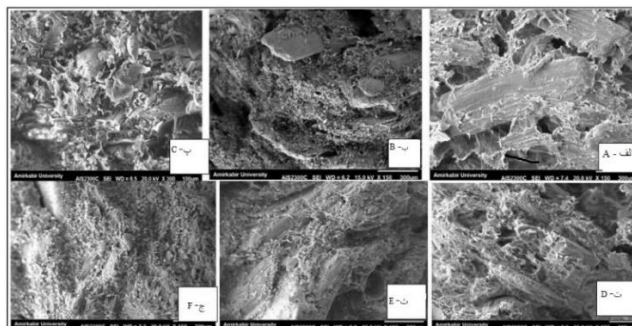
$$d_{00n} = n\lambda \sin\theta$$

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  $\theta_2 = 8.19$  مربوط به فاصله بین‌لایه‌ای XRD در کامپوزیت تغییر کرده و به سمت عقب حرکت می‌کند که مربوط به  $\theta_2 = 6.32$  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  $\theta_2 = 25.0316$  ایجاد شده است. همچنین با افزایش ذرات نانوسیلیکا تا 4 درصد، پیک پراش اشعه ایکس در زاویه  $\theta_2 = 25.1128$

همچنین با مقایسه اشکال دارای نانو مشاهده می شود که نمونه های حاوی 4 درصد نانورس و سازگار کننده دارای سطوح یکنواخت تر، پیوستگی الیاف بیشتر و بیرون زدگی و حفرات کم تر می باشد که بیان گر 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 ج) 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- نتیجه گیری

در این پژوهش تأثیر سازگار کننده ایزوسیانات، مالئیک انیدرید پلی پروپیلن و تقویت کننده های نانوسیلیکا، نانورس بر خواص ریخت شناسی و فیزیکی-مکانیکی کامپوزیت چوب پلاستیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نتیجه گیری زیر حاصل شد.

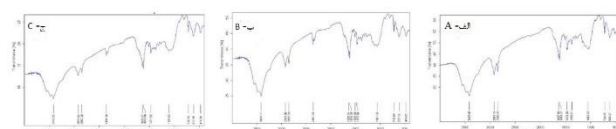
1- سازگار کننده مالئیک انیدرید پلی پروپیلن استحکام و مدول خمشی، کششی و استحکام ضربه فاقدار نسبت به سازگار کننده ایزوسیانات افزایش قابل توجهی یافته است. تصاویر SEM نمونه نیز نتایج حاضر را تأیید می کند. جذب آب و واکنش پذیری ضخامت با افزودن سازگار کننده ایزوسیانات نسبت به سازگار کننده مالئیک انیدرید پلی پروپیلن 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 می شود. تصاویر SEM نمونه های حاوی نانورس دارای سطوح یکنواخت تر، پیوستگی الیاف بیشتر و بیرون زدگی و حفرات کم تر می باشد که موجب افزایش استحکام کششی و خمشی نسبت به نانوسیلیکا است.

3- افزایش نانورس تا 4 درصد جذب آب و واکنش پذیری ضخامت بهبود یافته و افزایش نانوسیلیکا تا 4 درصد واکنش پذیری ضخامت کاهش و جذب آب افزایش می یابد.

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

2 گانه ناخالص اتیلن می باشد که در ناحیه  $3500\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه های آمینی می باشد که این امر به علت شانه دار بودن پیک مربوط به گروه های آمین NH می باشد که با گروه هیدروکسیل فنولی ادغام گردیده است. پیک ناحیه  $1500\text{cm}^{-1}$  تا  $1600\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه بنزنی می باشد. سطوح الیاف سلولزی و انیدرید مالئیک پلیمری به عنوان شاخص واکنش اندازه گیری می شود. همان طور که در (شکل 13 الف- A) (نمونه حاوی سازگار کننده مالئیک انیدرید پلی پروپیلن) قابل مشاهده است، پیک مربوط به ناحیه  $3415\text{cm}^{-1}$  مربوط به 2 گروه کربونیک، مالئیک انیدرید پیوند خورده با پلی پروپیلن و گروه های هیدروکسیل OH می باشد، پیک بالاتر از  $3415\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه آمین موجود در چوب می باشد. پیک ناحیه  $620\text{cm}^{-1}$  و  $717\text{cm}^{-1}$  موجود در مالئیک انیدرید می باشد. پیک ناحیه  $1637\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه CO بند دوگانه می باشد همچنین این پیک علاوه بر حلقه فنولی گروه های استری مالئیک انیدرید هم نشان می دهد. پیک ناحیه  $1400\text{cm}^{-1}$  تا  $1600\text{cm}^{-1}$  مربوط به حضور کربوکسیلات می باشد پیک ناحیه  $1850\text{cm}^{-1}$  تا  $2919\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه آلکیل چوب و پلیمر می باشد [30]. سطوح الیاف سلولزی و ایزوسیانات به عنوان شاخص واکنش اندازه گیری می شود. همان طور که در (شکل 13 ج- C) (نمونه حاوی سازگار کننده متیل دی فنیل دی ایزوسیانات) قابل مشاهده است، پیک ناحیه  $2919\text{cm}^{-1}$  تا  $2850\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه های الکیل چوب و پلیمر می باشد. پیک ناحیه  $3415\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه های هیدروکسیل OH می باشد. در ناحیه  $3415\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه های NH<sub>2</sub> می باشد که به احتمال زیاد از تبدیل گروه های NH<sub>2</sub> می باشد. که به احتمال زیاد از تبدیل گروه ایزوسیانات CN که به علت حذف گروه CN در ناحیه  $2200\text{cm}^{-1}$  -  $2300\text{cm}^{-1}$  واکنش گروه های 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 سازگار کننده مالئیک انیدرید پیوند خورده با پلی پروپیلن ب) طیف FTIR نمونه فاقد سازگار کننده ج) طیف FTIR نمونه حاوی سازگار کننده ایزوسیانات

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

در مقایسه (شکل 14 الف- A و ب- B)، مشاهده می شود که بستر پلیمری در حضور متیل دی فنیل دی ایزوسیانات (الف- A) دارای فضاهای خالی بیشتری نسبت به بستر پلیمری در مالئیک انیدرید پلی پروپیلن (ب- B) می باشد که نشان دهنده واکنش بهتر بین دو فاز چوب و پلیمر در نمونه های حاوی سازگار کننده مالئیک انیدرید پلی پروپیلن است. این امر به این دلیل است که مالئیک انیدرید پلی پروپیلن به دلیل داشتن گروه های عاملی بیش تر نسبت به متیل دی فنیل دی ایزوسیانات به واسطه ایجاد پیوندهای کووالانسی پلی اولفین ها با پلیمر، ترکیبی همگن تر را ایجاد می کند. این پیوند کووالانسی ناشی از اتصال گروه های هیدروژن سلولز با بخش انیدرید مالئیک انیدرید پلی پروپیلن 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/ Clay/ 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.