

## بررسی تأثیر رسوب نانوسیلیس روی سطح الیاف سلولزی و خواص مکانیکی چندسازه‌های سیمانی اتوکلاو شده در مقیاس صنعتی

### چکیده

در این تحقیق اصلاح سطح الیاف سلولزی و تأثیر آن بر روی خواص مکانیکی چندسازه‌های الیاف سیمانی مورد ارزیابی قرار گرفت. اصلاح سطح سلولزی از طریق رسوب‌گذاری نانوسیلیس در دو سطح ۳ و ۵ درصد (بر اساس وزن خشک سیمان) انجام شد. الیاف به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی، اسپکتروسکوپی پراش انرژی، طیف‌سنجی مادون‌قرمز و پراش پرتو ایکس مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. همچنین خواص مکانیکی چندسازه‌ها در حالت مرطوب و خشک بررسی شد. تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی و اسپکتروسکوپی پراش انرژی نشان داد، نانوسیلیس روی سطح الیاف به‌خوبی رسوب کرده‌اند. کاهش گروه‌های هیدروکسیل و پیوند شیمیایی بین سلولز و سیلیس پس از اصلاح توسط طیف‌سنجی مادون‌قرمز تأیید شد. همچنین شاخص بلورینگی الیاف ۱۵ درصد کاهش یافت. نتایج مکانیکی نشان داد، الیاف سلولزی اصلاح‌شده در ماتریس موجب افزایش مدول گسیختگی چندسازه‌ها در هر دو حالت شده است.

**واژگان کلیدی:** چندسازه، نانو سیلیس، سیمان، اصلاح الیاف سلولزی، خواص مکانیکی.

علی اسدی<sup>۱</sup>

محمد رضا فراهانی<sup>۲</sup>

شوبو صالح پور<sup>۳\*</sup>

حسین یوسفی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران، ایران

<sup>۳</sup> دانش‌آموخته دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۴</sup> دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:

[shoboosalehpour@ut.ac.ir](mailto:shoboosalehpour@ut.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۳۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۰۱

### مقدمه

امروزه با گسترش صنعت ساخت‌وساز و میل به مرتفع سازی در ساختمان‌ها، کم کردن بار مرده ساختمان از اولویت‌های مهندسان است که این امر با استفاده از مصالح جدید و سبک محقق می‌شود. یکی از این مصالح سبک که به کم کردن وزن ساختمان و در مقابله زلزله کمک می‌کند، چندسازه‌های الیاف سیمانی<sup>(۱)</sup> (FCC) است [۱]. چندسازه‌های الیاف سیمانی به‌طور گسترده در ساخت‌وسازهای عمرانی، مانند تایل‌های سقفی، کف و

دیوارها در نمای داخلی و بیرونی استفاده می‌شود [۱]. از ویژگی‌های منحصربه‌فرد چندسازه‌های الیاف سیمانی می‌توان به مقاومت در برابر آتش، عوامل مخرب بیولوژیک، عدم ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی، پایداری ابعاد، دانسیته کم و قیمت بسیار مناسب آن در مقایسه با سایر مصالح ساختمانی اشاره کرد [۲]. محصولات چندسازه‌های الیاف سیمانی با دو روش مختلف در صنعت پخت می‌شوند. روش اول پخت در هوای آزاد و روش دیگر پخت در اتوکلاو تحت دما و فشار بالا است. روش تولید اتوکلاو در سراسر جهان به‌خوبی شناخته‌شده است و از نظر تجاری،

<sup>۱</sup> Fiber cellulose composite

باشد [۷]. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی بر روی استفاده از تیمارهای شیمیایی سطح (تیمار با ایزوسیانات و الیاف تیمار شده با سیلان) روی الیاف سلولزی برای کاهش خاصیت جذب و بهبود چسبندگی آنها با ماتریس انجام شده است [۸، ۹]. مسدود کردن مسیرهای شیمیایی باعث کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل و اکشن‌دهنده می‌شود که هم‌زمان پیوندهای بین الیاف سلولزی و ماتریس سیمانی ایجاد می‌شود [۸، ۹]. علاوه بر این، اصلاح الیاف سلولزی برای محافظت از مناطق آمورف سلولزی که در آن نقاط آسیب‌پذیر یافت می‌شود و مستعد تخریب الیاف در محیط قلیایی است؛ بنابراین، ترکیب اجزای معدنی (در مقیاس نانو) بر روی سطح الیاف خمیر سلولزی ممکن است یک گزینه امیدوارکننده باشد [۱۱]. رسوب نانوسیلیس بر روی سطح خمیر الیاف سلولزی که یک پوشش همگن و کاهش ظرفیت جذب آب الیاف باعث می‌شود. همچنین این روش باعث بهبود یک رابط بین الیاف و ماتریس سیمانی می‌شود؛ اما مقدار ماده نانوسیلیس افزوده شده باید در حد بهینه و مطلوب بوده و افزودن بیش از اندازه این ماده باعث تردی و شکنندگی فرآورده می‌شود. بنابراین، هدف از این مطالعه بررسی رسوب نانو سیلیس روی سطح الیاف سلولزی بر روی خواص مکانیکی چندسازه‌های الیاف سیمانی اتوکلاو شده در مقیاس صنعتی است. لازم به ذکر است در این تحقیق چندسازه‌ها با فرآیند هچک ساخته شده است.

## مواد و روش‌ها

### مواد

در این مطالعه الیاف سلولزی شامل الیاف سلولزی بکر (تهیه شده از گونه‌های داگلاس فیر، هملاگ و نراد) با درجه روانی  $CSF^{۳}$  ۶۸۶ و طول ۲ میلی‌متر ساخته شده از شرکت سلولزی یو پی ام<sup>۴</sup> (فنلاند) تهیه شد. همچنین سیمان تیپ یک از شرکت سیمان گلستان، سیلیس از شرکت ازن‌دریان همدان مشخصات آنها در جدول ۱ نشان داده شده

آنها به‌طور گسترده‌ای در صنعت ساخت‌وساز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. اولویت چندسازه‌های سیمانی با الیاف ساخته شده در مقیاس انبوه در قرن نوزدهم، آزیستی بود که در اوایل ۱۹۸۵ با اختراع فرآیند هچک<sup>۱</sup> برای تولید چندسازه‌های سیمانی با الیاف به کار گرفته شد [۴]. الیاف آزیست به علت مقاومت بالا، پایداری زیاد در محیط قلیایی استحکام زیادی در چندسازه ایجاد می‌کند. علیرغم این ویژگی‌ها، از حدود سی سال پیش تاکنون کاربرد الیاف آزیست در کشورهای پیشرفته جهان، به سبب خطرات تنفسی و سرطان‌زایی با محدودیت‌های شدیدی مواجه است [۴]. در سال‌های اخیر، محققین زیادی به بررسی اثر الیاف سلولزی به‌عنوان انتقال‌دهنده و باربر نیرو در مواد چندسازه پرداخته‌اند [۵]. الیاف سلولزی با توجه به ویژگی‌ها جالب توجهی که دارند از جمله تجدید پذیر بودن، در دسترس بودن، غیر سمی، قیمت مناسب، دانسیته کم و خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب آنها جایگزین مناسب تقویت‌کننده‌های معمولی مانند آزیست در چندسازه‌های الیاف سیمانی به شمار می‌روند [۶]. چندسازه‌های سیمانی تقویت شده با الیاف سلولزی در مقایسه با چندسازه‌های سیمان تقویت نشده با الیاف از مقاومت خمشی، انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر ترک بیشتری برخوردار هستند. در حالیکه تعامل سطحی بین الیاف با ماتریس سیمان، اغلب به دلیل عدم ثبات ابعادی الیاف سلولزی با توجه به ماهیت آب‌دوستی آنها با مانع مواجه است [۷]. علاوه بر این شرایط قلیایی زیاد خمیر سیمان (pH حدود ۱۳) و وجود کریستال‌های هیدروکسید کلسیم (CH) در محلول، باعث حل شدن ترکیبات لیگنین و همی‌سلولز الیاف، تخریب زنجیره‌های مولکولی سلولز و کاهش درجه پلیمریزاسیون آن می‌شود که منجر به کاهش انعطاف‌پذیری و مقاومت الیاف می‌شود [۷]. بنابراین، تخریب الیاف سلولزی در ماتریس‌های سیمان یکی از موضوعات اساسی است که به‌منظور کاربرد گسترده آن در چندسازه‌های مختلف باید بهبود یابد. به‌منظور کاهش تخریب الیاف سلولزی در ماتریس سیمان و بهبود دوام چندسازه‌های الیاف سیمانی، اصلاح خمیرالیاف سلولزی به‌وسیله تیمارهای شیمیایی سطح ممکن است یک گزینه

<sup>2</sup> Virgin cellulose

<sup>3</sup> Canadian Standard Freeness

<sup>4</sup> UPM

<sup>1</sup> Hotscheck

است. محلول نانو سیلیس کلونیدی با دانسیته  $1/2 \text{ g/cm}^3$ ، درصد خلوص ۳۰ درصد، سطح ویژه  $70-100 \text{ m}^2/\text{g}$  و اندازه ذرات  $10-15 \text{ nm}$  از شرکت ویستا شیراز تهیه گردید.

جدول ۱- مشخصات نانو سیلیس و ترکیبات شیمیایی سیمان

| ترکیبات شیمیایی                | سیمان | سیلیس |
|--------------------------------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | ۲۳/۸  | ۹۸/۲۰ |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ۴/۰   | ۰/۴۸  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ۰/۴۵  | ۰/۰۷  |
| CaO                            | ۶۳/۰  | ۰/۴۷  |
| MgO                            | ۳/۰   | ۰/۰۵  |
| Na <sub>2</sub> O              | ۰/۱۵  | ۰/۲۷  |
| K <sub>2</sub> O               | ۰/۰۵  | ۰/۱۴  |

### روش ساخت نانو چندسازه‌ها

جهت ساخت چندسازه‌های الیاف سیمانی (اتوکلاوه) از فرآیند بکار رفته در کارخانه شرکت دیوار پوشش سیمان پارت استفاده شد. بدین منظور ابتدا خمیر الیاف سلولزی پالایش شده سپس با مقادیر مختلف نانوسیلیس (۳ و ۵ درصد وزنی سیمان) به مدت ۲ ساعت هم زده شدند. سپس محلول الیاف سلولزی حاوی نانو سیلیس به مدت ۱۰ دقیقه با سیلیس مخلوط شدند. در نهایت محلول حاصل به سیمان به مدت ۲۰ دقیقه اضافه گردید. نسبت اختلاط الیاف سلولزی، سیلیس و سیمان در این فرآیند (۸، ۳۳ و ۵۹ درصد بر مبنای جرم خشک) در نظر گرفته شده است. (آب مصرفی نیز به مقدار ۴ برابر وزن سیمان استفاده شد). در مرحله بعد دوغاب به مدت ۲۰ دقیقه در اسلاری هم زده و روی نقاله ریخته شدند و آب اضافی توسط سیستم مکش از نمونه خارج شد. پس از آبیگری محلول به صورت لایه‌ای با ضخامت ۰/۶ میلی‌متر بر روی غلتکی با قطر ۱۶۳ سانتی‌متر و فشار ۵ بار تا ضخامت (۱۰ میلی‌متر) فشرده گردید. چندسازه‌های ساخته شده (با ابعاد  $120 \times 240$  سانتی‌متر) روی واگن قرار می‌گیرد و به کمک خطوط ریلی تعبیه شده در کف کارخانه، به داخل سالن پیش‌گرمایش با درجه حرارت ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و رطوبت ۲۰ درصد هدایت شده و به مدت حدود ۸ ساعت در آنجا نگهداری شدند. ورودی و خروجی سالن گرمایش به خوبی پوشانده می‌شود تا مانع از اتلاف رطوبت و حرارت شود. در انتها نمونه‌های نانو

چندسازه‌های به مدت ۱۰ ساعت در دمای حدود ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۰ بار در اتوکلاو پخت شدند [۹]. پس از خارج شدن از دستگاه اتوکلاو، جهت خروج رطوبت اضافی به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد وارد خشک‌کن شدند.

### اندازه‌گیری خواص مکانیکی

مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته خمشی) با استفاده از دستگاه خمش سه‌نقطه‌ای ساخت ایران در (آزمایشگاه کنترل کیفیت کارخانه) اندازه‌گیری شدند. مطابق با استاندارد EN۱۲۴۶۷ نمونه‌های با ابعاد  $10 \times 250 \times 250$  میلی‌متر (طول  $\times$  پهنا  $\times$  ضخامت) تهیه شدند. طول دهانه و سرعت حرکت بارگذاری به ترتیب ۲۰۰ میلی‌متر و ۳ میلی‌متر بر دقیقه تعیین شد.

### میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی

خواص مورفولوژی الیاف اصلاح‌نشده (UMF)، اصلاح‌شده (MF) و سطح شکست نمونه‌ها بعد از آزمون مکانیکی مقاومت خمشی در حالت خشک به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) مدل MIRA3TESCAN-XM ساخت کشور چک در (مرکز پژوهش متالوژی رازی) بررسی شد. بدین منظور نمونه‌ها با لایه‌های از طلا جهت رسانا شدن پوشش داده

<sup>1</sup> Unmodified Fiber

<sup>2</sup> Modified Fiber

۱۱۰) (۲θ=۱۸/۷°) است که فقط معرف بخش آمورف سلولز است.

**طرح آماری:** نتایج حاصل از اندازه‌گیری خواص مکانیکی در قالب طرح کاملاً تصادفی با استفاده از نرم‌افزار SPSS در سطح اعتماد ۹۵ درصد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و سپس مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن انجام شد.

## نتایج و بحث

### خواص مکانیکی

تأثیر الیاف اصلاح‌نشده (UMF) و الیاف اصلاح‌شده (MF) روی مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته خمشی چندسازه‌های سیمانی در حالت خشک و مرطوب در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، با اصلاح الیاف سلولزی مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته خمشی چندسازه‌های افزایش یافت. بالاترین مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته خمشی در هر دو حالت در چندسازه‌های الیاف سیمانی با ۳ درصد نانوسیلیس مشاهده شد. افزایش خواص مکانیکی به دو دلیل است: ۱- گروه‌های عامل هیدروکسیل نانو سیلیس با گروه‌های هیدروکسیل الیاف سلولزی پیوند هیدروژنی برقرار می‌کند و با مسدود کردن مسیرهای شیمیایی باعث کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل در دسترس و تجمع الیاف به یکدیگر، بهبود پراکنش یکنواخت الیاف در سیمان و در نهایت منجر به افزایش مقاومت مکانیکی شده است. ۲- از طرف دیگر به دلیل واکنش شیمیایی بین ذرات نانو سیلیس که روی سطح الیاف سلولزی پوشش داده شده با هیدروکسید کلسیم و تشکیل محصولات هیدراتیون ژل سیلیکات هیدرات کلسیم، باعث کاهش تخلخل در چندسازه‌ها و افزایش پیوند بین الیاف و سیمان شده است [۱۱]. در حالی که مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته خمشی چندسازه‌های با افزایش درصد محتوای نانوسیلیس (۵ درصد) کاهش یافت. نانوسیلیس به علت انرژی سطحی زیاد، تمایل به تجمع و جذب یکدیگر دارند. این گروه‌ها می‌تواند با ایجاد پیوند هیدروژنی باعث ایجاد تجمع در سطح الیاف شوند. با توجه به مقاومت مکانیکی مورد قبول کارخانه دیوار پوشش برای چندسازه‌های سیمانی ۱۰

شدند و سپس با میکروسکوپ با اختلاف پتانسیل الکتریکی ۱۵ کیلوولت برای مطالعه سطح نمونه‌ها مورد بررسی قرار همچنین برای تعیین ترکیبات شیمیایی روی سطح الیاف و چندسازه‌ها از سیستم طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد.

### طیف‌سنجی مادون قرمز

به منظور بررسی تغییرات گروه‌های عاملی موجود در الیاف و چندسازه‌ها از طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) مدل RX1 ساخت شرکت Perkin Elmer آمریکا در (دانشگاه منابع طبیعی و کشاورزی گرگان) استفاده شد. برای این منظور، ابتدا نمونه‌ها به صورت پودر با ماده برمید پتاسیم مخلوط و به وسیله پرس دستی قرص فشرده تهیه شدند. سپس قرص تولیدی در سلول دستگاه تحت تابش طیف مادون قرمز در دامنه  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  با درجه تفکیک  $4 \text{ cm}^{-1}$  قرار گرفت و با اسکن از هر نمونه طیف مربوطه امواج استخراج شد.

### آزمون پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با به کارگیری پراش سنج D8-ADVANCE ساخت شرکت STOE در (مرکز پژوهش متالوژی رازی) به دست آمده آمد. ولتاژ شتاب‌دهنده ۴۰ Kv و جریان ۳۰ mA با استفاده از تابش  $\text{Co K}\alpha$  اعمال شد. در این آزمون نمونه‌ها به صورت پودر تهیه شدند و سپس منحنی-های پراش در محدوده زاویه پراکنش  $2\theta=4-80^\circ$  با سرعت پویش ۴ درجه بر دقیقه به دست آمده آمدند. برای تعیین درصد کریستالیت سلولز موجود در الیاف سلولزی از روش Segal و همکاران (۱۹۵۹) استفاده شد [۱۰].

$$X_{Cr}(\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \quad (1)$$

که در آن،  $X_{Cr}$  درجه کریستالیت،  $I_{200}$  ارتفاع پیک در  $200^\circ$  (۲۲/۸°) که معرف هم بخش کریستالین و هم بخش آمورف سلولز است،  $I_{am}$  ارتفاع پیک در

توانایی انتقال بار از الیاف به ماتریس و کاهش مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته خمشی ناشی از ذخیره کردن نمونه‌ها در آب و جذب رطوبت دانست. این نتایج با نتایج Gorzelanczyk و همکاران (۲۰۲۰) مطابقت دارد [۱۲].

مگا پاسگال است، نمونه‌های چندسازه حاوی ۳ درصد نانو سیلیس می‌تواند محصولی جایگزین چندسازه‌های سیمانی تولیدی این شرکت باشد. همچنین نتایج نشان داد، مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته خمشی نمونه‌ها در حالت مرطوب کاهش یافت. این کاهش می‌تواند به دلیل ضعیف شدن الیاف، چسبندگی کمتر الیاف در سیمان و عدم

جدول ۲- مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته خمشی نمونه شاهد و چندسازه‌های حاوی نانوسیلیس

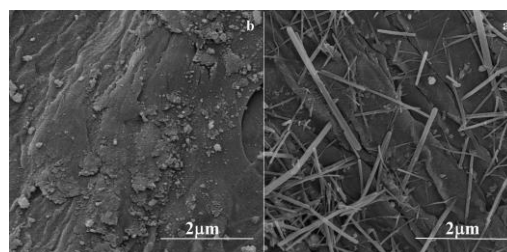
| مواد      | مدول الاستیسیته در حالت خشک (MPa) | مدول گسیختگی در حالت خشک (MPa) | مدول الاستیسیته در حالت مرطوب (MPa) | مدول گسیختگی در حالت مرطوب (MPa) |
|-----------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| FCC+NS0%  | ۴۲۶۶/۷±۷۰/۳ <sup>a</sup>          | ۹/۵±۰/۴ <sup>a</sup>           | ۲۸۶۳/۲±۱۰۵/۳ <sup>a</sup>           | ۸/۲±۰/۱ <sup>a</sup>             |
| FCC+NS 3% | ۴۷۴۹/۸±۴۴/۷ <sup>b</sup>          | ۱۰/۷±۰/۴ <sup>b</sup>          | ۳۴۳۹/۵±۶۶/۳ <sup>b</sup>            | ۸/۴±۰/۴ <sup>a</sup>             |
| FCC+NS5%  | ۴۶۱۴/۲±۱۳/۷ <sup>b</sup>          | ۹/۶±۰/۱ <sup>a</sup>           | ۳۲۰۰/۴±۴۲/۷ <sup>b</sup>            | ۸/۲±۰/۳ <sup>a</sup>             |

\*مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح  $P < 0/05$  در هر ستون با یکدیگر اختلاف معنی دار دارند

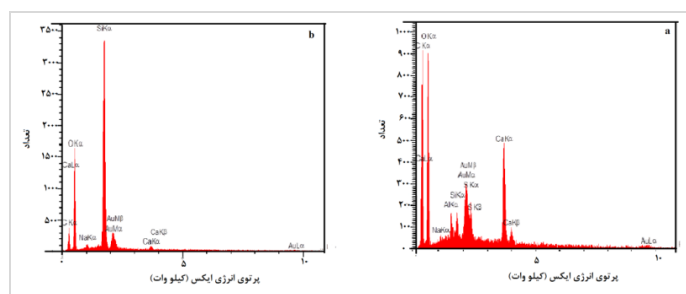
غلظت Si در سطح MF در مقایسه با UMF وجود دارد که خود شاهدهی دال بر اصلاح مؤثر الیاف سلولزی با نانوسیلیس و پراکنش یکنواخت آنها روی سطح الیاف است (شکل ۲b) [۱۳]. در اثر رسوب نانوسیلیس روی سطح الیاف از ارتفاع پیک کربن کاسته شده است که دلیل آن واکنش‌های گروه‌های هیدروکسیل سطح الیاف سلولزی با ذرات نانوسیلیس پوشش داده شده است [۱۳]. اگرچه هیچ اطلاعاتی از اندازه‌گیری EDS در مورد ضخامت یا درجه پوشش نانوسیلیس در دسترس نیست، اما نتایج نشان می‌دهد نانوسیلیس روی سطح الیاف رسوب کرد، زیرا افزایش شدت پیک Si در MF بسیار چشم‌گیر بود. بنابراین روش اصلاح موفقیت‌آمیز بوده است.

### مورفولوژی الیاف

شکل‌های ۱ و ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی FE-SEM و آنالیز EDS روی UMF و MF نشان می‌دهد. سطح MF (شکل ۱b) در مقایسه با سطح UMF (شکل ۱a) به‌طور قابل توجهی زبرتر بود. این اختلاف به دلیل وجود ذرات نانوسیلیس در سطح الیاف سلولزی بود. عناصر اصلی موجود در سطح UMF و MF توسط آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی ایکس (EDS) نشان داده شد. همان‌طور که در شکل ۲a مشاهده می‌شود، نمونه UMF که اساساً از کربن (C) و اکسیژن (O) تشکیل شده است، دارای مقادیر اندک و ناچیز سدیم (Na)، آلومینیوم (Al) و سیلیسیم (Si) است. در حالیکه افزایش قابل توجهی از



شکل ۱- تصاویر FE-SEM الیاف اصلاح نشده (a) و اصلاح (b)

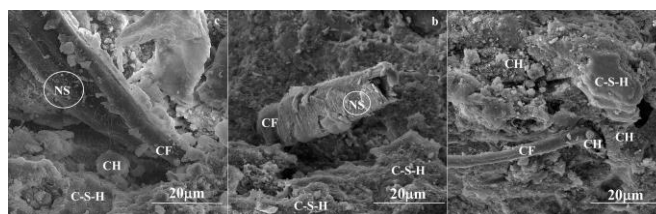


شکل ۲- تصاویر EDS الیاف اصلاح نشده (a) و الیاف اصلاح شده (b)

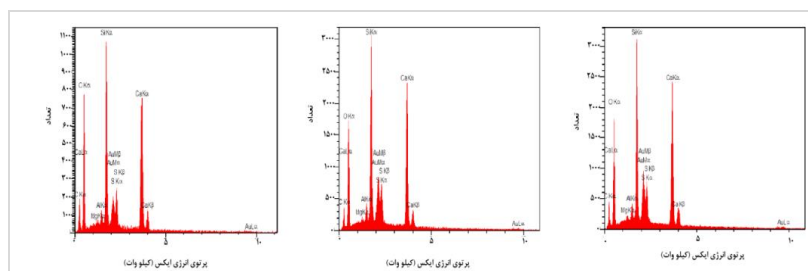
باعث بهبود چسبندگی بین الیاف سلولزی و سیمان شده است [۱۴] و متعاقب آن سبب افزایش مقاومت مکانیکی چندسازه‌ها گردید. مورفولوژی نمونه با ۵ درصد افزودن نانو سیلیس در شکل C ۳ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود حجم تشکیل ژل C-S-H در این نمونه‌ها کمتر است. در واقع کاهش تولید ژل C-S-H منجر به شکل‌گیری اتصال ضعیف بین الیاف و سیمان، منافذ بیشتر و کاهش خواص مکانیکی شده است. همچنین آگلومره شدن نانوسیلیس روی سطح الیاف قابل مشاهده است (شکل ۳f). در شکل ۴ نتایج EDS نمونه‌ها نشان داد، میانگین نسبت Ca/Si با افزودن نانو سیلیس کاهش یافت (شکل ۴b و ۴c) در حقیقت، نسبت Ca/Si در هیدرات‌ها محتوای CH را در (C-S-H) منعکس می‌کند. به‌طور کلی، افزایش نسبت Ca/Si نشان‌دهنده محتوای بیشتر CH است. بر این اساس کاهش نسبت Ca/Si به‌وسیله افزودن نانو سیلیس را می‌توان به واکنش آن‌ها با CH نسبت داد [۱۵].

### بررسی ریزساختاری

شکل ۳ سطح شکست نمونه شاهد و چندسازه‌های حاوی مقادیر مختلف نانوسیلیس نشان می‌دهد. شکل ۳a نمونه شاهد عدم پیوستگی بین الیاف و ماتریس سیمان را به‌وضوح نشان می‌دهند. همچنین در شکل ۳a مقدار زیادی از کریستال‌های CH به‌خوبی توسعه یافته است که این بدان معنی است که در نمونه‌های بدون نانوسیلیس، تخلخل چندسازه‌های الیاف سیمانی نسبتاً زیاد است و کریستال‌های هیدروکسید کلسیم (CH) فضای کافی برای رشد دارد. در شکل ۳b (با ۳ درصد نانوسیلیس)، می‌توان یک ساختار بسیار متراکم را در ماتریس سیمان سخت شده مشاهده کرد. در این تصاویر، به دلیل وجود نانوسیلیس، حجم ژل هیدروکسید کلسیم سیلیکات (C-S-H) تشکیل شده از واکنش پوزولانی نانوسیلیس با کریستال‌های CH نسبت به نمونه شاهد بیشتر بوده و همچنین شاهد رشد C-S-H در مکان‌های گسترده چندسازه‌های الیاف سیمانی حاوی نانوسیلیس به‌صورت همگن است که



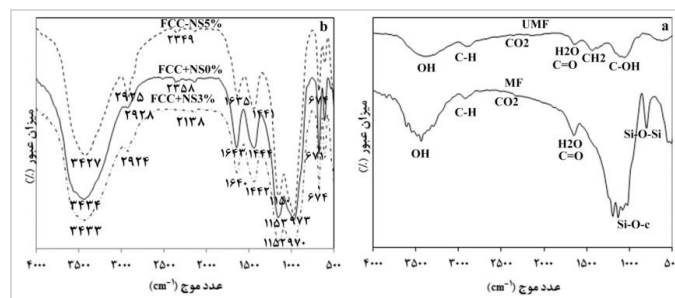
شکل ۳- تصاویر FE-SEM نمونه شاهد (a)، چندسازه‌های حاوی ۳ درصد نانو سیلیس (b) و ۵ درصد نانو سیلیس (c)



شکل ۴- طیف‌سنجی EDS نمونه شاهد (a) چندسازه‌های حاوی ۳ درصد نانو سیلیس (b) و ۵ درصد نانو سیلیس (c)



اصلی سیلیس را نشان می‌دهد که در ناحیه نزدیک به  $cm^{-1}$  ۱۱۱۲،  $cm^{-1}$  ۷۹۸ و  $cm^{-1}$  ۵۰۷ قابل تشخیص هستند و به ترتیب به ارتعاشات کششی Si-O-C، Si-O-Si و Si-O-Si نسبت داده می‌شوند [۱۶، ۱۳، ۱۷]. وجود این پیک‌ها نشان می‌دهد که پیوند شیمیایی قوی بین سلولز و نانوسیلیس پس از اصلاح سطحی ایجاد شده است [۱۳، ۱۷]. شکل ۵b طیف FTIR نمونه شاهد و چندسازهای حاوی نانوسیلیس نشان می‌دهد. پیک جذب شده برای نمونه شاهد و چندسازهای حاوی نانوسیلیس در  $cm^{-1}$  ۳۴۳۳ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های OH کریستال‌های CH است که در طی هیدراتاسیون  $CS_3$  و  $CS_2$  و گروه‌های OH آزاد مولکول‌های آب موجود در مخلوط تشکیل شده است. این پیک با افزودن نانوسیلیس کاهش می‌یابد و این به دلیل کاهش گروه‌های OH آزاد، کاهش کریستال‌های CH و افزایش C-S-H است [۱۶، ۱۸].



شکل ۵- طیف‌سنجی الیاف سلولزی اصلاح‌نشده، اصلاح‌شده (a) و نمونه شاهد و چندسازهای حاوی ۳ و ۵ درصد نانوسیلیس (b)

کریستال الیاف کمک می‌کنند [۱]. در (شکل ۶b) نمودارهای XRD نمونه شاهد و چندسازهای با درصدهای مختلف نانوسیلیس ارائه شده است. شدت پیک کریستال‌های CH در الگوی XRD مربوط به محتوای نسبی کریستال‌های CH در هیدرات‌ها را منعکس می‌کند که روند هیدراتاسیون سیستم سیمانی را نشان می‌دهد [۱۹]. همان‌طور در شکل ۶b مشاهده می‌شود، به‌واسطه واکنش پوزولانی نانو سیلیس محتوای CH در هیدرات کاهش یافته است [۱۹]. همچنین افزایش شدت پیک مربوط به C-S-H در نمونه‌های حاوی نانو سیلیس در مقایسه با نمونه شاهد مشاهده شد [۱۹، ۲۰]. نانوسیلیس به

### طیف‌سنجی فروسرخ

شکل ۵a نشان‌دهنده طیف FTIR نمونه‌های UMF و MF است. در UMF و MF پیک‌های موجود در ناحیه بین  $cm^{-1}$  ۳۶۰۰-۳۳۹۰،  $cm^{-1}$  ۲۹۰۰،  $cm^{-1}$  ۱۸۰۰-۱۶۴۰،  $cm^{-1}$  ۱۴۳۴، ۱۰۶۰ و ۶۰۹ به ترتیب مربوط به حضور گروه‌های هیدروکسیل (OH) در سلولز و کشش آلیفاتیک C-H از گروه‌های متیل، کشش C=O از گروه‌های کربونیل که در همی سلولزهای و وجود  $CH_2$  خمش در لیگنین، کشش C-O در سلولز و همی سلولزها و گروه‌های هیدروکسیل الکلی است [۱۶، ۱۳]. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن نانوسیلیس شدت پیک جذب شده در  $cm^{-1}$  ۳۳۹۰ کاهش یافت. علاوه بر این، پیک جذب شده در ناحیه  $cm^{-1}$  ۳۳۹۰ در نمونه‌های MF کمی به  $cm^{-1}$  ۳۴۳۰ تغییر مکان داد. این نتایج وجود نانوسیلیس در الیاف سلولزی و تعامل قوی بین گروه‌های OH سلولز و نانوسیلیس را نشان می‌دهد [۱۶]. همچنین طیف IR نمونه‌های MF سه پیک

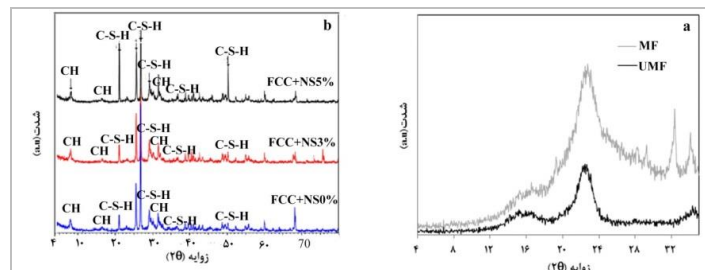
### بررسی ساختار چندسازها به کمک پراش

#### پرتوایکس

نتایج حاصل از بررسی ساختار کریستالینه الیاف سلولزی با استفاده از اشعه ایکس در شکل ۶a نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، طیف XRD نمونه UMF شبیه به ساختاری سلولزی تغییرنیافته (سلولز I بتا) است و پیک‌هایی در نواحی ۲θ برابر با ۱۸/۸، ۲۲/۶ و ۳۴/۳۲ درجه دارد. درجه کریستالی نمونه UMF (۷۱ درصد) و برای نمونه MF (۵۶ درصد) محاسبه شد. نانو سیلیس به‌عنوان یک ماده، بی‌شکل بودند، زمانی که از نظر شیمیایی به سطح الیاف متصل می‌شوند به کاهش نسبی

تولید می‌کند، پس در این واکنش پوزولانی محتوای CH کاهش می‌یابد. [۱۹،۲۰].

دلیل سطح ویژه بسیار بالای خود بسیار واکنش‌پذیر است، در نتیجه با CH واکنش داده و ژل C-S-H را



شکل ۶- تصاویر اشعه ایکس الیاف اصلاح‌نشده، اصلاح‌شده (a) و نمونه شاهد، چندسازه‌های حاوی ۳ و ۵ درصد نانوسیلیس (b)

شیمیایی بین الیاف و سیمان افزایش یافت و خواص مکانیکی بهبود یافت. همچنین با این روش می‌توان ۱ درصد الیاف مورد استفاده در کارخانه کاهش داد که باعث کاهش هزینه کارخانه می‌شود. همچنین لازم به ذکر است تولید این محصول در کارخانه دیوار پوشش سیمان پارت قابل قبول بود و این شرکت در حال تولید این محصول است و وارد بازار شده است.

### سپاسگزاری

نگارندگان بر خود لازم می‌دانند، از مدیریت محترم شرکت دیوار پوشش سیمان پارت، جناب آقای دکتر سعید اسدی و جناب آقای مهندس محمد اسدی به دلیل تأمین مواد اولیه و تجهیزات مورد نیاز تولید و آزمون نمونه‌ها و از مدیر تولید کارخانه جناب آقای مهندس میرزایی تشکر و قدرانی نمایند.

### نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد، اصلاح سطح الیاف سلولزی توسط رسوب نانوسیلیس با موفقیت به دست آمده آمد. نانوسیلیس سازگاری الیاف سلولزی با سیمان افزایش داد و ایجاد برهم‌کنش قوی بین آن دو باعث بهبود خواص چندسازه‌های الیاف سیمانی شده است. بطوریکه نشانه این پدیده در بهبود خواص مکانیکی مشاهده گردید. بهترین نتایج مقاومت و مدول خمشی در سطح ۳ درصد نانوسیلیس مشاهده شد. طیف‌سنجی FTIR اصلاح الیاف سلولزی با نانو سیلیس تأیید کرد. همچنین نتایج تصاویر میکروسکوپی بهبود فصل مشترک الیاف و سیمان در اثر اصلاح با نانوسیلیس را نشان داد. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده از این تحقیق روش اصلاح سطح الیاف سلولزی در این تحقیق به توسعه مواد چندسازه مبتنی بر سیمان تقویت‌شده با الیاف در این کارخانه کمک می‌کند. در واقع با اصلاح الیاف سلولزی با نانو سیلیس واکنش

### منابع

- [1] Raabe, J., Santos, L.P., Del Menezzi, C.H.S., and Tonoli, G.H.D., 2018. Effect of nano-silica deposition on cellulose fiber on the initial hydration of the portland cement. *Bioresources*, 13(2): 3525-3544.
- [2] Pirie, B.J., Glasser, F.P., Schmitt-Henco, C., and Akers, S.A.S., 1990. Durability studies and characterization of the matrix and fiber-cement interface of asbestos-free fiber-cement products. *Cement and Concrete Composites*, 12: 233-244.
- [3] Coutts, R.S.P., 2005. A review of Australian research into natural fiber cements composites. *Cement and Concrete Composites*, 27: 518-526.
- [4] Nicholson, W.J., 2001. The carcinogenicity of chrysotile asbestos. A review", *Ind. Health*, 39: 57-64.



- [5] Tonoli, G.H.D., Belgacem, M.N., Siqueira, G., Bras, J., Savastano, H., and Lahr, F.A.R., 2013. Processing and dimensional changes of cement-based composites reinforced with surface-treated cellulose fibers. *Cement and Concrete Composites*, 37: 68–75.
- [6] Wei, J., and Meyer, C., 2015. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. *Cement and Concrete Research*, 73: 1-16.
- [7] Wei, J., 2018. Degradation behavior and kinetics of sisal fiber in pore solutions of a sustainable cementitious composite containing metakaolin. *Polymer Degradation and Stability*, 150: 1-12.
- [8] Ashori, A., Sheykhnazari, S., Tabarsa, T., Shakeri, A., and Golalipour, M., 2012. Bacterial cellulose/silica nanocomposites: preparation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 90:413–418.
- [9] Soydan, A.M., Kadirsari, A., Duymaz, B., Akdeniz, R., and Tunaboylu, B., 2018. Characterization of fiber-cement composites reinforced with alternate natural cellulosic fibers. *Eskisehir Technical University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 19 (3):720-730.
- [10] Segal, L., Creely, J., Martin, A., and Conrad, C., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29 (10):786-794.
- [11] Hee Heo, G., Park, J.G., Song, K.-C., Park, J.-H., and Min Jun, H., 2020. Improving the Interfacial Bond Properties of the Carbon Fiber Coated with a Nano-SiO<sub>2</sub> Particle in a Cement Paste Matrix *Advances in Civil Engineering*, 2020: 1-18.
- [12] Gorzelanczyk, T., Schabowicz, K., and Szymków, M., 2020. Tests of Fiber Cement Materials Containing Recycled Cellulose Fibers. *Materials*, 13, (2758): 2-20.
- [13] Raabe, J., Fonseca, A.S., Bufalino, L., Ribeiro, C., Martins, M.A., Marconcini, J. M., and Tonoli, G.H.D., 2014. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO<sub>2</sub>) nanoparticles on cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, 114 (2014): 424–431.
- [14] Ning, J., Li, S.M., Ma, M.G., Zhu, J.F., and Sun, R.C., 2011. Synthesis and characterization of cellulose-silica composite fiber in ethanol/water mixed solvents. *BioResources*, 6(2): 1186-1195.
- [15] Liu, H., Zhang, Y., Tong, R., Zhu, Z., and Lv, Y., 2020. Effect of nano-silica on the impermeability of cement-fly ash system. *Advances in Civil Engineering*, 2020:1-12.
- [16] Lu, T., Jiang, M., Jiang, Z., Hui, D., Wang, Z., and Zhou, Z., 2013. Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites. *Composites: Part B*, 51: 28–34.
- [17] Shi, J., Lu, L., Guo, W., Zhang, J., and Cao, Y., 2013. Heat insulation performance, mechanics, and hydrophobic modification of cellulose–SiO<sub>2</sub> composite aerogels. *Carbohydrate Polymers*, 98: 282–289.
- [18] Bjornstrom, J., Martinelli, A., Matic, A., Borjesson, L., and Panas, I., 2004. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement. *Chemical Physics Letters*, 392 (3):242-248.
- [19] Kim, J.J., Rahman, M.K., Al-Majed, A.A., Al-Zahrani, M.M., and Reda Taha, M.M., 2013. Nano-silica effects on composition and silicate polymerization in hardened cement paste cured under high temperature and pressure. *Cement and Concrete Composites*, 43: 78-85.
- [20] Aly, M., Hashmi, M.S.J., Olabi, A.G., Messeiry, M., Abadir, E.F., and Hussain, A.I., 2012. Effect of colloidal nano-silica on the mechanical and physical behavior of waste-glass cement mortar. *Materials and Design*, 33: 127–135.

## Investigation of the effect of nano-silica deposition on cellulose fibers and the mechanical properties of autoclaved cement composites in industrial scale

### Abstract

In this study, the surface modification of cellulose fibers and its effect on the mechanical properties of fiber-cement composite was evaluated. The fiber modification was conducted through deposition of nano-silica at two levels of 3 and 5 wt % (based on the dry weight of cement) on the surface. The fibers and composites were characterized by emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectrum (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD). Also, mechanical in the wet and dry state of cement fiber composites was investigated. FE-SEM and EDS analysis of the modified fibers showed that the nano-silica deposited on the fiber surface, as observed by the increase of the Si peak in the EDS measurement, which proved the effective modification of cellulose fibers with well-dispersed nano-silica on the fiber surface. The reaction of the hydroxyl groups of the cellulose fibers and chemical bonding between cellulose and silica was formed after superficial modification examined by FT-IR analysis. The crystallinity index of the fibers was reduced by 15%. The mechanical results showed that the presence of nano-silica treated fibers in the matrix increased the modulus of rupture (MOR) in wet and dry states.

**Keywords:** composite, nano-silica, cement, modified cellulose fiber, mechanical properties.

A. Asadi<sup>1</sup>  
M. R. Fatahani<sup>2</sup>  
Sh. Salehpour<sup>3\*</sup>  
H. Yosafi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> M.Sc., Student, Dept. of Engineering, Faculty of Mechanical Engineering University of Tehran, Iran

<sup>2</sup> Associate Prof., Dept. of Engineering, Faculty of Mechanical Engineering University of Tehran, Iran

<sup>3</sup> Ph.D. Graduate, Dept. of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Iran

<sup>4</sup> Associate Prof., Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

Corresponding author:  
[shoboosalehpour@ut.ac.ir](mailto:shoboosalehpour@ut.ac.ir)

Received: 2021/08/22  
Accepted: 2021/11/22