



دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل
جلد بیست و سوم، ویژه‌نامه ۲، ۱۳۹۵
<http://jwfst.gau.ac.ir>

ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی رزین اپوکسی تقویت شده با نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی

*محراب مدهوشی^۱، میثم مهدی‌نیا^۲ و حسین یوسفی^۳

^۱دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ^۲دانشجوی دکتری فرآورده‌های چندسازه چوبی، گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ^۳استادیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۵/۲۰

چکیده

سابقه و هدف: می‌توان با استفاده از الیاف مختلف قابلیت انتقال تنش را در چسب‌ها تقویت کرد. از این‌رو، هدف از این تحقیق بررسی قابلیت تقویت‌شوندگی رزین اپوکسی با استفاده از نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی و مقایسه عملکرد آن‌ها در بهبود ویژگی‌های رزین خالص می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق پس از اعمال معاوضه حلال به‌منظور پراکنش بهتر نانوذرات در ماتریکس رزین اپوکسی، نانوذرات در سه سطح ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ درصد وزنی رزین اپوکسی به ماتریکس اضافه شدند. سپس مخلوط به‌دست آمده به‌منظور تهیه فیلم، در قالب‌هایی به ضخامت ۴ میلی‌متر ریخته شده پس از سپری شدن ۷۲ ساعت برای انعقاد، ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. آزمون‌های فیزیکی شامل جذب آب و واکنشیدگی ضخامت و آزمون‌های مکانیکی شامل خمش، کشش بودند. همچنین وضعیت پراکنش ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت.

*مسئول مکاتبه: madhoushi@gau.ac.ir

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش درصد نانوذرات تا ۰/۲ درصد ویژگی‌های مکانیکی تا ۲ برابر بهبود می‌یابد ولی از ۰/۲ به ۰/۳ درصد این ویژگی‌ها کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش درصد نانوالیاف ویژگی‌های فیزیکی کاهش یافت. همچنین نتایج حاکی از آن بود که نانوالیاف لیگنوسلولزی در مقایسه با نانوالیاف سلولزی در رابطه با بهبود ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی قابلیت پایین‌تری دارند.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج این تحقیق مشخص شد که با استفاده از مقادیر اندکی از نانو الیاف (۰/۲ درصد) ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت را تقریباً به میزان ۲ برابر افزایش داد.

واژه‌های کلیدی: رزین اپوکسی، نانوالیاف سلولزی، نانوالیاف لیگنوسلولزی، ویژگی‌های فیزیکی، ویژگی‌های مکانیکی

مقدمه

در یک عنصر سازه‌ای چوبی که بر اساس اعمال نیروهای وارده در حین مصرف، ترک یا شکافی ایجاد شده باشد یا به‌علت پوسیدگی به مرور زمان شکاف یا حفراتی بوجود آمده باشد، مقاومت مکانیکی تا حد قابل توجه‌ای کاهش می‌یابد. در نتیجه به‌دلیل کاهش توانایی کلی اعضا در انتقال تنش، بخش‌های مختلف سازه با مشکل مواجه می‌شوند. بنابراین برای رفع این عیب از روش‌های مختلف مقاوم‌سازی سازه استفاده می‌گردد. یکی از روش‌های مرسوم که در اروپا در مقیاس تجاری استفاده می‌شود، استفاده از تزریق چسب می‌باشد. در این ارتباط، فاکتورهای مختلفی همچون کیفیت سطح، نوع چسب، توانایی انتقال تنش در چسبی که به‌عنوان پرکننده استفاده شده است، کیفیت این تقویت‌کردن را تحت تاثیر قرار می‌دهد. همچنین با استفاده از تقویت‌کننده‌های مختلف (نظیر الیاف مختلف) قابلیت انتقال تنش (به‌ویژه تنش‌های برشی) در چسب می‌تواند تقویت شود.

برای تقویت چسب‌های مورد استفاده برای این منظور، از الیاف مختلفی استفاده می‌شود که سه نوع از آن‌ها معمولاً متداول‌ترند که عبارتند از: الیاف شیشه، الیاف کربن و الیاف مصنوعی شامل کولار (Kevlar) و آرامید (Aramid). در این میان استفاده از الیاف شیشه و کربن در صنایع مختلف بیشتر تجاری شده‌اند و مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱). اما چسب‌های تقویت‌شده با این الیاف دارای مشکلاتی هستند که عمدتاً عبارتند از:

۱. قدرت کم پرکنندگی در شکاف‌های بزرگتر،
۲. نیاز به داشتن ویسکوزیته پایین برای نفوذ در چوب و ایجاد چسبندگی لازم و در عین حال حفظ خاصیت تیکسوتروپی (thixotropy) و رقیق‌گردانی برش (shear thinning) برای جاری نشدن از شکاف‌های وارونه (۲)،
۳. رابطه معکوس بین مقاومت برشی و ضخامت بیشتر خط چسب به‌خصوص در سرعت‌های بارگذاری بالاتر و در نتیجه مقاومت کمتر به خستگی (۱۱)
۴. قیمت نسبتاً بالا (۱۲)

و همچنین در برخی موارد Tg پایین و عملکرد نه چندان مطلوب ترمومکانیکی (۱۶). از طرف دیگر، در طی دو دهه اخیر با توجه به اهمیت مسائل زیست‌محیطی استفاده از الیاف لیگنوسلولزی به‌عنوان عامل تقویت‌کننده به جای الیاف مصنوعی و کاربرد این محصولات در کاربردهایی همچون صنعت اتومبیل، بسته‌بندی و مواد ساختمانی رشد قابل توجهی داشته است (۳). به‌علاوه با حرکت از ابعاد ماکروسکوپی به میکروسکوپی و نانو ویژگی‌های ماده اعم از فیزیکی و مکانیکی بهبود می‌یابد، به طوری که نانو مواد قابلیت بهبود کیفیت زندگی و همچنین افزایش رقابت‌پذیری محصولات مختلف را دارند. یکی از این نانو مواد، که برخلاف نانومواد مصنوعی مانند نانولوله‌های کربنی و شیشه‌ای، دوستدار محیط زیست است، نانوفیبریل‌های سلولزی می‌باشد (۱۴ و ۱۵).

نانوفیبریل‌های سلولزی، الیاف گیاهی هستند که می‌توانند پس از جداسازی از بافت گیاهی یا حتی به‌طور مستقیم، به‌عنوان الیاف با درجه‌های مختلف لیگنین‌زدایی در تقویت کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گیرد. در کنار رفع نگرانی‌های زیست‌محیطی، استفاده از نانو ذرات سلولزی به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها مزایای قابل توجه زیادی نسبت به دیگر مواد دارند (۴ و ۹)، نظیر: مقاومت و سختی بالا، شفافیت، زیست‌تجزیه‌پذیر بودن، سطح ویژه وسیع، ضریب ظاهری بالا، تداوم دسترس بودن، حجم بالای دسترس‌پذیری، انعطاف‌پذیری بالا، خواص مکانیکی / دینامیکی بالا، خواص حرارتی و الکتریکی بهتر، دانسیته پایین، مصرف انرژی پایین، سایدگی نسبتاً کم در طی فرایند، سطح نسبتاً فعال برای پیوندزنی گروه‌های ویژه و تقریباً همیشه در دسترس (۴، ۷، ۸ و ۱۲).

طی سال‌های اخیر، مطالعاتی محدود در زمینه تقویت رزین‌های اپوکسی با استفاده از الیاف سلولز در مقیاس میکرو و نانو انجام و گزارشاتی منتشر شده است، اما جهت تکمیل این گزارشات ضرورت مطالعات دیگری نیز احساس می‌شود.

بروس و همکاران (۲۰۰۵) کامپوزیتی بر اساس میکروفیبریل سلولز حاصل از Swede root و انواع مختلفی از چسب‌ها شامل ۴ نوع اکریلیک و دو نوع اپوکسی تولید کردند. تمامی کامپوزیت‌های تولیدشده به‌طور معنی‌داری سفت‌تر و قوی‌تر از چسب‌های تقویت‌نشده بودند. همچنین در کنار بهبود ویژگی‌های مکانیکی، شفافیت بالای کامپوزیت برای برخی از کاربردها ممکن است مهم باشد. لذا به دلیل اندازه نانوالیاف شفافیت محصول نهایی حفظ می‌شود.

تانگ و ودر (۲۰۱۰) در تحقیق خود بر روی نانو کامپوزیت اپوکسی / نانوسلولز به این نتیجه رسیدند که افزودن نانویسکرهای سلولزی به ماتریکس اپوکسید بر روی Tg آن اثر معنی‌داری نداشت و بین دمای اتاق و ۱۵۰ درجه سلسیوس یعنی زیر Tg، مدول ذخیره کششی نانو کامپوزیت افزایش یافت. میزان تقویت‌کنندگی در ۱۸۵ درجه سلسیوس معنی‌داری بیشتری داشت، به طوری که مدول ذخیره کششی از ۱۶ مگاپاسکال (برای پلی‌مر خالص) به ۱/۶ گیگاپاسکال (برای Tunicate) و ۲۱۵ مگاپاسکال (برای پنبه) افزایش یافت.

لو و همکاران (۲۰۰۸) به‌طور موفقیت‌آمیزی میکروفیبریل سلولزی را با استفاده از ۳ عامل جفت‌کننده متفاوت شامل ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان، ۳- گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و تیتانات به‌منظور بهبود چسبندگی بین میکروفیبریل‌ها و چسب اپوکسی اصلاح کردند. این اصلاحات موجب تغییر آبدوستی میکروفیبریل سلولزی به آبگریزی شد در حالی‌که کریستالیت آن تغییر نکرد. در میان عوامل جفت‌کننده تیتانات آبگریزترین سطح را فراهم آورد که احتمالاً به خاطر قطبیت کمتر زنجیره قلیایی تیتانات باشد.

براری و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی خود بر روی ویژگی‌های چسب اپوکسی تقویت‌شده با نانوسلولز به این نتیجه رسیدند که ویژگی‌های کامپوزیت تقویت‌شده با نانوالیاف سلولز بهتر از ویژگی‌های رزین اپوکسی تقویت‌نشده می‌باشد. همچنین پی بردند که قابلیت تقویت‌کنندگی نانوالیاف اصلاح شیمیایی شده بیشتر از نانوالیاف اصلاح نشده می‌باشد.

از این‌رو، در تحقیق حاضر قابلیت تقویت‌کنندگی نانوالیاف سلولزی در چسب اپوکسی با استفاده از روش‌های اصلاح آسان‌تر و با مواد در دسترس‌تر مورد بررسی قرار می‌گیرد و همچنین قابلیت این تقویت‌کنندگی با نانوالیاف لیگنوسلولزی (با پروسه تولید ارزان‌تر و راحت‌تر) مورد مقایسه قرار می‌گیرد.

مواد و روش‌ها

مواد: نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی مورد استفاده در این مطالعه از شرکت نانونوین پلی‌مر، ساری، ایران تهیه شد (جدول ۱). چسب اپوکسی و هاردنر آمینی آن با نام تجاری Ren Lam M-1 از شرکت آرتا شیمی، تهران، ایران تهیه گردید (جدول ۲). سایر مواد شیمیایی شامل الکل و استون با خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شد.

جدول ۱- ویژگی‌های نانوالیاف سلولز و لیگنوسلولز.

Table 1. Properties of cellulosic and lignocellulosic nanofibers.

منبع	قطر (nm)	نانو مواد (درصد)	ماده جامد (درصد)	
Source	Diameter	Nano Material	Solid Content	
باگاس	32	98	2.5	نانوالیاف سلولز
Bagasse				cellulosic and nanofibers
باگاس	65	98	2.5	نانو الیاف لیگنوسلولز
Bagasse				lignocellulosic nanofibers

جدول ۲. ویژگی‌های چسب اپوکسی.

Table 2. Properties of epoxy resin.

نسبت	زمان	زمان استفاده با	دانسیته	ویسکوزیته در دمای ۲۵°C	رنگ ظاهری	
Ratio	گیرایی (ساعت)	هاردنر (دقیقه)	Density	Viscosity at 25 C	Appearance	
(درصد)	Curing time (h)	Pot life (min)	(gr/cm ³)	°(cp)	color	
100	24	30	1.1	1250-1600	بی‌رنگ	اپوکسی
					Colorless	Epoxy
20	-	-	1	370-470	بی‌رنگ	هاردنر
					Colorless	Hardener

*. هاردنر اپوکسی از نوع آمینی با نام تجاری Ren HY 956 بود.

روش‌ها

تولید رزین اپوکسی تقویت شده با نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی: در این مرحله با توجه به این که نانوالیاف مورد نظر شدیداً آب‌دوست و چسب اپوکسی آب‌گریز می‌باشد، با استفاده از الکل و استون معاوضه حلال برای نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی انجام شد. علت انتخاب نانوالیاف لیگنوسلولزی به بررسی تأثیر حضور لیگنین در خواص ترکیب نهایی است. سپس مقدار ۰/۱ تا ۰/۳ درصد (بر اساس وزن چسب) نانوالیاف به چسب اضافه شد. به دلیل بالا بودن ویسکوزیته مخلوط و عدم امکان

استفاده از امواج اولتراسوند برای پراکنش الیاف در داخل ماتریکس رزین، از همزن مکانیکی با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق استفاده شد. در انتها، هاردنر به مخلوط چسب و نانوالیاف اضافه شده و فیلم‌های کامپوزیتی نهایی موردنظر در پتری دیش‌های شیشه‌ای منعقد و تشکیل شدند. سپس نمونه‌های ساخته‌شده جهت گیرایی کامل به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق نگهداری شدند.

بررسی ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی چسب اصلاح شده: پس از ۴۸ ساعت و گیرایی کامل چسب، فیلم‌ها را از قالب جدا کرده و خواص فیزیکی شامل جذب آب و واکنشیدگی ضخامت، و خواص مکانیکی شامل آزمون‌های کششی و خمشی آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

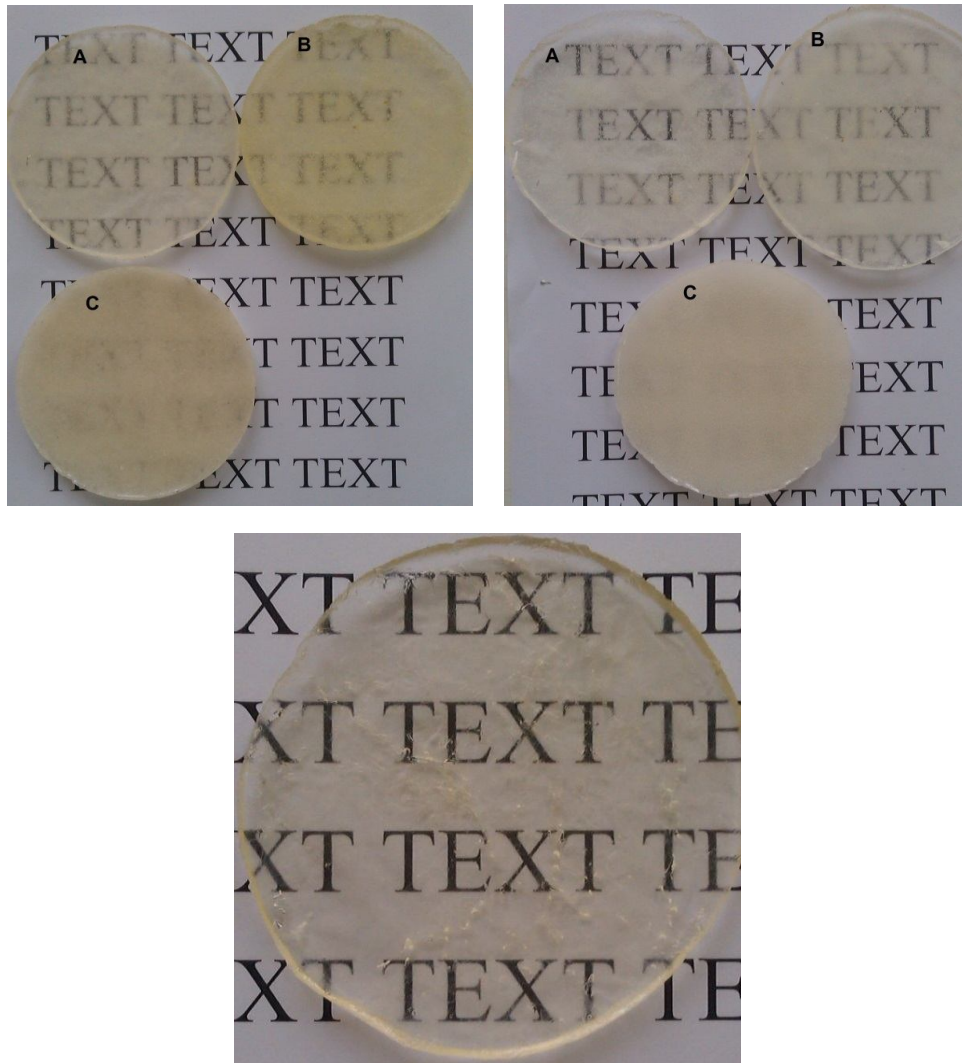
در آزمون‌های فیزیکی، نمونه‌ها در ظرف شیشه‌ای حاوی آب مقطر قرار داده شدند و وزن و ضخامت آن‌ها پس از ۲ ساعت اندازه‌گیری شد. سپس اندازه‌گیری ضخامت و وزن نمونه‌ها تا زمان تثبیت (به مدت ۱۲۰ ساعت) مقادیر آن‌ها، ادامه داشت. قابل ذکر است که آزمون‌های مکانیکی در پژوهشگاه پلیمر و با استفاده از دستگاه آزمون اینسترون انجام شد و سرعت آزمون کشش ۸ میلی‌متر در دقیقه و آزمون خمش ۲ میلی‌متر در دقیقه انتخاب گردید.

طیف‌سنجی XRD: آزمون XRD بر روی نمونه‌هایی به صورت فیلم‌های نازک و به ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر و با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل D8-Advance Bruker ($\text{Cu K}\alpha 1, \lambda = 0.15406 \text{ nm}$) و در محدوده 2θ ، ۴ تا ۷۰ درجه انجام گرفت.

میکروسکوپ الکترونی: تصاویر SEM با استفاده از دستگاه عکس‌برداری روبشی مدل پمترون با بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰ تهیه شد.

نتایج

ویژگی‌های ظاهری چسب تقویت‌شده با نانوالیاف: ویژگی‌های ظاهری چسب اپوکسی تقویت‌شده با نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی (شکل ۱) در جدول زیر آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزودن هر دو نوع نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی ویسکوزیته کاهش و pH رزین افزایش یافته است.



شکل ۱- نمونه‌های رزین اپوکسی تقویت‌شده با نانوالیاف. بالا سمت چپ: نانوالیاف لیگنوسلولزی (A: ۰/۱ درصد، B: ۰/۲ درصد و C: ۰/۳ درصد). بالا سمت راست: نانوالیاف سلولزی (A: ۰/۱ درصد، B: ۰/۲ درصد و C: ۰/۳ درصد). پایین: رزین اپوکسی خالص.

Figure 1. The sample of epoxy resin reinforced. The top left: lignocellulosic nanofibers (A: 0.1%, B: 0.2% and C: 0.3%). The top right: cellulosic nanofibers (A: 0.1%, B: 0.2% and C: 0.3%). The bottom image: pure epoxy resin.

دانسیته فیلم‌های ساخته‌شده برای فیلم‌های اپوکسی تقویت‌شده با نانوالیاف سلولزی نیز ثابت و در فیلم‌های اپوکسی تقویت‌شده با نانوالیاف لیگنوسلولزی افزایش یافته است که البته این افزایش محسوس و معنی‌دار نمی‌باشد (جدول ۳).

جدول ۳- ویژگی‌های چسب اپوکسی خالص و تقویت‌شده با نانوالیاف.

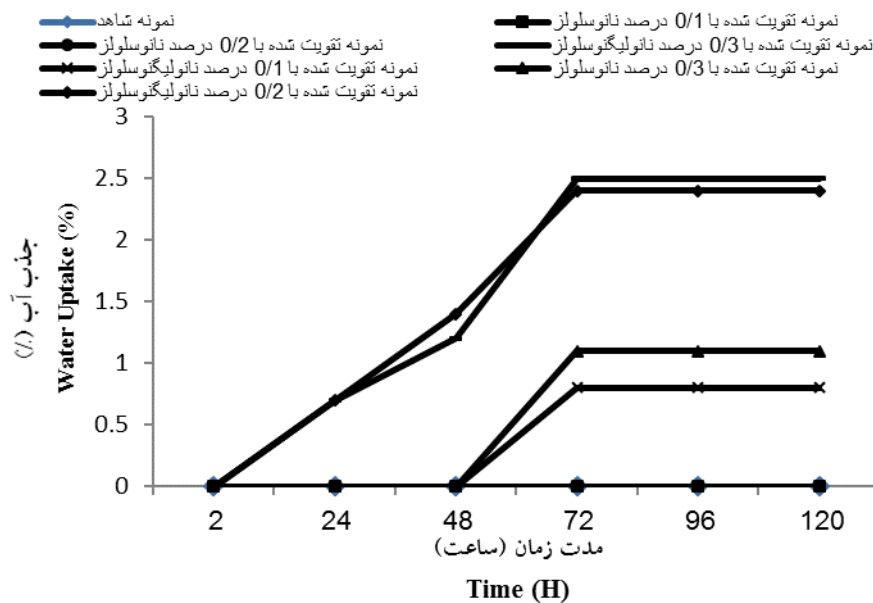
Table 3. Properties of pure and nanofibers reinforced epoxy resin.

اپوکسی + هاردنر + نانوالیاف لیگنوسلولز Epoxy+ Hardener+ Nanolignocellulose	اپوکسی + هاردنر + نانوسلولز Epoxy+ Hardener+ Nanocellulose	اپوکسی + هاردنر Epoxy+ Hardener	هاردنر Hardener	اپوکسی Epoxy	رنگ
تقریباً بی‌رنگ	تقریباً بی‌رنگ	بی‌رنگ	بی‌رنگ	بی‌رنگ	رنگ
Approximately Colorless	Approximately Colorless	Colorless	Colorless	Colorless	Color
540	550	1200	450	1250	ویسکوزیته (سانتی‌پواز)
					Viscosity (cp)
1.23	1.22	1.22	1	1.1	دانسیته
					Density
۳۰ دقیقه	۳۰ دقیقه	۳۰ دقیقه	-	-	زمان نگهداری
30 min	30 min	30 min			Pot life
۲۴ ساعت	۲۴ ساعت	۲۴ ساعت	-	-	زمان گیرایی
24 Hours	24 Hours	24 Hours			Curing time
7.3	7.2	7.5	7	7.5	pH

علت کاهش ویسکوزیته، ویژگی تیکسوتروپیک اپوکسی می‌تواند باشد که در حین استفاده از همزن با دور بالا فاصله بین مولکول‌ها افزایش یافته و در نتیجه ویسکوزیته چسب کاهش می‌یابد. همچنین دیگر علت کاهش ویسکوزیته چسب را می‌توان گرمای ایجاد شده در اثر همزدن نانوالیاف و اپوکسی دانست که موجب کاهش چسبندگی بین مولکول‌های چسب شده و آن را سیال‌تر می‌کند. در رابطه با کاهش pH مخلوط چسب اپوکسی و نانوالیاف نیز می‌توان به pH کمتر نانوالیاف نسبت به چسب اپوکسی اشاره کرد که در نهایت موجب کاهش pH مخلوط نهایی می‌شود.

آزمون‌های فیزیکی: با توجه به شکل‌های ۲ و ۳، می‌توان دریافت که با افزایش میزان استفاده از نانوذرات سلولزی و لیگنوسلولزی در درصد‌های بالاتر، میزان جذب آب و واکشیدگی ضخامت افزایش یافته است. همانگونه که دیده می‌شود میزان جذب آب برای نمونه‌های تقویت‌شده با ۰/۱ و ۰/۲ درصد نانوسلولز و همچنین نمونه شاهد پس از ۱۲۰ ساعت صفر می‌باشد. ولی در سطح ۰/۳

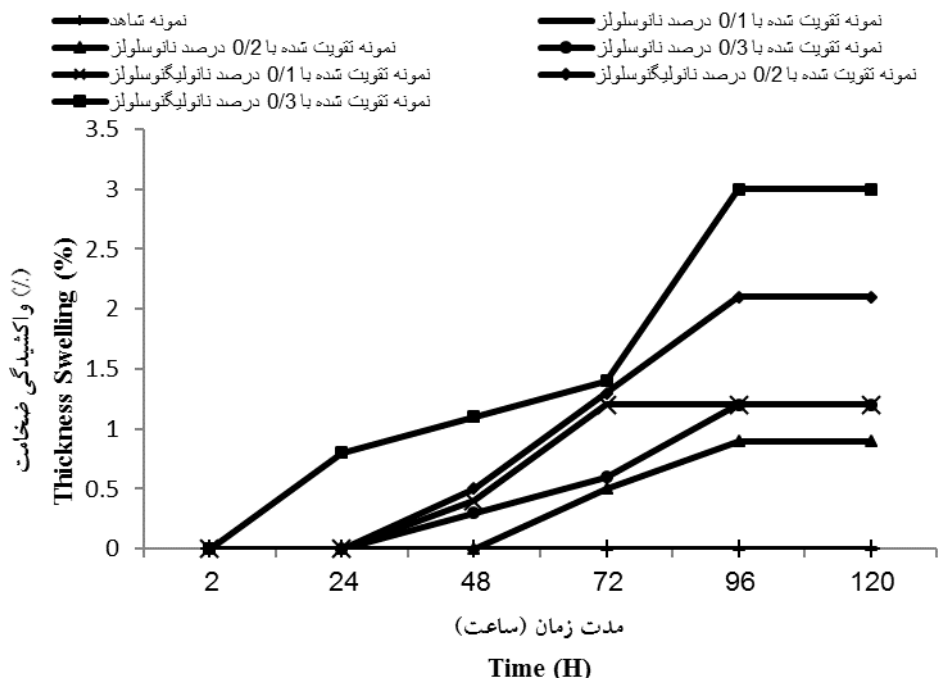
درصد نانوسولز مقدار جذب آب نمونه‌ها به مقدار ۱/۱ درصد می‌رسد. در رابطه با نمونه‌های تقویت شده با نانولیگنوسولز، در سطح ۰/۱ درصد کم‌ترین جذب آب یعنی ۰/۸ درصد رخ داده است در صورتی که با افزایش درصد نانوالیاف، مقدار جذب آب افزایش یافته است و در سطح ۰/۳ درصد به بیشترین مقدار خود یعنی ۲/۵ درصد رسیده است.



شکل ۲- اثر مقدار نانوالیاف بر مقادیر جذب آب رزین‌های تقویت شده.

Figure 2. The effect of nanofibers amount on water uptake of reinforced epoxy.

در رابطه با میزان واکنشیدگی نمونه‌های تقویت شده با نانوالیاف، مشابه ویژگی جذب آب، با افزایش درصد نانوالیاف میزان واکنشیدگی نمونه‌ها نیز افزایش یافته است، به طوری که کمترین واکنشیدگی ضخامت برای نمونه‌های شاهد، تقویت شده با ۰/۱ درصد نانوسولز است. با افزایش نانوالیاف میزان واکنشیدگی افزایش یافته و در نمونه‌های تقویت شده با ۰/۳ درصد نانوالیاف لیگنوسولزی به بیشترین مقدار خود (۳ درصد) می‌رسد.



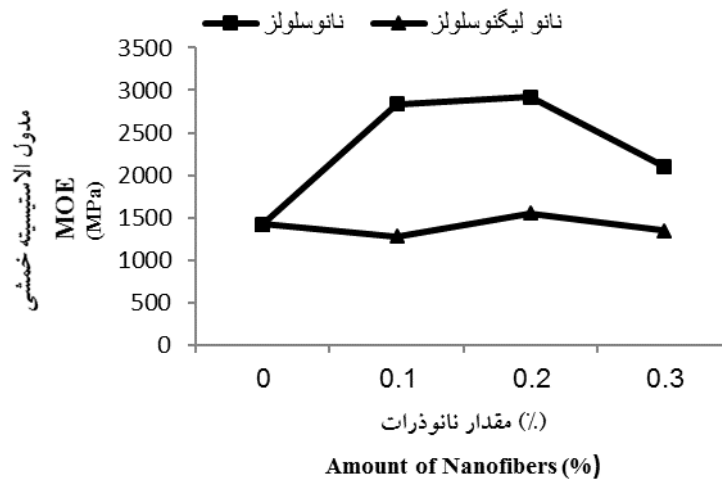
شکل ۳- اثر مقدار نانوالیاف بر مقادیر واکنش‌پذیری ضخامت رزین‌های تقویت‌شده.

Figure 3. The effect of nanofibers amount on thickness swelling of reinforced epoxy.

آزمون مکانیکی

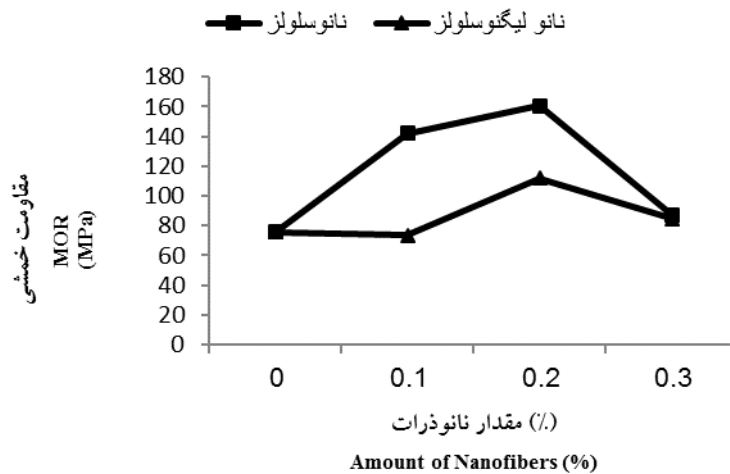
خمش: با توجه به شکل‌های ۴ و ۵، با افزایش نانوذرات سلولزی و لیگنوسلولزی تا مقدار ۰/۲ درصد، مدول الاستیسیته و مقاومت خمشی افزایش یافته است. اما با افزایش از ۰/۲ به ۰/۳ درصد، این ویژگی‌ها روند نزولی داشتند. همانگونه که مشاهده می‌شود کمترین مدول الاستیسیته و مقاومت خمشی مربوط به نمونه‌های شاهد (به ترتیب ۱۴۲۳/۲۴ و ۷۵/۷۴ مگاپاسکال) می‌باشد و با افزایش درصد نانوالیاف اعم از نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی تا سطح ۰/۲ درصد مدول الاستیسیته و مقاومت خمشی افزایش می‌یابد که این افزایش برای نمونه‌های تقویت‌شده با نانوالیاف سلولزی بیشتر از نمونه‌های تقویت‌شده با نانوالیاف لیگنوسلولزی می‌باشد (مدول الاستیسیته و مقاومت خمشی برای نمونه‌های تقویت شده با نانوالیاف سلولزی به ترتیب ۲۹۲۱/۴۳ و ۱۶۰/۶۲ مگاپاسکال و برای نانوالیاف لیگنوسلولزی به ترتیب ۱۵۴۹ و ۱۱۱/۷۴ مگاپاسکال) ولی از ۰/۲ درصد به ۰/۳ درصد این ویژگی‌ها

کاهش می‌یابد (مدول الاستیسیته و مقاومت خمشی برای نمونه‌های تقویت شده با نانوالیاف سلولزی به ترتیب ۲۱۰۵/۹۵ و ۸۷/۵۴ مگاپاسکال و برای نانوالیاف لیگنوسلولزی به ترتیب ۱۳۴۷/۶۴ و ۸۴/۷۸ مگاپاسکال).



شکل ۴- اثر مقدار نانوالیاف بر مدول الاستیسیته خمشی رزین‌های تقویت‌شده.

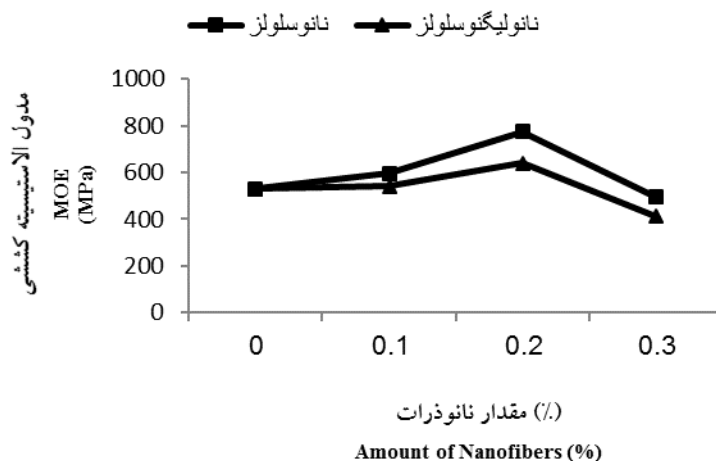
Figure 4. The effect of nanofibers amount on flexural modulus of elasticity in reinforced epoxy resin.



شکل ۵- اثر مقدار نانوالیاف بر مقاومت خمشی رزین‌های تقویت‌شده.

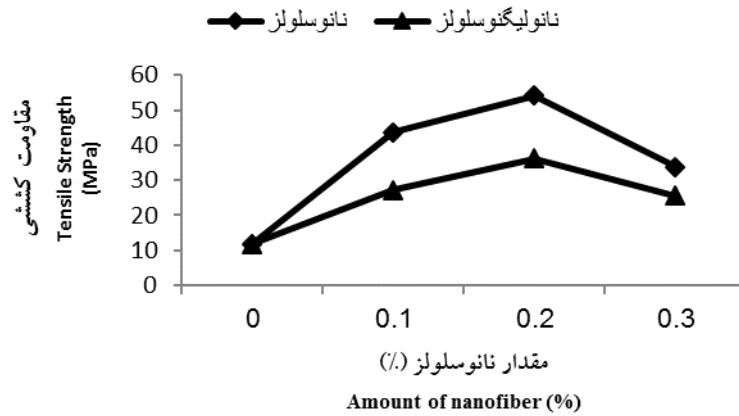
Figure 5. The effect of nanofibers amount on flexural strength of reinforced epoxy resin.

کشش: با توجه به شکل‌های ۶ و ۷، با افزایش نانوذرات سلولزی و لیگنوسلولزی تا مقدار ۰/۲ درصد، مقادیر مدول الاستیسیته کششی و مقاومت کششی افزایش، و با افزایش از ۰/۲ به ۰/۳ درصد، مقادیر آن‌ها کاهش یافته است. همانگونه که مشخص است، کمترین مدول الاستیسیته و مقاومت کششی مربوط به نمونه‌های شاهد (به ترتیب ۵۲۹/۷۲ و ۱۱/۷۹ مگاپاسکال) می‌باشد و با افزایش درصد نانوالیاف اعم از نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی تا سطح ۰/۲ درصد، مدول الاستیسیته و مقاومت کششی افزایش می‌یابد که این افزایش برای نمونه‌های تقویت شده با نانوالیاف سلولزی بیشتر از نمونه‌های تقویت شده با نانوالیاف لیگنوسلولزی می‌باشد. مدول الاستیسیته و مقاومت کششی برای نمونه‌های تقویت شده با نانوالیاف سلولزی به ترتیب ۷۷۴/۷۴ و ۵۴/۲ مگاپاسکال و برای نانوالیاف لیگنوسلولزی به ترتیب ۶۳۸/۸۶ و ۳۶/۲ مگاپاسکال محاسبه شد ولی با از ۰/۲ به ۰/۳ درصد این ویژگی‌ها کاهش می‌یابد، به طوری که مدول الاستیسیته و مقاومت کششی برای نمونه‌های تقویت شده با نانوالیاف سلولزی به ترتیب ۴۹۴/۳۹ و ۳۳/۸ مگاپاسکال و برای نانوالیاف لیگنوسلولزی به ترتیب ۴۱۱/۴۸ و ۲۵/۶ مگاپاسکال به دست آمد.



شکل ۶- اثر مقدار نانوالیاف بر مدول الاستیسیته کششی رزین‌های تقویت‌شده.

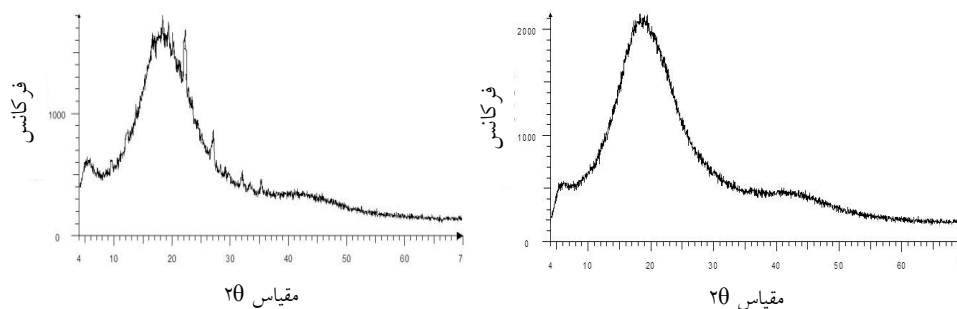
Figure 6. The effect of nanofibers amount on tensile modulus of elasticity in reinforced epoxy resin.



شکل ۷- اثر مقدار نانوالیاف بر مقاومت کششی رزین‌های تقویت‌شده.

Figure 7. The effect of nanofibers amount on tensile strength in reinforced epoxy resin.

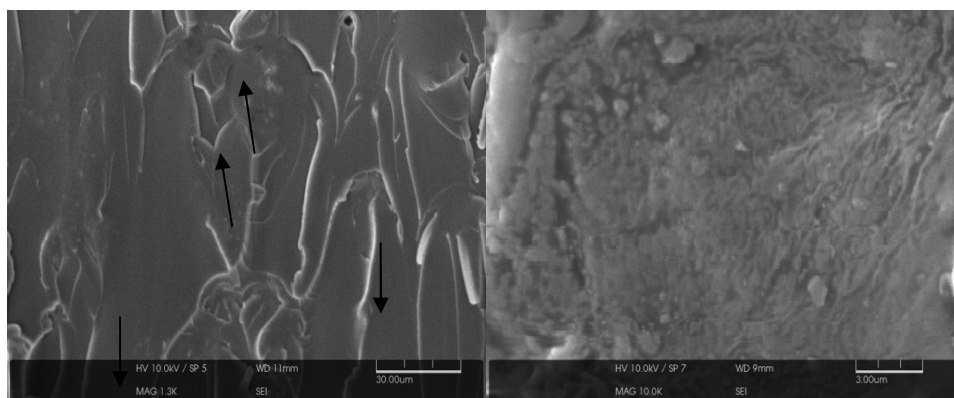
طیف‌سنجی **XRD**: همانگونه که از شکل ۸ مشخص است، اولین میکروگراف مربوط به چسب اپوکسی خالص می‌باشد. تصویر دوم مربوط به چسب اپوکسی تقویت شده با ۰/۲ درصد نانوالیاف سلولزی (بهترین تیمار از نظر ویژگی‌های مکانیکی) می‌باشد. همانگونه که مشخص است طیفی در $2\theta = 22/5$ می‌بینیم که در چسب اپوکسی خالص دیده نمی‌شود و مربوط به وجود نانوالیاف سلولزی می‌باشد.



شکل ۸- میکروگراف **XRD** رزین اپوکسی خالص (چپ) و تقویت‌شده با ۰/۲ درصد نانوالیاف سلولزی (راست).

Figure 8. XRD pattern of pure epoxy adhesive (left) and 0.2% cellulosic nanofibers reinforced epoxy resin (right).

عکس‌برداری SEM: همان‌گونه که قابل مشاهده است، در تصویر مربوط به رزین تقویت شده با ۰/۲ درصد نانوالیاف سلولز (تصویر راست)، سطحی یکنواخت مشاهده می‌شود، ولی در رزین تقویت شده با ۰/۳ درصد نانوالیاف سلولز (تصویر چپ) سطحی ناپیوسته (بر اثر حباب هوا) و حاوی لکه‌هایی مشاهده می‌شود که ذرات نانوالیاف کلوخه شده می‌باشند.



شکل ۹- تصاویر SEM مربوط به رزین تقویت شده با ۰/۲ درصد نانوالیاف سلولز (راست) و ۰/۳ درصد نانوالیاف سلولز (چپ).

Figure 9. SEM images of 0.2% cellulose nanofibers reinforced epoxy (right) and 0.3% cellulose nanofibers reinforced epoxy (left).

علت بهبود ویژگی‌های مکانیکی با افزایش نانوالیاف تا ۰/۲ درصد می‌تواند به دلیل افزایش اتصالات در شبکه ماتریکس به علت حضور نانوذرات و همچنین تشکیل شبکه درهم تنیده نانوالیاف باشد، ولی کاهش از ۰/۲ به ۰/۳ درصد را می‌توان به کلوخه شدن نانوذرات در سطح ۰/۳ درصد و همچنین ایجاد حباب در فیلم‌های ساخته شده دانست (با توجه به تصاویر SEM). بروس و همکاران (۲۰۰۵)، تانگ و و در (۲۰۱۰) و لو و همکاران (۲۰۰۸) نیز در تحقیقات خود بر روی افزایش ویژگی‌های مکانیکی چسب اپوکسی به نتایج مشابهی دست یافتند. در تحقیق‌های انجام شده قبلی، کامپوزیت‌های تولید شده به طور معنی‌داری سفت‌تر و قوی‌تر از رزین‌های تقویت نشده بودند. همچنین در کنار بهبود ویژگی‌های مکانیکی، شفافیت بالای کامپوزیت برای برخی از کاربردها ممکن است مهم باشد. لذا به دلیل اندازه نانوالیاف شفافیت محصول نهایی حفظ می‌شود. البته بهبود ویژگی‌های مکانیکی

به‌طور اساسی، با توجه به مقدار و همگنی پراکنش پرکننده سلولزی می‌تواند بهبود یابد و تفاوت موجود در میزان تقویت‌کنندگی در تحقیقات مختلف به دلیل پراکنش متفاوت الیاف می‌باشد. علت افزایش جذب آب و واکنشیدگی ضخامت در نمونه‌های تقویت شده با نانوالیاف نسبت به نمونه‌های چسب خالص را می‌توان در ذات آب‌دوست این نانوالیاف جستجو کرد. با توجه به این‌که این نانو الیاف بسیار آب‌دوست می‌باشند، طبیعی است که با افزایش میزان الیاف در ماتریکس، میزان جذب آب و واکنشیدگی ضخامت افزایش یابد.

نتیجه‌گیری

در زمینه تقویت چسب‌ها از مواد مختلفی از قبیل نانومواد استفاده می‌شود. برخی از این نانومواد علاوه بر قابلیت تقویت‌کنندگی بالا، از نظر زیست‌محیطی نیز نسبت به دیگر نانومواد ارجحیت دارند، نظیر نانوالیاف سلولزی. در این تحقیق نیز از نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی جهت تقویت رزین اپوکسی استفاده شد که با توجه به نتایج مشخص شد که با استفاده از نانو الیاف تا ۰/۲ درصد ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. ولی از ۰/۲ به ۰/۳ درصد، ویژگی‌های چسب تقویت شده کاهش یافت.

منابع

1. Ahmad, Z., Ansell, M.P., and Smedley, D. 2010. Epoxy adhesives modified with nano- and micro-particles for in-situ timber bonding: effect of microstructure on bond integrity. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering (IJMME)*. 5(1): 59-67.
2. Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F., Dufresne, A. 2005. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*. 6(2): 612-626.
3. Barari, B., Omrani, E., Dorri Moghadam, A., L. Menezes, P., M. Pillai, K., and K. Rohatgi, P. 2016. Mechanical, physical and tribological characterization of nano-cellulose fibers reinforced bio-epoxy composites: An attempt to fabricate and scale the 'Green' composite. *Carbohydrate Polymers Journal*. 147: 282–293.
4. Bledzki, A.K., Gassan, J. 1999. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*. 24(2): 221-274.
5. Borri, A., Corradi, M., Speranzini, E. 2013. Reinforcement of wood with natural fibers. *Composites Part B: Engineering*. 53(0): 1-8.

6. Bruce, D.M., Hobson, R.N., Farrent, J.W., Hepworth, D.G. 2005. High-performance composites from low-cost plant primary cell walls. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 36(11): 1486-1493.
7. Ebrahimi, Gh. 2009. *Engineering design of wood structures*. Tehran Univ. Press, 991p. (In Persian)
8. Favier, V., Dendievel, R., Canova, G., Cavaille, J.Y., Gilormini, P. 1997. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. *Acta Materialia*. 45(4): 1557-1565.
9. Helbert, W., Cavaillé, J.Y., Dufresne, A. 1996. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior. *Polymer Composites*. 17(4): 604-611.
10. López-Suevos, F., Eyholzer, C., Bordeanu, N., Richter, K. 2010. DMA analysis and wood bonding of PVAc latex reinforced with cellulose nanofibrils. *Cellulose*. 17(2): 387-398.
11. Lu, J., Askeland, P., and Drzal, L.T. 2008. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer*. 49(5): 1285-1296.
12. Madhoushi, M., and Ansell, M.P. 2004. Experimental study of static and fatigue strengths of pultruded GFRP rods bonded into LVL and glulam. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 24(4): 319-325.
13. Mehdiinia, M., and Madhoushi, M. 2015. Review on Nano biopolymer, nanocellulose, manufacturing methods and its properties. *Promote scientific journal of basparesh*. 5(4): 43-68
14. Stoeckel, F., Konnerth, J., and Gindl-Altmutter, W. 2013. Mechanical properties of adhesives for bonding wood-A review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 45: 32-41
15. Tang, L., and Weder, C. 2010. Cellulose Whisker/Epoxy Resin Nanocomposites. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2(4): 1073-1080.
16. Wang, B., and Sain, M. 2007a. Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. *Polymer International*. 56(4): 538-546.
17. Wang, B., and Sain, M. 2007b. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*. 67(11-12): 2521-2527
18. Xu, Sh., Girouard, N., Schueneman, G., Shofner, M.L., and Meredith, J.C. 2013. Mechanical and thermal properties of waterborne epoxy composites containing cellulose nanocrystals. *Polymer Journal*. 54(24): 6589- 6598.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 23 (2), 2016
<http://jwfst.gau.ac.ir>

Study of physical and mechanical properties of cellulosic and lignocellulosic nanofibers reinforced epoxy resin

***M. Madhoushi¹, M. Mehdinia² and H. Yousefi³**

¹Associate Prof., Dept., of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ²Ph.D. Student, Dept., of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources,

³Assistant Prof., Dept., of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Received: 05/07/2016 ; Accepted: 08/10/2016

Abstract

Background and objectives: It can be enhanced stress transmitting in adhesives using different fibers. So, the aim of this study was to investigate the potential of epoxy resin reinforcing using cellulosic and lignocellulosic nanofibers and compare their performance in improving of epoxy adhesives characteristics.

Materials and methods: In this study, after applying the solvent exchange for better distribution of nanoparticles in the epoxy resin matrix, the nanoparticles at three levels 0.1, 0.2 and 0.3 percent by weight epoxy resin was added to the matrix. Then, the prepared mixture is poured into film molds with a thickness of 4 mm and cured after 72 hours. Finally, mechanical and physical properties of nanocomposite were measured.

Results: The results showed that by increasing the nanofibers percentage to 0.2%, the mechanical properties improved. But from 0.2 to 0.3% these features are reduced. Also, with increasing the amount of nanofibers the physical properties decreased.

Conclusion: It was revealed that using small amounts of nanofibers (0.2%), the mechanical properties of the nanocomposite increased approximately 2-times.

Keywords: Epoxy resin, Cellulosic nanofibers, Lignocellulosic nanofibers, Physical properties, Mechanical properties

*Corresponding author: madhoushi@gau.ac.ir

