

چگونه مواد سلولزی،

Make Cellulosics Thermoplastics

N. Shiraishi, Misato Norimoto
and Masakazu Okumura

CHEMTECH June 1983

ترموپلاستیک می شوند

ترجمه: دکتر مرشدیان

تجهیزات قالب‌گیری فشاری، می‌توان ورقه‌های شفاف تهیه کرد. به طور کلی ما این مفاهیم را می‌پذیریم که: سلولز یک پلی‌مر بلوری است.

— لیگنین (Lignin) دارای ساختار مولکولی یا شبکه سه بعدی و اوزان مولکولی بسیار بالایی است.

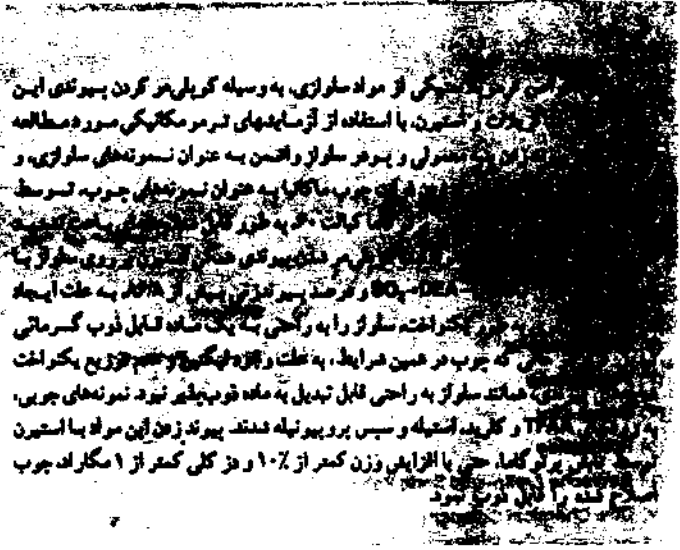
— پیوندهای شیمیایی بین اجزاء تشکیل‌دهنده چوب، نظیر پیوندهای موجود در کبلیکسهای لیگنین کربوهیدرات، است.

بنابراین چوب فی‌نفسه در اثر گرما قابل ذوب شدن نیست. حلقه‌های سالیانه درختان را هنوز در ذغال چوب می‌توان دید. وقتی که چوب به ذرات با قطر کمتر از ۵ میلی‌متر خرد می‌شود خاصیت الیافی بودن خود را از دست می‌دهد، و در این حالت بدون استفاده از اتصال‌دهنده‌ها، چسبها و یا پلی‌مرهای مصنوعی نمی‌توان آن را قالب‌گیری کرد.

نمایش در جهت احیای خواص ترموپلاستیکی در چوب یا سلولز و دستیابی به انواع مواد فرآیندپذیری که از منابع فیلی مشتق می‌شوند، مطمئناً ارزشمند است، چون این منابع در طبیعت قابل تجدید و بازیابی هستند. در چند مورد، خواص گرمایی پلی‌مرهای سلولزی پیوندی، گزارش شده است. هرچند فرآیندپذیری آنها همانند پلاستیکهای نفت پایه یا ذغال پایه نبوده است. مثلاً آرتور^(۱) و همکارانش (۱) خاصیت ترموپلاستیکی سلولز را به روش پیوندزنی، عمدتاً به وسیله پائین آوردن دمای نرم شدن آن، تشدید کردند. از طرف دیگر اوشیمورا^(۲) به روش پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی، مواد سلولز پایه‌ای را تهیه کرد که دمای گذرای آنها بیش از مشتقات سلولزی اولیه بود. اما در مورد تبدیل سلولز یا چوب به یک ماده قابل ذوب در اثر گرما به روش پیوندزنی، گزارشی منتشر نشده است.

ما در اینجا روشهای جدیدی برای تهیه سلولز و مواد چوب پایه قابل ذوب شدن در اثر گرما را همراه با خواص مربوطه گزارش می‌کنیم. دو

کلید واژه
سلولز، همگن، پیوندزنی، قابل ذوب گرمایی، جوریلمر، ترموپلاستیک کردن، چوب استیله شده، جریان یافتن، تابش پرتوگاما، بلورزدایی



شاید چوب ذوب نشود... ولی می‌توان آن را وادار به رفتاری کرد که گویی ذوب می‌شود.

آیا می‌توان چوب را وادار به ذوب شدن کرد؟ جواب ما مثبت است، به شرط آنکه قبلاً یک سری اصلاحات ساده شیمیایی بر روی آن انجام گیرد. پیوندزنی همگن (homogeneous grafting)، با استفاده از یک حلال آلی سلولز به عنوان محیط واکنش، موجب ذوب سلولز در اثر گرما می‌شود، در صورتی که از پیوند زدن غیرهمگن چنین نتیجه‌ای به دست نمی‌آید. اگر چوب استیله شده‌ای که در اثر گرما قابل ذوب شدن نیست به وسیله پیوند زدن اصلاح شیمیایی کنیم، آنگاه حتی با افزودن تعداد کمی از این پیوندها، ذوب شدن آن امکانپذیر می‌گردد. از این محصولات تحت فشار، توسط



۳۴۰ مشاهده می‌شود که تغییر شکل‌های اساسی در این نواحی رخ داده است. تغییر شکل تمام نمونه‌های سلولز پیوندی در نهایت به مقدار ۱/۰ می‌رسد که نشانگر جریان یافتن کامل ماده است. این پدیده را به ذوب شدن تمام اجزاء، یا به جریان یافتن ترموپلاستیکی مواد همراه با اجزاء جامد باقیمانده، می‌توان نسبت داد.



شکل ۱ - تغییر شکل (Δ) به عنوان تابعی از دما برای سلولز اصلاح نشده (C-0) و کامپوزیت‌های سلولز - هومو - PMMA که به روش پیوند زدن ناهمگن تهیه شده‌اند (PC-1 تا PC-4، جدول ۱ را ببینید).

سال اول - شماره اول صفحه ۲۹

روش مورد بحث در این مقاله، پیوندزنی (grafting)، واسیله‌دار کردن همراه با پیوندزنی است. در این آزمایشها از پنبه معمولی و پودر سلولز واتمن^۳ CF = 11، به عنوان نمونه‌های سلولزی، و از ذرات چوب (عمدتاً ۴۰ تا ۸۰ مش^۴) ماکانبا^۵ به عنوان نمونه‌های چوب، استفاده کرده‌ایم.

کوپلی‌مر شدن پیوندی ناهمگن سلولز:

به عنوان اولین آزمایش برای دستیابی به یک کوپلی‌مر پیوندی ترموپلاستیک، متیل متاکریلات (MMA) را با استفاده از کاتالیزور آمونیم پرسولفات، با سلولز پنبه وارد واکنش می‌کنیم تا کوپلی‌مر تشکیل شود. واکنش در جهت افزایش وزن و اضافه شدن پیوندها به سهولت پیشرفت می‌کند (جدول ۱).

جدول ۱ - کوپلی‌مر شدن پیوندهای ناهمگن متیل متاکریلات (MMA) بر روی سلولز با استفاده از آمونیم پرسولفات به عنوان کاتالیزور

نمونه	زمان پلی‌مر شدن (ساعت)	افزایش وزن (%)	بازده پیوندی (%)
pc.1	۱	۱۲۵	۲۰.۴
pc.2	۲	۱۷۸	۱۶.۴
pc.3	۲	۳۴۲	۱۸.۸
pc.4	۲	۲۱۳	۱۸.۵

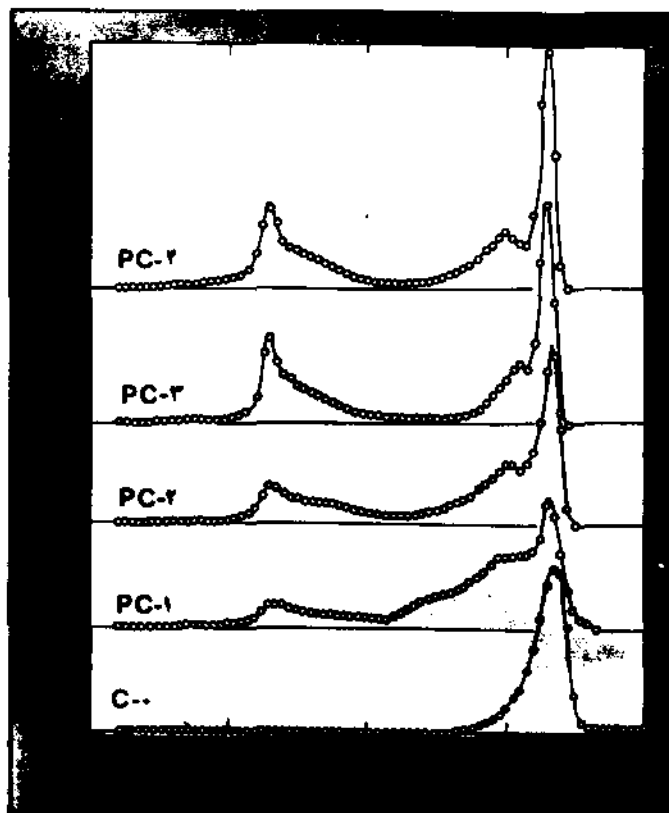
خواص ترموپلاستیکی این نمونه‌های سلولزی پیوندی در اشکال ۱ و ۲ نشان داده شده‌اند. سلولز وارد واکنش نشده تنها یک ناحیه نرم شدن را نشان می‌دهد (شکل ۱). تغییر شکل^۶ فقط در ۵ برابر ۰/۶۷ رخ می‌دهد. از طرف دیگر در نمونه‌های پیوندی، دو ناحیه ویژه در حوالی ۱۳۰°C و ۱۵۰°C

یافتن تحت یک بار ثابت (2Kg/cm^2) است. این جریان به واسطه حرکات مولکولی سرتاسری صورت می‌گیرد که در آن لغزش زنجیرهای اصلی بر روی هم، نقش مهمی ایفاء می‌کند. هر چقدر وزن مولکولی پلی‌مر کمتر باشد، این لغزش زنجیرهای اصلی آسانتر انجام می‌گیرد. بنابراین پیک دوم در گستره 160 تا 250 درجه سانتیگراد به دلیل ذوب شدن نمونه است. مطلب دیگری را که از شکل ۴ می‌توان برداشت کرد این است که هومو - PMMA استخراج شده از ساختار سلولزی در دمای بالاتری (حدود 250°C) نسبت به بقیه نمونه‌های هومو - PMMA ذوب می‌شود و این نمایانگر آن است که هومو - PMMA تشکیل شده در ناحیه بی‌ریخت سلولز، دارای وزن مولکولی بسیار بالایی است.



شکل ۳ - الف: نمونه سلولز مصرفی و ب: بخشی از فیلم قالب‌ریزی شده از کامپوزیت سلولز - هومو - PMMA-3. زیر میکروسکوپ (دمای قالب‌ریزی 300°C ، زمان قالب‌ریزی ۲ دقیقه، فشار قالب‌گیری 50 Kg/cm^2).

نمودارهای شکل ۴ با تفسیر پیکهای موجود در شکل ۲ به خوبی همبستگی دارد. یک موجود در ناحیه 130°C به دلیل انتقال شیشه - لاستیک هومو - PMMA و پیک 340°C به دلیل ذوب شدن هومو - PMMA است. پیک مربوط به نرم شدن گرمایی سلولز وارد واکنش نشده، در دمای حدود 340°C پیک مربوط به ذوب شدن هومو - PMMA برای سلولز پیوندی، را می‌پوشاند. لغاف پهن با پیک فرعی (حدود 300°C) که

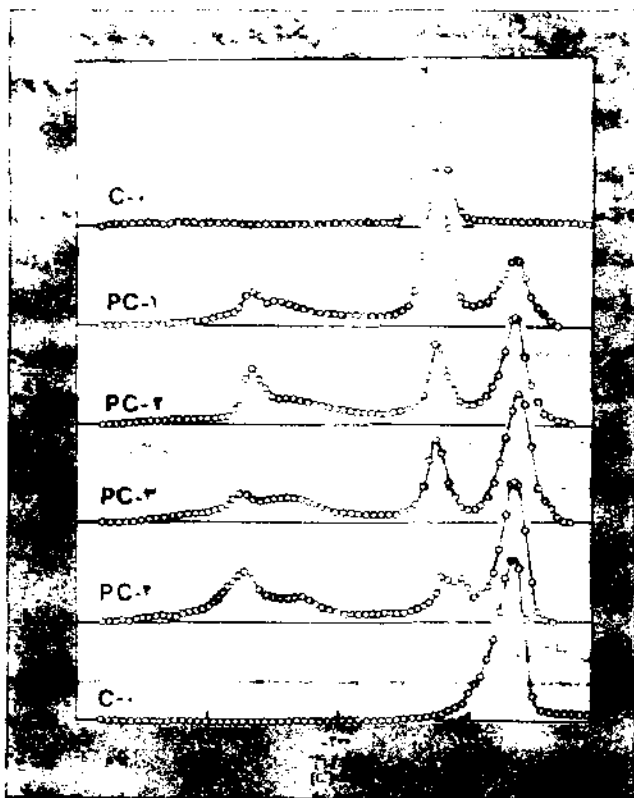


شکل ۲ - سرعت تغییر شکل به عنوان تابعی از دما برای سلولز اصلاح نشده و کامپوزیتهای سلولز - هومو - PMMA که به روش پیوند زدن ناهمگن تهیه شده‌اند.

برای تشخیص مکانیزم واکنش، نمونه‌ها را در فشار زیاد (Kg/cm^2) و در دمای حدود 300°C به صورت فیلم، قالب‌ریزی کردیم. این فیلمها حاوی الیاف سلولزی بدون تغییر بودند (شکل ۳). بنابراین سلولزهای پیوندی، که بیش از 125% افزایش وزن دارند، کاملاً ذوب نمی‌شوند و جریان یافتن کامل مشاهده شده در شکل ۱ به دلیل جریان یافتن ترموپلاستیکی است که جریانی از هوموپلی‌متیل متاکریلات (homo - PMMA) ذوب شده به همراه سلولزی که به حالت جامد باقیمانده است.

در شکل ۲ نمودارهای سرعت تغییرات ($d\Delta/T$) نسبت به دما (T) برای نمونه‌های موجود در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. دو پیک مجزا در حوالی دمای 130°C و 340°C مطابق نتایج به دست آمده از شکل ۱ است. یک پیک کوچک نیز در دمای 300°C دیده می‌شود.

برای تفسیر این پیکها، رفتار ترمومکانیکی هومو - PMMA با اوزان مولکولی در گستره 10^4 تا 10^6 را بررسی کردیم (شکل ۴). در کلیه منحنیها دو ناحیه با تغییر شکل قابل توجه مشاهده می‌شود. اولین ناحیه در حدود 130°C ، که با تغییر یافتن وزن مولکولی جابه‌جا نمی‌شود، به انتقال شیشه - لاستیک هومو - PMMA نسبت داده می‌شود. ناحیه دوم که بین دماهای 160°C تا 350°C واقع شده است، به وزن مولکولی هومو - PMMA کاملاً بستگی دارد. این گونه رفتار مشخصه پلی‌مرهای بی‌ریخت است. این نکته قابل توجه است که اصطلاح «ذوب شدن» به معنای جریان



شکل ۵ - سرعت تغییرات به عنوان تابعی از دما برای کامپوزیت‌های سلولز - هومو - PMMA بلورزدائی شده (PC-1 تا PC-4)، سلولز بلورزدائی شده (C-0) و سلولز وارد واکنش نشده (C-0). بلورزدائی با استفاده از محلول PF-DMSO انجام گرفته است.

(۳۴۰°) ظاهر می‌شدند.

اگر چه با استفاده از روش بلور زدائی، خاصیت ترموپلاستیکی قابل توجهی به دست آمد، اما نتیجه این عمل محصولات پیوندی سلولزی که بر اثر گرما ذوب شوند، نبود. این فقدان عمل ذوب شدن محصولات از طریق مشاهدات میکروسکوپی فیلمهای تهیه شده از کامپوزیت‌های بلور زدائی شده، تأیید شد.

کوپلی‌مر شدن همگن سلولز

در مرحله بعد، سلولز ترموپلاستیک شده را با استفاده از یک حلال غیر آبی سلولز، به عنوان محیط واکنش تهیه کردیم. نخست، سلولز را در حلال SO₂-DEA-DMSO حل کردیم، سپس با استفاده از تابش پرتو ۶ کیالت ۶۰، استیرن را به سلولز پیوند زده و کوپلی‌مر را تولید کردیم. با این روش شاخه‌های پلی‌سولفون با وزن مولکولی کم ($M_w = 37 \times 10^3 - 27 \times 10^3$) به طور یکنواخت در طول زنجیر اصلی سلولز قرار گرفتند. تعداد زیادی از این شاخه‌ها به ازاء هر واحد زنجیر سلولز ایجاد شده بود (۱۰/۶ - ۶/۴)، (۹). علت تولید پلی‌سولفون در این روش پیوند زدن، شرایط پلی‌مر شدن در حضور SO₂ بود (جدول ۲).

نمونه‌های شاخص ترمومکانیکی برای محصولات پیوندی و همچنین



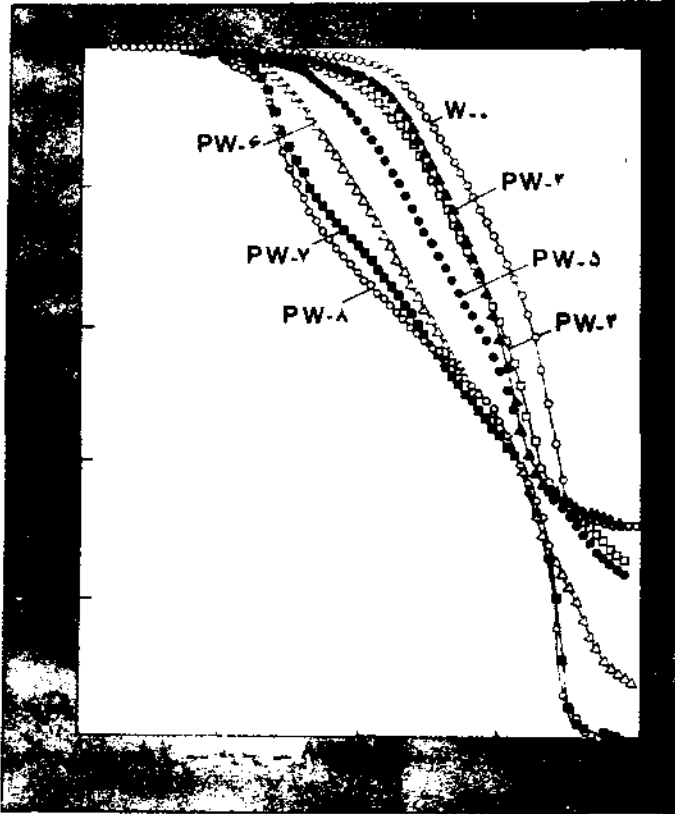
شکل ۴ - رفتار ترمومکانیکی هومو - PMMA های گوناگون با اوزان مولکولی متفاوت. EX-PMMA پلی‌مر استخراج شده از ساختار سلولزی کامپوزیت سلولز - هومو - PMMA است.

در سلولز پیوندی بین دو پیک اصلی (۱۵۰ - ۳۲۰°) ظاهر می‌شود ممکن است به دلیل پهن‌تر شدن گشتش سلولز و هومو - PMMA در داخل کامپوزیت باشد. اثرات این برهم کنش بر روی رفتار ترمومکانیکی، توسط پژوهشگران مختلف مورد بحث قرار گرفته است (۳ تا ۸).

نمونه‌های سلولز پیوندی به روش پیوند زنی ناهمگن، صرف نظر از حد بالای اضافه شدن پلی‌مر به سلولز، رفتاری حاکی از ذوب شدن گرمائی از خود نشان نمی‌دهند. این مسئله می‌تواند بعضاً به این واقعیت نسبت داده شود که در روش پیوند زدن ناهمگن، شاخه‌های پیوندی در طول زنجیر اصلی سلولز به طور یکنواخت واقع نمی‌شوند. در واقع، نمی‌توان انتظار داشت که پیوند شدن در ناحیه بلوری سلولز صورت بگیرد.

برای اینکه این مطلب را تا حدی تثبیت کنیم، کامپوزیت‌های تهیه شده به روش ناهمگن را در یک حلال غیر آبی سلولز مثل سیستم پارافرمالدهید - دی‌متیل سولفوکسید (PF-DMSO)، حل کردیم. سپس آنها توسط متانول بازیابی شدند. در واقع این عمل باعث «بلورزدائی» دائمی زنجیرهای اصلی سلولز شد که این موضوع به وسیله پراش سنج پرتو - X مشخص گردید. عمل بلورزدائی، بیک مربوط به نرم شدن گرمائی سلولز را تا ۵۰ تا ۷۰ پائین می‌آورد (شکل ۵) که احتمالاً در نتیجه تخریب ساختار بلوری سلولز است. بلورزدائی باعث جدا شدن پیک سلولز از پیک هومو - PMMA در ۳۴۰° می‌شود. در شکل ۲ این دو پیک در دمای یکسانی

سلولز از ۸۶/۸ تجاوز کند سلولز می تواند در اثر گرما ذوب شود. نتایج جالب توجه اند، زیرا نشان می دهند که سلولز با عمل پیوند زدن می تواند به یک ماده قابل ذوب گرمائی تبدیل شود، به شرط آنکه ایجاد شاخه های پلی مری به طور یکتواخت و با دانسیته بالا صورت گیرد.



شکل ۷ - تغییر شکل به عنوان تابعی از دما برای چوب و اکسایش نشده (W-O) و کامپوزیت های چوب - هومو - PMMA تهیه شده به روش پیوند زنی اکسایشی - کاهشی (PW-2 تا PW-8: جدول ۳ را ببینید).

ترموپلاستیک کردن چوب

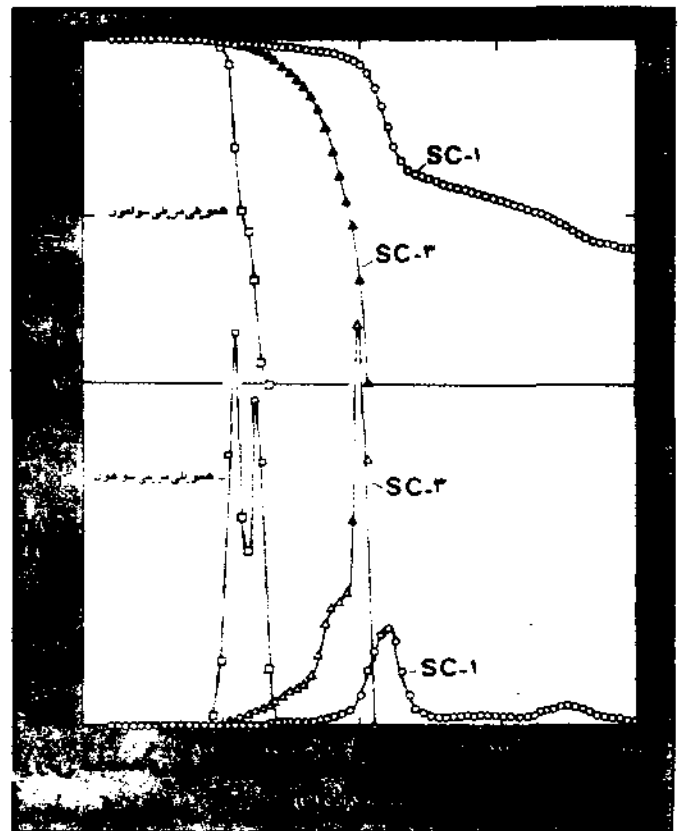
ما MMA را با پودر چوب به روش پیوند زدن اکسایشی - کاهشی و با استفاده از سولفات آهن (II) - پراکسید هیدروژن به عنوان آغازگر، کوپلیمر کردیم (جدول ۳). خواص ترموپلاستیکی این نمونه های چوب پیوندی در شکل های ۷ و ۸ نشان داده شده اند. شکل ۷ نشان می دهد که تغییر شکل نمونه های چوب پیوندی با بیش از ۱۰٪ پلیمر افزوده شده بر آن، به مقدار ۵ برابر ۱/۰ می رسد، در حالیکه برای نمونه های پیوندی دارای کمتر از ۸۶/۸٪ پلیمر افزوده شده، این مقدار ۵ (۱/۰) حاصل نمی شود. بنابراین جریان یافتن کامل در مورد چوب های پیوندی با بیش از ۱۰٪ افزایش وزن تحقق می یابد. ما این پدیده را به وسیله مشاهدات میکروسکوپی فیلم های قالب ریزی شده مربوطه تثبیت کردیم.

شکل ۷ همچنین نشان می دهد که پیوند زدن، حتی با درجه کمی از پلیمر افزوده شده، می تواند خواص ترموپلاستیکی چوب را تغییر دهد. نمونه های چوبی، که فقط با درجه کمتر از آنسجه برای ایجاد جریان ترموپلاستیک کامپوزیت لازم است، پیوند زده شده اند، دماهای نرم شدگی پائین تری نسبت به چوب اصلاح نشده دارند. درجه نرم شدگی گرمائی که زیر ۳۰۰°C ظاهر می شود، با افزایش مقدار پلیمر افزوده شده، افزایش می یابد.

برای هومو - پلی سولفون در شکل ۶ نشان داده شده اند. اگر چه نمونه سلولز پیوندی دارای مقدار پیوند زنی حقیقی ۲۱٪ بود، اما رفتاری حاکی از ذوب شدن نشان نمی داد. نمونه های دیگر دارای ۸۶/۸٪ و ۱۰۴/۶٪ پیوند زنی حقیقی، به وضوح ذوب می شدند. ذوب شدن حقیقی برای این دو مورد به طریق زیر تثبیت می شود: اولاً: هومو - پلی سولفون درست در دمای ۱۲۶°C ذوب می شود که حدوداً ۷۰°C کمتر از دمای سلولز پیوند شده با پلی سولفون (بیشتر از ۸۶٪ پیوند زنی) است. این مسئله نشان می دهد که جریان یافتن کامل تشخیص داده شده برای سلولز پیوندی تنها به واسطه جریان یافتن ترموپلاستیکی نیست. ثانیاً: فیلم های قالب ریزی شده از محصولات پیوندی دارای مقادیر کافی از پلیمر افزوده شده، همگن و شفاف اند. این نتایج نشان می دهند که وقتی درصد پیوند زنی حقیقی در

جدول ۲ - کوپلیمر شدن پیوندی همگن استیرین بر روی سلولز با استفاده از محلول So_2 -DEA-DMSO به عنوان محیط واکنش

نمونه	زمان پلیمر شدن (ساعت)	افزایش وزن (%)	پیوند زنی حقیقی (%)
SC-1	۱۰	۵۸/۳	۲۱
SC-2	۶۰	۱۱۱/۲	۸۶/۸
SC-3	۸۰	۱۴۱/۹	۱۰۴/۶



شکل ۶ - نمودارهای ترمومکانیکی یک هومو - پلی سولفون و کامپوزیت های سلولز - پلی سولفون (SC-1, SC-3) به جدول ۲ رجوع کنید) تهیه شده به روش کوپلیمر شدن پیوندی همگن استیرین بر روی سلولز.

از شکل ۸ می‌توان مشاهده کرد که وجود مقادیر کمی از هومو - PMMA در دیوار سلولی چوب، یک نرم شدگی گرمائی را بدون ایجاد تفسیری در الگوی منحنی، تا حدود 60°C به دمای پائین تر جا به جا می‌کند. همانطور که قبلاً اشاره کردیم این جا به جایی بر حسب برهم کنش اجزاء چوب با هومو - PMMA برای محتوای بیش از ۵۰٪، تفسیر می‌شود. پیکهای مربوط به خصیصه ترموپلاستیکی هومو - PMMA به طور واضح ظاهر می‌شوند، گرچه با منحنی‌های نرم شدگی گرمائی چوب همپوشانی دارند. پیک حدود 130°C به انتقال شیشه‌لاستیک هومو - PMMA و پیک دیگر در حدود 220°C به ذوب شدن هومو - PMMA نسبت داده می‌شود.

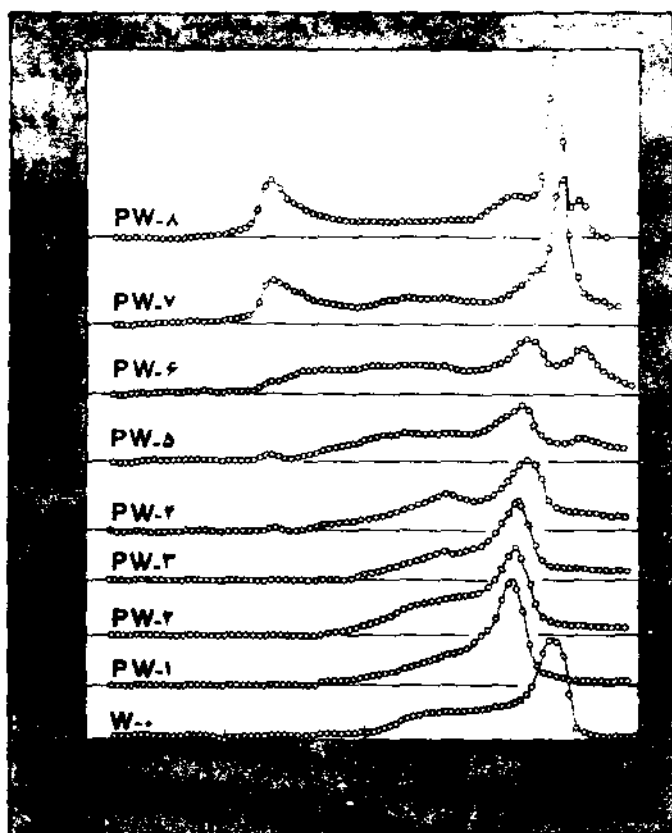
چوب را می‌توان بدون کاهش وزن با استفاده از یک حلال غیر آلی سلولز چون محلول $\text{SO}_2\text{-DEA-DMSO}$ به طور مؤثر بلور زدائی کرد (۱۰). بنابراین ما انتظار داشتیم که استفاده از حلال غیر آبی سلولز به عنوان محیط واکنش برای کوبلی شدن پیوندی مونومرها به چوب، ممکن است به محصولاتی منجر شود که در آنها شاخه‌های پلی‌مری به طور یکتواخت‌تری توزیع شده‌اند. نتایج حاصل از روش پیوند زدن همگن سلولز (۹) این فکر را تأیید کرد.

بنابراین، تصمیم گرفتیم که چوب را در شرایط بلور زدائی شده و در سیستم $\text{SO}_2\text{-DEA-DMSO}$ پیوند بزنیم. نخست پودر چوب به حلال سلولز ($\text{SO}_2\text{-DEA-DMSO}$) آغشته گردید، آنگاه استیرین به مخلوط اضافه شد و به صورت پیوندی، کوبلیمر ایجاد شد.

جدول ۳ - کوبلی شدن پیوندی اکسایشی - کاهش MMA بر روی چوب با استفاده از سولفات آهن (II) - پراکسید هیدروژن به عنوان آغازگر واکنش



اگر چه حلال سلولز به عنوان محیط این پیوند زدن مورد استفاده قرار گرفت، اما واکنش به صورت ناهمگن پیشرفت کرد زیرا وجود لیگین مانع از انحلال کامل چوب می‌شد. لیگین موجود به عنوان عاملی که از طریق شیمیائی سرعت کوبلی شدن پیوندی را کند می‌کند، نیز شناخته شده است. این واقعیتها، علت پیشرفت کندتر پیوند زدن به وسیله این سیستم در مقایسه با پیوند زنی همگن سلولز مربوطه را ممکن است تا حدی توجیه کند (شکل ۹).



شکل ۸ - سرعت تغییر شکل به عنوان تابعی از دما برای چوب اصلاح نشده و کامپوزیت‌های چوب - هومو - PMMA تهیه شده به روش پیوند زدن اکسایشی - کاهش.

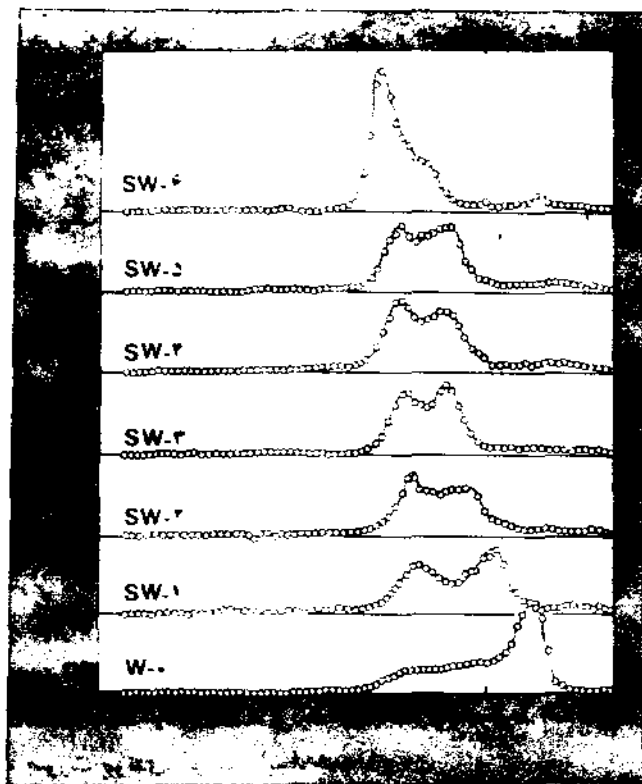


شکل ۹ - منحنی‌های دزکل - افزایش وزن برای پلی‌مر شدن پیوندی استیرین بر روی سلولز و چوب با استفاده از محلول $\text{SO}_2\text{-DEA-DMSO}$ به عنوان محیط واکنش.

نمودارهای ترمومکانیکی شاخص برای این چوب‌های پیوندی در اشکال ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده‌اند. جریان یساقتن کاملی در شکل ۱۰ مشاهده نمی‌شود، زیرا مقادیر کمی از پلی‌مر افزوده شده است. اما از این دو شکل در می‌یابیم که دمای نرم شدگی گرمائی چوب در نتیجه پیوند زدن با مقادیر بسیار کمی از پلی‌مر (حتی کمتر از ۱۰٪) به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد.

منحنی‌های مربوط به نمونه‌های چوب پیوندی دو پیک را نشان می‌دهند (شکل ۱۱). هر دو پیک با افزایش مقدار پلی‌مر اضافه شده، به دماهای

عنوان (نرم) کننده خارجی در پائین آوردن دمای نرم شدگی گرمائی
قسمتهای دست نخورده چوب پیوندی عمل می کنند.



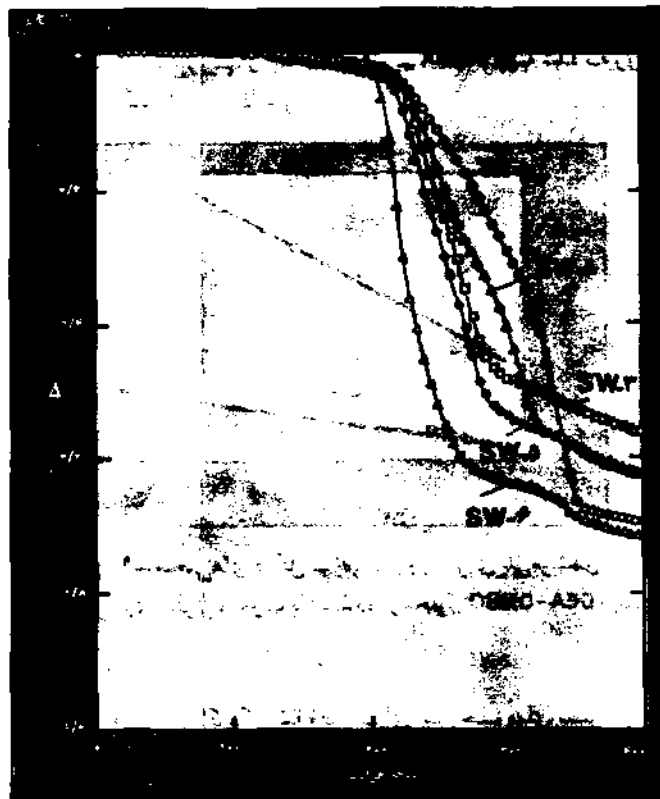
شکل ۱۱ - سرعت تغییر شکل به عنوان تابعی از دما برای چوب
اصلاح نشده و کامپوزیتهای چوب - پلی سولفون که به روش کوبلی مر
شدن پیوندی با استفاده از محلول SO₂-DEA-DMSO به عنوان محیط
واکنش تهیه شده اند (SW-2) افزایش وزن ۱۹/۴٪، SE-4، ۱۲/۸٪، برای
افزایش وزن برای سایر نمونهها به شکل ۱۰ مراجعه شود).

مقایسه نتایج موجود در شکل ۱۱ با شکل ۸ روشن می کند که
اختلافهای موجود در گونه های مونومر، توزیع شاخه ها پیوندی، و درجه
بلور زدائی چوب، به منحنیهای گرمائی کاملاً متفاوت منجر می شود.
بنابراین چوب را نمی توان همانند سلولز به وسیله پیوند زدن به مواد
ذوب پذیر گرمائی به راحتی تبدیل کرد. باید توجه داشت که به منظور
دستیابی به چوب ذوب پذیر، پیوند زدن باید به گونه ای انجام شود که
محصولات به دست آمده دارای زنجیرهای جانبی پیوندی همگن و در عین
حال مقادیر زیاد پلی مر اضافه شده، باشد. بنابراین به نظر می رسد که پیوند
زدن، روش نسبتاً مشکلی برای ترموپلاستیک کردن چوب در مقایسه با
سایر اصلاحات شیمیائی نظیر اسیله کردن و اتزی کردن، باشد.

هنگامی که چوب با اسید کلریدهای آلیفاتیک سنگینتر، از کاپرویل
کلرید تا استیرویل کلرید، در یک حلال غیر آبی سلولز اسیله می شود، چون
اصلاح شده حاصل رفتاری حاکی از ذوب شدن واضح در نمودارهای
ترمومکانیکی از خود نشان می دهد (۱۱ و ۱۲). در این روش، برای ایجاد
خاصیت ذوب پذیری گرمائی در چوب، اسیله کردن در درجه بسیار بالا

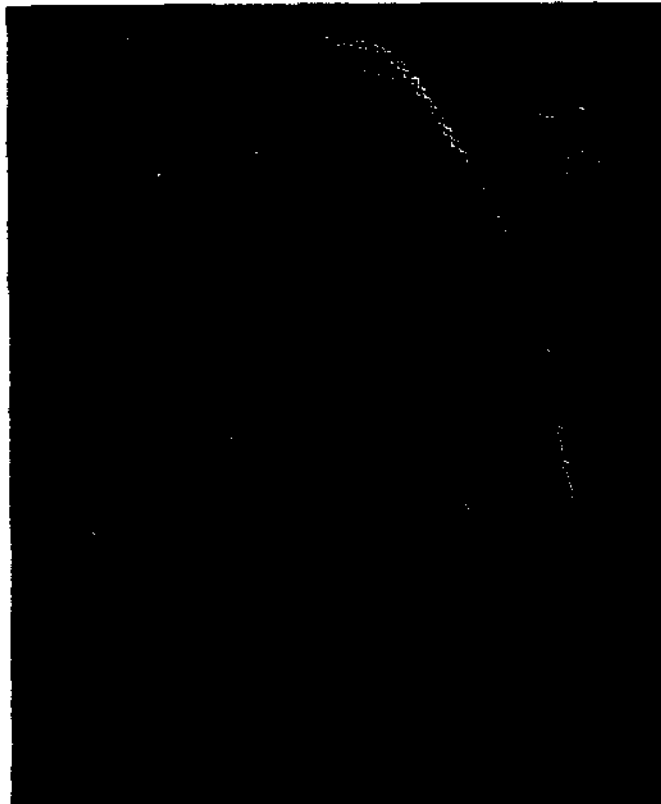
پائین تر جا به جا می شوند. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شد، سلولز
پیوند زده شده با پلی سولفون در دمای حدود ۲۰۰°C ذوب می شود. بیک
مربوط به دمای پائین تر برای چوب پیوندی در شکل ۱۱، به طرف دمائی
جا به جا می شود که سلولز پیوند زده شده با پلی سولفون کاملاً جریان
می یابد و در ضمن با افزایش وزن پلی مر اضافه شده، ارتفاع بیک نیز
بیشتر می شود. بنابراین، این بیک را می توان ناشی از رفتار گرمائی سلولز
پیوند زده شده با پلی سولفون در داخل دیواره سلولی چوب به حساب
آورد.

بیک مربوط به دمای بالاتر برای نمونه های چوب پیوندی، به نرم
شدگی گرمائی قسمتهای دست نخورده چوب نسبت داده می شود. این بیک
نه تنها به دمای پائینتر انتقال می یابد بلکه با افزایش مقدار پلی مر اضافه
شده، ارتفاع آن نیز کاهش پیدا می کند. پدیده اخیر را با کاهش تدریجی
قسمتهای دست نخورده چوب در اثر پیوند زدن، می توان توجیه کرد.
جابه جائی بیک به دماهای پائین تر را می توان به تشکیل پلی مرهای پیوندی
قابل ذوب شدن در داخل چوب ربط داد. از آنجا که محصولات پیوندی با
مقادیر کافی پلی مر افزوده شده، رفتاری حاکی از ذوب شدن در گستره
دمائی پائینتری در مقایسه با دمای نرم شدگی گرمائی چوب، را می توانند
نشان دهند، ما باور داریم که این محصولات پیوندی در داخل چوب به

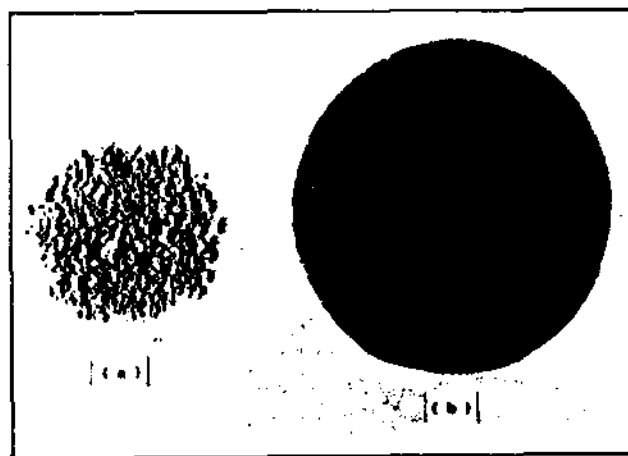


شکل ۱۰ - تغییر شکل به عنوان تابعی از دما برای چوب اصلاح
نشده (W-0) و کامپوزیتهای چوب - پلی سولفون که به روش کوبلی مر
شدن پیوندی با استفاده از محلول SO₂-DEA-DMSO به عنوان محیط
واکنش تهیه شده اند (SW-1) افزایش وزن ۷/۹٪، SW-3، ۱۱/۴٪، SW-5،
۱۴/۹٪، SW-6، ۳٪).

همیشه لازم نیست. زمانی که تقریباً $\frac{1}{2}$ گروه‌های هیدروکسیل در چوب اسیده شده‌اند، محصولات به صورت مواد ترموپلاستیک درمی‌آیند. از این موضوع چنین برداشت می‌شود که حلال‌های سلولز باعث قرار گرفتن یکنواخت گروه‌های شیمیایی مشخصی در طول زنجیر سلولز می‌شوند (۱۳).



شکل ۱۲ - نمودارهای ترمومکانیکی چوب اصلاح نشده و چوب لاروتیله شده



شکل ۱۳ - الف: پودر چوب لاروتیله شده و ب: صفحه تهیه شده از پودر چوب لاروتیله شده به روش قالب‌ریزی فشاری (شرایط قالب‌ریزی: دما 140°C ، زمان ۲ دقیقه، فشار 150 Kg/Cm^2). در هر حال، ما بر آن بودیم که امکانات تهیه چوب ترموپلاستیک را با به کار بردن روش‌های شیمیایی معمولتری نسبت به روش بالا مورد بررسی

علوم و تکنولوژی پلیمر

قرار دهید. چنانچه چوب را توسط بعضی روش‌های ساده و با صرفه اقتصادی بتوان به یک ماده ترموپلاستیک تبدیل کرد، ارزش و اهمیت بسیار زیادی خواهد داشت.

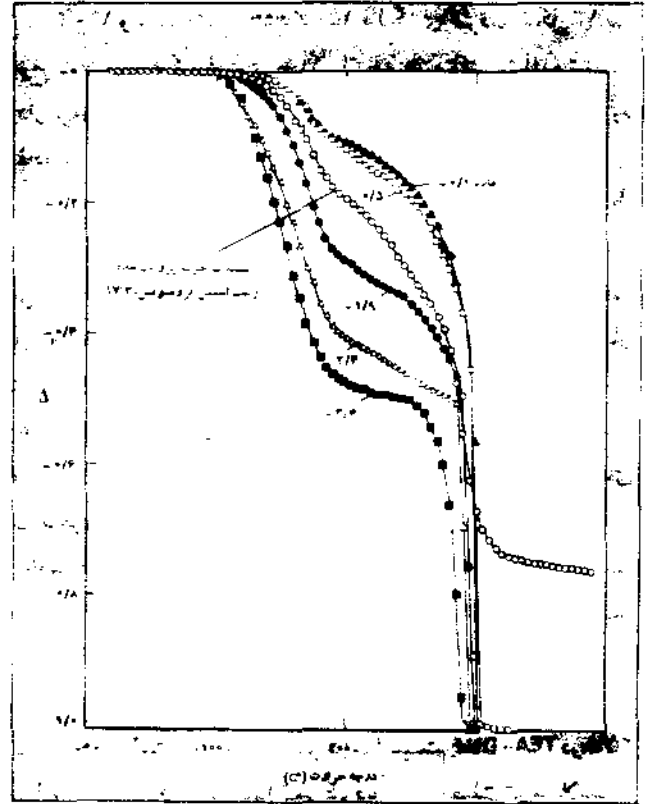
در ابتداء ما سعی کردیم چوب را در یک سیستم اسید آلیفاتیک بالاتر نظیر سیستم تری فلئوئوراستیک - انیدرید (TFAA) در 30°C یا 50°C (روش TFAA)، و سیستم کلرید - پیریدین - DMF در 100°C (روش کلرید) اسیده کنیم (۱۴). هر دو روش موجب تولید محصولات ذوب‌پذیر گرمائی شدند. باید توجه کرد که چوب لاروتیله شده در شکل ۱۲، رفتار گرمائی با یک افت شدید در دمای 195°C را از خود نشان می‌دهد که نتیجه جریان یافتن کامل نمونه در این دماست.

برای امتحان اینکه جریان یافتن مربوط به ذوب شدن چوب لاروتیله شده است یا خیر، ما صفحات شفاف از این ترکیب را توسط دستگاه پرس داغ در 140°C و تحت فشار 150 Kg/cm^2 قالبگیری کردیم. شکل ۱۳ به وضوح نشان می‌دهد که رفتاری حاکی از جریان یافتن مشاهده شده در نمودار ترمومکانیکی را می‌توان به ذوب نسبت داد. در هر حال دمای مورد استفاده در قالبگیری از دمای ذوب به دست آمده در شکل ۱۲ به مراتب پائین‌تر است. این اختلاف دما به افزایش فشار اعمال شده، مربوط می‌شود (۱۵). پلی‌مرهای بی‌ریخت، نظیر چوب استری شده با گروه‌های اسید آلیفاتیک سنگینتر، دارای نقاط ذوبی نیستند که به طور مشخص بتوان تعریف کرد، بلکه دارای دماهای ذوب ظاهری‌اند (دماهای جریان یافتن). دمای جریان یافتن، با شرایط اندازه‌گیری نظیر فشار اعمال شده و سرعت گرم کردن تغییر می‌کند. نمونه‌های چوب اسیده شده که به روش TFAA تهیه شده‌اند نسبت به نمونه‌های تهیه شده به روش کلرید، دماهای ذوب ظاهری کمی پائین‌تر را نشان می‌دهند (جدول ۴).

خصلت ترموپلاستیکی چوب استیله شده، به روش تهیه و درجه اختلاف، بستگی دارد (۱۴، ۱۶). نمونه‌های چوب استیله شده که به روش TFAA تهیه شده‌اند، در دمای 320°C تحت فشار 2 Kg/cm^2 به وضوح ذوب می‌شوند (۱۴). نمونه‌های چوب استیله شده به روش کلرید و یا به روشی که در آن استیک انیدرید - پیریدین یا سیستم TEA-DMF در 75°C استفاده می‌شد کاملاً جریان پیدا نمی‌کردند، اما خصلت ترموپلاستیکی قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دادند (۱۴).

اگر چه نمونه‌های چوب کاملاً استیله شده با استیک انیدرید - استیک اسید - سولفوریک اسید نقاط ذوب واضحی را نشان نمی‌دادند، اما نمونه‌های صابونی شده ناکامل دارای نمودارهای ترمومکانیکی با یک افت شدید بودند که به جریان یافتن کامل مربوط می‌شود (۱۶). نمونه‌های چوب استیله شده، که با سیستم استیک انیدرید - استیک اسید - پرکلریک اسید تهیه شده‌اند، نیز نقاط ذوب واضحی را نشان نمی‌دادند. خواص گرمایی چوب استیله شده، به وسیله استری کردن مستحفظ بسا گروه‌های اسید دیگر تشدید می‌شود. یعنی، استرهای چوب که حاوی گروه‌های پروپونیل و یا گروه‌های بوتیریل علاوه بر استیل بودند، در صورتی که نسبت‌های اختلاط متناسب بود، قابلیت ذوب‌پذیری نشان

با توجه به نتایج به دست آمده، سعی کردیم تا خواص گرمایی نمونه‌های چوب استری شده با گروه‌های اسیل آلیفاتیک سیکر را با استفاده از روش پیوند زدن، افزایش دهیم. در اولین قدم، استیرن را به نمونه‌های چوب استیله شده، پیوند زدیم (شکل ۱۴) و رفتار ترمومکانیکی محصولات پیوندی را بدون استخراج همبلی مر موجود، مورد بررسی قرار دادیم. اساس این کار بر این فکر استوار بود که عمل پیوند زدن را می‌توان با آمیزه پلی مری مربوطه، جهت دستیابی به صفحات با فیلم‌های قالبگیری شده با کیفیت خوب، مقایسه کرد. ما در این آزمایشات به این نتیجه نیز رسیدیم که استخراج همبلی مر بر روی خواص ذوب پذیری محصولات پیوندی و استیله شده هیچ تأثیری نداشت و نتایج مشابهی چون مواد استخراج شده ارائه می‌دهد (شکل ۱۴).

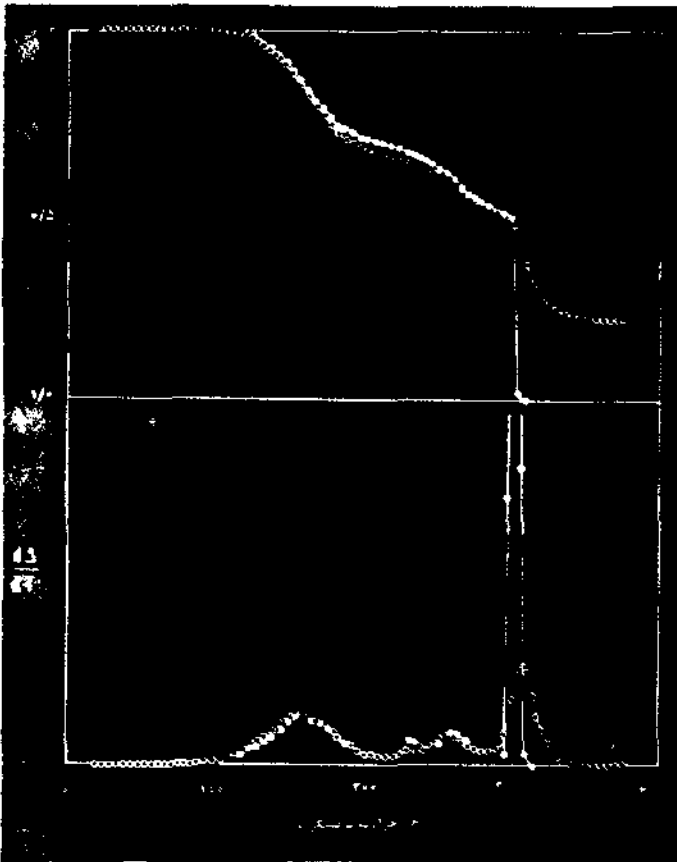


شکل ۱۴ - رفتار ترمومکانیکی یک نمونه چوب استیله و پروپونیله شده، و کامپوزیت‌های این نوع چوب با پلی استیرن، که به روش کوبلی مر شدن پیوندی تحت تابش پرتو گاما در محیط پیریدین تهیه شده‌اند. اعداد روی منحنیها نمایانگر کل دز پرتو گامای تابیده شده به هر نمونه می‌باشد. پس از پرتو دهی با دزهای ۰/۱، ۰/۵، ۱/۹، ۲/۴ و ۳/۴ مگاراد، کل پلی مر حاصله (از دیاد وزن بر اساس وزن چوب) به ترتیب ۴۱/۲٪، ۱۲/۲٪، ۴۹/۱٪، ۶۶٪ و ۸۷/۱٪ می‌باشد.

ما از شکل ۱۴ دریافتیم که با عمل پیوند زدن می‌توان نمونه چوب پروپونیله و استیله شده غیر قابل ذوب را به مواد ذوب پذیر تبدیل ساخت و اینکه دمای ذوب ظاهری با افزایش مقدار ذخیره‌های پلی مر، کاهش

جدول ۴ - دمای ذوب ظاهری استرهای متفاوت اسید آلیفاتیک سنگینتر چوب که به روش TFAA یا کلرید تهیه شده‌اند. (اندازه گیری تحت فشار 2Kg/cm^2)

نمونه (اسیل)	دمای ذوب (°C)	
	روش:	کلرید
پونیریل	۳۱۰	۳۰۰
والزویل	۳۰۵	۲۳۵
کاپرویل	۲۶۰	۲۵۰
کاپریل	۲۴۵	۲۱۰
کابیل	۲۹۰	۲۰۵
لارویل	۲۴۰	۱۹۵
مهریستویل	-	۲۰۰
پالمیتویل	۲۹۵	۱۹۵
استیلویل	۲۲۰	-



شکل ۱۵ - رفتار ترمومکانیکی چوب استیله شده (O) و کامپوزیت چوب استیله شده - پلی استیرن (●)، که به روش کوبلی مر شدن پیوندی تحت تابش پرتو گاما در محیط پیریدین تهیه شده است در ۲ مگاراد، افزایش وزن ۷۶/۷٪.

بقیه در صفحه ۷۹

- [6] Okumura, M.; Shiyatshi, N.; Sadoh, T.; Yokota, T. *J. Soc. Mat. Sci. Jap.* 1977, 26, 465.
- [7] Kawakami, H.; Shiraishi, N.; Yokota, T. *Mokuzai Gakkaishi* 1977, 23, 143.
- [8] Okumura, M.; Aso, K.; Shiraishi, N.; Yokota, T. *Holzforshung* 1980, 34, 23
- [9] Tsuzuki, M.; Hagiwara, T.; Shiraishi, N.; Yokota, T. *J. Appl. Polymer Sci.* 1980, 25, 2909
- [10] Shiraishi, N.; Sato, S.; Yokota, T. *Mokuzai Gakkaishi* 1975, 21, 297
- [11] Shiraishi, N.; Matsunaga, T.; Yokota, T. *J. Appl. Polymer Sci* 1979, 24, 2361
- [12] Funakoshi, H.; Shiraishi, N.; Norimoto, M.; Aoki, T.; Hayashi, S.; Yokota, T. *Holzforshung* 1979, 33, 159.
- [13] Shiraishi, N.; Okumura, M.; Yokota, T. *Mokuzai Gakkaishi* 1976, 22, 232
- [14] Shiraishi, M.; Tsubouchi, K.; Matsunaga, T.; Yokota, T.; Aoki, T. "Abstract of Papers," 30th National Meeting of the Japan Wood Research Society, Kyoto, Japan, 1980, p. 34.
- [15] Aoki, T.; Shiraishi, N.; Tanachushi, M.; Yokota, T.; Yamada, T. *Wood Res. Tech. Note* 1980, 15, 61.
- [16] Shiraishi, N.; Fukuhara, K.; Tsubouchi, K.; Yokota, T.; Aoki, T. "Abstracts of Papers," 31st National Meeting of the Japan Wood Research Society, Tokyo, 1981, p. 263

انتقال گرما در ولکانه شدن لاستیک

بقیه از صفحه ۷۵

به طور کلی می توان نتیجه گرفت که در صورت داشتن اطلاعات کافی در مورد خواص ترموفیزیکی آمیزه ها، حل عددی انتقال گرما در ولکانه شدن قطعات پیچیده مانند تایر به حصول نتایج دقیق و منطبق با نتایج تجربی منجر می گردد.

Refrance

- 1 - Staurt. H. Hahn., *Rub. Chem. Tech.*, Vol 14, 683 (1941)
- 2 - Fogel. V. O. *Rub. Chem. Tech.*, Vol 30, 757 (1957)
- 3 - Pukhov. A. P., Novoselova. N. A., Suknova. R. M., *Soviet. Rub. Tech.*, 23 (8), 25 (1964)
- 4 - Dulstnberg, "Numerical Analysis of heat Flow." New york. (1949)
- 5 - Prentice. G. A. Williams. M. C., *Rub. Chem. Tech.*, Vol 53 (1980)
- 6 - Hubbard. G. D. & Simpson G. M., *Proc. Rub. Conf.*, (1979)

می یابد. دریافت چشمگیر دیگر این است که حتی درجات پائین پیوندزنی نیز برای تغییر شدید در خواص ترموبلاستیک چوب استری شده کافی است. حتی محصولات پیوندی با افزایش وزن کلی کمتر از ۱۰٪، که توسط پرتو دهی با یک دز کلی کمتر از ۰/۲ مگاراد تهیه می شوند، نیز رفتاری مانند مواد قابل ذوب گرمایی دارند.

ما همچنین سعی کردیم که چوب استیله شده غیر قابل ذوب را به موادی قابل ذوب تبدیل کنیم. ما توانستیم سه نوع از نمونه های چوب استیله شده را، که در دماهای ۲۵، ۲۵، ۲۵ درجه سانتی گراد تهیه شده بودند، به روش پیوندزنی به مواد قابل ذوب گرمائی تبدیل کنیم. در شکل ۱۵ نمونه ای از آن مشاهده می شود. به وضوح دیده می شود که پیوندزنی، برای تهیه مواد قابل ذوب گرمائی از چوب استیله شده مؤثر است. اگر چه در این مورد برای پیوند زدن از تابش پرتو با دز کلی ۲ مگاراد استفاده شد، پرتو دهی با دز کمی چون یک مگاراد یا کمتر نیز تقریباً همان تأثیر را برای ترموبلاستیک کردن چوب استیله شده بر جا می گذارد.

این نتایج را می توان بر حسب اثر نرم شدگی خارجی که توسط ذخیره شدن پلی استیرن در داخل دیواره سلولزی چوب ایجاد شده است، تفسیر کرد که علاوه بر اثر نرم شدگی داخلی ناکافی ایجاد شده توسط اسیلایسون است. چوب ترموبلاستیک شده را می توان به عنوان ماده ای برای قالبگیری و کامپوزیتهای آمیزه ای با پلی مرهای مصنوعی به کار برد. اگر این آمیختن به روش پیوند زدن انجام گیرد، حداقل دو مزیت دارد. اول اینکه خصلت ترموبلاستیکی مواد چوبی تشدید می شود (نتایج بهتر را با چوب استری شده می توان به دست آورد). دوم اینکه سازگاری چوب پلاستیکی شده با پلی مرهای مصنوعی به وسیله پیوندزنی، افزایش می یابد. این عوامل، تهیه کامپوزیتهای قالب ریزی شده با خواص نهائی عالی را باید امکانپذیر سازد.

- ۱ - Arthur
- ۲ - Uehimura
- ۳ - Whatman
- ۴ - meeh
- ۵ - Makenba
- ۶ - deformation
- ۷ - glass - rubber transition
- ۸ - amorph

- [1] Arthur, J. C., Jr.; Blouin, F. A. *Am. Dyest. Rep.* 1962, 51, 1024.
- [2] Yoshimura, S. *Sen-i Gakkaishi* 1965, 21, 358
- [3] Mizumachi, H.; Kamiobzono, M. *Holzforshung* 1975, 29, 229.
- [4] Tadokoro, K.; Sadoh, T.; Nakato, K. *Mokuzai Gakkaishi* 1976, 22, 309.
- [5] Handa, T.; Yoshizawa, S.; Ikeda, Y.; Saito, M. *Kobunshi Robunshu* 1976, 33, 147.