فصلنامهٔ علمی – پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۰، شماره ۲، صفحه ۲۷۷-۲۶۶، (۱۳۹۴)

بررسی تأثیر نانو سیلیس بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت‌های هیبریدی پلی‌پروپیلن-آرد چوب

سعید اسمعیلی مقدم[1*]، محمد شمسیان[2]، علی بیات کشکولی[3] و بهزاد کرد[4]

۱*- نویسنده مسئول، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد چالوس، دانشگاه آزاد اسلامی، چالوس
پست الکترونیک: Saeed.am17358@gmail.com
۲- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه زابل
۳- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه زابل
۴-استادیار گروه سلولزی و بسته بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد،

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۳ تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۳

چکیده

این تحقیق، باهدف بررسی تأثیر نانو سیلیس بر روی خواص فیزیکی، مکانیکی و ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت هیبریدی پلی-پروپیلن-آرد چوب انجام گردید. برای این منظور آرد چوب با نسبت وزنی ۶۰ درصد با پلی‌پروپیلن در داخل دستگاه اکسترودر مخلوط گردید و نانو سیلیس با نسبت‌های وزنی ۰، ۱، ۳ و ۵ درصد به‌عنوان عامل متغیر استفاده شد. همچنین مالئیک انیدرید پلی-پروپیلنی، به مقدار ۴ درصد در همه ترکیب‌ها به‌عنوان عامل جفت‌کننده مورد استفاده قرار گرفت. سپس نانو کامپوزیت‌ها با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی ساخته شدند. آزمون‌های مکانیکی شامل کشش و خمش و آزمون‌های فیزیکی شامل جذب آب و واکشیدگی ضخامت کوتاه‌مدت مطابق با استاندارد ASTM بر روی نمونه‌ها انجام شد. همچنین برای تشخیص نحوه پراکنش نانو ذرات در ماتریس پلیمری از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) استفاده گردید. نتایج نشان داد که افزایش نانو ذرات سیلیس تأثیر مثبتی بر روی خواص مکانیکی داشته و باعث بهبود آنها شده است. با افزایش مقدار نانو ذرات سیلیس جذب آب در نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافته است، درصورتی‌که این روند در مورد واکشیدگی ضخامت به‌صورت کاهشی بود.

واژه‌های کلیدی: نانو سیلیس، میکروسکوپ الکترونی، جذب آب و واکشیدگی ضخامت، کامپوزیت هیبریدی.

مقدمه

اخیراً استفاده از کامپوزیت‌های تقویت‌شده با آرد چوب یا الیاف طبیعی به‌طور چشمگیری افزایش یافته است (Dominkovics, *et al.*, 2007). به‌طوری‌که در طی چند دهه گذشته، کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک، به‌عنوان خانواده مهمی از کامپوزیت‌ها معرفی شده‌اند (Xu, *et al.*, 2008). این کامپوزیت‌ها در کاربردهای مختلف داخل و خارج از ساختمان و همچنین در صنایع خودروسازی به‌طور وسیع مورد استفاده قرار گرفته است (Ashori, 2008). امروزه در صنعت چوب-پلاستیک رویکردهای جدیدی نیز مورد توجه قرار گرفته است که ازجمله این رویکردها می‌توان به استفاده از ذرات در مقیاس نانو اشاره کرد. این نانو ذرات شامل نانو کربن‌ها[1]

1 -Carbon Nanotubes

و ذرات نانورس[1] کـه بـه علـت ابعـاد خـاص و ضـریب ظاهری[2] بالا در مقایسه با سـایر پرکننـده‌هـا، در مقـادیر بسیار اندک (حدود ۵-۴ درصد) موجـب بهبـود خـواص چندسـازه‌هـای پلیمـری مـی‌گردنـد (Kord, 2008). در کامپوزیت‌های پلیمری، انواع مختلفی از پرکننده‌ها استفاده می‌شود که هدف از استفاده آنها، بهبود خـواص حرارتـی، مکانیکی و خواص دیگر است. در میان ایـن پرکننـده‌هـا رس بیشترین کاربرد را دارد، همچنین مـی‌تـوان از انـواع دیگر پرکننده‌ها همانند نـانو ذرات اکسـیدی مثـل اکسـید سـیلیس، اکسـید تیتـانیوم و اکسـید روی در سـاخت کامپوزیت‌های پلیمـری اسـتفاده کـرد (Song, 1996). در کامپوزیـت‌هـای پلیمـری، نـانو ذرات سـیلیس یکـی از پرمصرف‌ترین پرکننده‌هاست. سـیلیس مـی‌توانـد خـواص مکانیکی و حرارتی را در کامپوزیت‌ها افزایش دهد. نـانو کامپوزیت‌های پلیمر-نانو سیلیس، به‌عنـوان یـک اهمیـت تکنولـوژیکی کـه در صـنعت کاربردهـای فراوانـی دارد، شـناخته شـده اسـت (Wu, *et al.*, 2005). ایـن نـانو کامپوزیت‌ها توانایی بهبود مقاومت‌ها، به‌خصوص مقاومت بـه ضـربه و کشـش را دارا مـی‌باشـند (Zheng, *et al.*, 2003). امروزه از یک‌طرف استفاده از نـانو ذرات معـدنی هماننـد سـیلیکا، بـه دلیـل دارا بـودن سـختی، مـدول و استحکام بالا بسیار جالب توجـه اسـت. از طـرف دیگـر سیلیکا ماده‌ای بسیار جذاب بـرای کاربردهـای تجزیـه‌ای است، زیرا نسبتاً ارزان‌قیمت است. از نظر شیمیایی بی‌اثـر است، مقاوم گرمایی است و نیز سازگار بـا محـیط‌زیسـت است. در حقیقت نانو ذرات سیلیکا در طول دو دهه اخیـر به دلیل کاربرد در کاتالیزورها، جداسـازی، حسـگرها یـا زیست حسگرها و کاربرد بـه‌عنـوان جـاذب امـواج UV توجه زیادی را به خود جلب کـرده اسـت. نـانو سـیلیکا تخلخل و سطح تماس زیـادی دارد و مـی‌توانـد بـه‌طـور گسترده‌ای در مـوادی ماننـد پرکننـده‌هـا، مـواد دارویـی، کاتالیزورها، کروماتوگرافی و ... استفاده شـود. از طرفـی، نانو سیلیس در کاربردهایی مانند ضد سایش، ضد لغزش و ضد حریق استفاده شده است (Simon & Diaz-Garcia, 2010). در این راستا، مطالعات مختلفی بـرای بکـارگیری نانو ذرات سیلیس در صنایع مختلف انجام شده است.

اثـر مقـدار نـانو سـیلیس[3] و الیـاف اکـالیپتوس بـر مقاومت‌خمشی فـرآورده چنـدسـازه الیـاف-سـیمان توسـط محققان مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این مطالعـه نشـان داد که افزایش مقدار نانو سیلیس و الیاف تا یک حد معین باعـث افزایش مقاومت‌خمشی می‌شود ولی افزایش مقادیر بیشتر نانو سیلیس باعث تردی و شکنندگی نمونه مـی‌شـود (Abdolali sarbandi *et al.*, 2010). مورفولوژی و خواص گرمایی نـانو کامپوزیت‌های پلی‌اتیلن ترفتالات حاوی سه نوع نانو سیلیس بـه‌عنـوان پرکننـده بـه روش مـذاب نیـز توسـط برخـی از پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد کـه در اثـر اضـافه شـدن نـانو ذرات سـیلیس بـه ایـن کامپوزیت‌ها مقدار مدول و اسـتحکام کششـی کامپوزیـت‌هـا افزایش می‌یابد، درصورتی‌که ازدیاد طول تا نقطه شکسـت بـا اضافه شدن نانو سیلیس کاهش خواهد یافت. همچنـین نتـایج حاصل از آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی[4](DSC) در ایـن تحقیق نشان داد که نانو ذرات سیلیس به‌عنوان عامل هسـته‌زا در رشد بلورها عمل می‌کند و منجر بـه افـزایش بلـورینگی و مقاومت کامپوزیت حاصل خواهد شد (Parvinzadeh gashti *et al.*, 2010). نحوه پراکنش نانو ذرات سـیلیس و نـانو رس در داخل شبکه پلیمری کامپوزیت‌هـای چـوب پلاسـتیک بـا استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی توسط محققان مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد که بـا افـزایش نانو ذرات تا ۳ درصد وزنی، پراکنش نـانو ذرات در مـاتریس پلیمری مناسب بوده، اما با افزایش این نانو ذرات تا ۵ درصـد انباشتگی ذرات نانو به وجود آمد و اندازه ذرات افزایش یافت (Deka & Maji, 2012). خصوصـیات فیزیکـی و مکـانیکی نانو کامپوزیت‌های باگاس-پلی‌پـروپیلن-نـانو رس بـه روش قالب‌گیری فشاری توسط محققان مورد مطالعـه قـرار گرفـت.

1 -Nano clay
2 - Aspect ratio
3 - Nano silica
4- Differential scanning calorimetry

نتایج این مطالعه نشان داد که مدول کششی نانو کامپوزیت‌ها با افزودن ۳ درصد نانو رس افزایش معنی‌داری پیدا کرده است اما افزودن مقادیر بیشتر نانو رس تا ۴ درصد مدول کششی را کاهش داد. از طرف دیگر مقاومت به ضربه و جذب آب کامپوزیت‌ها با افزایش نانو ذرات رس کاهش یافت (Nourbakhsh & Ashori, 2009). خواص فیزیکی و مکانیکی ماده مرکب آرد چوب-پلی‌پروپیلن-نانو رس توسط پژوهشگران مطالعه گردید. نتایج این مطالعه نشان داد که افزودن نانو ذرات رس تا ۳ درصد باعث بهبود مقاومت‌های کامپوزیت ساخته شده می‌شود، اما افزودن بیشتر ذرات نانو رس باعث افت مقاومت‌ها شد. همچنین جذب آب و واکشیدگی ضخامت با افزودن نانو رس کاهش یافت (Kord, 2008). بنابراین با توجه به اهمیت موضوع و رویکرد جهانی به سوی نانو کامپوزیت‌ها و ناشناخته بودن سازوکار این مواد در سال‌های اخیر مطالعات بسیاری در راستای شناسایی خواص نانو کامپوزیت‌های پلیمری و توسعه کاربردی این گروه از مواد شکل گرفته است (Kord, 2007). از این‌رو با وجود بررسی‌های به‌عمل آمده در مورد خواص نانو کامپوزیت‌ها در سال‌های اخیر، بعضی سئوال‌های بنیادی در مورد خصوصیات این نانو چندسازه‌ها همچنان نیاز به مطرح شدن دارند و انجام این تحقیق را ضروری می‌سازد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش از پلی‌پروپیلن درجه Pi 0800 با شاخص جریان مذاب ۸ g/10 min از محصولات شرکت پتروشیمی اراک به‌عنوان ماتریس پلیمری استفاده گردید. همچنین از آرد چوب مخلوط پهن‌برگان شمال ایران با اندازه ابعاد ۶۰ مش به‌عنوان تقویت‌کننده استفاده شد. از مالئیک انیدرید پیوند خورده با پلی‌پروپیلن (PP-g-MA) تهیه شده از شرکت کرانگین با شاخص جریان مذاب ۱۰ g/10 min و میزان مالئیک انیدرید ۰/۲ درصد و نانو سیلیس از محصولات شرکت آمریکایی US Research Nano materials به‌عنوان پرکننده استفاده گردید که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- مشخصات نانو ذرات مورد استفاده

اندازه ذرات (nm)	سطح ویژه (m^2/g)	بالک دانسیته (g/cm^3)	دانسیته (g/cm^3)	خلوص	رنگ
۱۱-۱۴	۱۸۰-۶۰۰	۰/۱	۲/۴	٪۹۹	سفید

فرایند اختلاط

فرایند اختلاط مواد مطابق با جدول ۲ توسط دستگاه اکسترودر دو ماردونه ناهمسوگرد واقع در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام شد. به‌طوری‌که ابتدا مواد توسط یک مخلوط‌کن کوچک آزمایشگاهی به‌صورت خشک مخلوط، و بعد وارد دستگاه اکسترودر شد. مواد داغ شکل‌پذیر به‌دست آمده از فرایند اختلاط پس از خارج شدن از اکسترودر جمع‌آوری شد و پس از سرد شدن به‌منظور تهیه گرانول وارد دستگاه خردکن نیمه‌صنعتی شرکت Wieser مدل WG-LS 200/200 ساخت کشور آلمان شد. به‌منظور حذف رطوبت، گرانول‌ها به مدت ۲۴ ساعت در خشک‌کن با دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند و نمونه‌های مربوط به آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی به روش قالب‌گیری تزریقی و با دانسیته اسمی ۱ gr/cm^3 ساخته شدند. برای این منظور از دستگاه تزریق نیمه‌صنعتی ساخت شرکت ایمن ماشین تهران، موجود در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده شد. درنهایت نمونه‌ها قبل از انجام هرگونه آزمون، در دمای آزمایشگاه (۲۳ درجه سانتی‌گراد) و رطوبت نسبی ۵۰ درصد به مدت ۴۰ ساعت مطابق با استاندارد ASTM آیین‌نامه D618-99 قرار داده شدند.

جدول ۲- طرح اختلاط تیمارهای مورد مطالعه

کد تیمار	آرد چوب (٪)	پلی‌پروپیلن (٪)	ماده جفت‌کننده *(phc)	نانو سیلیس (phc)
۱	۶۰	۴۰	۴	۰
۲	۶۰	۴۰	۴	۱
۳	۶۰	۴۰	۴	۳
۴	۶۰	۴۰	۴	۵

*-Per hundred compound

اندازه‌گیری خواص فیزیکی و مکانیکی

آزمون خمش مطابق با استاندارد ASTM آیین‌نامه D790 و با سرعت بارگذاری ۲ mm/min و آزمون کشش مطابق با استاندارد ASTM آیین‌نامه D 638 و با سرعت بارگذاری ۵ mm/min بر روی نمونه‌ها انجام شد. برای این منظور از دستگاه HOUNS مدل H 25 KS با ظرفیت سلول N25000 واقع در آزمایشگاه مکانیک چوب، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه زابل استفاده شد. رایانه متصل به دستگاه پس از انجام آزمون مربوط به هر تیمار اطلاعاتی نظیر مقاومت حداکثر، تغییر طول نمونه، مقاومت در حد تناسب و مدول‌الاستیسیته را ارائه نمود. آزمون‌های فیزیکی شامل جذب آب و واکشیدگی ضخامت مطابق استاندارد ASTM آیین‌نامه D 7031-04 انجام شد و درنهایت مقدار جذب آب و واکشیدگی ضخامت با استفاده از روابط ریاضی محاسبه شدند.

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

برای بررسی نحوه پراکنش و توزیع نانو ذرات سیلیس در ماتریس پلیمری، توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی عکس‌های میکروسکوپی تهیه گردید. در این روش از سطح شکست نمونه‌های آزمون خمش، مقطع‌گیری شد و مقاطع به دلیل جلوگیری از پدیده شارژ ساکن[1] توسط لایه نازکی از طلا پوشیده شدند. مدل این دستگاه EM3200، مونتاژ شده توسط شرکت KYKY کشور چین است که دارای ولتاژ ۲۵ کیلوولت و محدوده بزرگ‌نمایی[2] ۰ تا ۷۵۰۰۰ برابر است.

تجزیه‌وتحلیل آماری

تجزیه‌وتحلیل نتایج با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS در قالب طرح آنالیز واریانس یک‌طرفه انجام شد و در صورت وجود تفاوت معنی‌دار بین سطوح از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای مقایسه میانگین‌ها استفاده شد. همچنین برای رسم نمودارها از نرم‌افزار excel استفاده شد.

نتایج

مقاومت‌خمشی

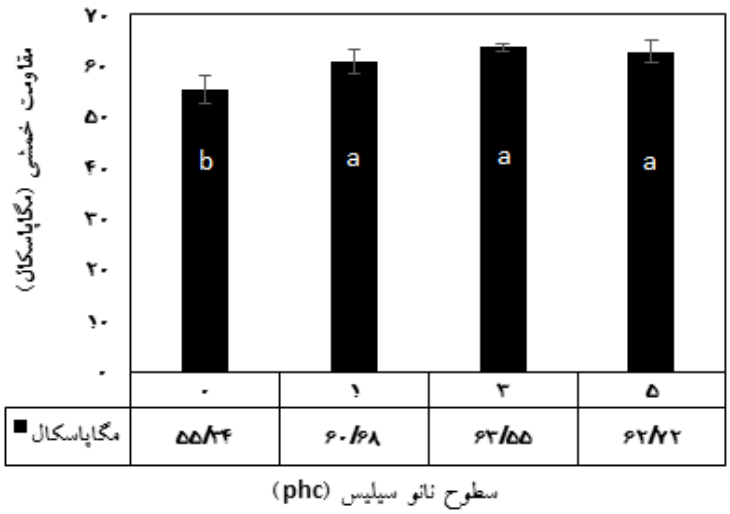
نتایج تجزیه واریانس نشان می‌دهد که تأثیر مقدار پرکننده نانو سیلیس بر مقاومت‌خمشی نانو کامپوزیت‌های هیبریدی ساخته شده در سطح اطمینان ۹۹ درصد دارای اختلاف معنی‌دار است (جدول ۳). همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانو سیلیس از ۰ به ۱ phc مقاومت‌خمشی نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافته، اما افزودن مقادیر بیشتر نانو سیلیس تا سطح ۵ phc تأثیر معنی‌داری بر روی این کمیت نداشته است.

1 - Charging effect

2 - magnification

جدول ۳- تجزیه واریانس تأثیر مقدار پرکننده نانو سیلیس بر مقاومت‌خمشی

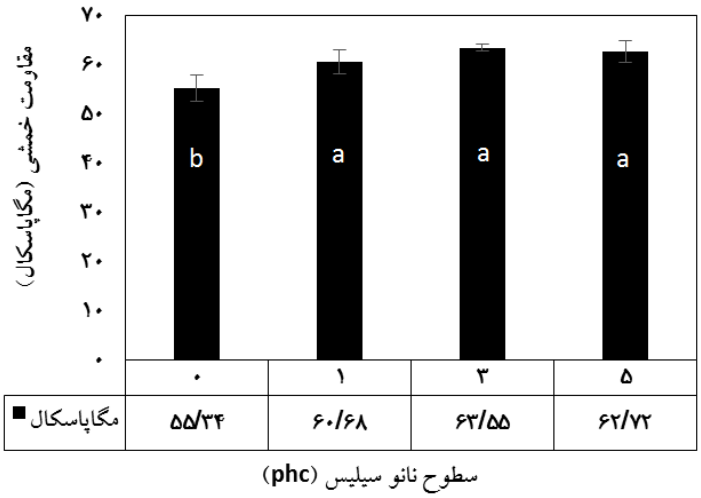
منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	سطح معنی‌داری
تیمار	۱۲۲/۸۱۳	۳	۴۰/۹۳۸	۸/۷۴۵	۰/۰۰۷
خطا	۳۷/۴۵۲	۸	۴/۶۸۱		
کل	۱۶۰/۲۶۵	۱۱			



شکل ۱- نمودار تأثیر پرکننده نانو سیلیس بر مقاومت‌خمشی

جدول ۴- تجزیه واریانس تأثیر مقدار پرکننده نانو سیلیس بر مدول خمشی

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	سطح معنی‌داری
تیمار	$۱/۸۹۴\times۱۰^{۷}$	۳	۶۳۱۳۵۴۷/۰۹۶	۹۲/۶۶۴	۰/۰۰۰
خطا	۵۴۵۰۷۱/۰۲۸	۸	۶۸۱۳۳/۸۷۹		
کل	$۱/۹۴۹\times۱۰^{۷}$	۱۱			



شکل۲- نمودار تأثیر پرکننده نانو سیلیس بر مدول خمشی

مدول خمشی

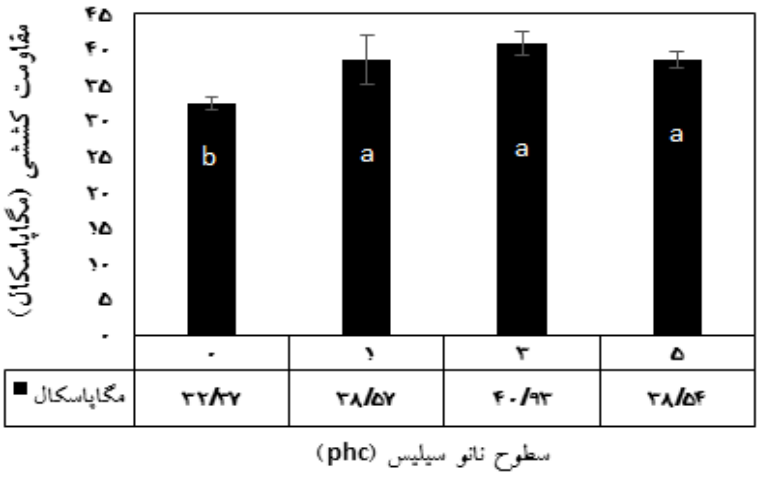
نتایج تجزیه واریانس نشان می‌دهد که تأثیر مقدار پرکننده نانو سیلیس بر مدول خمشی نانو کامپوزیت‌های هیبریدی ساخته شده در سطح اطمینان ۹۹ درصد دارای اختلاف معنی‌دار است (جدول ۴). همان‌طور که در شکل۲ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانو سیلیس از ۰ به ۳ phc مدول خمشی نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافته، و بعد با افزایش نانو ذرات تا سطح ۵ phc از مقدار این کمیت کاسته شده است.

مقاومت‌کششی

نتایج تجزیه واریانس نشان می‌دهد که تأثیر مقدار پرکننده نانو سیلیس بر مقاومت‌کششی نانو کامپوزیت‌های هیبریدی ساخته شده در سطح اطمینان ۹۹ درصد دارای اختلاف معنی‌دار است (جدول ۵). همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانو سیلیس از ۰ به ۱ phc مقاومت‌کششی نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافته، اما افزودن مقادیر بیشتر نانو سیلیس تا سطح ۵ phc تأثیر معنی‌داری بر روی این کمیت نداشته است.

جدول ۵- تجزیه واریانس تأثیر مقدار پرکننده نانو سیلیس بر مقاومت‌کششی

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	سطح معنی‌داری
تیمار	۱۲۰/۷۹۹	۳	۴۰/۲۶۶	۹/۱۵۳	۰/۰۰۶
خطا	۳۵/۱۹۴	۸	۴/۳۹۹		
کل	۱۵۵/۹۹۹	۱۱			



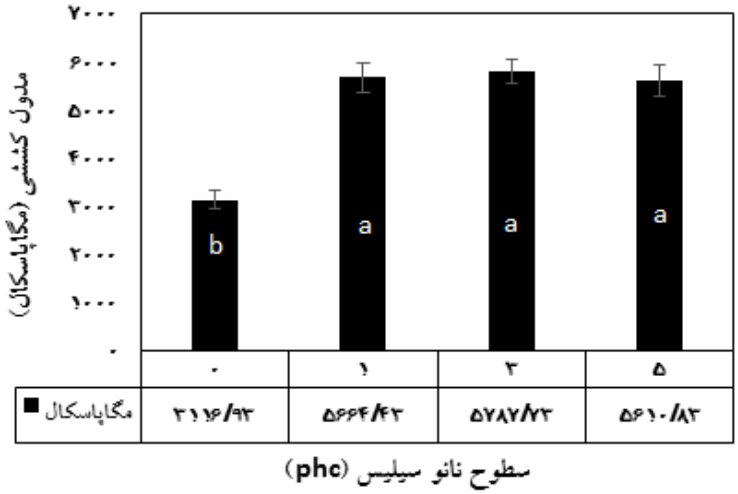
شکل ۳- نمودار تأثیر پرکننده نانو سیلیس بر مقاومت‌کششی مدول‌کششی

مدول کششی

نتایج تجزیه واریانس نشان می‌دهد که تأثیر مقدار پرکننده نانو سیلیس بر مدول کششی نانو کامپوزیت‌های هیبریدی ساخته شده در سطح اطمینان ۹۹ درصد دارای اختلاف معنی‌دار است (جدول ۶). همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانو سیلیس از ۰ به ۱ phc مدول کششی نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافته، اما افزودن مقادیر بیشتر نانو سیلیس تا سطح ۵ phc تأثیر معنی‌داری بر روی این کمیت نداشته است.

جدول ۶- تجزیه واریانس تأثیر مقدار پرکننده نانو سیلیس بر مدول کششی

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	سطح معنی‌داری
تیمار	۱/۴۹۲×۱۰^{۷}	۳	۴۹۷۴۱۸۰/۷۹۲	۶۷/۶۲۸	۰/۰۰۰
خطا	۵۸۸۴۱۶/۵۸۴	۸	۷۳۵۵۲/۰۷۳		
کل	۱/۵۵۱×۱۰^{۷}	۱۱			



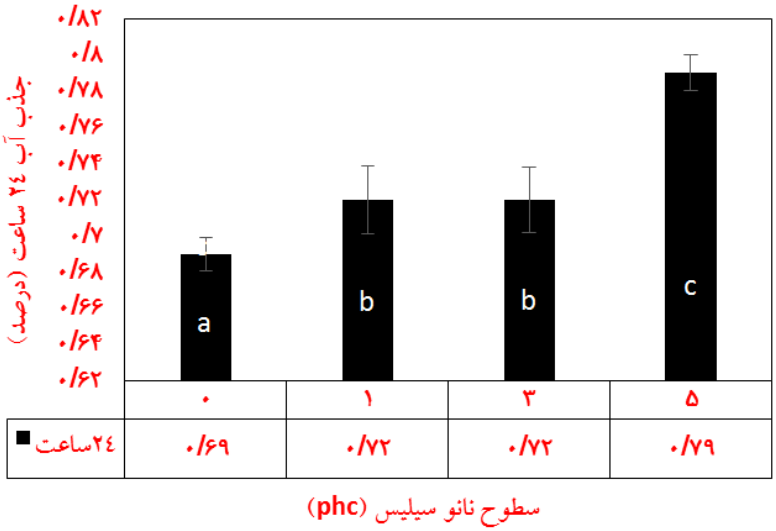
شکل ۴- نمودار تأثیر پرکننده نانو سیلیس بر مدول کششی

جذب آب

نتایج تجزیه واریانس نشان می‌دهد که تأثیر مقدار پرکننده نانو سیلیس بر جذب آب ۲ ساعت نانو کامپوزیت‌های هیبریدی ساخته شده در سطح اطمینان ۹۵ درصد غیر معنی‌دار، اما بر روی جذب آب ۲۴ ساعت معنی‌دار است (جدول ۷). همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانو سیلیس از ۰ به phc ۵ مقدار جذب آب ۲۴ ساعت نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافته است.

جدول ۷- تجزیه واریانس تأثیر مقدار پرکننده نانو سیلیس بر جذب آب ۲ و ۲۴ ساعت

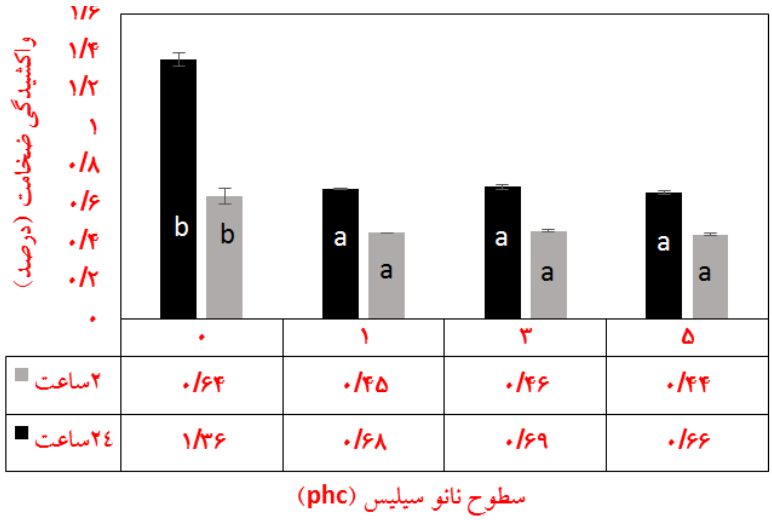
زمان غوطه‌وری	منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	سطح معنی‌داری
۲ ساعت	تیمار	۰/۰۰۲	۳	۰/۰۰۱	۱/۷۸۴	۰/۲۲۸
	خطا	۰/۰۰۳	۸	۰/۰۰۰		
	کل	۰/۰۰۶	۱۱			
۲۴ ساعت	تیمار	۰/۰۱۷	۳	۰/۰۰۶	۲۵/۴۵۶	۰/۰۰۰
	خطا	۰/۰۰۲	۸	۰/۰۰۰		
	کل	۰/۰۱۹	۱۱			



شکل ۵- نمودار تأثیر پرکننده نانو سیلیس بر جذب آب ۲۴ ساعت

جدول ۸- تجزیه واریانس تأثیر مقدار پرکننده نانو سیلیس بر واکشیدگی ضخامت ۲ و ۲۴ ساعت

زمان غوطه‌وری	منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	سطح معنی‌داری
۲ ساعت	تیمار	۰/۰۸۴	۳	۰/۰۲۸	۶۱/۰۲۷	۰/۰۰۰
	خطا	۰/۰۰۴	۸	۰/۰۰۰		
	کل	۰/۰۸۸	۱۱			
۲۴ ساعت	تیمار	۱/۰۴۱	۳	۰/۳۴۷	۰/۰۶۱	۰/۰۰۰
	خطا	۰/۰۰۳	۸	۰/۰۰۰		
	کل	۱/۰۴۳	۱۱			



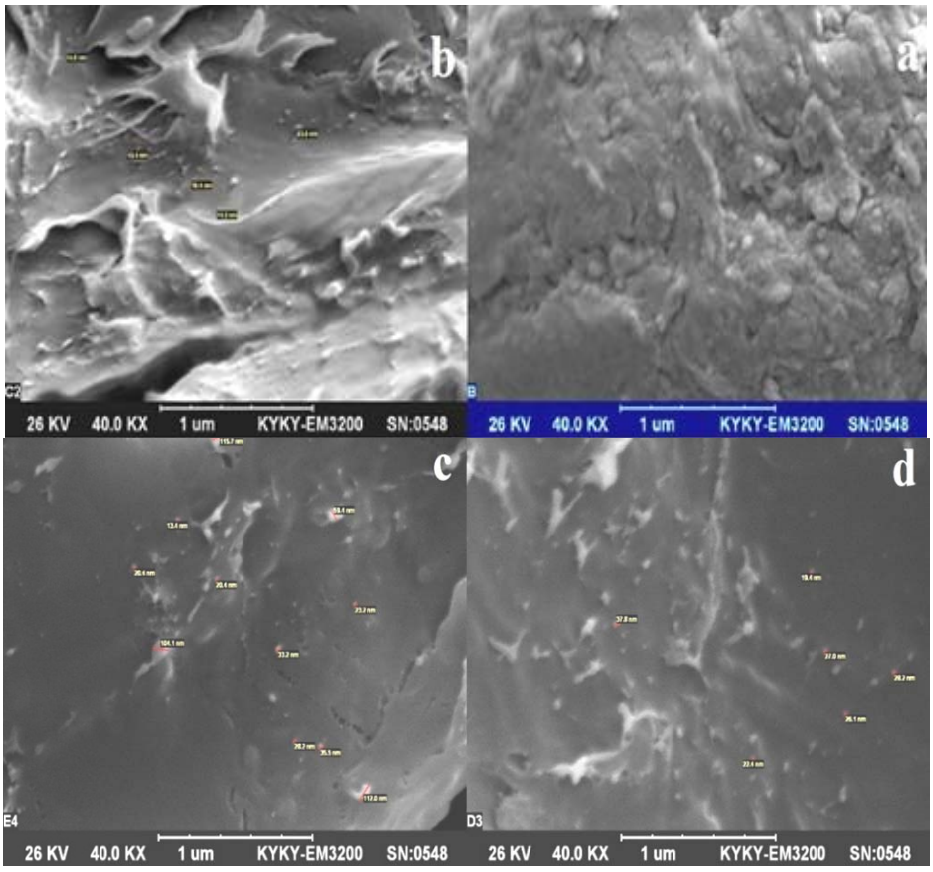
شکل ۶- نمودار تأثیر پرکننده نانو سیلیس بر واکشیدگی ضخامت ۲ و ۲۴ ساعت

واکشیدگی ضخامت

نتایج تجزیه واریانس نشان می‌دهد که تأثیر مقدار پرکننده نانو سیلیس بر واکشیدگی ضخامت ۲ و ۲۴ ساعت نانو کامپوزیت‌های هیبریدی ساخته شده در سطح اطمینان ۹۹ درصد معنی‌دار است (جدول ۸). همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانو سیلیس از ۰ به ۱ phc مقدار واکشیدگی ضخامت ۲ و ۲۴ ساعت نانو کامپوزیت‌ها کاهش یافته است، اما افزودن مقادیر بیشتر نانو سیلیس تا سطح ۵ phc تأثیر معنی‌داری بر روی این کمیت‌ها نداشته است.

میکروسکوپ الکترونی پویشی

نحوه پراکنش نانو ذرات سیلیس در داخل ماتریس پلیمری، در شکل ۷ نشان داده شده است. بر اساس این شکل، در هنگام استفاده از ۱ phc نانو سیلیس، پراکنش آنها به‌خوبی در ماتریس شکل گرفته است. اندازه ذرات اندازه‌گیری شده در این حالت کمتر از ۲۰ نانومتر است که تقریباً با ادعای کارخانه سازنده در خصوص قطر ذرات (۱۴–۱۱ نانومتر) مطابقت دارد. این یعنی که نانو ذرات در سطح ۱ phc، بدون ایجاد برهم‌کنش و به‌صورت مجزا در ماتریس پلیمری پخش شده‌اند. در هنگام استفاده از ۳phc نانو سیلیس فاصله بین ذرات نسبت به سطح ۱ phc کاهش یافته، اما نحوه پراکنش آن‌ها در ماتریس مناسب است؛ اما در هنگام استفاده از ۵ phc نانو ذرات تجمع ذرات سیلیسی اتفاق افتاده است. اندازه ذرات اندازه‌گیری شده در این حالت بسیار بالاتر از ادعای کارخانه سازنده است، این یعنی که نانو ذرات سیلیس به دلیل دارا بودن انرژی سطحی بالا و نیروهای جاذبه، تمایل به جذب یکدیگر از طریق پیوندهای هیدروژنی دارند؛ بنابراین در مقادیر بالای سطح نانو سیلیس، کلوخینگی ذرات سیلیسی به وجود می‌آید و ابعاد بلورها افزایش می‌یابد.



شکل ۷– تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی، **phc** ۰ نانو سیلیس **(a)**، **phc** ۱ نانو سیلیس **(b)**، **phc** ۳ نانو سیلیس **(c)**، **phc** ۵ نانو سیلیس **(d)**

بحث

در این تحقیق، تأثیر مقدار نانو سیلیس بر روی خواص فیزیکی، مکانیکی و ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت‌های هیبریدی پلی‌پروپیلن-آرد چوب مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج این بررسی نشان داد:

۱- با افزایش مقدار نانو سیلیس از ۰ به phc ۱، مدول کششی و مقاومت‌های خمشی و کششی افزایش یافته، اما افزودن مقادیر بیشتر نانو سیلیس تا phc ۵ تأثیر معنی‌داری بر روی این خواص نداشته است. ازاین‌رو برای افزایش مقاومت‌ها تا phc ۱ نانو سیلیس دو سازوکار وجود دارد: سازوکار اول مرتبط با این موضوع است که نانو سیلیس از طریق تحمل تنش، تنش بین الیاف و ماتریس را بالا می‌برد (Ramos *et al.*, 2005 Valeria). سازوکار دوم نیز بر این موضوع دلالت دارد که نانو ذرات سیلیس به‌عنوان عامل هسته‌گذار در رشد بلورها عمل می‌کنند، ازاین‌رو در اثر ورود این نانو ذرات تعداد بلورها افزایش می‌یابد (Tian *et al.*, 2006). از طرف دیگر نانو ذرات سیلیس به علت انرژی سطحی زیاد، تمایل به جذب یکدیگر به علت وجود گروه‌های آب‌دوست هیدروکسیل و نیروهای جاذبه سیلیس را دارند. این گروه‌ها می‌توانند با ایجاد پیوند هیدروژنی باعث ایجاد تجمع در سطح پلیمر شوند (Albala *et al.*, 2004). ازاین‌رو کاهش (البته غیر معنی‌دار) مقاومت‌ها در اثر استفاده از phc ۵ نانو سیلیس، به دلیل تجمع ذرات نانو و پراکنش نایکنواخت آنها و ایجاد پدیده کلوخینگی ذرات در بستر کامپوزیت می‌باشد (Yang and Gu, 2007). موضوع دیگر مربوط به کاهش خاصیت ترکنندگی پلیمر در اثر استفاده از مقادیر بالای نانو سیلیس است که منجر به اتصال نامناسب الیاف لیگنوسلولزی و ماتریس می‌شود (Parvinzadeh gashti *et al.*,[b] 2012, Deka & Maji, 2012).

۲- با افزایش مقدار نانو سیلیس از ۰ به phc ۳ مدول خمشی نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافته، و بعد با افزایش نانو ذرات تا سطح phc ۵ از مقدار این ویژگی کاسته شده است. افزایش مدول در نانو کامپوزیت‌های پلیمری، تا حد زیادی بستگی به نحوه پراکنش ذرات نانو در بستر ماتریس دارد. ازاین‌رو می‌توان افزایش مدول خمشی نانو کامپوزیت در هنگام استفاده از phc ۳ نانو سیلیس 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 مدول خمشی در مقادیر بالاتر نانو سیلیس مربوط به انباشتگی و تجمع نانو ذرات در کامپوزیت می‌باشد (Deka & Maji, 2012, Chen *et al.*, 2003).

۳- با افزایش مقدار نانو سیلیس از ۰ به phc ۵ مقدار جذب آب ۲۴ ساعتی نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافته است. سطح نانو ذرات سیلیس دارای سه گروه شیمیایی هیدروکسی، هیدروژن متصل به گروه‌های هیدروکسی و گروه‌های سیلوکسان است، بنابراین ذرات مزبور آب‌دوست هستند (Xanthos, 2005). زمانی که نمونه‌ها در آب قرار می‌گیرند، نانوذرات سیلیس با سطوح جانبی فوق‌العاده زیاد مولکول‌های آب را جذب کرده (Hossienzadeh *et al.*, 2013)، بنابراین افزایش درصد جذب آب، در اثر افزایش نانو سیلیس را می‌توان به سطح ویژه بسیار بالای این ذرات و آب‌دوست بودن سطح آنها مرتبط دانست.

۴- با افزایش مقدار نانو سیلیس از ۰ به phc ۱ مقدار واکشیدگی ضخامت ۲ و ۲۴ ساعت نانو کامپوزیت‌ها کاهش یافته، اما افزودن مقادیر بیشتر نانو سیلیس تا سطح phc ۵ تأثیر معنی‌داری بر روی این خواص نداشته است. با افزایش نانو ذرات سیلیس، اشغال شدن بخشی از فضاهای خالی و لوله‌های موئین، باعث کاهش شدید این روزنه‌ها شده و دسترسی مولکول‌های آب را به الیاف لیگنوسلولزی با مشکل مواجه می‌کند (Hossienzadeh *et al.*, 2013). ازاین‌رو افزایش میزان نانو سیلیس باعث جذب کمتر مولکول‌های آب توسط الیاف لیگنوسلولزی می‌شود و در نتیجه واکشیدگی ضخامت ۲ و ۲۴ ساعتی کاهش می‌یابد.

۵- در هنگام استفاده از مقادیر اندک نانو سیلیس، پراکنش آنها به‌خوبی در ماتریس پلیمری شکل گرفته است اما استفاده از مقادیر بالای نانو ذرات، پدیده کلوخینگی ذرات سیلیسی را درپی داشته است. دلیل این کار را می‌توان به تشکیل پیوندهای هیدروژنی ذرات سیلیس، در اثر نزدیک

شدن فاصله آنها مرتبط دانست. در نتیجه می‌توان گفت که افزایش خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها در هنگام استفاده از phc ۳ نانو سیلیس به دلیل توزیع مناسب این ذرات در ماتریس می‌باشد؛ اما افت مقاومت‌ها در هنگام استفاده از phc ۵ نانو سیلیس را می‌توان به تجمع و انباشتگی ذرات و افزایش ابعاد بلورها مرتبط دانست. از سوی دیگر می‌توان گفت، با توجه به نوع کاربرد می‌توان از هر یک از فرمولاسیون‌ها استفاده کرد. به‌طوری‌که اگر این نانو کامپوزیت‌ها در تماس با آب قرار گیرند بهتر است که نمونه فاقد سیلیس استفاده شود، اما اگر مورد مصرف آنها در مصالح ساختمانی و مبلمان باشد بهتر است که از phc ۳ نانو سیلیس در ساخت این کامپوزیت‌ها استفاده شود، تا مقاومت این کامپوزیت‌ها را در برابر اعمال بارهای مکانیکی افزایش دهد.

منابع مورد استفاده

-Abdolali Sarbandi, M., Bolhasani, M., Bilba, K., and Ashjary, R., 2010. Investigation of the effect Nanosilica and eucalyptus fiber on MOR of fiber-cement composite products. International Congress of wood and paper industries, Chalous, p. 103.

-Albala, R., Olmos, D., Aznar, A.J., Baselga, J., and González-Benito, J., 2004. Fluorescent labels to study thermal transition in epoxy/silica composites. Journal of Colloid Interface Science, 277: 71 – 78.

-Ashori, A., 2008. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries. Bioresources Technol 99: 4661-4667.

-ASTM. 2006. Evaluating Mechanical and Physical properties of wood plastic composites products. American Society for Testing and Materials.

-Chen, X., You, B., Zhou, S., and Wu, L., 2003. Surface and Interface Characterization of Polyester-based Polyurethane/Nano-silica Composites. Surf. Interf. Anal, 35: 369–374.

-Deka, B, K., and Maji, T, K., 2012. Effect of SiO_2 and Nano clay on the properties of wood polymer Nano composite. Polymer. Bull. (10): 60-75.

-Dominkovics, Z., Danyadi, L., and puka'nszky, B., 2007. Surface modification of wood flour and its effect on the properties of pp/wood composites. Composites Part A, 38(8), 1893-1901.

-Hossienzadeh, S., Ghorbani, M., and Beparva, P., 2013. Effect of colloidal silica nanoparticles produced from rice husk on dimensional stability and water absorption of poplar wood (*Populus deltoides*). Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 31 (4): 763-773.

-Kord, B., 2007. Review on application of Nano clay particles to production of wood-polymer Nano composite and those intelligibles. Article collection of Nano technology application congress in science and industries, P. 15.

-Kord, B., 2008. Investigation physical, mechanical and morphological properties of PP-wood flour-Nano filler hybrid composite. Ph.D rescript, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran. P. 504.

-Nourbakhsh, A. Ashori, A. R. 2009. Influence of Nanoclay and Coupling Agent on the Physical and Mechanical Properties of Polypropylene/Bagasse Nanocomposite. Journal of Applied Polymer Science, February, 112(3): 1386-1390.

-Parvinzadeh gashti, M., Moradiyan, S., Rashydi, A, S., and Yazdanshenas, M, A., 2012[a]. Morphological and thermal properties of polyethylene terephthalate Nano composites containing hydrophilic and hydrophobia Nano silica. Advanced materials in engineering, 31(2): 23-37.

-Parvinzadeh gashti, M., Moradiyan, S., Rashydi, A, S., and Yazdanshenas, M, A., 2012[b]. Effect of type of Nano silica on the properties of polyethylene terephthalate-silica Nano composites. Journal of sciences and polymer technology, (3): 203-219.

-Simon de dios, A., and Diaz-Garcia, M, E., 2010. Anal. Chim. P. 666.

-Song, G. J., 1996. Polymeric Nano-metered composites. Mater Rap (4):57-60.

-Tian, X., Zhang, X., Liu, W., Zhang, J., Ruan, C., and Cui, P., 2006. Preparation and Properties of Poly (ethylene terephthalate)–Silica Nanocomposites. J. Macromol. Sci. Phys, 45: 507-513,

-Valeria Ramos, D., Helson da costa, M., Vera Soares, L.P., and Regina Nascimento, S.V., 2005. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer. Polymer Testing, 24: 387-394.

-Wu C, Xu T., and Yang, W., 2005. Synthesis and characterizations of novel, positively charged poly (methyl acrylate)–SiO2 Nano composites. Eur Polym J (41):1901–1908.

-Xanthos, M., 2005. Functional fillers for plantics, Wiley, Weinheim. P.700.

-Xu, X., Jayaraman, K., Morin, C., and Pecqueux, N., 2008. Life cycle assessment of wood-fiber-reinforced polypropylene composites. J Mater Process Technol (198): 168-177.

-Yang, Y., and Gu, H., 2007. Preparation and Properties of Deep Dye Fibers from Poly (ethylene terephthalate)/SiO2 Nanocomposites by In Situ Polymerization. J. Appl. Polym. Sci, 105: 2363–2369,

-Zheng Y., Zheng Y., and Ning, R., 2003. Effects of Nanoparticles SiO2 on the performance of Nanocom- properties. Mater Lett (57):2940–2944.

Evaluation of effect of Nano SiO_2 on the physical, mechanical and morphological properties of hybrid Nano composite from polypropylene-wood flour

S. Ismaeilimoghadam[1*], M. Shamsian[2], A. Bayat Kashkoli and B. Kord

1*- Corresponding author, Young Researchers and Elite Club, Chalous Branch, Islamic Azad University, Chalous, Iran, Email: Saeed.am17358@gmail.com
2- Assistant professor in Science & Wood Industry & Paper Group, Zabol University, Iran
3- Associate professor in Science & Wood Industry & Paper Group, Zabol University, Iran
4- Assistant Prof., Department of Paper and Packaging Technology, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran

Received: May, 2014 Accepted: Feb., 2015

Abstract

The objective of this study was to investigate the effect of Nano SiO_2 on the physical, mechanical and morphological properties of hybrid polypropylene-wood flour nano-composite. For this purpose, 60 parts wood flour, 40 parts polypropylene and 4 parts MAPP was used. Nano SiO_2 at 0, 1, 3 and 5% was added to this mixture as variable factor. Then the materials were compounded in an extruder and nano-composite samples were manufactured using injection molding techniques. Mechanical strength of the samples including tensile and bending and physical properties such as water absorption and thickness swelling in short time were determined according to the ASTM standard. Also the dispersion of nanoparticles in polymeric matrix was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM). Results showed that at higher dosage of SiO_2 nano particles, mechanical properties were improved. With increasing the the amount of SiO_2 nano-particles, the water absorption of nano-composites increased, and the thickness swelling reduced.

Keywords: SiO_2 nano particles, scanning electron microscope, water absorption and thickness swelling, hybrid composite.