

تشکیل سیلیکات کلسیم با استفاده از نانو سیلیس و تیمار آهکی آرد چوب و بررسی خواص چوب پلاستیک حاصل از آن

سعید اسمعیلی مقدم^{۱*}، امیر نوربخش^۲ و سید مجتبی سیدزاده اطاقسرائی^۳

۱- نویسنده مسئول، دانش‌آموخته کارشناسی ارشد فراورده‌های چندسازه چوب، دانشگاه زابل، ایران، پست الکترونیک: Saeed.am17358@gmail.com

۲- دانشیار، مؤسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران

۳- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی عمران-سازه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: تیر ۱۳۹۵

تاریخ دریافت: اسفند ۱۳۹۴

چکیده

این تحقیق باهدف بررسی تأثیر نانو سیلیس و تیمار آهکی آرد چوب و بررسی تأثیرات متقابل آنها بر خواص نانوکامپوزیت‌های چوب پلاستیک انجام شد. برای این منظور ابتدا آرد چوب توسط هیدروکسید کلسیم تیمار شد و بعد با نسبت وزنی ۶۰ به ۴۰ با پلی-پروپیلن به همراه ۴ phc سازگارکننده انیدرید مالئیک پلی پروپیلنی در داخل دستگاه اکسترودر مخلوط شد. نانو سیلیس نیز با نسبت-های وزنی صفر، ۱، ۳ و ۵ مورد استفاده قرار گرفت. نانوکامپوزیت‌های چوب پلاستیک به روش قالب‌گیری تزریقی ساخته شد. به‌منظور تغییرات آرد چوب پس از تیمار شیمیایی، از طیف‌سنجی مادون‌قرمز و برای مطالعه ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها از میکروسکوپ الکترونی پویشی و پراش اشعه ایکس استفاده شد. آزمون‌های مکانیکی شامل خمش (ASTM D790) و کشش (D638) و آزمون‌های فیزیکی شامل جذب آب و واکنش‌دهی ضخامت (ASTM D7031-11) بر روی نمونه‌ها انجام گردید. نتایج نشان داد که در اثر تیمار هیدروکسید کلسیم، مقاومت‌های خمشی و کششی کاهش یافت اما مدول‌های خمشی و کششی افزایش یافتند. همچنین با افزایش نانو سیلیس تا محدوده مشخصی، خواص مکانیکی بهبود یافت. افزایش نانو سیلیس در نمونه‌های بدون تیمار باعث افزایش جذب آب و در نمونه‌های تیمار شده باعث کاهش جذب آب شد. با افزایش نانو سیلیس، واکنش‌دهی ضخامت در نمونه‌ها کاهش یافت. نتایج طیف‌سنجی مادون‌قرمز نشان داد که پس از تیمار آهکی هیچ تغییری در باند جذبی مربوط به گروه‌های هیدروکسیل رخ نداده است. نتایج میکروسکوپ الکترونی پویشی نیز نشان داد که بلورهای سوزنی شکل هیدروکسید کلسیم پس از افزودن نانو سیلیس باعث تشکیل کریستال سیلیکات کلسیم شده‌اند. همچنین نتایج پراش اشعه ایکس تشکیل کریستال سیلیکات کلسیم را تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، طیف‌سنجی مادون‌قرمز، نانو سیلیس، خواص فیزیکی و مکانیکی، کریستال سیلیکات کلسیم.

مقدمه

کامپوزیت‌های چوب پلاستیک از جمله کامپوزیت‌های جدیدی هستند که در ساخت آنها از مواد چوبی یا لیگنوسولوزی و پلیمرهای ترموپلاستیک استفاده می‌شود. کامپوزیت‌های چوب پلاستیک علاوه بر مزایایی از قبیل دوام طبیعی بالا (Kord & Taghizadeh haratbar, 2014)، پایداری ابعاد مناسب (Kalagar *et al.*, 2015)، جذب آب اندک (Masoudifar *et al.*, 2015) و غیره، معایبی نیز مانند مقاومت مکانیکی کم دارند. البته به‌کارگیری از مواد معدنی در ساخت کامپوزیت‌های چوب پلاستیک چندین ویژگی مناسب را به‌طور همزمان ایجاد خواهد کرد. بنابراین می‌توان گفت که یکی از مهمترین مزایای استفاده از مواد معدنی در ساخت کامپوزیت‌های چوب پلاستیک، افزایش برخی از ویژگی‌های مکانیکی می‌باشد (Nourbakhsh, 2015). البته صنعت کامپوزیت‌های چوب پلاستیک در دو دهه اخیر فعال‌تر نیز شده است. صنایع پلاستیک به‌صورت تجاری از مواد تالک، کربنات کلسیم، میکا و الیاف مصنوعی برای اصلاح خواص پلاستیک‌ها استفاده کرده‌اند؛ اما امروزه با پیشرفت علم و توسعه فناوری‌های نانو، استفاده از مواد معدنی در مقیاس نانو به‌عنوان پرکننده بسیار مورد توجه قرار گرفته است. یکی از این نانو مواد معدنی، نانو سیلیس می‌باشد که با اندازه کوچک و سطح ویژه زیاد کاربردهای زیادی در صنایع پلاستیک و روکش‌های سطح دارد (Xanthos, 2005). در طی سالیان اخیر برخی از محققان به بررسی تأثیرات نانو سیلیس بر خواص کامپوزیت‌های پلیمری و به‌ویژه کامپوزیت‌های سیمانی پرداخته‌اند.

Maji و Deka (۲۰۱۲) به بررسی تأثیر نانو ذرات سیلیس و رس بر خواص کامپوزیت‌های چوب پلاستیک پرداختند. نتایج مطالعه آنان نشان داد که با افزایش نانو ذرات تا محدوده مشخصی (۳ درصد) مقاومت‌های مکانیکی شامل خواص خمشی، کششی و سختی افزایش می‌یابد اما افزودن مقادیر بیشتر این نانو ذرات خواص مکانیکی را کاهش داد. Ismaeilimoghadam و همکاران (۲۰۱۵) به بررسی تأثیر نانو سیلیس بر خواص فیزیکی، مکانیکی و

ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت‌های هیبریدی پلی‌پروپیلن-نانو سیلیس پرداختند. آنان از سطوح مختلف نانو سیلیس به‌عنوان عامل متغیر در ساخت کامپوزیت‌های چوب پلاستیک استفاده کردند. نتایج مطالعه آنان نشان داد که با افزایش نانو سیلیس تا ۳ درصد خواص مکانیکی افزایش یافت اما افزودن ۵ درصد نانو سیلیس باعث کاهش خواص مکانیکی شد. از طرفی با افزایش نانو سیلیس تا ۵ درصد، جذب آب نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافت، درحالی‌که واکنش‌پذیری ضخامت کاهش یافت. Parvinzadeh Gashti و همکاران (۲۰۱۲) مورفولوژی و خواص گرمایی نانو کامپوزیت‌های پلی‌اتیلن ترفتالات حاوی سه نوع نانو سیلیس به‌عنوان پرکننده به روش مذاب را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این بررسی نشان داد که در اثر اضافه شدن نانو ذرات سیلیس به این کامپوزیت‌ها مقدار مدول و استحکام کششی کامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد، در صورتی‌که از دیدار طول تا نقطه شکست با اضافه شدن نانو سیلیس کاهش خواهد یافت. همچنین نتایج حاصل از آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی^۱ (DSC) در این تحقیق نشان داد که نانو ذرات سیلیس به‌عنوان عامل هسته‌زا در رشد بلورها عمل می‌کند و منجر به افزایش بلورینگی و مقاومت کامپوزیت حاصل خواهد شد. Abdolali Sarbandi و همکاران (۲۰۱۰) اثر مقدار نانو سیلیس و الیاف اکالیپتوس بر مقاومت خمشی فرآورده چندسازه الیاف-سیمان را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج این مطالعه نشان داد که افزایش مقدار نانو سیلیس و الیاف تا یک حد معین باعث افزایش مقاومت خمشی می‌شود ولی افزایش مقادیر بیشتر نانو سیلیس باعث تردی و شکنندگی نمونه می‌شود. واکنش‌هایی که در اثر استفاده از نانو ذرات سیلیس در ساخت کامپوزیت‌های چوب سیمان و چوب پلاستیک رخ می‌دهد، دارای دو سازوکار کاملاً مجزا از هم هستند. در کامپوزیت‌های چوب پلاستیک، از نانو سیلیس به‌عنوان پرکننده و عامل هسته‌زا استفاده می‌شود (Ismaeilimoghadam *et al.*, 2015). نانو

1- Differential scanning calorimetry

استفاده خواهد شد. با توجه به مطالب گفته شده می‌توان دریافت که هدف از انجام این تحقیق، تشکیل کریستال سیلیکات کلسیم در کامپوزیت‌های چوب پلاستیک است؛ بنابراین با توجه به اینکه چنین پروژه‌ای دارای نوآوری می‌باشد، انجام این تحقیق ضروری به نظر می‌رسد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش از پلی‌پروپیلن درجه Pi 0800 با شاخص جریان مذاب ۸ g/۱۰ min از محصولات شرکت پتروشیمی اراک به‌عنوان ماتریس پلیمری و از آرد چوب مخلوط پهن‌برگان شمال ایران با اندازه ابعاد ۶۰ مش (۴۲۵ میکرومتر) تهیه شده از شرکت آریا سلولز ایران به‌عنوان تقویت‌کننده استفاده شد. همچنین از انیدرید مالئیک پلی‌پروپیلنی تهیه شده از شرکت Slovay کشور بلژیک و نام تجاری Priex 20070 با شاخص جریان مذاب ۱۰ g/۱۰ min و ۶۴ و میزان انیدرید مالئیک ۰/۱ درصد به‌عنوان عامل سازگارکننده استفاده گردید. برای تیمار آهکی، از هیدروکسید کلسیم، با جرم مولی ۷۴/۰۹ گرم بر مول ساخت شرکت Merk (آلمان) استفاده شد. همچنین از نانو ذرات سیلیس از محصولات شرکت آمریکایی US Research Nano Materials به‌عنوان پرکننده استفاده گردید که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است.

سیلیس با توجه به خواص سطحی خود مثل آب‌دوستی و یا آب‌گریزی ممکن است با ماتریس و یا تقویت‌کننده وارد واکنش شود (Parvinzadeh Gashti et al., 2012)؛ اما در کامپوزیت‌های سیمانی، نانو سیلیس علاوه بر نقش پرکننده، نقش کاتالیزور را نیز دارا می‌باشد. البته نانو سیلیس توانایی واکنش با هیدروکسید کلسیم تولید شده از فرایند هیدراتاسیون سیمان را خواهد داشت. نتیجه این واکنش، تشکیل کریستال سیلیکات کلسیم می‌باشد که ماده مستحکمی در برابر بارهای مکانیکی می‌باشد و با کاهش نفوذپذیری کامپوزیت، مقاومت مکانیکی آن را افزایش خواهد داد. همان‌طور که مشخص است، دانسیته کامپوزیت‌های سیمانی کمی بالاست و همین عامل موارد مصرف آن را محدود می‌کند. حال اگر بتوان این بافت کریستالی (کریستال سیلیکات کلسیم) را در موادی با دانسیته کمتر همانند کامپوزیت‌های چوب پلاستیک شبیه‌سازی کرد بسیار سودمند خواهد بود؛ بنابراین در این تحقیق سازوکار شبیه‌سازی بدین صورت خواهد بود که ابتدا هیدروکسید کلسیم طی فرایندی در چوب جذب خواهد شد، سپس انتظار می‌رود که هیدروکسید کلسیم جذب شده در داخل اکسترودر و گرما آزاد شود و با نانو سیلیس که به‌عنوان پرکننده مورد استفاده قرار گرفته است واکنش و کریستال سیلیکات کلسیم را تشکیل دهد. سپس برای اطمینان از ساختار کریستالی تشکیل شده از آزمون پراش اشعه ایکس

جدول ۱- مشخصات نانو ذرات سیلیس

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

روش‌ها

مدت ۴۸ ساعت در محیط آزمایشگاه (دمای ۲۰±۳ درجه سانتی‌گراد) و بعد در آون در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند تا خشک شوند (Ismaeilimoghadam, 2014). شکل ۱، تصویر آرد چوب قبل و بعد از تیمار آهکی را نشان می‌دهد.

تیمار آهکی: در این مرحله مقداری از آرد چوب در محلول هیدروکسید کلسیم با غلظت ۴ درصد به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شد. سپس برای خارج کردن ماده شیمیایی اضافی، آرد چوب با آب مقطر شستشو داده شد. پس از آن به



شکل ۱- آرد چوب قبل (سمت راست) و بعد (سمت چپ) از تیمار آهکی

رطوبت، گرانول‌ها به مدت ۴ ساعت در خشک‌کن با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند و نمونه‌های آزمونی توسط دستگاه تزریق نیمه‌صنعتی ساخت شرکت ایمن ماشین تهران با دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۳ مگاپاسکال، مطابق با استاندارد ASTM D3641-12 ساخته شدند. در نهایت نمونه‌ها قبل از انجام هرگونه آزمون، در دمای آزمایشگاه (۲۳ درجه سانتی‌گراد) و رطوبت نسبی ۵۰ درصد به مدت ۴۰ ساعت مطابق با استاندارد D618-13 ASTM قرار داده شدند.

فرایند اختلاط و ساخت نمونه‌های آزمونی فرایند اختلاط مواد، مطابق با جدول ۲ توسط دستگاه اکسترودر دو ماردره ناهمسوگرد انجام شد. مناطق حرارتی اکسترودر به ترتیب ۱۶۵، ۱۷۰، ۱۷۵، ۱۸۰ و ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد برای نواحی ۱ تا ۵ به ترتیب اختصاص یافت. سرعت دورانی ماردون نیز ۶۰ دور بر دقیقه تنظیم گردید. مواد داغ شکل‌پذیر به دست آمده از فرایند اختلاط، به منظور تهیه گرانول وارد دستگاه خردکن نیمه‌صنعتی شرکت Wieser مدل WG-LS 200/200 شد. به منظور حذف

جدول ۲- طرح اختلاط مواد

تیمار	نانو سیلیس* (phc)	آرد چوب (%)	پلی‌پروپیلن (%)	سازگارکننده (phc)
بدون تیمار	۰	۶۰	۴۰	۴
بدون تیمار	۱	۶۰	۴۰	۴
بدون تیمار	۳	۶۰	۴۰	۴
بدون تیمار	۵	۶۰	۴۰	۴
تیمار آهکی	۰	۶۰	۴۰	۴
تیمار آهکی	۱	۶۰	۴۰	۴
تیمار آهکی	۳	۶۰	۴۰	۴
تیمار آهکی	۵	۶۰	۴۰	۴

* Per hundred compound

اندازه‌گیری خواص

آزمون خمش بر روی نمونه‌ای با ابعاد $5 \times 12 \times 100$ میلی‌متر مطابق با استاندارد ASTM D790 و با سرعت بارگذاری 2 mm/min و آزمون کشش بر روی نمونه‌ای به شکل دمبل با طول 165 میلی‌متر، عرض بالای قسمت دمبلی شکل 19 میلی‌متر، عرض سطح شکست 10 میلی‌متر و ضخامت 3 میلی‌متر مطابق با استاندارد D638 ASTM و با سرعت بارگذاری 5 mm/min بر روی نمونه‌ها انجام شد. برای این منظور از دستگاه HOUNSFIELD مدل H 25 KS 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 مانند مقاومت حداکثر، تغییر طول نمونه، تنش در حد تناسب و مدول الاستیسیته را ارائه کرد. برای هر تیمار 5 تکرار در نظر گرفته شد. برای انجام آزمون‌های فیزیکی شامل جذب آب و واکنشیدگی ضخامت 24 ساعتی بر روی نمونه‌ای با ابعاد $3 \times 5 \times 80$ میلی‌متر مطابق با استاندارد ASTM D7031-11 عمل شد و برای هر تیمار 5 نمونه انتخاب شد. مقدار جذب آب و واکنشیدگی ضخامت با استفاده از روابط ریاضی مربوطه محاسبه گردیدند. رطوبت نمونه‌ها در هنگام آزمون کمتر از 2 درصد و دانسیته نمونه‌ها 1 گرم بر سانتی‌متر مکعب بود. برای بررسی ریخت‌شناسی از میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده گردید. در این روش، ابتدا از سطح شکست نمونه‌های آزمون خمش، مقطع‌گیری شد و بعد مقاطع توسط لایه نازکی از طلا پوشیده شدند. مدل این دستگاه EM3200، مونتاژ شده توسط شرکت KYKY کشور چین می‌باشد که دارای ولتاژ 25 کیلوولت و محدوده بزرگ‌نمایی 0 تا 75000 برابر می‌باشد.

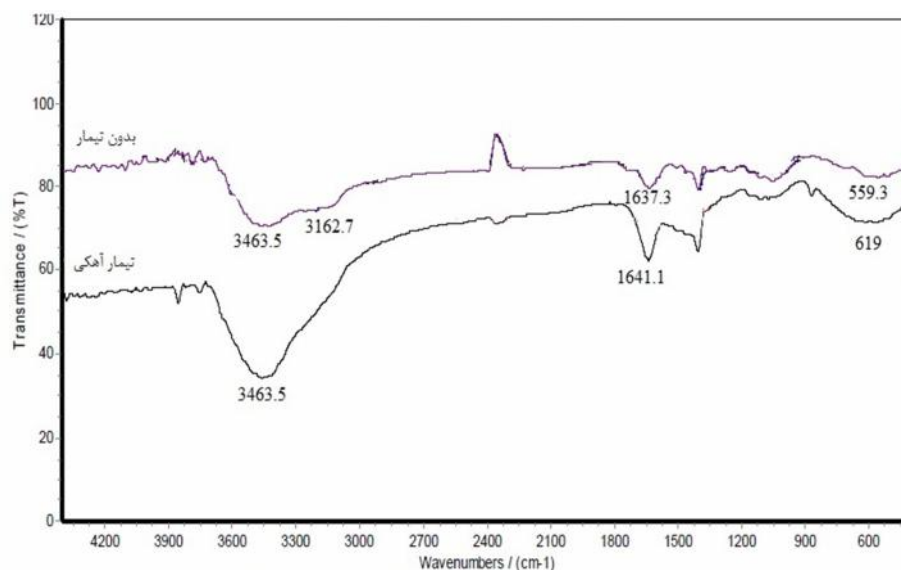
برای اطمینان از تشکیل کریستال سیلیکات کلسیم در نانوکامپوزیت چوب پلاستیک، از آزمون تفرق اشعه ایکس استفاده شد. برای این منظور از دستگاه XRD تحت ولتاژ 35 KV و جریان 25 MA با تیوب آهن با طول موج $1/54$ آنگسترم و اندازه گام $0/02$ درجه بر ثانیه استفاده گردید.

برای بررسی تغییرات تیمار آهکی بر روی آرد چوب از طیف‌سنجی FTIR (دستگاه طیف‌سنج PUYCOM مدل SP 1100) استفاده گردید. برای این منظور، ابتدا آرد چوب به صورت پودر با ماده برمید پتاسیم مخلوط و به وسیله پرس دستی فشرده شد، سپس دیسک تولید شده در سلول دستگاه تحت تابش طیف مادون‌قرمز در دامنه $400-4600 \text{ Cm}^{-1}$ با درجه تفکیک 1 Cm^{-1} قرار گرفت و با انجام اسکن از هر نمونه طیف مربوطه جدا شد. در نهایت تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی از طریق شدت طیف و جذب در نواحی مختلف انجام شد.

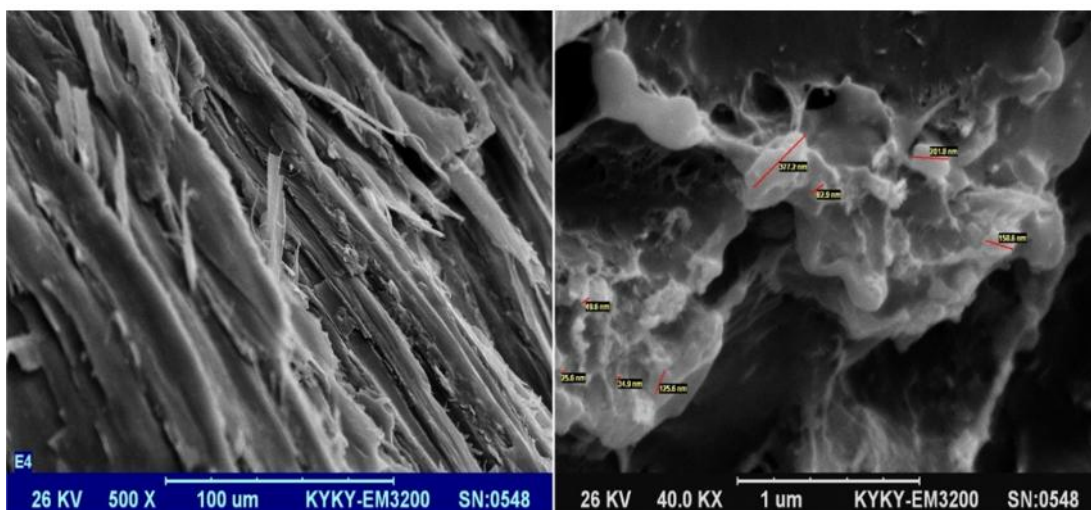
تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS در قالب طرح فاکتوریل انجام شد و در صورت وجود تفاوت معنی‌دار بین سطوح از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح اطمینان 95 درصد برای مقایسه میانگین‌ها استفاده شد. همچنین برای رسم نمودارها از نرم‌افزار Excel استفاده شد.

نتایج

شکل ۲، تصویر مربوط به طیف‌سنجی مادون‌قرمز آرد چوب بدون تیمار و تیمار آهکی را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به آرد چوب بدون تیمار، پیک مربوط به ناحیه 1 cm^{-1} نشان می‌دهد و پیک موجود در دامنه $3162/7 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش کششی C-H در هیدروکربن‌های موجود در لیاف است و پیکی که در باند $1637/3 \text{ cm}^{-1}$ شانه انداخته است بی‌انگر جذب آب مربوط به CH است (Ismaeilimoghadam et al., 2015). البته پس از تیمار آهکی هیچ تغییری در باند جذبی مربوط به گروه‌های هیدروکسیل رخ نداده است که به نظر می‌رسد دلیل آن قدرت تخریبی کم هیدروکسید کلسیم بر روی لیگنین و ناحیه آمورف سلولز باشد، زیرا هیدروکسید کلسیم یک قلیای بسیار ضعیف است. تنها تفاوت بین طیف‌سنجی آرد چوب تیمار شده و بدون تیمار این است که پیک مربوط به ناحیه $3162/7 \text{ cm}^{-1}$ پس از انجام تیمار آهکی حذف شده است که انتظار می‌رود به دلیل حذف همی‌سلولزهای موجود در چوب باشد (Ismaeilimoghadam, 2014).



شکل ۲- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)



شکل ۳- میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

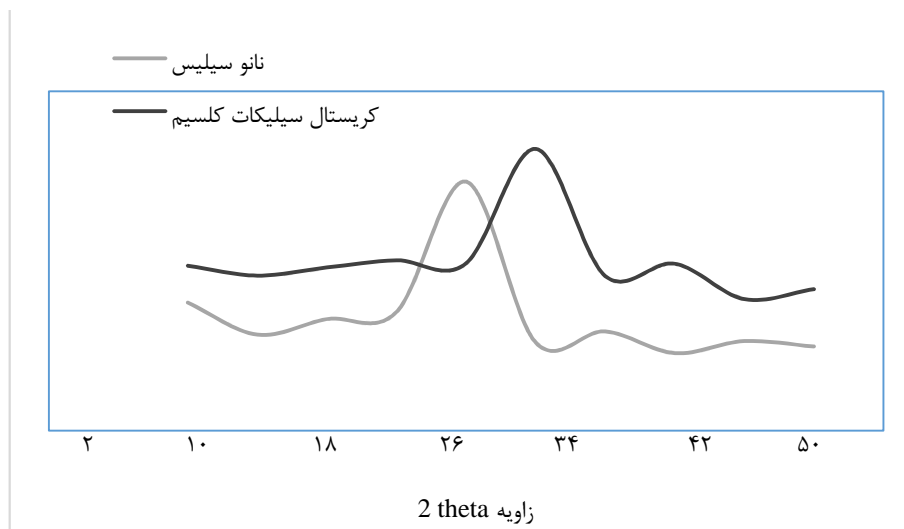
در برابر بارهای مکانیکی شوند؛ اما در تصویر سمت راست، نمونه تیمار شده با هیدروکسید کلسیم به همراه ۵ درصد نانو سیلیس مشاهده می‌شود. از واکنش هیدروکسید کلسیم و نانو سیلیس، کریستال سیلیکات کلسیم تشکیل خواهد شد که این ماده باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای در برابر بارهای مکانیکی خواهد شد. کریستال سیلیکات کلسیم همان ماده‌ای است که در اثر واکنش هیدروکسید کلسیم و مواد سیلیسی موجود در سیمان تشکیل می‌شود (Pourhooshyar Ziabari)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی مربوط به نانوکامپوزیت چوب پلاستیک در شکل ۳ نشان داده شده است. در تصویر سمت چپ، تصویر مربوط به نمونه تیمار شده با هیدروکسید کلسیم و بدون نانو ذرات مشاهده می‌شود، بر اساس این شکل، بلورهای سوزنی شکل هیدروکسید کلسیم موجود در بافت کامپوزیت قابل مشاهده می‌باشد. بنابراین می‌توان انتظار داشت که بلورهای سوزنی شکل هیدروکسید کلسیم باعث تردی و شکنندگی کامپوزیت

سیلیکات کلسیم تشکیل خواهد شد. این واکنش یکی از مهمترین واکنش‌های شیمیایی موجود در بتن و کامپوزیت‌های سیمانی است که در حضور آب تشکیل می‌شود (Golbabaei *et al.*, 2013); اما اینکه چرا در کامپوزیت چوب پلاستیک، این بافت بلوری با توجه به عدم حضور آب تشکیل شده است، می‌توان گفت که در اثر تیمار آرد چوب با هیدروکسید کلسیم، این ماده در آرد چوب جذب شده و به نظر می‌رسد که در داخل اکسترودر و در اثر گرما، هیدروکسید کلسیم جذب شده آزاد می‌شود و با نانو سیلیس، ترکیب شده و کریستال سیلیکات کلسیم را تشکیل خواهد داد. به عبارت دیگر انتظار می‌رود که در اثر این فرایند، نوعی شبیه‌سازی ساختار کریستالی بتن در کامپوزیت چوب پلاستیک ایجاد شده باشد. بنابراین با تشکیل کریستال سیلیکات کلسیم که یک بافت مستحکم می‌باشد می‌توان انتظار داشت که خواص کامپوزیت ساخته شده بهبود یابد.

در این تحقیق نوعی شبیه‌سازی ماده کریستالی موجود در بتن (کریستال سیلیکات کلسیم) در کامپوزیت‌های چوب پلاستیک انجام شده است. از این رو انتظار می‌رود که بلورهای موجود در تصویر سمت راست، همان کریستال سیلیکات کلسیم شبیه‌سازی شده باشد.

نتایج مربوط به پراش اشعه ایکس در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمونه حاوی نانو سیلیس و آرد چوب بدون تیمار، زاویه پیک اشعه ایکس در زاویه ۲۵/۶۸ وجود دارد؛ اما این زاویه در نمونه حاوی نانو سیلیس و آرد چوب تیمار شده به زاویه ۲۹/۰۴ افزایش یافته است. وجود پیک در ناحیه اول حضور نانو سیلیس را در کامپوزیت تأیید می‌کند، اما افزایش پیک در اثر تیمار آهکی مربوط به تشکیل کریستال سیلیکات کلسیم می‌باشد. همان‌طور که در قسمت میکروسکوپ الکترونی نیز گفته شد، در اثر واکنش نانو سیلیس با هیدروکسید کلسیم، کریستال



شکل ۴- پراش اشعه ایکس (XRD)

در سطح اطمینان ۹۹ درصد برای تأثیرات متقابل فاکتورها بر آزمون‌های انجام شده وجود دارد.

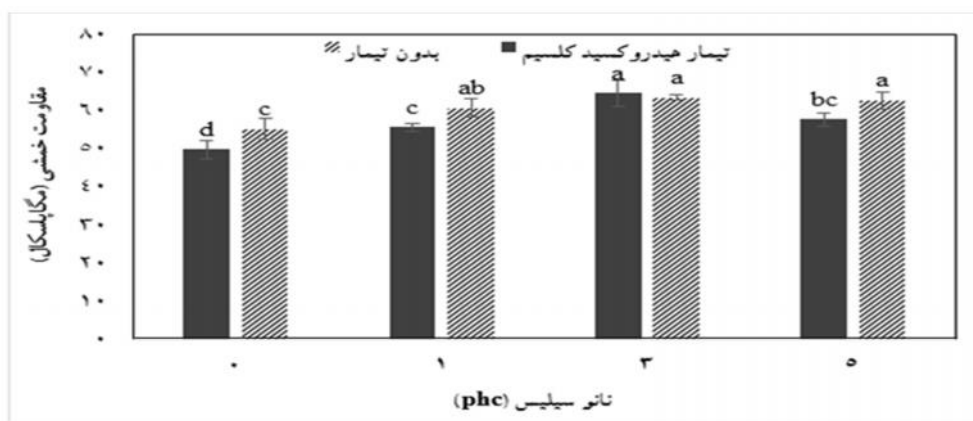
نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آماری نانوکامپوزیت‌های چوب پلاستیک به صورت خلاصه در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اختلاف معنی‌داری

جدول ۳- خلاصه‌ای از تجزیه و تحلیل آماری

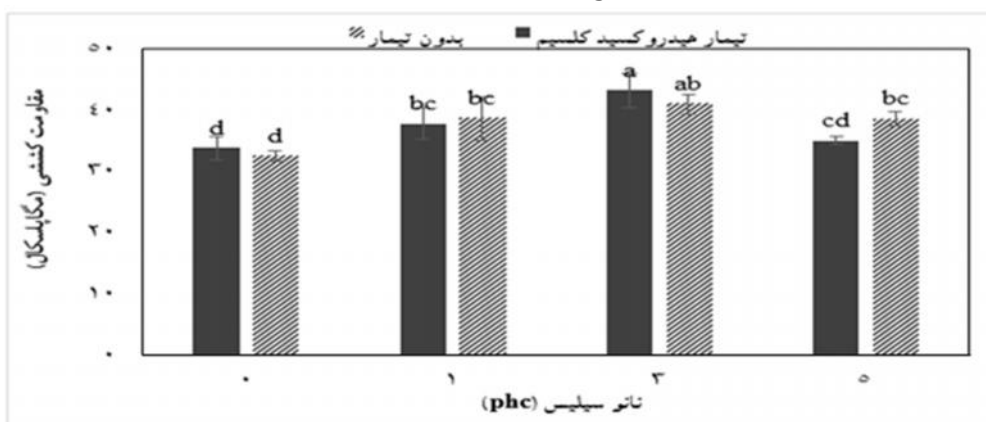
سطح معنی داری	مقدار F	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	آزمون
۰/۰۰۰	۱۵/۵۶۵	۷۶/۱۵۶	۷	۵۳۳/۰۹۰	مقاومت خمشی
۰/۰۰۰	۹/۰۰۶	۳۹/۹۶۵	۷	۲۵۹/۷۵۳	مقاومت کششی
۰/۰۰۰	۵۴/۶۲۱	۳۵۳۸۵۸۵/۹۰۶	۷	۲/۴۷۷×۱۰ ^۷	مدول خمشی
۰/۰۰۰	۲۴۰/۹۲۱	۱/۵۵۴×۱۰ ^۷	۷	۱/۰۸۸×۱۰ ^۸	مدول کششی
۰/۰۰۰	۲۲۵/۸۶۱	۰/۰۴۰	۷	۰/۲۸۰	جذب آب
۰/۰۰۰	۴۸/۱۰۲	۰/۲۵۱	۷	۱/۷۵۸	واکسیدگی ضخامت

استفاده از ۳ درصد نانو سیلیس می‌باشد. از سوی دیگر کمترین میزان مقاومت خمشی مربوط به نمونه تیمار شده با هیدروکسید کلسیم و بدون استفاده از نانو ذرات سیلیس می‌باشد، همچنین کمترین میزان مقاومت کششی مربوط به نمونه بدون تیمار و بدون نانو ذرات سیلیس می‌باشد.

تأثیر متقابل تیمار آهکی و سطوح نانو سیلیس بر مقاومت‌های خمشی و کششی نانوکامپوزیت چوب پلاستیک در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. بر اساس این شکل‌ها، بیشترین مقاومت‌های خمشی و کششی مربوط به نمونه تیمار شده با هیدروکسید کلسیم به همراه



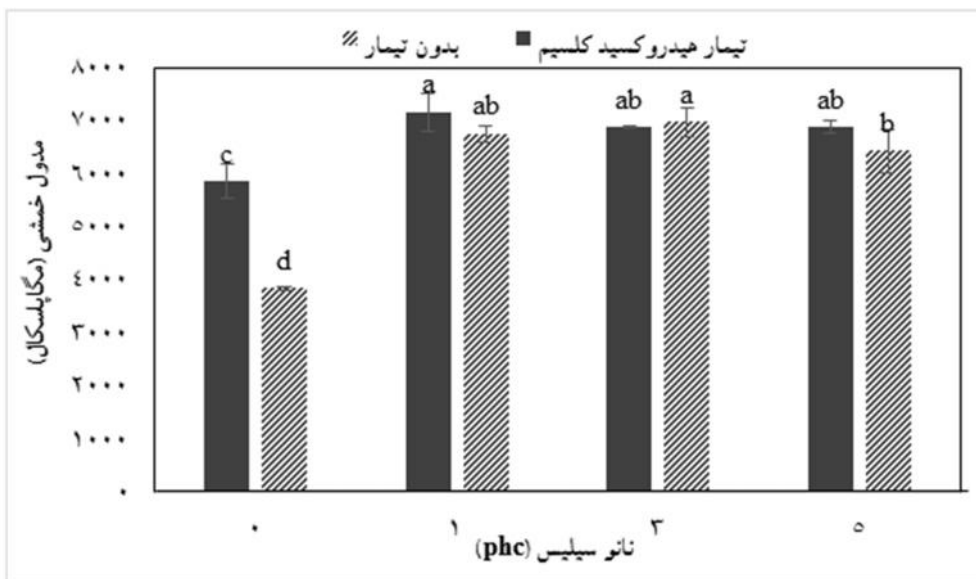
شکل ۵- تأثیر متقابل تیمار آهکی و سطوح نانو سیلیس بر مقاومت خمشی نانوکامپوزیت چوب پلاستیک



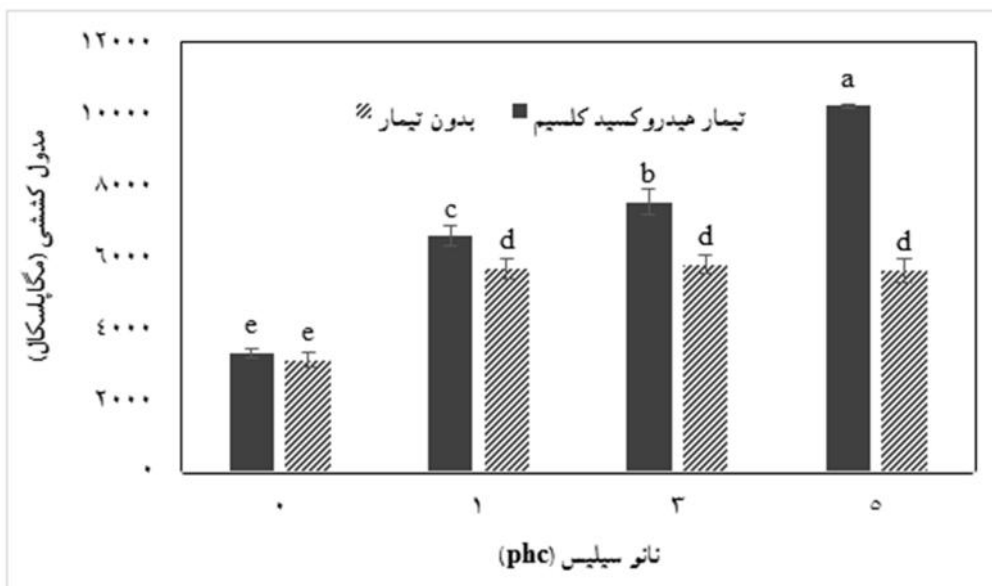
شکل ۶- تأثیر متقابل تیمار آهکی و سطوح نانو سیلیس بر مقاومت کششی نانوکامپوزیت چوب پلاستیک

خمشی مربوط به نمونه بدون تیمار و بدون نانو ذرات سیلیس می باشد. همچنین بیشترین میزان مدول کششی مربوط به نمونه تیمار شده با هیدروکسید کلسیم به همراه استفاده از ۵ درصد نانو ذرات سیلیس و کمترین میزان مدول کششی مربوط به نمونه بدون تیمار و بدون نانو ذرات سیلیس می باشد.

تأثیر متقابل تیمار آهکی آرد چوب و سطوح نانو سیلیس بر مدول های خمشی و کششی نانوکامپوزیت چوب پلاستیک در شکل های ۷ و ۸ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، بیشترین میزان مدول خمشی مربوط به نمونه تیمار شده با هیدروکسید کلسیم به همراه استفاده از ۱ درصد نانو ذرات سیلیس و کمترین میزان مدول



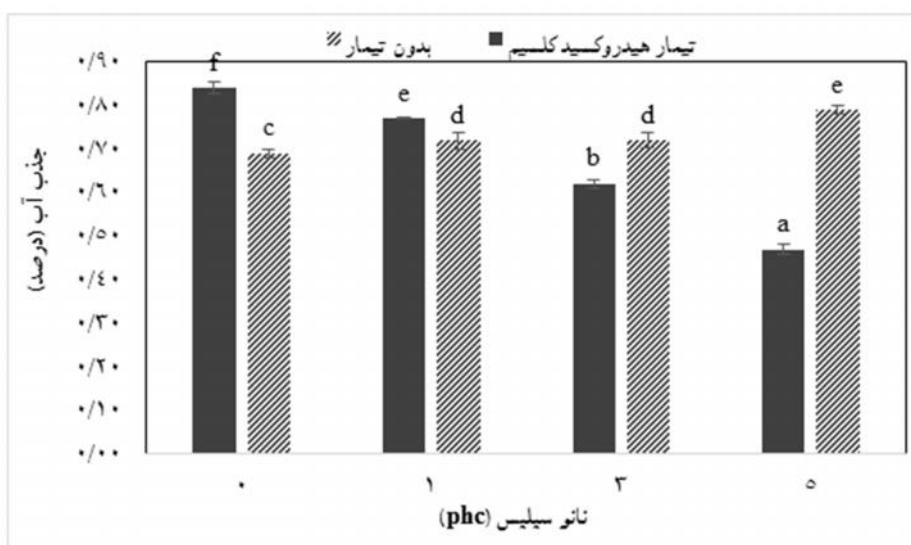
شکل ۷- تأثیر متقابل تیمار آهکی و سطوح نانو سیلیس بر مدول خمشی نانوکامپوزیت چوب پلاستیک



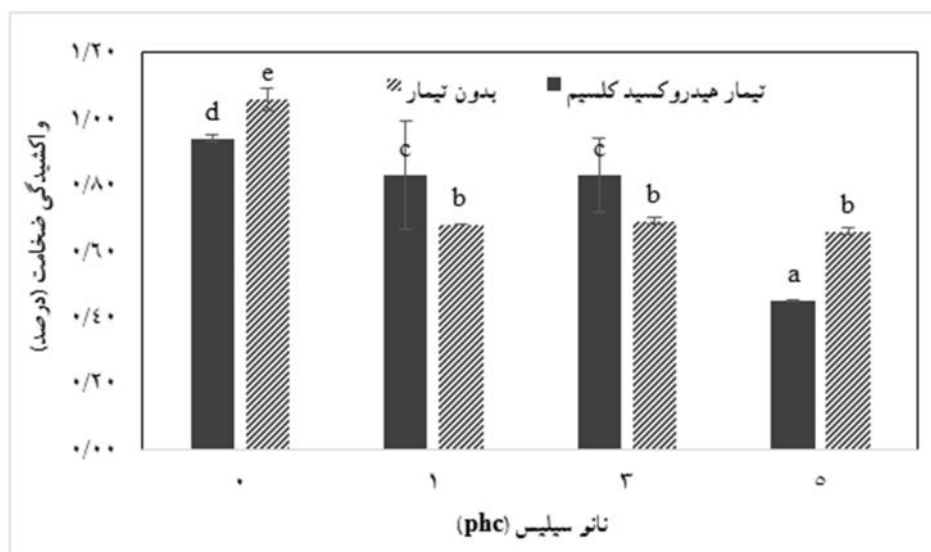
شکل ۸- تأثیر متقابل تیمار آهکی و سطوح نانو سیلیس بر مدول کششی نانوکامپوزیت چوب پلاستیک

با افزایش نانو سیلیس تا ۵ درصد در نمونه‌های تیمار شده و بدون تیمار کاهش یافت. به طوری که کمترین میزان جذب آب و واکنشیدگی ضخامت مربوط به نمونه تیمار شده با هیدروکسید کلسیم به همراه استفاده از ۵ درصد نانو سیلیس می‌باشد. از طرف دیگر، بیشترین میزان جذب آب مربوط به نمونه تیمار شده با هیدروکسید کلسیم و بدون نانو ذرات سیلیس و همچنین بیشترین میزان واکنشیدگی ضخامت مربوط به نمونه بدون تیمار و بدون نانو ذرات سیلیس می‌باشد.

تأثیر متقابل تیمار آهکی و سطوح نانو سیلیس بر جذب آب و واکنشیدگی ضخامت ۲۴ ساعته نانوکامپوزیت چوب پلاستیک در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش نانو سیلیس تا ۵ درصد، جذب آب در نمونه‌های تیمار شده و بدون تیمار در جهت عکس هم حرکت کرده‌اند، به طوری که با افزایش نانو سیلیس تا ۵ درصد، جذب آب در نمونه بدون تیمار افزایش یافت، اما در نمونه تیمار شده کاهش یافت. همچنین واکنشیدگی ضخامت



شکل ۹- تأثیر متقابل تیمار آهکی و سطوح نانو سیلیس بر جذب آب نانوکامپوزیت چوب پلاستیک



شکل ۱۰- تأثیر متقابل تیمار آهکی و سطوح نانو سیلیس بر واکنشیدگی ضخامت نانوکامپوزیت چوب پلاستیک

بحث

در این تحقیق، به بررسی تأثیر نانو سیلیس و تیمار آهکی آرد چوب و بررسی تأثیرات متقابل آنها بر خواص نانوکامپوزیت‌های چوب پلاستیک پرداخته شد. نتایج نشان داد که مقاومت‌های خمشی و کششی در اثر تیمار هیدروکسید کلسیم کاهش یافتند. به نظر می‌رسد که نمونه‌های ساخته شده با آرد چوب تیمار شده باعث ترد شدن بیش از حد کامپوزیت چوب پلاستیک شده باشد. به طوری که انتظار می‌رود تحمل تنش کامپوزیت چوب پلاستیک در اثر تیمار آهکی کاهش یابد و نمونه‌ها بسیار زودتر به نقطه تسلیم خود در منحنی تنش-کرنش و یا نیرو-تغییر مکان شوند (Ismaeilimoghadam, 2014).

مدول‌های خمشی و کششی در اثر تیمار هیدروکسید کلسیم افزایش یافت. همان‌طور که گفته شد در اثر تیمار آهکی نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های تیمار نشده تردتر خواهند شد؛ بنابراین می‌توان انتظار داشت که تحرک زنجیره‌های پلیمری در اثر تیمار آهکی کاهش یابد. بنابراین با کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری، می‌توان انتظار داشت که تغییر طول نسبی (کرنش) کامپوزیت چوب پلاستیک در اثر بارهای اعمالی کاهش یابد. از آنجایی که تغییر طول نسبی در مخرج کسر رابطه مدول الاستیسیته قرار دارد، بنابراین می‌توان انتظار داشت که در این حالت مدول‌های خمشی و کششی در کامپوزیت‌های چوب پلاستیک افزایش یابد (Ismaeilimoghadam, 2014).

با افزایش نانو سیلیس تا ۳ درصد مقاومت‌های خمشی و کششی در نانوکامپوزیت چوب پلاستیک افزایش یافت، اما افزودن ۵ درصد نانو سیلیس باعث کاهش مقاومت‌های مذکور شد. از طرفی با افزایش نانو سیلیس تا ۱ درصد مدول خمشی نانوکامپوزیت چوب پلاستیک افزایش یافت و افزودن مقادیر بیشتر نانو سیلیس تا ۵ درصد باعث کاهش مدول خمشی گردید. همچنین مدول کششی با افزایش نانو سیلیس تا ۵ درصد به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. در نمونه‌هایی که با آرد چوب بدون تیمار ساخته شده است، نانو سیلیس نقش پرکننده را خواهد داشت. از این رو افزایش

مقاومت‌های مکانیکی در اثر افزودن نانو سیلیس در نمونه‌های بدون تیمار مربوط به خاصیت هسته‌زایی نانو ذرات سیلیس می‌باشد و با افزودن نانو سیلیس، تعداد بلورها افزایش می‌یابد (Tian *et al.*, 2006; Ismaeilimoghadam *et al.*, 2015). از طرفی کاهش خواص مکانیکی در اثر افزودن مقادیر بالای نانو سیلیس، به نظر می‌رسد که مربوط به پدیده انبوهش ذرات نانو سیلیس باشد، زیرا نانو ذرات سیلیس حاوی گروه‌های هیدروکسیل فعال سطحی هستند و توسط پیوند هیدروژنی تمایل به جذب یکدیگر دارند (Albala *et al.*, 2004; Yang & Gu, 2007; Ismaeilimoghadam *et al.*, 2015). یکی دیگر از دلایل کاهش خواص مکانیکی در اثر مقادیر بالای نانو سیلیس، به نظر می‌رسد به دلیل کاهش خاصیت ترکندگی پلیمر در اثر استفاده از مقادیر بالای نانو سیلیس است که منجر به اتصال نامناسب الیاف لیگنوسولوزی و ماتریس می‌شود (Parvinzadeh Gashti *et al.*, 2012; Deka & Maji, 2012). اما در نمونه‌های تیمار شده سازوکار ایجاد شده به روش دیگری است. در نمونه‌های تیمار شده با هیدروکسید کلسیم، نانو سیلیس علاوه بر نقش پرکننده، نقش واکنش‌گر را نیز خواهد داشت. عقیده بر این است که حرارت اکسترودر باعث آزاد شدن هیدروکسید کلسیم جذب شده در آرد چوب و بعد واکنش آن با نانو سیلیس خواهد شد. نتیجه این واکنش، تشکیل کریستال سیلیکات کلسیم است که دارای بافت مستحکم است و باعث افزایش خواص مکانیکی خواهد شد (Li *et al.*, 2004; Qing *et al.*, 2007). به عبارت دیگر، در اثر این فرایند، نوعی شبیه‌سازی ساختار کریستالی بتن در کامپوزیت چوب پلاستیک ایجاد خواهد شد و به نظر می‌رسد که دلیل افزایش خواص مکانیکی نیز انجام همین شبیه‌سازی باشد.

با افزایش نانو سیلیس تا ۵ درصد، جذب آب در نمونه بدون تیمار افزایش یافت، اما در نمونه تیمار شده کاهش یافت. نانو ذرات سیلیس دارای سه گروه شیمیایی هیدروکسی، هیدروژن متصل به گروه‌های هیدروکسی و گروه‌های سیلوکسان هستند، بنابراین می‌توان انتظار داشت

هیدروکسیل رخ نداده است که به نظر می‌رسد دلیل آن قدرت تخریبی کم هیدروکسید کلسیم بر روی لیگنین و ناحیه آمورف سلولز باشد، زیرا هیدروکسید کلسیم یک قلیای بسیار ضعیف است. تنها تفاوت بین طیف‌سنجی آرد چوب تیمار شده و بدون تیمار این است که پیک مربوط به ناحیه $3162/7 \text{ cm}^{-1}$ پس از انجام تیمار آهکی حذف شده است که انتظار می‌رود به دلیل حذف همی‌سلولزهای موجود در چوب باشد (Ismaeilimoghadam, 2014). نتایج میکروسکوپ الکترونی پویشی نیز نشان داد که بلورهای سوزنی شکل هیدروکسید کلسیم پس از افزودن نانو سیلیس باعث تشکیل کریستال سیلیکات کلسیم شده‌اند. همچنین نتایج پراش اشعه ایکس تشکیل کریستال سیلیکات کلسیم را تأیید کرد.

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.
- American Society for Testing and Materials. ASTM. 2012. Standard practice for injection molding test specimens of thermoplastic molding and materials. ASTM D3641-12. Annual book of ASTM standards. Philadelphia.
- American Society for Testing and Materials. ASTM. 2013. Standard practice for conditioning plastics for testing. ASTM D618-13. For testing. ASTM D618-13. Annual book of ASTM standards. Philadelphia.
- American Society for Testing and Materials. ASTM. 2013. Standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. ASTM D790-10. Annual book of ASTM standards. Philadelphia.
- American Society for Testing and Materials. ASTM. Standard guide for evaluating mechanical and physical properties of wood-plastic composite products. Annual book of ASTM standards, Philadelphia, ASTM D7031-11, 2011.
- American Society for Testing and Materials. ASTM. Standard test method for tensile properties of

که ذرات مزبور آب‌دوست باشند (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 نسبت داد (Ismaeilimoghadam *et al.*, 2015)؛ اما به نظر می‌رسد کاهش نفوذپذیری نانوکامپوزیت چوب پلاستیک در اثر تشکیل کریستال سیلیکات کلسیم در نمونه‌های تیمار شده، از دلایل عمده کاهش جذب آب در نمونه‌های تیمار شده با هیدروکسید کلسیم با افزایش نانو سیلیس باشد؛ زیرا عقیده پژوهشگران بر این است که تشکیل کریستال سیلیکات کلسیم، باعث کاهش نفوذپذیری بتن و کامپوزیت‌های سیمانی خواهد شد (Li *et al.*, 2004; Qing *et al.*, 2007).

واکسیدگی ضخامت با افزایش نانو سیلیس تا ۵ درصد در نمونه‌های تیمار شده و بدون تیمار کاهش یافت. فرایندهای انتشار رطوبت به داخل فراورده‌های مرکب چوبی از سه سازوکار عمده ناشی می‌شود: انتشار مولکول‌های آب از طریق گروه‌های هیدروکسیل مواد لیگنوسلولزی، انتشار مولکول‌های آب درون شکاف‌های نانومتری بین زنجیره‌های پلیمری و در نهایت انتشار مولکول‌های آب از طریق لوله‌های موئین موجود در بین اجزای تشکیل‌دهنده فراورده‌های مرکب (Akil *et al.*, 2009; Dhakal *et al.*, 2007). بنابراین با افزایش نانو ذرات سیلیس، اشغال شدن بخشی از فضاهای خالی و لوله‌های موئین، باعث کاهش شدید این روزه‌ها شده و دسترسی مولکول‌های آب را به الیاف لیگنوسلولزی با مشکل مواجه می‌کند (Hossienzadeh *et al.*, 2013). از سوی دیگر، در نمونه‌های تیمار شده با هیدروکسید کلسیم، افزایش نانو سیلیس و تشکیل شدن مقادیر بیشتر کریستال سیلیکات کلسیم باعث کاهش واکسیدگی ضخامت نانوکامپوزیت چوب پلاستیک می‌گردد. نتایج طیف‌سنجی مادون‌قرمز نشان داد که پس از تیمار آهکی هیچ تغییری در باند جذبی مربوط به گروه‌های

- particles, composite. Part B engineering, 35(2): 185-189.
- Masoudifar, M., Nosrati sheshkel, B., Mansouri, H.R. and Mohebbi Gargari, R., 2015. The effect type of chemical treatment of wood material on physical, mechanical and morphological properties of wood flour / polypropylene hybrid composite. Iranian journal of wood and paper science research, 30:(1): 121-131.
 - Md Akil, H., Cheng, L. W., Mohd Ishak, Z. A., Abu Bakar, A. and Abd Rahman, M. A., 2009. Water absorption study on pultruded jute fibre reinforced unsaturated polyester composites. Composite Science and Technology, 69(11-12): 1942-1948.
 - Nourbakhsh, A., 2015. The potential of agricultural residue fibers and mineral material in wood plastics composites production. Iranian journal of wood and paper science research, 30(2):220-229.
 - Parvinzadeh Gashti, M., Moradian, S., Rashidi, A. and Yazdanshenas, M.E., 2012. Effect of Nano silica Type on Properties of Polyethylene Terephthalane/Silica Nano composite. Iranian Journal of Polymer Science and Technology, 25(3): 203-219.
 - Pourhooshyar Ziabari, K., Torkaman, J., Ashori, A. and Hamzeh, Y., 2013. Fabrication of cement blocks using rice husk ash and lignocellulosic fibers. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 28(3): 393-404.
 - Qing, Y., Zenan, Z., Deya, K. and Rongshen, C., 2007. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hundred cement paste as compared with silica fume. Construction and building materials, 21: 539-545.
 - Tian, X., Zhang, X., Liu, W., Zheng, J., Ruan, C. and Cui, P., 2006. Preparation and properties of poly (ethylene terephthalate)-silica Nano composites. Journal Macromol. Sci. Phys, 45: 507-513.
 - Xanthos, M., 2005. Functional fillers for plastics. Wiley, Weinheim.
 - Yang, Y. and Gu, H., 2007. Preparation and Properties of Deep Dye Fibers from Poly (ethylene terephthalate)/SiO₂ Nano composites by In Situ Polymerization. Journal Appl. Polymer Sci, 105: 2363-2369.
 - plastics. Annual book of ASTM standards, Philadelphia, ASTM D638-10, 2010.
 - Deka, B.K. and Maji, T.K., 2012. Effect of SiO₂ and Nano clay on the properties of wood polymer Nano composite. Polymer Bull, DOI 10.1007/s00289-012-0799-6.
 - Dhakal, H., Zhang, Z. and Richardson, M., 2007. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. Composite Science and Technology, 67(7-8): 1674-1683.
 - Golbabaie, F., Hosseinkhani, H., Hajihassani, R. and Rashnv, A., 2013. Investigation on properties of wood-cement panels based on Agricultural residues. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 28(3): 586-593.
 - 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.
 - Ismaeilimoghadam, S., 2014. Effect of chemical modification of wood flour on the properties of polypropylene- nano SiO₂ hybrid Nano composite. Master thesis wood and paper science and technology, Zabol University, 201 p.
 - Ismaeilimoghadam, S., Shamsian, M., Bayat Kashkoli, A. and Kord, B., 2015. Evaluation of effect of Nano SiO₂ on the physical, mechanical and morphological properties of hybrid Nano composite from polypropylene-wood flour. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 30:(2): 266-277.
 - Kalagar, M., Baziyar, B., Khademi eslam, H., Ghasmi, E. and Hemmasi, A.H., 2015. The investigation on composites produced using polylactic acid/wheat straw fibers treated with silane. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 30(2): 207-219.
 - Kord, B. and Taghizadeh Haratbar, D., 2014. Influence of fiber surface treatment on the physical and mechanical properties of wood flour-reinforced polypropylene bionanocomposites. Journal of Thermoplastic Composite Materials, DOI: 10.1177/0892705714551592.
 - Li, H., Xiao, H.G., Yuan, J. and Ou, J., 2004. Microstructure of cement mortar with nano-

Calcium silicate formation in calcareous-treated wood flour using nano-silica and the properties of the wood plastic composite made using the treated wood flour

S. Ismaeilmoghadam^{1*}, A. Nourbakhsh² and S.M. Seyedzadeh Otaghsaraei³

1*- Corresponding author, Graduated of M.Sc., Wood Industry and Paper Group, Zabol University, Zabol, Iran,
E-mail: Saeed.am17358@gmail.com.

2- Associate Prof., Research Institute of Forests and Rangelands, Agricultural Research
Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran

3- Master of Civil Engineering-Structures Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran, Iran

Received: March, 2015

Accepted: July, 2016

Abstract

The aim of this study was the evaluation the Nano-silica and wood flour calcareous-treated and the properties of the wood plastic Nano composite obtained from these compounds. For this propose , wood flour was treated by calcium hydroxide and then combining with weight ratio of 60 to 40phc polypropylene and 4 per hundred compound (phc) MAPP was melt extruded. In addition nano silica at weight ratio of 0, 1, 3 and 5 phc was used. Wood plastic nano composites were fabricated by injection molding technique. Fourier transform infrared spectroscopy was used to determine the wood flour changes after chemical treatment and for morphological study of nano composites, scanning electron microscopy and X-ray diffraction were used. Mechanical testes including bending (ASTM D790) and tensile (ASTM D638) and physical testes including water absorption and thickness swelling (ASTM D7031-11) on the samples were done. Results showed that by calcium hydroxide treatment, bending and tensile resistance were decreased but bending and tensile modulus were increased. Also with increasing the Nano silica up to specific range, the mechanical properties were improved. Increasing the Nano silica in untreated samples caused increasing of water absorption and in treated samples caused decreasing of water absorption. With increasing of Nano silica, thickness swelling in the samples was decreased. The results of infrared spectroscopy showed that after lime treatment No change has occurred in the absorption band related to the hydroxyl groups. Results of scanning electron microscopy showed that the needle-shaped crystals of calcium hydroxide formed calcium silicate crystals after addition the Nano silica . As well as results of X-ray diffraction, confirmed calcium silicate crystals.

Key words: Nanocomposite, fourier transform infrared, nano silica, physical and mechanical properties, Calcium silicate crystals.