

مروری بر عمل‌آوری‌های شیمیایی الیاف طبیعی برای استفاده در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف طبیعی

ترجمه: مهدی کلاگر، الهام مرزبان مریدانی
تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات

دریافت: ۱۳۹۲/۱/۲۰، پذیرش: ۱۳۹۲/۷/۱۶

مطالعه استفاده از الیاف طبیعی به‌عنوان جایگزینی برای الیاف ساخت بشر در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف افزایش یافته و راه را برای امکانات بیشتر صنعتی گشوده است. الیاف طبیعی دارای مزایای چگالی کم، قیمت ارزان و زیست‌تخریب‌پذیری هستند. هرچند، عیب اصلی این الیاف در کامپوزیت‌ها سازگاری ضعیف با ماتریس و جذب رطوبت نسبتاً زیاد آنهاست. از این رو، عمل‌آوری‌های شیمیایی برای اصلاح خواص سطحی الیاف مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این مقاله، اصلاح شیمیایی مختلف روی الیاف طبیعی برای استفاده در کامپوزیت تقویت شده با الیاف مرور شده است. عمل‌آوری‌های شیمیایی شامل قلیایی، سیلانی، استیل‌دارکردن، بنزوئیل‌دار کردن، آکریل‌دار کردن، عوامل جفت‌کننده مالئات‌دار شده، ایزوسیانات‌ها، پرمنگنات و سایر روش‌ها بحث شده است. هدف از عمل‌آوری شیمیایی الیاف که بهبود چسبندگی بین سطح الیاف و ماتریس پلیمر است، نه تنها سطح الیاف را اصلاح می‌کند، بلکه استحکام الیاف نیز افزایش می‌یابد. جذب آب کامپوزیت کاهش یافته و خواص مکانیکی آنها بهبود می‌یابد.

چکیده



مهدی کلاگر



الهام مرزبان مریدانی

واژگان کلیدی

کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف،
الیاف طبیعی،
اصلاح شیمیایی،
عامل جفت‌کننده شیمیایی،
عمل‌آوری سطح

مقدمه

در سال‌های اخیر، فراورش کامپوزیت‌های پلاستیک با استفاده از الیاف طبیعی به عنوان تقویت کننده به طور چشم‌گیری افزایش یافته است [۵-۱]. کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف، شامل الیاف به عنوان تقویت کننده و پلیمر به عنوان ماتریس است. پلیمرهای پلاستیکی شامل پلی اتیلن سنگین (HDPE)، پلی اتیلن سبک (LDPE)، پلی پروپیلن (PP)، پلی اترکتون (PEEK) و غیره... به عنوان ماتریس گزارش شده‌اند [۹-۱]. در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف سنتی انواع مختلفی از شیشه، کربن، آلومینیم اکسید و تعداد زیاد دیگری از ترکیبات به عنوان جزء تقویت کننده استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر، الیاف طبیعی، به ویژه الیاف پوست درخت مانند الیاف کتان، شاه‌دانه، کنف، صبار و بسیاری الیاف دیگر به وسیله برخی پژوهشگران به عنوان الیاف تقویت کننده کامپوزیت‌ها به کار رفته است [۱۱-۹، ۵-۱]. مزایای الیاف طبیعی در برابر الیاف ساخت بشر شامل چگالی کم، قیمت ارزان، قابلیت بازیافت و زیست تخریب‌پذیری است [۱۴-۱۲]. این مزایا، عامل بالقوه جایگزینی الیاف طبیعی با الیاف شیشه در مواد کامپوزیتی است. خواص مکانیکی الیاف طبیعی به ویژه کتان، شاه‌دانه، کنف و سیزال بسیار خوب است و با الیاف شیشه در مدول و استحکام ویژه رقابت می‌کنند [۱۶، ۱۵]. در جدول ۱، خواص مکانیکی برخی از الیاف طبیعی و ساخت بشر درج شده است. کامپوزیت‌های

تقویت شده با الیاف طبیعی می‌توانند در صنایع پلاستیک، خودرو و بسته‌بندی برای کاهش قیمت مواد به کار روند [۱۷]. برای توسعه کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف طبیعی، داشتن درک بهتری از ترکیبات شیمیایی، پیوندهای سطحی و چسبندگی سطحی الیاف طبیعی ضروری است. ترکیبات الیاف طبیعی شامل سلولوز، همی سلولوز، لیگنین، موم و مواد انحلال‌پذیر در آب است. ترکیبات الیاف طبیعی انتخاب شده در جدول ۲ نشان داده شده است [۱۸، ۱۹].

این ترکیبات ممکن است با توجه به شرایط رویش و روش‌های آزمون حتی برای نوع یکسان الیاف متفاوت باشد. سلولوز یک پلی ساکارید نیمه بلوری ساخته شده از واحدهای D-گلوکوپیرانوز است که به وسیله پیوندهای β -(۱-۴)-گلوکوزیدیک به یکدیگر متصل‌اند [۱۹]. مقدار زیاد گروه‌های هیدروکسیل در سلولوز خواص آبدوستی به الیاف طبیعی می‌دهد. هنگامی که از آنها برای تقویت ماتریس آبریز استفاده می‌شود، منجر به سطح مشترک بسیار ضعیف و مقاومت ضعیف در برابر جذب آب می‌شود [۲۰]. همی سلولوزها دارای پیوند قوی با لیفچه‌های سلولوز احتمالاً به وسیله پیوندهای هیدروژنی است. پلیمرهای همی سلولوزی شاخه‌دار، کاملاً بی‌شکل و دارای وزن مولکولی کمتر قابل توجهی نسبت به سلولوز است. به علت ساختار باز آن که شامل گروه‌های هیدروکسیلی و استیلی متعدد است، همی سلولوز در آب به طور

جدول ۱- مقایسه ویژگی‌های مکانیکی الیاف طبیعی با الیاف تقویت کننده متداول [۱۶، ۱۰، ۹].

الیاف	چگالی (g/cm^3)	ازدیاد طول (%)	استحکام کششی (MPa)	مدول کششی (Gpa)
پنبه	۱/۵-۱/۶	۳-۱۰	۲۸۷-۵۹۷	۵/۵-۱۲/۶
کنف	۱/۳-۱/۴۶	۱/۵-۱/۸	۳۹۳-۸۰۰	۱۰-۳۰
کتان	۱/۴-۱/۵	۱/۲-۳/۲	۳۴۵-۱۵۰۰	۲۷/۶-۸۰
شاهدانه	۱/۴	۱/۶	۵۵۰-۹۰۰	۷۰
رامی	۱/۵	۲-۳/۸	۲۰۰-۹۳۸	۴۴-۱۲۸
سیزال	۱/۳۳-۱/۵	۲-۱۴	۴۰۰-۷۰۰	۹-۳۸
نارگیل	۱/۲	۱۵-۳۰	۱۷۵-۲۲۰	۴-۶
کرافت سوزنی برگان	۱/۵	-	۱۰۰۰	۴۰
شیشه E	۲/۵	۲/۵-۳	۲۰۰۰-۳۵۰۰	۷۰
شیشه S	۲/۵	۲/۸	۴۵۷۰	۸۶
آرامید (معمولی)	۱/۴	۳/۳-۳/۷	۳۰۰۰-۳۱۵۰	۶۳-۶۷
کربن (استاندارد)	۱/۴	۱/۴-۱/۸	۴۰۰۰	۲۳۰-۲۴۰

جدول ۲- ترکیبات شیمیایی الیاف طبیعی معمول انتخاب شده [۱۸، ۱۹].

نوع الیاف	سلولوز (%)	لیگنین (%)	همی سلولوز (%)	پکتین (%)	خاکستر (%)
الف- الیاف پوست					
الیاف کتان	۷۱	۲/۲	۱۸/۶-۲۰/۶	۲/۳	-
دانه کتان	۴۳-۴۷	۲۱-۲۳	۲۴-۲۶	-	۵
کنف	۳۱-۵۷	۱۵-۱۹	۲۱/۵-۲۳	-	۲/۵
کنف هندی	۴۵-۷۱/۵	۱۲-۲۶	۱۳/۶-۲۱	۰/۲	۰/۵-۲
شاهدانه	۵۷-۷۷	۳/۷-۱۳	۱۴-۲۲/۴	۰/۹	۰/۸
رامی	۶۸/۶-۹۱	۰/۶-۰/۷	۵-۱۶/۷	۱/۹	-
ب- الیاف مغزه					
کنف	۳۷-۴۹	۱۵-۲۱	۱۸-۲۴	-	۲-۴
کنف هندی	۴۱-۴۸	۲۱-۲۴	۱۸-۲۲	-	۰/۸
ج- الیاف برگ					
موز لیفی	۵۶-۶۳	۷-۹	۱۵-۱۷	-	۳
سیزال	۴۷-۷۸	۷-۱۱	۱۰-۲۴	۱۰	۰/۶-۱
صباره	۷۷/۶	۱۳/۱	۴-۸	-	-

مدول سوبسترا و پلیمر،

- بهبود ترشوندگی بین پلیمر و سوبسترا،

- تشکیل پیوندهای کووالانسی با هر دو ماده و

- تغییر قدرت اسیدی سطح سوبسترا.

اصلاح شیمیایی الیاف طبیعی برای بهبود چسبندگی با ماتریس پلیمر توسط تعدادی از پژوهشگران بررسی شده است [۲۴-۴]. ولی، مواد شیمیایی مختلفی استفاده شده و در مقالات بسیار محدودی [۹، ۱۸] سازوکار و استفاده از عمل‌آوری‌های شیمیایی در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف به طور جزئی مرور شده‌اند.

عمل‌آوری‌های شیمیایی

عمل‌آوری قلیایی

عمل‌آوری قلیایی یا مرسری کردن، از رایج‌ترین عمل‌آوری‌های شیمیایی استفاده شده برای الیاف طبیعی است، وقتی که برای تقویت گرمانرم‌ها یا گرماسخت‌ها استفاده می‌شود. اهمیت اصلاح انجام شده با عمل‌آوری قلیایی، گسستن پیوندهای هیدروژنی در ساختار شبکه است که بدین وسیله زبری سطحی افزایش می‌یابد. این عمل‌آوری باعث زدودن مقدار زیادی لیگنین، موم و روغن‌های

جزئی انحلال‌پذیر و نم‌گیر (hygroscopic) است [۱۶]. لیگنین‌ها بی‌شکل، بسیار پیچیده، بیشتر آروماتیک و پلیمرهای واحدهای فیل پروپان‌اند [۱۹]، اما در میان ترکیبات الیاف طبیعی دارای کمترین جذب آب هستند [۱۶].

از آنجا که خواص سطح مشترک ضعیف بین الیاف و ماتریس پلیمر به علت ماهیت آبدوست الیاف طبیعی اغلب موجب کاهش پتانسیل به‌کارگیری آنها به‌عنوان عامل تقویت‌کننده می‌شود، اصلاح شیمیایی برای بهینه‌سازی سطح مشترک الیاف مورد توجه قرار گرفته است. مواد شیمیایی می‌توانند گروه‌های هیدروکسیل را فعال کرده یا ایجاد بخش‌های جدیدی شوند که به‌طور موثری با ماتریس درهم‌گیر شوند. توسعه یک نظریه قطعی برای سازوکار تشکیل پیوند با مواد شیمیایی در کامپوزیت‌ها مشکل پیچیده‌ای است. به‌طور کلی عوامل جفت‌کننده، مولکول‌هایی با دو عملکرداند. اولین عملکرد، واکنش با گروه‌های هیدروکسیل سلولوز و دومین آن، واکنش با اعضای گروه ماتریس است.

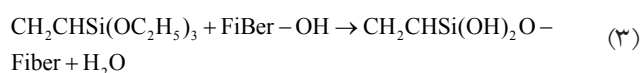
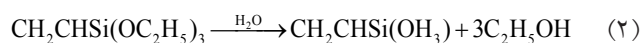
Bledzki و Gassan [۹] چند سازوکار جفت شدن در مواد را ارائه کرده‌اند:

- حذف لایه‌های مرزی ضعیف،
- تولید لایه‌های چقرمه و انعطاف‌پذیر،
- توسعه نواحی بین‌فازی بسیار پیوند عرضی یافته با مدولی میان

بهتری نسبت به NaOH ۱۰٪ به دست می‌دهد. زیرا در غلظت زیاد قلیا، لیگنین‌زدایی بیشتری در الیاف طبیعی رخ می‌دهد که منجر به ضعیف‌تر شدن یا آسیب دیدن الیاف می‌شود. استحکام کششی کامپوزیت پس از اعمال غلظت بهینه معینی از NaOH کاهش شدیدی می‌یابد.

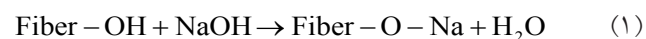
عمل‌آوری سیلانی

سیلان ترکیبی شیمیایی با فرمول شیمیایی SiH_4 است. سیلان‌ها به عنوان عوامل جفت کننده برای چسبندگی الیاف شیشه به ماتریس پلیمر در پایدارسازی مواد کامپوزیتی به کار می‌روند. عوامل جفت کننده سیلانی باعث کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل در سطح مشترک الیاف و ماتریس می‌شوند. در مجاورت رطوبت، گروه‌های آلکوکسی قابل آبکافت منجر به تشکیل سیلانول‌ها می‌شوند. سپس، سیلانول با گروه‌های هیدروکسیل الیاف واکنش داده، پیوند کووالانسی پایداری با دیواره سلول‌ها تشکیل می‌دهد که روی سطح الیاف جذب شیمیایی می‌شود [۲۵]. از این رو، زنجیرهای هیدروکربن حاصل از کاربرد سیلان از تورم الیاف جلوگیری می‌کنند. این کار با ایجاد شبکه‌ای از پیوندهای عرضی به سبب پیوندهای کووالانسی بین ماتریس و الیاف انجام می‌شود. نمایی از واکنش به شرح زیر است [۲۵]:



بسیاری از پژوهشگران عمل‌آوری سیلانی را برای اصلاح سطحی کامپوزیت الیاف شیشه به کار برده‌اند [۳۶-۳۳]. همچنین، مشخص شد، جفت کننده‌های سیلانی در اصلاح سطح مشترک ماتریس پلیمر-الیاف طبیعی اصلاح شده موثر بوده و باعث افزایش استحکام سطح مشترک می‌شوند. گزارش شده است، ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان با غلظت ۱٪ در محلول استون و آب (۵۰/۵۰ حجمی) به مدت ۲ ساعت برای اصلاح سطحی الیاف کتان استفاده شده است [۲۴]. Rong و همکاران [۳۷] الیاف سیزال را در محلول ۲٪ آمینوسیلان در الکل ۹۵ درصد برای ۵ دقیقه در pH ۵/۵ - ۴/۵ با ۳۰ دقیقه خشک کردن با هوا برای آبکافت جفت کننده خیس‌اندند. همچنین، به کارگیری محلول‌های سیلان در مخلوط آب و اتانول با غلظت ۰/۳۳٪ و ۱٪ به وسیله Valadez و همکاران [۳۸] و Agrawal و همکاران [۲۵] برای عمل‌آوری الیاف

پوشش دهنده سطح خارجی دیواره سلولی الیاف، واپلیمر شدن سلولوز شده و بلورچه‌های کوتاه را آشکار می‌کند [۱۸]. افزایش محلول سدیم هیدروکسید به الیاف طبیعی، یونش گروه هیدروکسیل به آلکوکسید را پیش می‌برد [۲۵]:



بنابراین، فراورشی قلیایی مستقیماً روی لیفچه‌های سلولوز، درجه پلیمر شدن و استخراج ترکیبات لیگنین و همی سلولوز اثر دارد [۲۶].

در عمل‌آوری قلیایی، الیاف در محلول NaOH برای دوره معینی از زمان غوطه‌ور می‌شوند. Rey و همکاران [۲۱] و Mishra و همکاران [۲۲] الیاف سیزال و کنف را با محلول ۵٪ NaOH به مدت ۲ h تا ۷۲ h در دمای معمولی عمل‌آوری کردند. عمل‌آوری مشابهی توسط Morrison و همکاران [۲۷] برای الیاف کتان انجام شد. Gareica و همکاران [۲۸] گزارش کردند، برای لیفچه‌ای نشدن و صمغ‌زدایی الیاف منفرد، محلول قلیایی ۲٪ در دمای ۲۰۰°C و فشار ۱/۵ MPa به مدت ۹۰ s مناسب است. این پژوهشگران مشاهده کردند، قلیا منجر به افزایش مقدار سلولوز بی‌شکل به بهای سلولوز بلوری می‌شود.

گزارش شده است، عمل‌آوری قلیایی روی الیاف دو اثر می‌گذارد: - افزایش زبری سطح و در نتیجه بهتر شدن درهم‌گیری مکانیکی و

- افزایش مقدار سلولوز نمایان روی سطح الیاف و در نتیجه افزایش تعداد مواضع ممکن برای واکنش.

در نتیجه، عمل‌آوری قلیایی اثر مناسبی بر رفتارهای مکانیکی الیاف کتان به‌ویژه استحکام و سفتی الیاف دارد [۲۶]. Vande Weyenberg و همکاران [۲۴] گزارش کردند، عمل‌آوری قلیایی تا ۳۰٪ خواص کششی (استحکام و مدول) کامپوزیت اپوکسی-الیاف کتان را همراه با زدودن پکتین افزایش می‌دهد. همچنین، عمل‌آوری قلیایی سبب بهبود معنی‌دار خواص مکانیکی، اثر خستگی و رفتار مکانیکی دینامیکی کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف می‌شود [۲۳، ۳۰، ۳۱]. Jacob و همکاران [۳۱] اثر غلظت NaOH (۰/۵، ۱، ۲، ۴ و ۱۰٪) را در عمل‌آوری کامپوزیت تقویت شده با الیاف سیزال آزمایش و بدین نتیجه رسیدند که بیشترین استحکام کششی از عمل‌آوری با NaOH ۴٪ در دمای معمولی حاصل می‌شود.

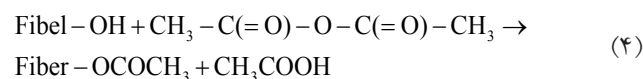
Mishra و همکاران [۳۲] گزارش کردند، عمل‌آوری کامپوزیت پلی‌استر تقویت شده با الیاف سیزال با NaOH ۵٪ استحکام کششی

صباره و الیاف نخل روغنی گزارش شده است. معلوم شده است، برهم‌کنش بین الیاف اصلاح شده با جفت‌کننده سیلان و ماتریس قوی‌تر از عمل‌آوری قلیایی است که منجر به کامپوزیت‌هایی با استحکام کششی بیشتر با عمل‌آوری سیلانی نسبت به الیاف عمل‌آوری شده با قلیا می‌شود [۲۵]. پایداری گرمایی کامپوزیت‌ها پس از عمل‌آوری سیلانی نیز بهبود می‌یابد [۲۵].

استیل‌دار کردن الیاف طبیعی

استیل‌دار کردن واکنشی است که طی آن گروه‌های عاملی استیل (CH_3COO^-) به درون یک ترکیب آلی وارد می‌شوند. استیل‌دار کردن الیاف طبیعی یک روش استری کردن شناخته شده است که سبب نرم شدن الیاف سلولوزی می‌شود. این واکنش شامل تولید استیک اسید (CH_3COOH) به عنوان فرآورده جانبی است که باید پیش از استفاده از الیاف از مواد لیگنوسلولوزی حذف شود. اصلاح شیمیایی با استیک انیدرید ($\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-C(=O)-CH}_3$) موجب جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل پلیمر دیواره سلولی با گروه‌های استیل می‌شود، ویژگی‌های این پلیمرها را طوری اصلاح می‌کند که آب‌گریز می‌شوند [۳۹].

واکنش استیک انیدرید با الیاف به شکل زیر است [۳۹]:



استیل‌دار کردن می‌تواند ماهیت نم‌گیر الیاف طبیعی را کاهش و پایداری ابعادی کامپوزیت‌ها را افزایش دهد. استیل‌دار کردن در عمل‌آوری سطح الیاف برای به‌کارگیری در کامپوزیت تقویت شده با الیاف استفاده می‌شود [۱۰، ۳۷، ۳۹، ۴۰].

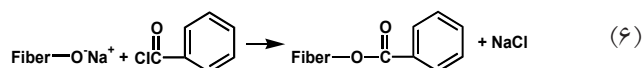
عمل‌آوری با استیل‌دار کردن الیاف سیزال برای بهبود چسبندگی الیاف-ماتریس گزارش شده است. روش کار شامل ابتدا یک عمل‌آوری قلیایی و به دنبال آن استیل‌دار کردن است. Mishra و همکاران [۳۲] استیل‌دار کردن الیاف سیزال را بررسی کردند. الیاف سیزال موم‌زدایی شده در محلول ۵٪ و ۱۰٪ هیدروکسید سدیم برای یک ساعت در 30°C فرو برده شد و سپس الیاف عمل‌آوری شده با قلیا در استیک اسید سرد برای یک ساعت در 30°C خیس‌اندازه شد. این الیاف پس از سرریز کردن در انیدرید استیک حاوی یک قطره H_2SO_4 غلیظ برای ۵ دقیقه خیس‌اندازه شد.

Nair و همکاران [۴۱] الیاف سیزال خام را ابتدا با محلول NaOH ۱۸٪، سپس در استیک اسید گلاسیال و سرانجام در استیک انیدرید دارای دو قطره H_2SO_4 غلیظ به مدت یک ساعت عمل‌آوری

کردند. گزارش شده است، سطح الیاف سیزال عمل‌آوری شده بسیار زبر شده و دارای فضای خالی متعددی می‌شود، به طوری که درهم‌گیری مکانیکی بهتری با ماتریس پلی‌استر (PS) پیدا می‌کند. یک مدل فرضی از سطح مشترک الیاف سیزال و کامپوزیت‌های پلی‌استر پیشنهاد شده است. در ضمن مشخص شده است، پایداری گرمایی کامپوزیت‌های الیاف عمل‌آوری شده بیشتر از کامپوزیت الیاف بدون عمل‌آوری است. زیرا الیاف عمل‌آوری شده، پایداری گرمایی بهتری دارند و برهم‌کنش الیاف-ماتریس در کامپوزیت الیاف عمل‌آوری شده بهبود می‌یابد [۴۱]. همچنین گزارش شده است، کامپوزیت‌های پلی‌استر تقویت شده با الیاف طبیعی استیل‌دار شده زیست‌مقاومت بیشتری دارد و در مقایسه با کامپوزیت‌های دارای الیاف عمل‌آوری شده با سیلان، افت استحکام کششی کمتری در آزمون‌های زیستی نشان می‌دهد.

عمل‌آوری با بنزوئیل‌دار کردن

بنزوئیل‌دار کردن انتقال مهمی در سنتز ترکیبات آلی است. بنزوئیل کلرید بیشتر در عمل‌آوری الیاف استفاده می‌شود. بنزوئیل کلرید شامل بنزوئیل ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C=O}$) است که باعث کاهش ماهیت آبدوستی الیاف عمل‌آوری شده و بهبود برهم‌کنش با ماتریس پلی‌استر آب‌گریز می‌شود. واکنش بین گروه هیدروکسیل سلولوزی الیاف و بنزوئیل کلرید در معادلات (۵) و (۶) نشان داده شده است [۴۴].



بنزوئیل‌دار کردن، چسبندگی الیاف به ماتریس را بهبود بخشیده و در نتیجه استحکام کامپوزیت را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش، جذب آب را کاهش و پایداری گرمایی آن را بهبود می‌دهد. Joseph و همکاران [۴۴] و Nair و همکاران [۴۱] از هیدروکسید سدیم و محلول بنزوئیل کلرید ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) برای عمل‌آوری سطح الیاف سیزال استفاده کردند. مدل فرضی سطح مشترک کامپوزیت پلی‌استر-الیاف سیزال بنزوئیل‌دار شده توسط Nair و همکاران [۴۱] پیش‌بینی شده است. مشاهده شده است، پایداری گرمایی کامپوزیت‌های عمل‌آوری شده بیشتر از کامپوزیت‌های الیاف بدون عمل‌آوری است. همچنین، روش مشابهی توسط Wang [۴۵] برای بهبود چسبندگی سطح مشترک الیاف کتان و ماتریس پلی‌اتیلن (PE) به کار رفته است. الیاف ابتدا برای فعال شدن گروه‌های هیدروکسیل

شده است، الیاف بدون عمل‌آوری بیشترین جذب آب و الیاف سیزال پیوند خورده با ۲۵٪ AN کمترین جذب آب را نشان می‌دهند که بیانگر آن است، تغییر در شیمی سطح الیاف باعث کاهش کشش الیاف به رطوبت دارد. همچنین مشخص شده است، پیوند خوردن الیاف اصلاح شده شیمیایی با ۵٪ AN موجب افزایش بیشتری در استحکام کششی و مدول یانگ الیاف نسبت به پیوند خوردن با ۱۰٪ و ۲۵٪ AN می‌شود. توضیح این موضوع آن است که پیوندزنی در غلظت کم AN می‌تواند بعلت آرایش‌مندی منظم واحدهای پلی‌آکریلونیتریل باشد. همچنین، Mishra و همکاران [۲۲] نتیجه‌گیری کردند، بازده پیوندزنی بهینه در عمل‌آوری به مدت ۳ ساعت به دست می‌آید. Sreekala و همکاران [۴۹] الیاف نخل روغنی را با AN در محلول H_2SO_4 ۱٪ پس از پیش‌عمل‌آوری با قلیا و پرمنگنات اکسید شونده K_2Mn_4 عمل‌آوری کردند. هر چند افزایش در چسبندگی الیاف-ماتریس و کاهش جذب آب مورد انتظار در کامپوزیت‌های فنول فرمالدهید تقویت شده با الیاف پس از عمل‌آوری مشاهده نشد.

عامل جفت کننده مالئات‌دار

جفت‌کننده‌های مالئات‌دار به‌طور وسیعی برای مقاوم‌سازی کامپوزیت‌های دارای پرکننده‌ها و تقویت‌کننده‌های الیافی استفاده می‌شود [۵۷]. تفاوت آن با سایر عمل‌آوری‌های شیمیایی در این است که این جفت‌کننده نه تنها برای اصلاح سطح الیاف بلکه برای ماتریس پروپیلن نیز استفاده می‌شود تا بتوان به پیوند سطح مشترک و خواص مکانیکی بهتر در کامپوزیت دست یافت [۵۵-۵۷]. زنجیر پلی‌پروپیلن اجازه هم‌چسبی مالئیک انیدرید و ایجاد مالئیک انیدرید پیوند خورده با پلی‌پروپیلن (MAPP) را می‌دهد. آنگاه، عمل‌آوری الیاف سلولوزی با کوپلیمرهای داغ MAPP ایجاد پیوند کووالانت در سراسر سطح مشترک می‌شود (شکل ۱). سازوکار واکنش مالئیک انیدرید با پلی‌پروپیلن و الیاف را می‌توان به عنوان فعال شدن کوپلیمر با گرمادهی ($170^\circ C$) پیش از عمل‌آوری الیاف و سپس استری کردن الیاف سلولوزی توضیح داد [۵۸]. پس از این عمل‌آوری انرژی سطح الیاف سلولوزی به سطحی بسیار نزدیک‌تر به انرژی سطحی ماتریس می‌رسد. این حالت موجب ترشوندگی بهتر و چسبندگی بیشتر سطح مشترک الیاف می‌شود.

Mohanty و همکاران [۵۹] از MAPP به عنوان جفت‌کننده برای اصلاح سطحی الیاف کف استفاده کردند. آنها مشاهده کردند، بارگذاری ۳۰٪ الیاف با غلظت ۰/۵٪ از MAPP در تولوئن و ۵ دقیقه زمان غوطه‌وری با طول متوسط الیاف ۶ mm نتایج

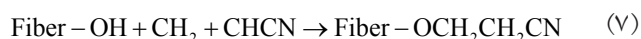
سلولوز و لیگنین در آنها، پیش‌عمل‌آوری قلیایی می‌شوند. سپس، الیاف در ۱۰٪ هیدروکسید سدیم و محلول بنزوئیل کلرید برای ۱۵ دقیقه تعلیق شدند. الیاف مجزا شده در اتانول برای یک ساعت به خاطر زدودن بنزوئیل کلرید خیسانده شده و سرانجام با آب شست‌وشو داده شدند و در گرم‌خانه در دمای $80^\circ C$ برای ۲۴ ساعت خشک شدند.

آکریل‌دار کردن و پیوندزنی آکریلونیتریل

واکنش آکریل‌دار کردن با رادیکال آزاد مولکول سلولوز آغاز می‌شود. سلولوز می‌تواند با تابش پراثری عمل‌آوری شود تا رادیکال‌ها با گسستن زنجیر تولید شوند [۹]. آکریلیک اسید ($CH_2=CHCOOH$) می‌تواند با پیوندزنی پلیمر شده و برای اصلاح الیاف شیشه به کار رود [۴۶، ۴۷]. Sreekala و همکاران [۴۹، ۴۸] از آکریلیک اسید برای اصلاح سطحی الیاف طبیعی استفاده کردند. الیاف نخل روغنی با ۱۰٪ NaOH برای حدود ۳۰ دقیقه مخلوط شده، سپس با محلول آکریلیک اسید در دمای $50^\circ C$ به مدت ۱ ساعت در غلظت‌های مختلف عمل‌آوری شدند. الیاف با محلول آبی الکل شست و شو و سپس خشک شدند. استحکام کششی کامپوزیت‌های پلی‌اتیلن-الیاف نخل روغنی افزایش نیافت. همچنین، سایر عمل‌آوری‌های شیمیایی روی الیاف نخل روغنی شامل قلیایی، استیل‌دار کردن، پروکسید، پرمنگنات، سیلان و آکریل‌دار کردن بررسی شدند.

عمل‌آوری‌هایی مانند سیلان و آکریل‌دار کردن منجر به تشکیل پیوندهای قوی کووالانت شده و در نتیجه آن استحکام کششی و مدول یانگ الیاف عمل‌آوری شده بهبود می‌یابد. هر چند Li و همکاران [۵۰] گزارش کردند، استحکام کششی کامپوزیت‌های HDPE-الیاف کتان عمل‌آوری شده با آکریلیک اسید بهبود یافته و جذب آب کامپوزیت آن کاهش یافته است.

آکریلونیتریل ($CH_2=CH-C\equiv N$)، AN، نیز برای اصلاح الیاف به کار می‌رود. واکنش AN با گروه‌های هیدروکسیل الیاف به روش زیر رخ می‌دهد [۱۸]:

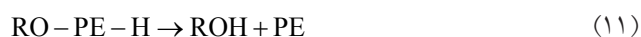


کوپلیمرشدن پیوندی AN روی الیاف سیزال توسط Mishra و همکاران [۲۲] مطالعه شد. این کار با استفاده از مخلوط $NaIO_4$ و $CuSO_4$ به عنوان شروع کننده در محیط آبی در دمای بین ۵۰ و $70^\circ C$ انجام شد. محیط واکنش، زمان عمل‌آوری، آغازگر، غلظت AN و حتی بارگذاری الیاف روی اثر پیوندزنی اثر دارد. مشخص

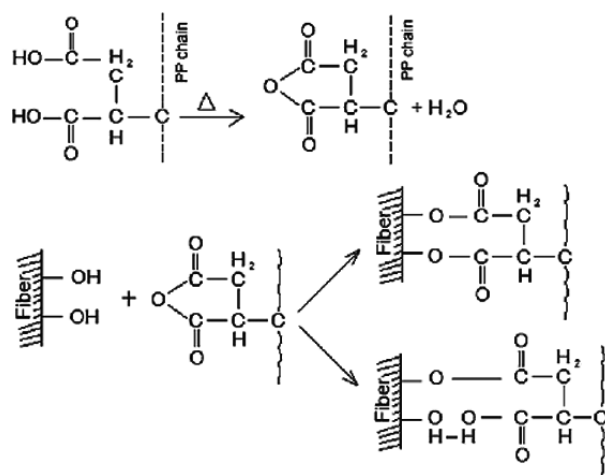
شده با قلیا را در محلول پرمنگنات با غلظت ۰/۳۳ و ۰/۶۲۵ و ۰/۱۲۵٪ در استون برای ۱ min فروبردند. در نتیجه عمل‌آوری با پرمنگنات، گرایش آبدوستی الیاف کاهش یافته و بنابراین جذب آب کامپوزیت تقویت شده با الیاف کاهش یافت. گرایش آبدوستی الیاف با افزایش غلظت KMnO_4 کاهش یافت. اما در غلظت بالای ۱٪ KMnO_4 تخریب الیاف سلولوزی رخ داد که منجر به شکل‌گیری گروه‌های قطبی بین الیاف و ماتریس شد.

عمل‌آوری با پروکسید

در شیمی آلی پروکسید گروه عاملی مخصوص یا یک مولکول با گروه عاملی ROOR شامل یون O-O دو ظرفیتی است. پروکسید آلی تمایل به تجزیه شدن آسان به رادیکال‌های آزاد RO• دارد. سپس با گروه‌های هیدروژن ماتریس و الیاف سلولوزی واکنش می‌دهد. برای مثال، پروکسید واکنش رادیکال آزاد بین ماتریس PE و الیاف سلولوزی به شکل زیر آغاز می‌کند [۱۰، ۲۳]:



بنزوئیل پروکسید ($\text{BP}, ((\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2)$) و دی‌کومیل پروکسید ($\text{DCP}, (\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2)$) ترکیبات شیمیایی در خانواده پروکسید هستند که در اصلاح سطح الیاف طبیعی استفاده می‌شوند. در عمل‌آوری با پروکسید، الیاف با BP یا DCP در محلول استون برای حدود ۳۰ دقیقه پس از پیش‌عمل‌آوری قلیایی پوشش داده می‌شوند [۱۰، ۴۸، ۴۹]. غلظت محلول پروکسید ۶٪ [۱۰] بوده و از محلول اشباع پروکسید در استون استفاده می‌شود [۴۸، ۴۹]. Sreekala و همکاران [۴۸] مشاهده کردند که برای تجزیه شدن پروکسید دمای بالا مطلوب است. کامپوزیت فنول فرمالدهید تقویت شده با الیاف نخل روغنی عمل‌آوری شده با پروکسید تا سطح زیاد کرنش در برابر استحکام کششی مقاومت می‌کند. Joseph و Thomas [۲۳] به بررسی عمل‌آوری BP و DCP بر کامپوزیت‌های پلی‌اتیلن تقویت شده با الیاف کوتاه پرداختند. مقادیر استحکام کششی کامپوزیت با افزایش غلظت پروکسید تا حد معینی (۴٪ برای DCP و ۶٪ برای



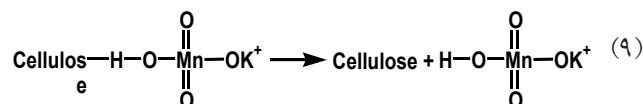
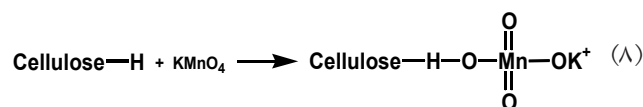
شکل ۱- واکنش الیاف سلولوز با دی‌پلیمرهای داع MAPP.

بهتری به دست می‌دهد.

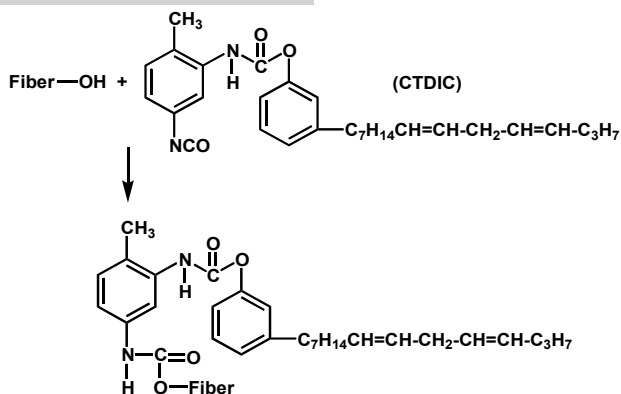
یک افزایش ۷۲/۳٪ در استحکام خمشی کامپوزیت عمل‌آوری شده مشاهده شد. به علاوه Mishra و همکاران [۶۰] گزارش کردند، در ماتریس PP، که عمل‌آوری با مالئیک انیدرید کاهش شدید جذب آب را در کامپوزیت‌های نووالاک تقویت شده با الیاف موز، کنف و سیزال سبب می‌شود. خواص مکانیکی مانند مدول یانگ، مدول خمشی، سختی و استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف گیاهی پس از عمل‌آوری با مالئیک انیدرید افزایش یافت.

عمل‌آوری با پرمنگنات

پرمنگنات ترکیبی شامل گروه‌های پرمنگنات KNO_4^- است. عمل‌آوری با پرمنگنات منجر به شکل‌گیری رادیکال سلولوز به واسطه تشکیل MnO_3^- می‌شود. سپس، Mn^{+3} بسیار فعال مسئول آغاز کوپلیمرشدن پیوندی به شکل زیر می‌شود:



بیشتر عمل‌آوری‌های با پرمنگنات با محلول پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) (در استون) در غلظت‌های مختلف با زمان خیساندن ۱ تا ۳ دقیقه پس از پیش‌عمل‌آوری قلیایی انجام می‌شود [۱۰، ۲۳، ۴۵، ۴۸، ۴۹]. Paul و همکاران [۱۰] الیاف سیزال عمل‌آوری



شکل ۳- واکنش احتمالی میان گروه‌های ایزوسیانات در CTDIC و الیاف سیزال سلولوزی.

اثبات شده است که CTDIC ماهیت آبدوستی الیاف سیزال (شکل ۳) را کاهش می‌دهد، از این رو خواص کششی کامپوزیت LDPE-الیاف سیزال افزایش می‌یابد.

George و همکاران [۶۲] الیاف برگ آناناس را با محلول پلی‌متیلن- پلی‌فنیل-ایزوسیانات در 50°C برای ۳۰ دقیقه برای بهبود چسبندگی سطح مشترک ماتریس-الیاف عمل‌آوری کردند. گزارش شده است، مقایسه کامپوزیت‌های پلی‌استیرن و الیاف چوب عمل‌آوری شده با ایزوسیانات نشان می‌دهد، عمل‌آوری با ایزوسیانات در افزایش خواص کامپوزیت پلی‌استیرن-الیاف سلولوز موثرتر از عمل‌آوری با سیلان است [۶۳].

Sreekala و همکاران [۴۸] گزارش کردند، استحکام کششی و مدول یانگ کامپوزیت‌های فنول فرمالدهید-الیاف نخل روغنی عمل‌آوری شده با TDIC کمتر از کامپوزیت فنول فرمالدهید-الیاف عمل‌آوری شده با قلیا و پروکسید دارد. اما استحکام کششی آن بیشتر و مدول یانگی مشابه با کامپوزیت فنل فرمالدهید-الیاف عمل‌آوری شده با آکرلیک اسید و سیلان دارد.

سایر عمل‌آوری‌های شیمیایی

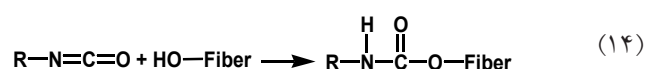
Paul و همکاران [۱۰] و Zafeiropoulos [۶۴] اثر استتاریک اسید $(\text{CH}_3\text{CCH}_2)_{16}\text{COOH}$ در محلول اتیل الکل را بر عمل‌آوری الیاف بررسی کردند. گزارش شده است، این عمل‌آوری اجزای غیربلوری الیاف را زدوده و بنابراین توپوگرافی سطح الیاف را تغییر می‌دهد. همچنین Zafeiropoulos [۶۴] مشاهده کرد، الیاف عمل‌آوری شده کتان بلوری‌تر از الیاف عمل‌آوری نشده هستند و استتارات‌دار شدن سبب کاهش انرژی آزاد سطح الیاف می‌شود.

سدیم کلریت (NaClO_2) معمولاً در سفیدسازی الیاف استفاده می‌شود. هر چند این ماده، باعث لیگنین‌زدایی لیگنوسلولوزها

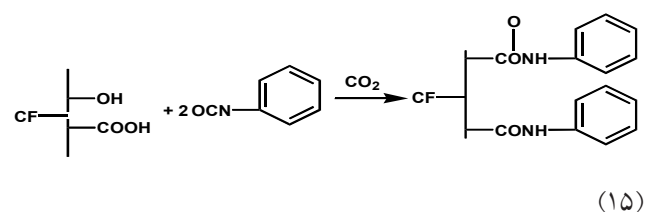
(BP) افزایش یافت و سپس ثابت ماند. عمل‌آوری با پروکسید منتج به کاهش آبدوستی الیاف [۱۰] و افزایش خواص کششی شد [۲۳].

عمل‌آوری با ایزوسیانات

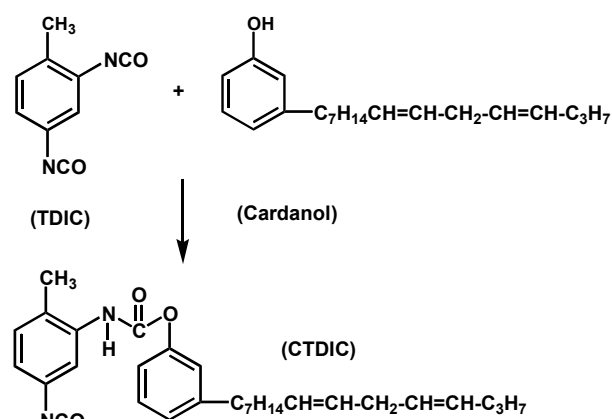
ایزوسیانات ترکیبی محتوی گروه عاملی ایزوسیانات $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ است که بسیار مستعد واکنش با گروه‌های هیدروکسیل سلولوز و لیگنین در الیاف است. گزارش شده است، می‌توان از ایزوسیانات به عنوان جفت‌کننده در کامپوزیت تقویت شده با الیاف استفاده کرد [۱۰، ۲۳، ۴۰]. واکنش بین الیاف و ایزوسیانات به عنوان جفت‌کننده در زیر نشان داده شده است [۱۶]:



R می‌تواند ترکیبات مختلف شیمیایی باشد (از قبیل آلکیل). Wu و همکاران [۶۱] پیوندزنی الاستومرهای اختتام یافته با ایزوسیانات بر سطح الیاف کربن را بررسی کردند. واکنش بین فنیل ایزوسیانات $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO})$ و کربوکسیل سطح و عامل‌های فنولی مطابق معادله (۱۵) است:



Joseph و Thomas [۲۳] عمل‌آوری شیمیایی مشتقال کاردانول تولوئن دی‌ایزوسیانات (CTDIC) را در کامپوزیت‌های LDPE-الیاف سیزال مطالعه کردند. CTDIC به‌وسیله کاردانول و تولوئن ۲-دی ایزوسیانات (TDIC) تهیه و یک گروه ایزوسیانات آزاد برای واکنش بعدی تشکیل شد (شکل ۲).



شکل ۲- مسیر واکنش برای تهیه مشتقات یورتان کاردانول.

نتیجه‌گیری

الیاف طبیعی به‌عنوان جایگزین بالقوه برای الیاف ساخت بشر در مواد کامپوزیتی مطرح شده‌اند. هر چند، الیاف طبیعی از مزیت‌هایی چون ارزانی و چگالی برخوردارند، اما آنها درکل بدون مشکل نیستند. از مشکلات جدی این الیاف، ویژگی قطبیت قوی آنهاست که ناسازگاری با اغلب ماتریس‌های پلیمری را به وجود می‌آورد. عمل‌آوری سطح هر چند اثر منفی بر اقتصاد دارد، اما قابلیت بالقوه‌ای برای غلبه بر مشکل ناسازگاری دارد. عمل‌آوری‌های شیمیایی می‌توانند چسبندگی سطح مشترک الیاف و ماتریس را افزایش داده و جذب آب آنها را کاهش دهند. به هر حال، عمل‌آوری‌های شیمیایی می‌توانند برای اصلاح خواص الیاف طبیعی مورد توجه قرار گیرند. برخی ترکیبات شناخته شده چسبندگی را با جفت کردن شیمیایی چسب به ماده پیش می‌برند، نظیر سدیم هیدروکسید، سیلان، استیک اسید، آکریلیک اسید، عوامل جفت کننده مالئات دار، ایزوسیانات‌ها، پتاسیم پرمنگنات، پروکسید و غیره. روش‌های اصلاح الیاف شرح داده شده در این مقاله دارای آثار متفاوتی در ایجاد چسبندگی بین ماتریس و الیاف هستند. هنوز بیشتر عمل‌آوری‌های شیمیایی از سطوح مختلفی برای دستیابی به موفقیت در بهبود استحکام و سختی الیاف و چسبندگی ماتریس-الیاف در کامپوزیت تقویت شده با الیاف طبیعی دارند.

مراجع

1. Singleton A., Baillie C., Beaumont P., and Peijs T., The Effect of Chemical Composition of Interphase on Dispersion of Cellulose Fibers in Polymers I. PVC-coated Cellulose in Polystyrene, *Compos. B: Eng.*, **34**, 519-528, 2003.
2. Keller A., Compounding and Mechanical Properties of Biodegradable Hemp Fiber Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1307-1316, 2003.
3. Rana A., Mandal S., and Bandyopadhyay S., Short Jute Fiber Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Compatibilise Impact Modifier and Fiber Loading, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 801-806, 2003.
4. Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J., and Olayo R., Effect of Surface Treatment the Fiber-matrix Bound Strength of Natural Fiber Reinforced Composites, *Compos. B: Eng.*, **30**, 309-321, 1999.
5. Oksman K., Skrifvars M., and Selin J.F., Natural Fibers as Reinforcement in Polylactic Acid (PLA) Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1317-1324, 2003.
6. Wielage B., Lampke T.H., Utschick H., and Soergel F., Processing of Natural Fiber Reinforced Polymers and the Resulting Dynamic-Mechanical Properties, *J. Mater. Proc. Technol.*, **76**, 139-147, 2003.
7. Abu Bakar M.S., Cheng M., Tang S., Yu S., Liao K., Tan C., Khor K.A., and Cheang P., Tensile Properties, Tension-Tension Fatigue and Biological Response of Polyetheretherketone- hydroxapatite Composites for Load Bearing or Thopedic Implants, *Biomaterials*, **24**, 2245-2250, 2003.
8. Van de Velde K. and Kiekens P., Thermoplastic Polymers:

- Overview of Several Properties and Their Consequences in Flax Fibre Reinforced Composites, *Polym. Test.*, **20**, 885-893, 2001.
9. Bledzki A.K. and Gassan J., Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221-274, 1999.
10. Paul A., Joseph K., and Thomas S., Effect of Fiber Surface Treatment on the Electrical Properties of LDPE Composites Reinforced with Sisal Fibers, *Compos. Sci. Technol.*, **57**, 67-70, 1997.
11. Rouison D., Sain M., and Couturier M., Resin Transfer Molding of Natural Fiber Reinforced Composite, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 629-644, 2004.
12. Mohanty A., Wibowo A., Misra M., and Drzal L., Effect of Process Engineering on the Performance of the Natural Fiber Reinforced Cellulose Acetate Biocomposites, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **35**, 363-374, 2003.
13. Baley C., Analysis of the Flax Fibers Tensile Behavior and Analysis of the Tensile Stiffness Increase, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **33**, 939-948, 2002.
14. Van Voorn B., Smit H., Sinke R., and de Klerk B., Natural Fiber Reinforced Sheet Molding Compound, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **32**, 1271-1279, 2001.
15. Van de Velde K. and Kiekens P., Thermal Degradation of Flax: The Determination of Kinetic Parameters with Thermogravimetric Analysis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2634-2643, 2002.
16. Frederick T. and Norman W., *Natural Fibers Plastics and Composites*, Kluwer Academic, New York, 2004.
17. Muhammad P. and Mohini M., Carbon Storage in Natural Fiber Composites, *Resour. Conserv. Recycl.*, **39**, 325-340, 2003.
18. Mohanty A., Misra M., and Drzal L., Surface Modification of Natural Fibers and Performance of the Resulting Biocomposites, *Compos. Interfaces.*, **8**, 313-343, 2001.
19. Rowell R., Young R., and Rowell J., *Paper and Composites from Agro-based Resources*, CRC Lewis, Boca Raton, FL, 1997.
20. Alvarez V., Ruscekaite R., and Vazquez A., Mechanical Properties and Water Absorption Behavior of Composites Made from a Biodegradable Matrix and Alkaline-treated Sisal Fiber, *J. Compos. Mater.*, **37**, 1575-1588, 2003.
21. Ray D., Sarkar B., Rana A., and Bose N., Effect of Alkali Treated Jute Fiber on Composites Properties, *Bull. Mater. Sci.*, **24**, 129-135, 2001.
22. Mishra S., Misra M., and Tripathy S.S., Graft Copolymerization of Acrylonitrile on Chemically Modified Sisal Fibers, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 107-113, 2001.
23. Joseph K. and Thomas S., Effect of Chemical Treatment on the Tensile Properties of Short Sisal Fibre-reinforced Polyethylene Composites, *Polymer*, **37**, 5139-5149, 1996.
24. Van de Weyenberg I., Ivens J., De Coster A., Kino B., Baetens E., and Vepoes I., Influence of Processing and Chemical Treatment Flax Fibers on Their Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1241-1246, 2003.
25. Agrawal R., Saxena N., Sharma K., Thomas S., and Sreekala M., Activation Energy and Crystallization Kinetics of Untreated and Treated Oil Palm Fiber Reinforced Phenol Formaldehyde Composites, *Mater. Sci. Eng. A*, **277**, 77-82, 2000.
26. Jahn A., Schroder M., Futing M., Schenzel K., and Diepenbrock W., Characterization of Alkali-treated Flax Fibres by Means of FT Raman Spectroscopy and Environmental Scanning Electron Microscopy, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **58**, 2271-2279, 2002.
27. Morrison W.H., Archibald D., Sharma H., and Akin D., Chemical and Physical Characterization of Water- and Dew-retted Flax Fibers, *Ind. Crops. Prod.*, **12**, 39-46, 2000.
28. Garcia-Jaldon C., Dupeyre D., and Vignon M., Form Semi-Retted Hemp Bundles by Steam Explosion Treatment, *Biomass. Bioenergy*, **14**, 251-260, 1998.
29. Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J., Olayo R., and Herrera-Franco P., Effect of Fiber Surface Treatment on the Fiber-matrix Bond Strength of Natural Fiber Reinforced Composites, *Compos. B: Eng.*, **30**, 309-320, 1999.
30. Sarkar B. and Ray D., Influence of Coupling Agents and Treatments on the Mechanical Properties of Cellulose Fiber-composites, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 2213-2220, 2004.
31. Jacob M., Thomas S., and Varughese K., Mechanical Properties of Sisal/Oil palm Hybrid Fiber Reinforced Natural Rubber Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 955-965, 2004.
32. Mishra S., Mohanty A., Drzal L., Misra M., Parija S., Nayak S., and Tipathy S., Studies on Mechanical Performance of Biofiber/Glass Reinforced Polyester Hybrid Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1377-1385, 2003.
33. Kim J., Sham M., and Wu J., Nanoscale Characterization of Interphase in Silane Treated Glass Fiber Composites, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **32**, 607-618, 2001.
34. Mohd Ishak Z., Ariffin A., and Senawi R., Effects of Hygrothermal Aging and a Silane Coupling Agent on the Tensile

- Properties of Injection Molded Short Glass Fiber Reinforced Poly(butylene terephthalate) Composites, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1635-1647, 2001.
35. Lee G.W., Lee N.J., Jang J., Lee K.J., and Nam J., The Effect in Coupling Agents in Polyethylene-wood Fibers Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 9-16, 2002.
36. Debnath S., Wunder S., McCool J., and Baran G., Mechanical Properties of Rubber Composites Reinforced with Short Cellulosic Fibers, *Dent. Mater.*, **19**, 441-449, 2003.
37. Rong M., Zhang M., Liu Y., Yang G., and Zeng H., Effect of Fibre Treatment on the Mechanical Properties of Unidirectional Sisal-reinforced Epoxy Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1437-1447, 2001.
38. Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J., Olayo R., and Herrera Franco P., Effect of Fiber Surface Treatment on the Fiber – matrix Bond Strength of Natural Fiber Reinforced Composites, *Compos. B: Eng.*, **30**, 309-321, 1999.
39. Hill A.S.C., Abdul Khalil H.P.S., and Hale M., A Study of the Potential of Acetylation to Improve the Properties of Plant Fibers, *Ind. Crops. Prod.*, **8**, 53- 67, 1998.
40. Sreekala M. and Thomas S., Effect of Fiber Surface Modification on Water- Sorption Characteristics of Oil Palm Fibers, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 861-869, 2003.
41. Manikandan N., Thomas S., and Groeninckx G., Thermal and Dynamic Mechanical Analysis of Polystyrene Composites Reinforced with Short Sisal Fiber, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 2519-2529, 2001.
42. Abdul Khalil H. and Ismail H., Effect of Acetylation and Coupling Agent Treatment upon Biological Degradation of Plant Fiber Reinforced Polyester Composites, *Polym. Test.*, **20**, 65-75, 2000.
43. Paul S., Puja N., and Rajive G., Reinforcing Polypropylene with Natural Fibers, *Molecules*, **8**, 374-386, 2003.
44. Joseph K., Mattoso L.H.C., Toledo R.D., Thomas S., de Carvalho L.H., Pothan L., Kala S., and James B., Natural Polymers and Agrofibers Composites, *Embrapa, USP-IQSC UNESP Brazil*, 159-201, 2000.
45. Wang B., *Pre-treatment of Flax Fibers for Use in Rotationally Molded Biocomposites*, MSc Thesis, University of Saskatchewan, March 2004.
46. Xu Z., Dai Q., Liu Z., Kou R., and Xu Y., Study of Chemical Reactions on the Surfaces of Cellulose Fibers, *J. Membrane Sci.*, **196**, 221-229, 2002.
47. Karlsson J. and Gatenholm P., Alkali Treatment of Jute Fibers: Relationship Between Structure and Mechanical Properties, *Polymer*, **40**, 379-384, 1999.
48. Sreekala M., Kumaran M., Joseph S., Jacob M., and Thomas S., Oil Palm Fiber Reinforced Phenol Formaldehyde Composites Influence of Fiber Surface Modifications on the Mechanical Performance, *Appl. Compos. Mater.*, **7**, 295-329, 2000.
49. Sreekala M., Kumaran M., and Thomas S., Morphological Characterization and Mechanical Behavior of Sponge Gourd (*Luffa cylindrica*)-polyester Composite Materials, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **33**, 763-770, 2002.
50. Li X., Panigrahi S., Tabil L.G., and Crerar W.J., Resources Structure, Properties and Uses of Natural Fibers of Madhya-Pradesh, *CSAE/ASAE Annual Intersectional Meeting*, Winnipeg, Canada, 24-25 September, 2004.
51. Keener T.J., Stuart R.K., and Brown T.K., Maleated Coupling Agents for Natural Fibre Composites, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **35**, 357- 362, 2004.
52. van de Velde K and Kiekens P., Treatment of Wood-polymer Systems Using Catalyst-heat Techniques, *Compos. Struct.*, **62**, 443-450, 2003.
53. Cantero G., Influence of Coupling Agents and Treatments on the Mechanical Properties of Cellulose Fiber-polystyrene Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1247-1254, 2003.
54. Joseph K., Filho R., James B., Thomas S., and de Carvalho L., A Reviews on Sisal Fiber Reinforced Polymer Composite, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **3**, 367-379, 1999.
55. Gassan J. and Bledzki A., The Influence of Fiber-surface Treatment on the Mechanical Properties of Jute–polypropylene Composites, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **28**, 1001-1005, 1997.
56. Van den Oever M. and Peijs T., Influence of Phthalic Anhydride as a Coupling Agent on the Mechanical Behavior of Wood Fiber-polystyrene Composites, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **29**, 227-234, 1998.
57. Joseph P., Joseph K., Thomas S., Pillai C., Prasad V., Groeninckx G., and Sarkissova M., The Thermal and Crystallisation Studies of Short Sisal Fibre Reinforced Polypropylene Composites, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **34**, 253-266, 2003.
58. Bledzki K., Reihmane S., and Gassan J., Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1329-1336, 1996.