

## تأثیر نانوذرات $\text{SiO}_2$ عامل دار شده بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه‌های پلی اتیلن با دانسیته کم/کاه گندم

محمد دهمرده قلعه‌نو<sup>\*</sup>، بهزاد کرد<sup>۲</sup>، فرناز موحدی<sup>۱</sup>

۱. استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه زابل، زابل، ایران

۲. استادیار گروه پژوهشی مواد سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۲۵

### چکیده

هدف پژوهش حاضر، بررسی تأثیر کاربرد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه‌های پلی اتیلن سبک تقویت شده با کاه گندم بوده است. آب‌دوستی زیاد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  سبب می‌شود که ذرات به آسانی کلوخه‌ای شده و در ماتریس پلیمری به‌سختی پراکنده شوند؛ بنابراین اصلاح سطح نانوذرات  $\text{SiO}_2$  مؤثرترین روش برای رفع این مشکلات است. ابتدا نانوذرات  $\text{SiO}_2$  با ۳-آمینوپروپیل-تری‌متوکسی سیلان (APTMS) اصلاح شدند و سپس چندسازه‌های پلی اتیلن سبک/کاه گندم با درصد‌های مختلف نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده (۰، ۱، ۲، ۳ و ۵ درصد)، با روش اختلاط مذاب آماده شدند. تغییر در ساختار شیمیایی نانوذرات  $\text{SiO}_2$  تیمار شده با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) ارزیابی شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) برای بررسی توزیع نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده در چندسازه‌ها استفاده شد. در پایان خواص فیزیکی و مکانیکی (مقاومت کششی، مدول کششی، مقاومت خمشی و مدول خمشی) نانوکامپوزیت‌ها بررسی شد. ظاهر شدن پیوند N-H در عدد موجی  $695 \text{ cm}^{-1}$  و گروه‌های C-H آلیفاتیک در  $2841 \text{ cm}^{-1}$  و  $2947 \text{ cm}^{-1}$  پیوند موفقیت‌آمیز APTMS را بر سطح نانوذرات  $\text{SiO}_2$  نشان داد. براساس نتایج، استفاده از نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده به‌عنوان عامل تقویت‌کننده در چندسازه‌ها، موجب افزایش خواص مکانیکی و کاهش جذب آب چندسازه‌ها می‌شود.

واژه‌های کلیدی: جذب آب، خواص مکانیکی، نانوجندسازه، نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده.

### مقدمه

کاربرد دارد [۲]. تقاضای فزاینده برای چندسازه‌های چوب‌پلاستیک به تلاش‌های مستمر برای یافتن منابع جدید به‌عنوان ماده اولیه منجر شده است، چراکه با افزایش فزاینده جمعیت جهان، استفاده پایدار از منابع جنگلی تحت تأثیر منفی قرار گرفته است [۳، ۴]. بسیاری از دانشمندان بر این باورند که پسماندهای کشاورزی به‌دلیل فراوانی، تجدیدپذیری و دسترسی راحت، موادی عالی برای جایگزینی چوب هستند. علاوه بر فراوانی و تجدیدپذیری بودن، استفاده از مواد مشتق از منابع زراعی برای اقتصاد، محیط زیست و فناوری هم سودمند است [۵]. یکی از پسماندهای کشاورزی، کاه گندم است که

چندسازه چوب‌پلاستیک ماده‌ای است که در آن از الیاف چوب و پلاستیک پلیمر به‌عنوان مواد اولیه اصلی استفاده می‌شود. این چندسازه هم مزایای چوب و هم مزایای پلاستیک را دارد و از استحکام ساختاری زیادی برخوردار است [۱]. چندسازه چوب‌پلاستیک به‌دلیل داشتن مزایایی همچون سفتی زیاد، امکان بازیافت، هزینه اندک و خواص مکانیکی مطلوب در صنعت ساختمان‌سازی و خودروسازی

\* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۵۴۳۲۲۳۲۶۰۰

Email: mmdahmardeh@uoz.ac.ir

مهندسان مواد را به خود جلب کرده است. تحقیقات تجربی نشان می‌دهد که بهبود در خواص مکانیکی به‌خصوص خواص الاستیک در نانوجندسازها، به عواملی از جمله اندازه ذرات، شکل، کسر حجمی، مقدار توزیع ذرات، ویژگی‌های بستر پلیمری و سطح تماس بین پرکننده و بستر بستگی دارد. ویژگی مهم نانوجندسازهای پلیمری این است که اندازه کوچک پرکننده، سبب افزایش چشمگیر سطح تماس ذرات با بستر پلیمری می‌شود که در مقایسه با چندسازهای معمولی بسیار زیاد است. حتی اگر مقدار پرکننده‌ها نیز کم باشد، باز هم سطح تماس زیاد است [۱۳]. در نانوجندسازهای پلیمری، پخش نانوذرات و چسبندگی سطح مشترک بستر - تقویت‌کننده اثر مهمی در تعیین خواص مکانیکی مواد نانوجندساز دارد. بدون پخش مناسب مواد نانو، خواص مکانیکی بهبود یافته‌ای نسبت به چندسازهای متداول ایجاد نمی‌شود و در مواردی، پخش ضعیف نانومواد ممکن است خواص مکانیکی را کاهش دهد. به‌علاوه، بهینه‌سازی پیوند سطحی بین بستر و ذره، در بهبود خواص نانوجندساز مؤثر است. چسبندگی خوب در سطح مشترک خواصی مثل مقاومت برشی، مقاومت خستگی و مقاومت در برابر خوردگی را بهبود می‌بخشد [۱۴].

در حال حاضر، استفاده از نانوذرات از قبیل نانو رس، نانولوله‌های کربنی، نانوگرافن و نانوسیلیس برای تقویت خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی چندسازهای پلیمری مدنظر قرار گرفته است [۷، ۸]. در بین نانوذرات مختلف موجود، نانوذرات  $\text{SiO}_2$  به دلیل هزینه کم، آماده‌سازی آسان، غیرسمی بودن، زیست‌سازگاری و سطح ویژه زیاد سودمندترند [۱۵]. با این حال، نانوذرات  $\text{SiO}_2$  در ماتریس پلیمری به دلیل زیاد بودن انرژی سطحی و همبستگی ضعیف با ماتریس پلیمری، تمایل زیادی به کلوخه‌ای شدن دارند که اثر نامطلوبی بر خواص چندسازها می‌گذارد. علاوه بر این، آبدوستی زیاد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  که از ساختار آمورف آنها منشأ می‌گیرد، سبب می‌شود که ذرات به آسانی کلوخه‌ای شده

سطح زیر کشت آن رشد چشمگیری در ایران داشته است. متوسط بازدهی کاه گندم به حدود ۲ تن در هکتار می‌رسد. می‌توان تخمین زد که سالیانه در حدود ۱۲-۱۱/۵ میلیون تن کاه گندم در ایران تولید می‌شود. با توجه به اینکه کاه گندم بیشترین مقدار سلولز را در بین الیاف کشاورزی دارد و به وفور نیز در دسترس است، ساخت چندساز پلیمری با استفاده از آن گزینه مناسبی است [۶].

با توجه به پیشرفت چشمگیر فناوری نانو در سال‌های اخیر، علاقه زیادی به استفاده از نانوجندسازهای بر پایه پلیمر به دلیل خواص ویژه آنها پدید آمده است [۷، ۸]. به همین دلیل ساخت چندسازهای چوب‌پلاستیک با تقویت‌کننده‌های نانو مقیاس به‌طور چشمگیری افزایش داشته است [۹].

نانوجندساز به چندسازهای گفته می‌شود که دست‌کم شامل یک عنصر در مقیاس نانوذره ( $10^{-9}$  متر) باشد [۱۰]. نانو نیز به موادی اطلاق می‌شود که ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند. این مواد با نسبت زیاد سطح به حجم شناخته می‌شوند که این خصوصیت به آنها امکان فعالیت بیشتر در سطح را در مقایسه با سیستم‌های بالکی داده است [۱۱]. نانوجندسازها در مقایسه با چندسازهای دیگر، به دلیل داشتن خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی مطلوب‌تر، کاربردهای وسیع‌تری دارند، از جمله استفاده در صنایع هوانوردی، خودروسازی، لاستیک، ارتباطات، صنایع شیمیایی، متالورژی، داروسازی، بهداشت و علوم زیستی و فناوری انرژی [۱۲].

نانوجندسازهای پلیمری نیز پلیمرهایی‌اند (ترموپلاستیک، ترموست یا الاستومر) که با مقدار کمی از نانوذرات (به‌طور معمول کمتر از ۵ درصد وزنی) که دارای نسبت منظر زیاد هستند، تقویت می‌شوند. به‌تازگی چندسازهای پلیمری تقویت‌شده با نانوذرات به دلیل توانایی‌های بالقوه در ایجاد خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی بهتر در ساخت چندسازها، توجه دانشمندان و

شاخص جریان مذاب ۲ گرم بر ۱۰ دقیقه و دانسیته ۰/۹۲ گرم بر سانتی متر مکعب از شرکت پتروشیمی بندر امام تهیه شد. مالئیک‌انیدرید پیوندیافته با پلی اتیلن (MA-g-PE) به‌عنوان عامل جفت‌کننده از شرکت کرانگین (ایران) و با شاخص جریان مذاب ۷ گرم بر دقیقه تهیه شد. کاه گندم به‌عنوان ماده اولیه سلولزی از کشاورزان محلی در شهرستان شهریار در غرب استان تهران جمع‌آوری شد. ابتدا کاه گندم با آسیاب آزمایشگاهی آسیاب شده و سپس الک شد و ذرات با اندازه ۶۰ میکرون برای ساخت نمونه‌ها جدا شدند. پس از آن ذرات مش‌بندی‌شده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و در نهایت برای جلوگیری از تبادل رطوبت با محیط اطراف، تا قبل از مرحله ساخت چندسازه‌ها در کیسه‌های پلاستیکی مهر و موم شده نگهداری شدند. نانوذرات دی‌اکسید سیلیکون ( $\text{SiO}_2$ ) از شرکت US Research Nanomaterials آمریکا (Houston, TX, USA) تهیه شد. اندازه ذرات، دانسیته و سطح ویژه نانوذرات  $\text{SiO}_2$  به ترتیب ۶۰-۷۰ نانومتر، ۰/۱۰ گرم بر سانتی متر مکعب و  $160-600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  بود. ۳-آمینوپروپیل-تری‌متوکسی سیلان (APTMS) با خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک (Merck) آلمان با دانسیته ۱/۰۱۳ گرم بر سانتی متر مکعب و نقطه جوش ۱۹۴ درجه سانتی‌گراد تهیه شد.

## روش‌ها

### عامل دار کردن سطحی نانوذرات $\text{SiO}_2$

اصلاح سطح نانوذرات  $\text{SiO}_2$  با ۳-آمینوپروپیل-تری‌متوکسی سیلان (APTMS) (شکل ۱) مطابق با گزارش‌های قبلی انجام گرفت [۲۱]. ۱۵ گرم از نانوذرات  $\text{SiO}_2$  در ۱۵۰ mL اتانول با استفاده از یک حمام اولتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه پراکنده شدند. سپس ۱۵ میلی‌لیتر APTMS به محلول افزوده شده و اجازه داده شد واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق انجام گیرد. پس از آن با استفاده از سانتریفوژ، یک ماده

و در ماتریس پلیمری به‌سختی پراکنده شوند. بنابراین، اصلاح سطح نانوذرات  $\text{SiO}_2$  مؤثرترین روش رفع این مشکلات است [۱۶-۱۸]. کریمی نژاد و همکاران (۲۰۱۸) در بررسی تأثیر نانوذرات  $\text{SiO}_2$  در چهار سطح ۰، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد بر خواص چندسازه‌های پلی‌وینیل‌الکل-ژلاتین گزارش کردند که بیشترین خواص مکانیکی مربوط به چندسازه‌های دارای ۱ درصد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  است و بیشتر از آن پدیده کلوخه‌ای شدن اتفاق افتاده و مقاومت مکانیکی چندسازه‌ها کاهش یافته است [۱۹]. جین و همکاران (۲۰۲۰) تأثیر نانوذرات  $\text{SiO}_2$  اصلاح‌شده با اولئیک اسید بر مقاومت به ضربه نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌لاکتیک‌اسید را بررسی کردند و نتیجه گرفتند که مقاومت به ضربه نانوکامپوزیت‌ها با افزایش مقدار نانوذرات  $\text{SiO}_2$  اصلاح‌شده از صفر تا ۳ درصد افزایش نشان داد [۲۰].

خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه‌های چوب‌پلاستیک اهمیت زیادی در جنبه‌های کاربردی این محصولات دارد و از طرف دیگر تأثیر نانوذرات  $\text{SiO}_2$  (بدون اصلاح سطحی) بر ویژگی‌های عملکردی چندسازه‌های چوب‌پلاستیک به‌طور گسترده بررسی شده است، اما اطلاعات کمی درباره خواص چندسازه‌های تقویت‌شده با الیاف و نانوذرات  $\text{SiO}_2$  که اصلاح سطحی شده‌اند، در دسترس است. بنابراین در این پژوهش برای دستیابی به محاسن یادشده نانوذرات  $\text{SiO}_2$  و رفع معایب آن، نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده با زنجیره‌های پروپیل‌آمین سیلان، سنتز شده و با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز شناسایی شدند. سپس چندسازه‌های پلیمری تقویت‌شده با الیاف با درصدهای مختلف نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده، با استفاده از قالب‌گیر تزریقی آماده شدند. در نهایت خواص فیزیکی و مکانیکی نانوحندسازه‌ها بررسی شد.

## مواد و روش‌ها

### مواد

پلی‌اتیلن سبک (LDPE) با نام تجاری LF0200، با

ساخت نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. نحوه اختلاط مواد در دستگاه مخلوط‌کن بدین صورت بود که ابتدا گرانول‌های LDPE به داخل محفظه مخلوط‌کن ریخته شد. بعد از ذوب شدن پلیمر، عامل جفت‌کننده و نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده اضافه شدند. در دقیقه ۵، پودر کاه گندم اضافه شد و کل زمان اختلاط ۱۰ دقیقه بود. پس از اختلاط مواد، چندسازه بی‌شکل تولید شده پس از سرد شدن دوباره آسیاب شده و به دستگاه قالب‌گیری تزریقی منتقل شدند و نمونه‌های مورد نظر تهیه شد.

جامد سفیدرنگ به دست آمد. نمونه چند مرتبه با اتانول شست‌وشو داده شد و در نهایت نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده بعد از خشک شدن در خلأ و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمدند.

### ساخت نانوجندسازه‌ها

برای ساخت نمونه‌ها از دستگاه مخلوط‌کن داخلی (HBI System 9000; Dearborn, Michigan, USA) پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، با سرعت اختلاط ۶۰ دور در دقیقه و دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. شرایط

جدول ۱. درصد وزنی مواد به کاررفته در ساخت چندسازه‌های چوب‌پلاستیک

کد نمونه	LDPE (%)	کاه گندم (%)	نانو $\text{SiO}_2$ (phr)*	ماده جفت‌کننده (phr)
A <sub>0</sub>	۵۰	۵۰	۰	۲
A <sub>1</sub>	۵۰	۵۰	۱	۲
A <sub>2</sub>	۵۰	۵۰	۲	۲
A <sub>3</sub>	۵۰	۵۰	۳	۲
A <sub>5</sub>	۵۰	۵۰	۵	۲

\* بر مبنای درصد مقدار رزین

اصلاح شده در پژوهشگاه استاندارد، از دستگاه FTIR (Perkin-Elmer Inc., Norwalk) ساخت آمریکا در بازه طیفی بین  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  و نیز قرص پتاسیم برمید استفاده شد. روش تصحیح خط پایه با استفاده از تکنیک تداخل سنج تبدیل فوریه به کار گرفته شد [۲۲]. قدرت تفکیک یا دقت طیف‌سنجی دستگاه  $4 \text{ cm}^{-1}$  بود.

### میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM, Tescan Mira 3 XMU, Czech Republic) در مرکز پژوهش متالوژی رازی، با ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰ کیلوولت، برای بررسی توزیع نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده در چندسازه‌ها به کار گرفته شد. بدین منظور، نمونه‌ها با شکستن نمونه‌های چندسازه در محیط نیتروژن مایع آماده شدند. به منظور خشک کردن نمونه‌ها قبل از بارگذاری آنها برای بررسی FESEM، از دستگاه خشک‌کن بحرانی با

### اندازه‌گیری خواص مکانیکی

آزمون مقاومت کششی نمونه‌ها به ابعاد  $4 \times 10 \times 145$  میلی‌متر مطابق با استاندارد ASTM D638-03 با سرعت بارگذاری ۵ میلی‌متر بر دقیقه و آزمون خمش سه نقطه‌ای نمونه‌های  $3 \times 12 \times 100$  میلی‌متر، مطابق با استاندارد ۱۰-ASTM D 790 با سرعت بارگذاری ۲ میلی‌متر بر دقیقه و با سه تکرار توسط دستگاه HOUNS مدل H-25-KS در دانشگاه زابل انجام گرفت.

### اندازه‌گیری مقدار جذب آب

آزمون جذب آب نمونه‌های  $20 \times 20 \times 20$  میلی‌متر مطابق با استاندارد ASTM D 7031 و با سه تکرار انجام گرفت. نمونه‌ها برای خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در آن دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند.

### طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

برای بررسی تغییر در ساختار شیمیایی نانوذرات  $\text{SiO}_2$

اختلاف معنی دار بین آنها از آزمون دانکن استفاده شد.

## نتایج و بحث

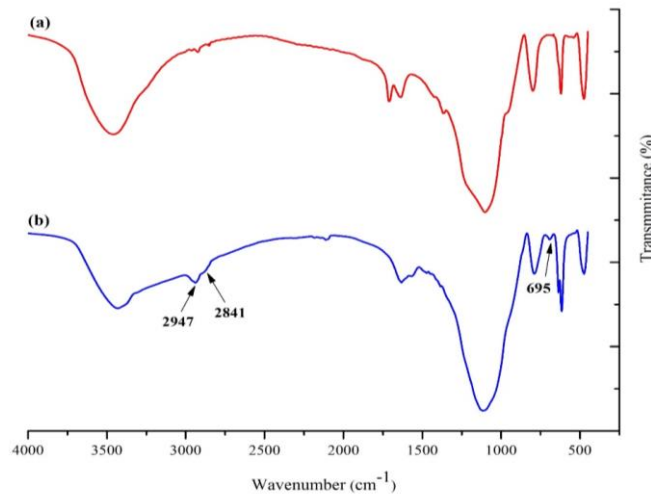
### طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مربوط به نانوذرات  $\text{SiO}_2$  خالص و نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده، در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های شاخص حاصل از نانوسیلیس اصلاح شده با طیف نانوسیلیس اصلاح نشده بررسی و مقایسه شد.

کمک دی‌اکسید کربن مایع استفاده شد. سپس سطح شکست نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا (به ضخامت تقریبی ۲۵ نانومتر) پوشش داده شد.

### تحلیل آماری

برای تجزیه و تحلیل نتایج و بررسی اثر نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه‌ها از طرح کاملاً تصادفی و روش تجزیه واریانس یکطرفه استفاده شد. برای مقایسه میانگین‌ها در صورت وجود



شکل ۱. طیف FTIR نانوذرات  $\text{SiO}_2$  خالص (a) و نانوذرات  $\text{SiO}_2$  اصلاح شده با APTMS (b).

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) به منظور ارزیابی توزیع نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده، مقاطع بسیار نازک نمونه‌ها با استفاده از FESEM بررسی شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده، به‌طور یکنواخت در چندسازه پراکنده شده‌اند (شکل ۳، a تا c). با توجه به نتایج می‌توان نتیجه گرفت که توزیع ۳ درصد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده، یکدست است و کلوخه شدن که سبب کاهش تعامل بین مواد تشکیل‌دهنده چندسازه می‌شود، وجود نداشته است. با وجود این، می‌توان مشاهده کرد که با افزایش بارگذاری نانوذرات (۵ درصد)، برخی از نانوذرات، سبب کلوخه‌ای شدن شده‌اند (شکل ۳، d).

پیک‌های پهن و شدید در  $1100 \text{ cm}^{-1}$  و پیک‌های مشاهده شده در  $800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن Si-O-Si است. پیوند موفقیت‌آمیز گروه‌های عاملی آمینوپروپیل (۳-آمینوپروپیل-تری‌متوکسی سیلان) روی نانوذرات  $\text{SiO}_2$  با مشاهده پیک جدید در  $695 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به پیوند ارتعاشی N-H است و دو پیک جدید در  $2841 \text{ cm}^{-1}$  و  $2947 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به ارتعاشات به ترتیب نامتقارن و متقارن گروه‌های  $\text{-CH}_2$  هستند، اثبات شده است. افزون‌بر این، پیک شاخص در  $3440 \text{ cm}^{-1}$ ، به ارتعاشات کششی N-H مربوط است [۲۳]. این نتایج، پیوند موفقیت‌آمیز پروپیل آمین سیلیس روی سطح نانوذرات  $\text{SiO}_2$  را نشان می‌دهد.

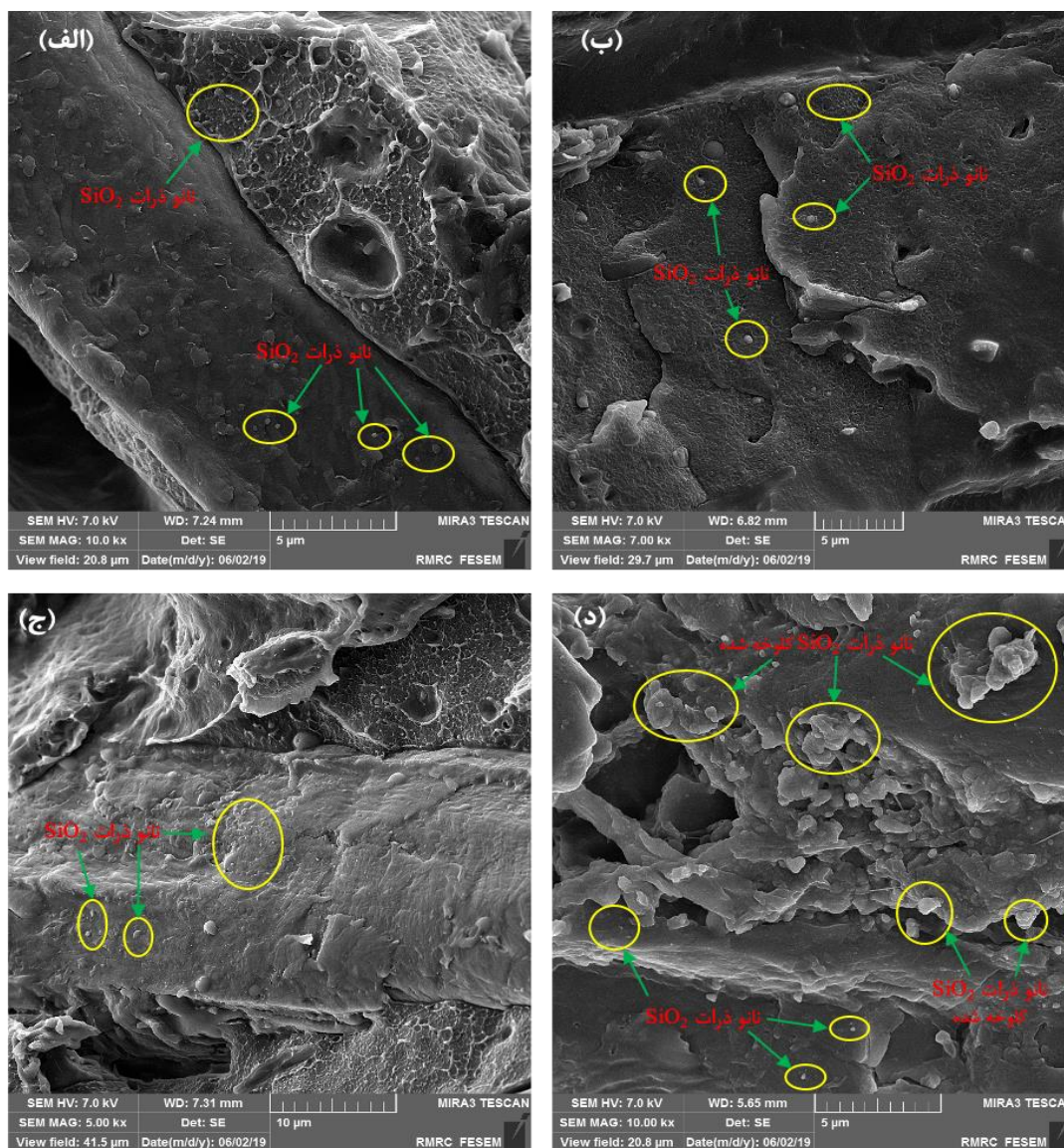
## خواص مکانیکی

می‌شود، تأثیر مقدار نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده بر خواص مکانیکی نمونه‌های آزمایشگاهی ساخته شده در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار است.

نتایج تجزیه واریانس تأثیر مقدار نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده بر خواص مکانیکی چندسازه‌های ساخته شده در جدول ۲، ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده

جدول ۲. تجزیه واریانس تأثیر مقدار نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده بر خواص چندسازه‌های ساخته شده

خاصیت	درجه آزادی	میانگین مربعات	F محاسباتی	سطح معنی‌داری
مقاومت خمشی	۴	۹۲/۷۸	۷۶/۴۲	۰/۰۰۰
مدول خمشی	۴	۷۰۶۷۸/۴۶	۳۷/۱۹	۰/۰۰۰
مقاومت کششی	۴	۷۹/۵۱	۶۷/۳۷	۰/۰۰۰
مدول کششی	۴	۵۱۶۷۸/۳۲	۳۸/۹۱	۰/۰۰۰
جذب آب	۴	۰/۱۶۱	۱۶/۱۳	۰/۰۰۰



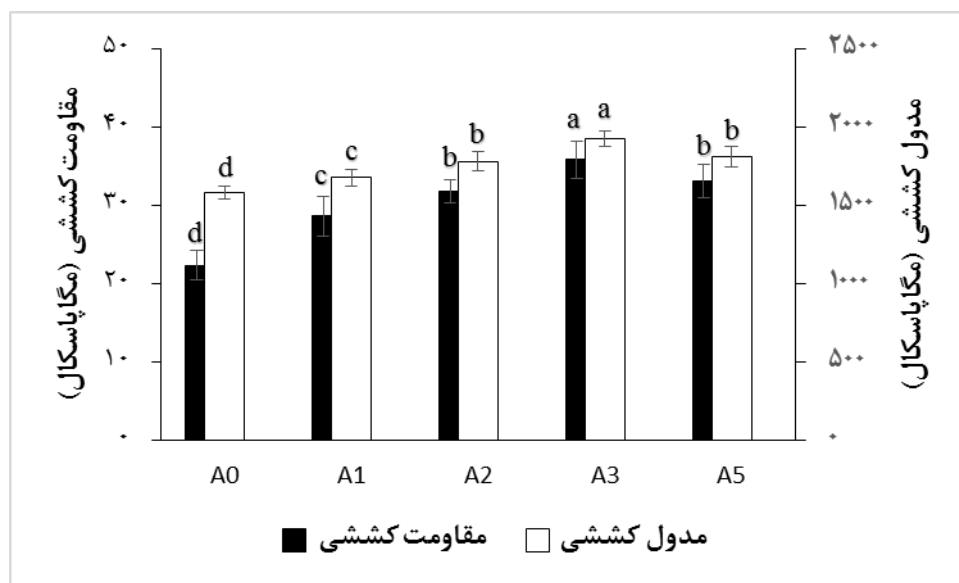
شکل ۲. تصاویر FESEM چندسازه‌های دارای ۱ درصد (الف)، ۲ درصد (ب)، ۳ درصد (ج) و ۵ درصد (د) نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده

ناحیه تماس بین سطحی گسترده نانوذرات مربوط است که سبب انتقال بهتر تنش در منطقه بین فازی الیاف و ماتریس پلیمر شده است [۲۶]. شایان ذکر است که استفاده از ۵ درصد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده در ساخت چندسازه‌ها تا حدودی موجب کاهش خواص مکانیکی در مقایسه با کاربرد ۳ درصد نانوذرات شد، ولی در مقایسه با نمونه‌های بدون نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده دارای خواص مکانیکی بهتری بود. علت کاهش خواص مکانیکی نمونه‌های حاوی ۵ درصد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده نسبت به نمونه‌های حاوی ۳ درصد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده را می‌توان کلوخه شدن و خوب پراکنده نشدن ذرات نانوذرات در چندسازه‌ها دانست که با تمرکز تنش در ناحیه کلوخه شده موجب افت خواص مکانیکی نمونه‌ها شده است. تحقیقات نشان داده است که استفاده از ذرات نانو در مقدار زیاد به علت کلوخه شدن سبب افت خواص مکانیکی چندسازه‌ها می‌شود [۱۹، ۲۴].

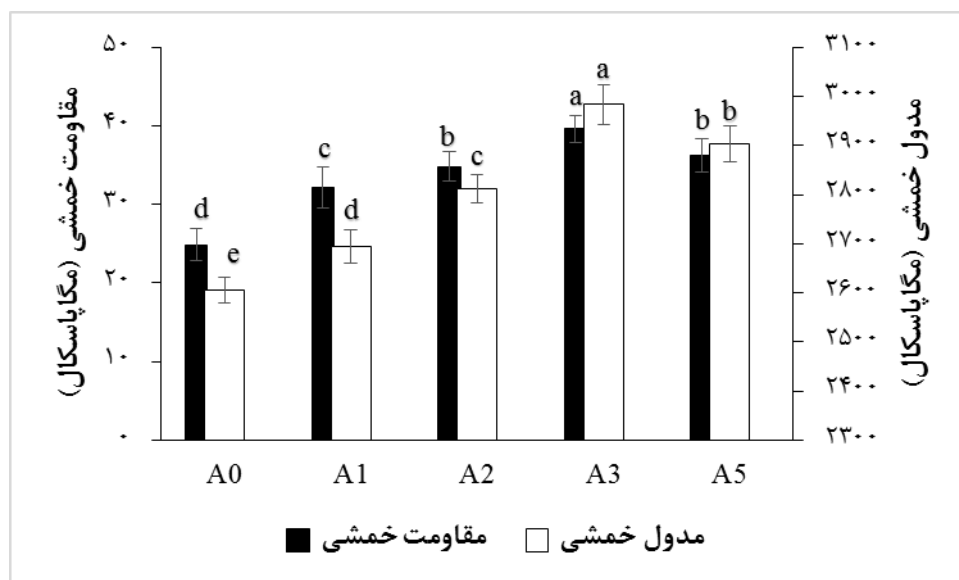
کریمی نژاد و همکاران (۲۰۱۸) در بررسی تأثیر استفاده از نانوذرات  $\text{SiO}_2$  در چهار سطح ۰، ۵، ۱ و ۱/۵ درصد بر خواص چندسازه‌های پلی وینیل الکل-ژلاتین گزارش کردند که بیشترین خواص مکانیکی مربوط به چندسازه‌های دارای ۱ درصد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  است و بیشتر از آن پدیده کلوخه‌ای شدن اتفاق افتاده و مقاومت مکانیکی چندسازه‌ها کاهش یافته است [۱۹]. در پژوهش حاضر، چون نانوذرات  $\text{SiO}_2$  با استفاده از APTMS اصلاح شده و سپس در ساخت چندسازه‌ها به کار برده شده است، مشاهده می‌شود که نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده تا مقدار ۳ درصد نیز به خوبی در ماتریس پراکنده شده‌اند و پدیده کلوخه‌ای شدن نانوذرات اتفاق نیفتاده است. تصاویر میکروسکوپی FESEM (شکل ۳) نیز مؤید این مطلب است.

خواص مکانیکی چندسازه‌های کاه گندم/پلی اتیلن با دانسیته کم حاوی مقادیر مختلف نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده نیز در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. براساس نتایج، بیشترین مقاومت‌های مکانیکی، مربوط به چندسازه‌های ساخته شده با ۳ درصد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده، و کمترین آنها، مربوط به چندسازه‌های بدون نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده است. مقاومت کششی، مدول کششی، مقاومت خمشی و مدول خمشی برای چندسازه‌های دارای نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده به ترتیب ۳۵/۸۴، ۱۹۲۶/۷۴، ۳۹/۶۱ و ۲۹۸۴/۵۳ مگاپاسکال و برای چندسازه‌های بدون نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده به ترتیب ۲۲/۳۸، ۱۵۸۴/۱۹، ۲۴/۸۳ و ۲۶۰۴/۷۳ مگاپاسکال است. براساس شکل‌های ۴ و ۵ و جدول ۲، با اضافه شدن نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده، افزایش معنی‌داری در مقاومت کششی، مدول کششی، مقاومت خمشی و مدول خمشی چندسازه‌ها اتفاق می‌افتد که این پدیده تأثیر تقویت‌کنندگی نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده و تعامل قوی آنها با پرکننده و ماتریس پلیمر را نشان می‌دهد. Liu و همکاران (۲۰۱۹) گزارش کردند که خواص مکانیکی چندسازه‌های زیلان/پلی وینیل الکل با اضافه شدن نانوذرات  $\text{SiO}_2$  بهبود یافت [۲۴]. به طور خلاصه افزودن نانوذرات و پراکنده شدن یکنواخت آنها در ماتریس پلیمر تأثیر مثبتی بر مقاومت مکانیکی چندسازه‌ها دارد [۲۴].

APTMS، دارای گروه متوکسی است که با انواع مواد معدنی و گروه‌های آمین بسیاری از انواع رزین‌ها و همچنین فیبرها برای تشکیل پیوندهای شیمیایی، واکنش‌پذیر است [۲۵]. بنابراین، نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده، با پراکنش خوب در مواد تشکیل دهنده چندسازه، موجب بهبود خواص مکانیکی نمونه‌ها شده است. بهبود خواص مکانیکی چندسازه‌ها با اضافه شدن نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده، به نسبت ظاهری زیاد و



شکل ۳. مقدار مقاومت کششی و مدول کششی چندسازه‌های ساخته‌شده تحت تیمارهای مختلف



شکل ۴. مقدار مقاومت کششی و مدول خمشی چندسازه‌های ساخته‌شده تحت تیمارهای مختلف

درصدهای مختلف نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده در شکل ۶ نشان داده شده است. براساس نتایج، کمترین مقدار جذب آب مربوط به چندسازه‌های ساخته‌شده با ۳ درصد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده و بیشترین مقدار، مربوط به چندسازه‌های بدون نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده است. مقدار جذب آب برای چندسازه‌های دارای نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده برابر با ۱/۲۶ درصد و برای چندسازه‌های بدون نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده برابر با

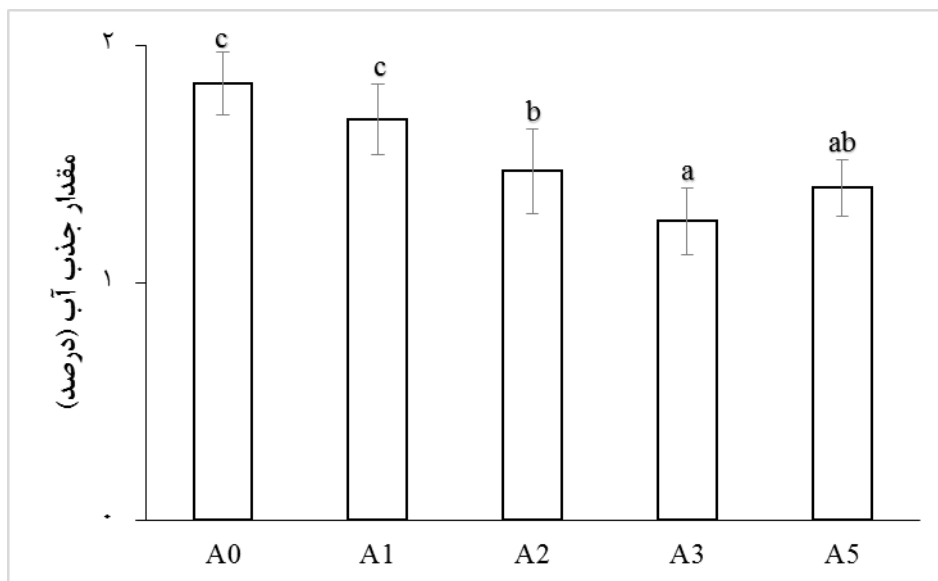
#### جذب آب

نتایج تجزیه واریانس تأثیر مقدار نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده بر مقدار جذب آب چندسازه‌های ساخته‌شده در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به جدول مشاهده می‌شود که تأثیر مقدار نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده بر مقدار جذب آب نمونه‌های ساخته‌شده در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار است. مقدار جذب آب چندسازه‌های ساخته‌شده با



آب عمل می‌کنند و در نتیجه جذب آب را در مقایسه با نمونه‌های بدون نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده، کاهش می‌دهند. پراکنش بهتر نانوذرات در ماتریس پلیمر، موجب خواص پیشگیرانه بهتر در برابر نفوذ آب و در نتیجه بهبود مقاومت به جذب آب چندسازه‌ها می‌شود. تحقیقات نشان داده است که نانوذرات  $\text{SiO}_2$  در ماتریس پلیمری به دلیل انرژی سطحی زیاد و همبستگی ضعیف با ماتریس پلیمری، تمایل زیادی به کلوخه‌ای شدن دارند که اثر نامطلوبی بر خواص چندسازه‌ها می‌گذارد [۱۶، ۱۷]. در این تحقیق، عامل دار کردن سطح نانوذرات  $\text{SiO}_2$ ، سبب بهبود پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمر و در نتیجه جلوگیری بهتر در مقابل نفوذ آب و بهبود مقاومت به جذب آب چندسازه‌ها شده است. در کاربرد مقادیر زیاد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده (۵ درصد)، کلوخه‌ای شدن نانوذرات احتمالاً دلیل افزایش مقدار جذب آب است. نتایج تحقیقات لیو و همکاران (۲۰۱۹) نشان داده است که نانوذرات در مقادیر زیاد در چندسازه‌ها کلوخه شده و سبب افزایش مقدار جذب آب چندسازه‌ها می‌شوند [۲۴].

۱/۸۴ درصد است. مشاهده می‌شود که مقدار جذب آب نمونه‌ها بعد از اضافه شدن نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده، کاهش پیدا می‌کند. چندسازه‌های بارگذاری شده با ۳ درصد نانوذرات، کمترین مقدار جذب آب را نشان دادند. جذب آب در چندسازه‌های چوب پلاستیک به علت خاصیت آب دوستی الیاف لیگنوسولوزی و وجود منافذ ریز در ساختار آنها و وجود منافذ در منطقه بین فازی و میکروتترک‌های ایجاد شده در هنگام ساخت چندسازه‌هاست [۲۷، ۲۸]. این منافذ و فضاها می‌توانند به علت تبخیر رطوبت موجود در چوب و همچنین تبخیر برخی از عناصر دیواره سلولی چوب از قبیل مواد استخراجی و کربوهیدرات‌های با وزم مولکولی کم، در حین فرآیند ساخت چندسازه‌های چوب پلاستیک ایجاد شوند. این فضاها و خاصیت هیگروسکوپیک دیواره سلولی چوب که به طور کامل به وسیله ماتریس پلیمر محصور نشده‌اند، می‌توانند انتقال آب در بین چندسازه چوب پلاستیک را تسهیل کنند [۲۹]. نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل دار شده احتمالاً با پر کردن منافذ موجود در چندسازه‌های ساخته شده به عنوان مانع (سد) در مسیر



شکل ۵. مقدار جذب آب چندسازه‌های ساخته شده تحت تیمارهای مختلف

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوچندسازهای پلی‌اتیلن سبک/کاه گندم با استفاده از نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده با ۳-آمینوپروپیل-تری متوکسی سیلان (APTMS)، ساخته شدند. در ادامه، تأثیر مقدار نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازها بررسی شد. در تحقیق FTIR، وجود گروه‌های شاخص برای آمینو پروپیل سیلان در نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده نشان‌دهنده این موضوع بود که اصلاح سطحی نانوذرات  $\text{SiO}_2$  با موفقیت انجام گرفت. استفاده از نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده به‌عنوان ماده تقویت‌کننده در ساخت چندسازه چوب پلاستیک سبب افزایش خواص مکانیکی و کاهش جذب آب چندسازها شد. اضافه کردن نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده به چندسازها تا مقدار ۳ درصد، خواص مکانیکی و جذب آب آنها را بهبود بخشید، اما استفاده از ۵ درصد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده در مقایسه با ۳ درصد، سبب

کاهش خواص مکانیکی و افزایش جذب آب چندسازها شد. بهبود خواص مکانیکی و کاهش جذب آب چندسازها در هنگام استفاده از ۳ درصد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده را می‌توان به پراکندگی یکنواخت‌تر نانوذرات در چندسازه و بهبود چسبندگی بین فازها نسبت داد. نتایج FESEM نیز نشان داد که توزیع ۳ درصد نانوذرات  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده، یکدست بوده و کلوخه شدن که منجر به کاهش تعامل بین مواد تشکیل‌دهنده چندسازه می‌شود، وجود نداشته است.

## سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه زابل (شماره گرنت: UOZ-GR-9618-111) انجام گرفت. نویسندگان مراتب قدردانی خود را از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه زابل اعلام می‌دارند.

## References

- [1]. Yang, X., Tang, X., Ma, L., and Sun, Y. (2019). Sound insulation performance of structural wood wall integrated with wood plastic composite. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 4(2): 111–118.
- [2]. Lei, B., Zhang, Y., He, Y., Xie, Y., Xu, B., Lin, Z., Huang, L., Tan, S., Wang, M., and Cai, X. (2015). Preparation and characterization of wood-plastic composite reinforced by graphitic carbon nitride. *Materials and Design*, 66: 103–9.
- [3]. Rowell, R.M., Sandi, A.R., Gatenholm, D.F., and Jacobson, R.E. (1997). Utilization of natural fibers in plastic composites: problem and opportunities in lignocellulosic composites. *Journal of Composite Materials*, 18: 23–51.
- [4]. Karnani, C., Krishnan, M., and Narayan, R. (1999). Biofiber-reinforced polypropylene composites. *Polymer Engineering and Science*, 32(7): 476–483.
- [5]. Yao, F., Wu, Q., Lei, Y., and Xu, Y. (2008). Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: effect of fiber type and loading. *Industrial Crops and Products*, 28(1): 63–72.
- [6]. Panthapulakkal, S., and Sain, M. (2015). The use of wheat straw fibres as reinforcements in composites. *Biofiber Reinforcements in Composite Materials*, 14: 423–453.
- [7]. Viswanathan, V., Laha, T., Balani, K., Agarwal, A., and Seal, S. (2006). Challenges and advances in nanocomposites processing techniques: a review. *J Mater Sci Eng*, 54: 121–285.
- [8]. Dufresne, A., Thomas, S., and Pothan, L.A. (2013). *Biopolymer nanocomposites processing, properties, and applications*. Wiley, Hoboken, p 684.
- [9]. Kord, B., and Roohani, M. (2017). Water transport kinetics and thickness swelling behavior of natural fiber-reinforced HDPE/CNT nanocomposite. *Composites Part B*, 126: 94–99.
- [10]. Barton, J., Niemczyk, A., Czaja, K., Korach, L., and Sachermajewska, B. (2014). Polymer composites, biocomposites and nanocomposites. Production, composition, properties and application fields. *Chemik*, 68(4): 280-287.

- [11]. Filpo, G.D., Palermo, A.M., and Rachiele, F. (2013). Preventing fungal growth in wood by titanium dioxide nanoparticles. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85:217-222.
- [12]. Theng, B.K.G. 1979. Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier Scientific Publishing Company, p 362.
- [13]. Schalder, L.S., Brinson, L.C., and Sawyer, W.G. (2007). Polymer nanocomposites: a small part of the story. *Nanocomposite Materials*, 53-60.
- [14]. Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., and Gorga, R.E. (2006). Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials*, 40(17):1511-1575.
- [15]. Lu, H., Xu, X., Li, X., and Zhang, Z. (2006). Morphology, crystallization and dynamic mechanical properties of PA66/nano- $\text{SiO}_2$  composites. *Bulletin of Materials Science*, 29(5): 485-490.
- [16]. Pu, Z., Tang, H., Huang, X., Yang, J., Zhan, Y., Zhao, R., and Liu, X. (2012). Effect of surface functionalization of  $\text{SiO}_2$  particles on the interfacial and mechanical properties of PEN composite films. *Colloids and Surfaces A*, 415: 125-133.
- [17]. Xiong, L., Lian, Z., Liang, H., Huang, S., and Fan, H. (2013). Influence of silica nanoparticles functionalized with poly (butyl acrylate-co-glycidyl methacrylate)g-diaminodiphenyl sulfone on the mechanical and thermal properties of bismaleimide nanocomposites. *Polymer Composites*, 34(12): 2154-2159.
- [18]. Liu, S., Eijkelenkamp, R., Duvingneau, J., and Julius-Vancso, G. (2017). Silica-assisted nucleation of polymer foam cells with nanoscopic dimensions: impact of particle size, line tension, and surface functionality. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9: 37929-37940.
- [19]. Kariminejad, M., Sadeghi, E., Rouhi, M., Mohammadi, R., Askari, F., Taghizadeh, M., and Moradi, S. (2018). The effect of nano- $\text{SiO}_2$  on the physicochemical and structural properties of gelatin-polyvinyl alcohol composite films. *Journal of Food Process Engineering*, 1-9.
- [20]. Jin, F.L., Hu, R.R., and Park, S.J. (2020). Improved impact strength of poly (lactic acid) by incorporating poly (butylene succinate) and silicon dioxide nanoparticles. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37(5): 905-910.
- [21]. Taylor, I., and Howard, A.G. (1993). Measurement of primary amine groups on surface-modified silica and their role in metal binding. *Analytica Chimica Acta*, 271(1): 77-82.
- [22]. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., and Vyvyan, J.A. (2009). Introduction to Spectroscopy, Translated by Movassagh, b., Scientific and Technical Press, Tehran.
- [23]. Perreira, C., Silva, J.F., Perreira, A.M., Araujo, J.P., Blanco, G., Pintado, J.M., and Freire, C. (2011). hybrid catalyst: from complex immobilization onto silica nanoparticles to catalytic application in the epoxidation of geraniol. *Catalysis Science and Technology*, 1(5): 784-793.
- [24]. Liu, X., Chen, X., Ren, J., Chang, M., He, B., and Zhang, C. (2019). Effects of nano-ZnO and nano- $\text{SiO}_2$  on properties of PVA/xylan composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132: 978-986.
- [25]. Anith-Liyana, M.S., Nor-Azowa, I., and Wan-Md Z.W.Y. (2013). Effect of (3-aminopropyl) trimethoxysilane on mechanical properties of PLA/PBAT blend reinforced kenaf fiber. *Iranian Polymer Journal*, 22: 101-108.
- [26]. Lu, H., Xu, X., Li, X., and Zhang, Z. (2006). Morphology, crystallization and dynamic mechanical properties of PA66/nano- $\text{SiO}_2$  composites. *Bulletin of Materials Science*, 29(5): 485-490.
- [27]. Ghasemi, I., and Kord, B. (2009). Long-term water absorption behaviour of polypropylene/wood flour/organoclay hybrid nanocomposite. *Iranian Polymer Journal*, 18(9): 683-691.
- [28]. Stokke, D.D., and Gardner, D.J. (2003). Fundamental aspects of wood as a component of thermoplastic composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 9(2): 96-104.
- [29]. Taufiq, M.J., Mansor, M.R., and Mustafa, Z. (2018). Characterization of wood plastic composite manufactured from kenaf fibre reinforced recycled-unused plastic blend. *Composite Structure*, 189: 510-515.

## Effect of surface functionalized SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the physical and mechanical properties of wheat straw/LDPE composites

**M. Dahmardeh Ghalehno\***; Assist., Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Zabol, I.R. Iran.

**B. Kord**; Assist., Prof., Department of Cellulosic Materials and Packaging, Chemistry and Petrochemistry Research Center, Standard Research Institute (SRI), Karaj, I.R. Iran.

**F. Movahedi**; Assist., Prof., Department of Cellulosic Materials and Packaging, Chemistry and Petrochemistry Research Center, Standard Research Institute (SRI), Karaj, I.R. Iran.

(Received: 06 April 2020, Accepted: 15 August 2020)

### ABSTRACT

The scope of the present article is to study the effect of surface-functionalized SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the physical and mechanical properties of wheat straw flour reinforced by low-density polyethylene composites. The high hydrophilicity of nano-SiO<sub>2</sub> originates from their amorphous structure and can induce the particles to be easily agglomerated and hardly dispersible in polymer matrix. Consequently, surface modification of SiO<sub>2</sub> nanoparticles is the most effective way to vanquish these problems. Firstly, the SiO<sub>2</sub> nanoparticles were modified by 3-aminopropyl-trimethoxysilane (APTMS), and then the wheat straw flour / low-density polyethylene composites containing different percentages of functionalized nano-SiO<sub>2</sub> (0, 1, 2, 3 and 5%) were prepared via a melt compounding. Changes in the chemical structure of treated SiO<sub>2</sub> were tracked by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) was also investigated to study the distribution of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in the composites. Finally, the physical and mechanical properties (tensile strength, tensile modulus, bending strength, and bending modulus) of the nanocomposites were evaluated. The appearance of N–H bond at 695 cm<sup>-1</sup> and aliphatic C–H bonds at 2841 cm<sup>-1</sup> and 2947 cm<sup>-1</sup> were indications of successful grafting of APTMS on the functionalized SiO<sub>2</sub> nanoparticles. According to the results, using functionalized SiO<sub>2</sub> nanoparticles as a reinforcing agent in wood plastic composites resulted in an increase in the tensile and bending strengths and a decrease in the water absorption of the composites.

**Keywords:** water absorption, mechanical properties, nanocomposite, surface functionalized SiO<sub>2</sub> nanoparticles.

---

\* Corresponding Author, Email: mmdahmardeh@uoz.ac.ir, Tel: +985432232600