

تأثیر پیش تیمار قلیایی و آب جوش بر نم‌پذیری و خواص ساختاری بیوکامپوزیت آرد تنه نخل خرما - نشاسته گرمانرم

امیرحسین صادقی فرد^{۱*}، اکبر مستوری^۲، محمدمهدی فائزی پور^۳، مجید عزیزی^۴، حمید زارع حسین آبادی^۴

۱. کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۲. دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۳. استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۴. دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۰۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۱۴

چکیده

در این پژوهش با توجه به اهمیت چندسازه کامپوزیتی زیست‌سازگار، امکان ساخت و بهبود عملکرد یک کامپوزیت طبیعی بر پایه نشاسته گرمانرم و آرد الیاف تنه نخل خرما بررسی شد. برای تولید این کامپوزیت، از الیاف استحصال‌شده تنه نخل خرما و پلیمر نشاسته گرمانرم به نسبت برابر (۵۰ به ۵۰) استفاده شد. برای اصلاح سطح الیاف از هیدروکسید سدیم ۱ درصد و آب جوش استفاده شد. آزمون‌های جذب آب، واکنشیدگی ابعاد، دانسیته و رطوبت تعادل برای بررسی خواص فیزیکی انجام گرفت. از آزمون‌های زاویه تماس دینامیکی، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) به ترتیب برای بررسی خواص نم‌پذیری سطح، تغییرات شیمیایی و ساختاری بیوکامپوزیت استفاده شد. نتایج نشان داد که هر دو پیش تیمار قلیایی و آب جوش با ایجاد تغییرات شیمیایی و مورفولوژیکی در ساختار بیوکامپوزیت‌ها، سبب ایجاد ارتباط بهتر فاز تقویت‌کننده با ماتریکس پلیمری می‌شوند. این موضوع موجب افزایش دانسیته و بهبود خواص کاربردی فرآورده مذکور شد. پیش تیمار قلیایی سبب افزایش نم‌پذیری و جذب آب بیوکامپوزیت نشاسته شد. اما پیش تیمار آب جوش به دلیل بهبود کریستالیت و تخریب همی سلولز در ایجاد ثبات ابعاد و کاهش نم‌پذیری کارآمدتر بود. در صورتی که تولید کامپوزیت زیست‌سازگار بادوام و کم‌هزینه همراه با خواص فیزیکی یادشده مدنظر باشد، استفاده از پیش تیمار آب جوش توصیه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: آرد تنه نخل خرما، بیوکامپوزیت، پیش تیمار آب جوش و قلیایی، کریستالیت، نم‌پذیری، نشاسته گرمانرم.

مقدمه

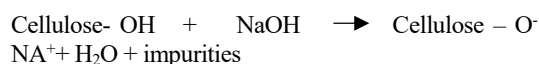
اوره فرمالدهید و ملامین فرمالدهید در اختلاط با الیاف سلولزی موجب بهبود خواص استحکامی و مقاومت در برابر جذب رطوبت آنها می‌شوند. در عصر حاضر استفاده بیش از حد از سوخت‌های فسیلی و افزایش روزافزون جمعیت علاقه مردم را به استفاده از پلیمرهای طبیعی در همه زمینه‌های زندگی افزایش داده است. در دو دهه اخیر استفاده از بیوپلاستیک‌ها در صنایع مختلف به‌عنوان جایگزین

امروزه از پلیمرهای گرماسخت و گرمانرم به‌طور گسترده در ساخت کامپوزیت‌های چوب پلاستیک استفاده می‌شود. اما این مواد محدودیت‌هایی برای استفاده دارند [۱]. برای مثال پلیمرهای گرماسخت از جمله رزین‌های فنولی،

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۱-۲۲۱۱۲۷۴۸

Email: sadeghi.fard@ut.ac.ir

تأثیر چندانی بر لیگنین زدایی نداشت. اما پیش تیمار قلیایی با هیدروکسید کلسیم ۲ درصد سبب کاهش کریستالیت‌ها شد [۷]. در تحقیقی نشان داده شد که پیش تیمار ۱ درصد قلیا هم سبب بهبود پایداری حرارتی و افزایش مقاومت کششی شد و هم تأثیر مثبتی بر ویژگی‌های مکانیکی الیاف خرما به‌عنوان فاز تقویت‌کننده داشت، در صورتی که پیش تیمار اسیدی سبب افت خواص مکانیکی شد [۸]. تحقیقات دیگری در زمینه تأثیر اصلاح سطح الیاف با پلاسما بر بهبود اتصال بافت پلیمری نشاسته با تقویت‌کننده لیگنوسولولزی الیاف نارگیل حاکی از آن بود که پیش تیمار پلاسما با کاهش نسبت لیگنین به سلولز، گذشته از بهبود مقاومت‌های مکانیکی، مقاومت به کشش را تا ۳۰۰ درصد افزایش داد [۳]؛ بنابراین هیدروکسید سدیم (NaOH) از رایج‌ترین مواد برای بهبود پیوند بین مونومرهای پلیمری و گروه‌های هیدروکسیل الیاف سلولزی مورد استفاده تلقی می‌شود. هیدروکسید سدیم قلیایی به‌طور مؤثر و کاربردی سبب حذف ناخالصی‌ها از سطح الیاف سلولزی می‌شود و در نهایت گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح سلولز را برای برقراری پیوند شیمیایی مؤثر با تقویت‌کننده آماده می‌کند [۹، ۱۰]. واکنش شیمیایی گروه‌های هیدروکسیل سلولز با هیدروکسید سدیم قلیایی به‌صورت زیر انجام می‌گیرد [۹، ۱۱].



ساختار فیزیولوژیکی مقاوم گیاه خرما در برابر شوری، گرما و خشکی محیط سبب سازگاری آن با مناطق یادشده می‌شود. ۳۳ کشور جهان تولیدکننده خرما هستند که در این میان ایران به لحاظ تولید بعد از کشور مصر مقام دوم جهان و از نظر سطح زیر کشت مقام اول جهان را در اختیار دارد. الیاف حاصل از تنه‌های نخل خشک‌شده و ضایعات حاصل از هرس نخل‌های خرما سرشار از سلولز، همی سلولز و لیگنین است، اما همه‌ساله بدون استفاده سوزانده و رها می‌شوند. از طرفی این الیاف به‌دلیل مقاومت کششی زیاد، در

پلاستیک‌های معمولی کانون توجه قرار گرفته است [۲]. مواد پلیمری برپایه نشاسته گرمانرم به‌دلیل فراوانی، قیمت کم، زیست‌تخریب‌پذیری و سهولت فراوری، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۳]. از طرفی نشاسته با وجود مزیت‌های فراوان، خواص مکانیکی ضعیف، مقاومت کم در برابر رطوبت، بی‌ثباتی ابعاد و ... را به‌همراه دارد. در حال حاضر، الیاف طبیعی به‌عنوان تقویت‌کننده کامپوزیت‌های مصرفی، در قطعات داخلی خودرو، صنایع بسته‌بندی و بخش‌هایی که تحمل بار زیاد، ضروری نیست کاربرد دارند. از انواع مختلفی از الیاف طبیعی مانند کتان، جوت، موز، کنف، نارگیل و ... می‌توان به‌عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها استفاده کرد [۴]. الیاف طبیعی به‌دلیل نسبت زیاد لیگنین به سلولز سبب کاهش سازگاری الیاف با پلیمر طبیعی مانند نشاسته می‌شوند که کاهش استحکام و دوام مکانیکی کامپوزیت را در پی دارد [۳]. در واقع چسبندگی و ارتباط مناسب بین الیاف و مواد پلیمری، از عوامل اصلی تعیین کیفیت بیوپلاستیک‌های تقویت‌شده است. اصلاح سطح الیاف با هدف بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی کامپوزیت چوب پلاستیک سبب افزایش عملکرد فرآورده‌های مهندسی در صنعت می‌شود [۵]. از این رو پیش تیماردهی الیاف طبیعی قبل از استفاده، به‌سبب کاهش درصد لیگنین و پکتین سبب بهبود سازگاری بافت پلیمری با تقویت‌کننده لیگنوسولولزی شده و در نتیجه استحکام و پایداری حرارتی بیوکامپوزیت دوچندان می‌شود، اما مزیت خواص فیزیکی ممکن است افت کند [۶]. تأثیر پیش تیمار قلیایی و آب جوش بر خواص مورفولوژیکی و ساختاری الیاف خرما برزلی^۱ نشان داد که پیش تیمار قلیایی با سود ۲ درصد بیشترین تأثیر را بر لیگنین زدایی و افزایش کریستالیت و سطح ویژه داخلی داشت، در حالی که آب جوش ۷۵ درجه سانتی‌گراد با افزایش جزئی کریستالیت،

روش آماده سازی الیاف لیگنوسلولزی

ابتدا تنه های نخل با قطر تقریبی ۳۵ سانتی متر به محل برش منتقل شدند. برای سهولت در استحصال الیاف، پوست خارجی تنه از کورتکس جدا شد. بعد از برش، الیاف خالص به روش فیزیکی و مکانیکی از بافت زمینه تیره جداسازی شد. در نهایت دسته های الیاف به طول ۱۰ سانتی متر بریده شده و برای پاک سازی گل ولای و از بین رفتن محتوای تیره به مدت ۱۵ دقیقه شست و شو داده شدند.

پیش تیمار و اصلاح سطح الیاف خرما

در این مرحله الیاف خشک قبل از تبدیل شدن به آرد به صورت جداگانه در سه سطح (بدون تیمار، تیمار با آب جوش و تیمار قلیایی با هیدروکسید سدیم) اصلاح شدند. الیاف پس از آماده سازی و دسته بندی، دو ساعت در داخل آب جوش تیمار شدند. برای تیمار قلیایی نیز الیاف دو ساعت در داخل آب قلیایی (۵۰ درجه سانتی گراد) حاوی یک درصد هیدروکسید سدیم قرار گرفتند. سپس الیاف از مخزن خارج شده و چند بار با آب برای پاک سازی از مواد استخراجی، ناخالصی ها و سود اضافی شست و شو شدند. در نهایت الیاف برای آسیاب کردن کاملاً خشک شدند.

فرایند ساخت پلیمر نشاسته ترموپلاستیک (TPS^۲) و

اختلاط برای ساخت بیوکامپوزیت

پودر نشاسته با درصد وزنی ۶۵ درصد، به صورت کاملاً یکدست در روغن گلیسرول (۳۵ درصد) ترکیب و سپس توسط دستگاه گرانول ساز آزمایشگاهی (Chopper) مدل Lec ساخت شرکت Dynisco، به صورت گرانول هایی به ابعاد یکسان و مشخص تولید شد. الیاف پیش تیمار شده و شاهد خشک توسط دستگاه مدل Retsch SK100 Gusseish آسیاب و برای فرایند اختلاط مواد پلیمر و آرد الیاف سلولزی با نسبت ثابت (۵۰ به ۵۰) از دستگاه

تقویت بیوپلاستیک ها کاربرد دارند [۱۲]. بنابراین بهره گیری از آنها در صنعت کامپوزیت به تولید محصولاتی با صرفه اقتصادی زیاد منجر می شود.

اصلاح سطحی الیاف طبیعی به کمک روش های فیزیکی یا شیمیایی، روشی مؤثر برای رفع معایب و بهبود عملکرد بیوکامپوزیت است [۳، ۱۰، ۱۳]. با وجود این، توجه به خواص رطوبتی و نپذیری بسیار حائز اهمیت است. از این رو هدف این پژوهش، بررسی مقایسه ای پیش تیمار قلیایی و آب جوش برای خالص سازی آرد الیاف تنه نخل خرما در راستای بهبود خواص فیزیکی و برقراری پیوند مطلوب آن با پلیمر طبیعی نشاسته گرمانرم و تولید کامپوزیت بادوام و مقاوم به رطوبت است.

مواد و روش ها

مواد

الیاف سلولزی برای استفاده در کامپوزیت طبیعی از تنه نخل خرما (*Phoenix dactyliferous L.*) و از شهرستان جهرم فارس و نشاسته خوراکی ذرت^۱ از کارخانه گلوکوزان قزوین تهیه شد. گلیسرول خوراکی به عنوان پلاستیسایزر از دفتر مرکزی شرکت دکتر مجللی در تهران خریداری شد. از سود سوزآور (NaOH) ساخت شرکت مرک آلمان برای پیش تیمار قلیایی استفاده شد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد به کاررفته در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد پلیمری

عناصر	جرم مخصوص (g/cm ³)	شکل ظاهری	اسیدیته (pH)
نشاسته	۱/۵	پودر سفید	۴/۷-۵
گلیسرول*	۱/۲۶	مایع	نزدیک ۵
هیدروکسید سدیم	۲/۱۳	قرص سفید	۱۴<

* از این ماده به مقدار ۳۵ درصد وزنی ثابت برای همه نمونه ها به نشاسته اضافه شد.

جذب آب و واکنشیدگی ضخامت با استفاده از روابط زیر محاسبه شد:

$$TS = \frac{T - T_0}{T_0} \times 100 \quad (1)$$

TS (t) = واکنشیدگی ضخامت در زمان مورد نظر (%)،
 T (t) = ضخامت نمونه غوطه‌وری (mm)، T (0) =
 ضخامت اولیه خشک (mm)

$$WA = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100 \quad (2)$$

WA (t) = مقدار جذب آب در زمان مورد نظر (%، M،
 = وزن نمونه بعد از غوطه‌وری (g)، M (0) = وزن اولیه
 خشک نمونه پیش از غوطه‌وری (g)

$$EMC = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100 \quad (3)$$

EMC (t) = مقدار رطوبت تعادل (%، M = وزن نمونه
 بعد از کلیماتیزه (g)، M (0) = وزن اولیه خشک نمونه (g)

$$D = \frac{M}{V} \times 100 \quad (4)$$

D = دانسیته برحسب g/cm^3 ، M = وزن نمونه، V =
 حجم نمونه

زاویه تماس (نم‌پذیری)

از دستگاه گونیومتر با مدل Pocket Goniometer PGX 68-
 76 ساخت سوئد واقع در دانشگاه تربیت مدرس برای
 اندازه‌گیری زاویه تماس قطره روی سطح نمونه‌ها استفاده
 شد.

طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (XRD)

از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس برای آنالیز ترکیب و
 بررسی تغییرات ساختار کریستالینت بیوکامپوزیت‌ها استفاده
 شد. برای این کار از دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتو
 ایکس (XRD) مدل X'Pert PRO MPD PANalytical
 Company ساخت هلند با منبع تابش تیوب مس، Cu
 ($\lambda = 1.78 \text{ \AA}$ ، 40 kV، 30 mA) واقع در پژوهشگاه مواد

اکسترودر دو ماریچ ناهمسوگرد شرکت Collin مدل
 Gimbh ساخت آلمان (۱۹۹۰) واقع در پژوهشگاه پلیمر و
 پتروشیمی ایران در تهران استفاده شد.

فرایند نهایی برای تولید بیوکامپوزیت آرد تنه نخل - نشاسته گرماترم

برای ساخت صفحات چندسازه کامپوزیتی مذکور،
 گرانول‌های کاملاً خشک به وسیله یک قالب فلزی توسط
 پارچه نسوز و دستگاه قالب‌گیری تحت فشار (پرس مذاب و
 گرم)، Toyo Seiki مدل Gap 1 ساخت ژاپن در پژوهشگاه
 پلیمر و پتروشیمی ایران ساخته شد. برای اجرای فرایند، دمای
 پرس ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۵ مگاپاسکال ثابت
 برای همه نمونه‌ها منظور شد. فرایند پرس به دلیل جلوگیری
 از افت فشار و انسجام بهتر مواد به صورت سیکلی و در
 نهایت فشار نهایی به مدت ۱۲۰ ثانیه اعمال شد. از پرس سرد
 بلافاصله پس از پایان پرس گرم به مدت ۵ دقیقه و با فشار
 ۳۵ مگاپاسکال برای خنک کردن و شکل‌گیری نهایی
 صفحات استفاده شد. از دستگاه لیزر شرکت یومینگ مدل
 Cma 1325-rf ساخت تایوان برای برش هر صفحه استفاده
 شد. در ضمن برای آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور رسیدن به
 رطوبت تعادل یکسان، همه نمونه‌ها یک ماه در داخل اتاق
 متعادل‌سازی (کلیماتیزه) با شرایط رطوبت نسبی 65 ± 3
 درصد و دمای 20 ± 2 درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.

خواص فیزیکی

خواص فیزیکی طبق آیین‌نامه ASTM D7031 با ابعاد
 $4 \times 12 \times 80$ (میلی‌متر) تعیین شد. پس از سه هفته کلیماتیزه،
 محتوای رطوبتی و دانسیته اندازه‌گیری شد. مقدار جذب
 آب و واکنشیدگی ضخامت نمونه‌ها در مدت ۲ و ۲۴
 ساعت غوطه‌وری در آب اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی
 خواص فیزیکی از شش تکرار و نمونه‌های شاهد و پلیمر
 خالص سه تکرار استفاده شد. مقادیر توسط روابط زیر
 محاسبه شد.

پیش تیمار شده در مقایسه با کامپوزیت شاهد و نمونه نشاسته ترموپلاستیک در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان داد که جذب آب و واکنشیدگی ضخامت نمونه پلیمر خالص نشاسته در ۲ و ۲۴ ساعت بیشتر از نمونه‌های دیگر به دست آمد. در میان نمونه‌های کامپوزیتی، نمونه پیش تیمار شده با قلیا، جذب آب و واکنشیدگی بیشتری داشت. تحقیقات نشان داده است که پیش تیمار قلیایی موجب حذف اسیدهای چرب و مواد مومی از سطح الیاف سلولزی می‌شود [۱۶]. همچنین از منظر دیگر این پیش تیمار موجب حذف ناخالصی‌ها از سطح الیاف سلولزی شده و در نهایت سبب افزایش تورم و زبری سطح الیاف یا ذرات می‌شود که در پی آن دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل سطح افزایش یافته و آب دوستی بیشتر کامپوزیت را سبب می‌شود. بیشترین ثبات ابعاد به دلیل تغییرات ساختاری در پلی ساکاریدهای دیواره سلولی و مواد رسوبی، مربوط به تیمار آب جوش بود. دلیل دیگر این پدیده، تشکیل محلول آبی متشکل از مواد رسوبی است که به طور مجدد می‌تواند سبب اشباع دیواره و کاهش نفوذ پذیری شود. در راستای تحقیق حاضر، یافته‌های پیشین نیز نشان دادند که استفاده از تیمارهای شیمیایی برای خالص سازی الیاف خرما اگرچه سبب افزایش خواص استحکامی و پایداری حرارتی بیوکامپوزیت شد، به دلیل کاهش محتوای لیگنین به عنوان عامل آب گریز، جذب آب فراورده مذکور افزایش یافت [۶].

و انرژی کرج استفاده شد. شدت اندازه گیری در محدوده $5^{\circ} < 2\theta < 85^{\circ}$ با مراحل اسکن 0.02° درجه و گام زمانی 0.05 ثانیه تعیین شد.

درجه بلورینگی سلولز با استفاده از روش سگال (رابطه ۵) محاسبه شد [۱۴].

$$CrI^1 (\%) = (I_{r..} - I_{am}) / I_{r..} \times 100 \quad (5)$$

در این رابطه، I_{200} ارتفاع بلندترین پیک مربوط به صفحه اتمی 200 در زاویه پراش $2\theta^{\circ}$ بین 22 و 23 است که نشان دهنده بخش کریستالی است و I_{am} ارتفاع پیک در زاویه پراش 18° تا $14^{\circ} = 2\theta$ است که نشان دهنده بخش بی شکل و آمورف است [۱۵].

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

از آزمون طیف سنجی مادون قرمز برای بررسی تغییرات شیمیایی گروه‌های عاملی بیوکامپوزیت و بررسی اثر پیش تیمارها استفاده شد. برای این کار از دستگاه Bruker Tensor 27 ساخت آلمان واقع در پژوهشگاه مواد و انرژی مشکین دشت در دامنه عدد موجی 4000 تا 400 cm^{-1} استفاده شد.

نتایج و بحث

مقدار جذب آب و واکنشیدگی ابعاد

نتایج مربوط به خواص فیزیکی نمونه‌های بیوکامپوزیت

جدول ۲. تأثیر پیش تیمار قلیایی و آب جوش بر خواص فیزیکی بیوکامپوزیت نشاسته

واکنشیدگی ضخامت (%)		جذب آب (%)		تیمار
۲۴	۲	۲۴	۲	زمان (ساعت)
(۱/۶۰)۵۰/۲۷	(۲/۴۵)۳۲/۴۴	(۱۷/۱۷)۵۹/۶۷	(۱۳/۹)۲۸/۸	TPS
(۵/۱۳)۴۲/۳۳	(۱۱/۲۸)۲۷/۸۲	(۲/۸۷)۴۱/۲۹	(۰/۴۳۷)۱۵/۲۶	NaOH-WPC
(۵/۷۹)۳۶/۷۴	(۱/۱۹)۳۳/۵۵	(۰/۴۲۳)۳۲/۵۲	(۰/۷۴۶)۱۳/۰۳	Control-WPC
(۱/۲۶)۳۲/۳۵	(۱/۶۷۶)۲۶/۶	(۰/۹۳۹)۳۱/۶۸	(۰/۵۴۱)۱۰/۵۶	Hot Water-WPC

*اعداد داخل پرانتز انحراف معیار است.

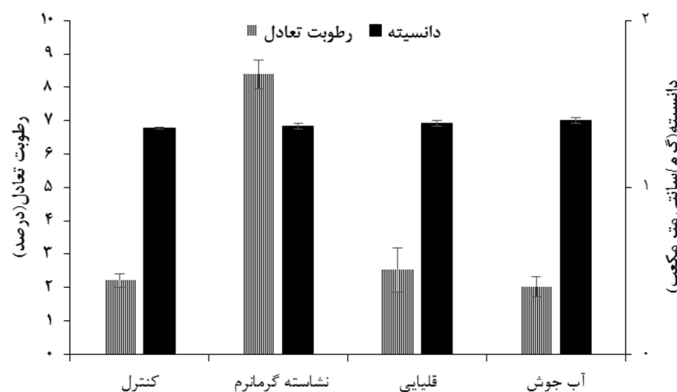
دانسیته و رطوبت تعادل

با توجه به شکل ۱ نتایج نشان داد که پیش تیمارهای قلیایی و آب جوش، میزان دانسیته و رطوبت تعادل بیوکامپوزیت ساخته را تحت تأثیر قرار دادند. استفاده از پیش تیمارها دانسیته نهایی بیوکامپوزیت را افزایش داد. در واقع با کاهش ناخالصی‌های سطح، قابلیت ادغام و نفوذ پلیمر در داخل حفره‌های مواد لیگنوسلولزی بهبود می‌یابد که سبب تراکم و اتصال بیشتر فرآورده نهایی می‌شود. استفاده از پیش تیمار قلیایی برخلاف پیش تیمار آب جوش، رطوبت تعادل را افزایش داد که این امر به قابلیت زیاد قلیا در خروج مواد رسوبی آب‌گریز دیواره اشاره دارد. افزون‌بر این، حضور گروه‌های هیدروکسیل بیشتر در سطح، دلیل دیگر افزایش رطوبت تعادل فرآورده حاصل از پیش تیمار

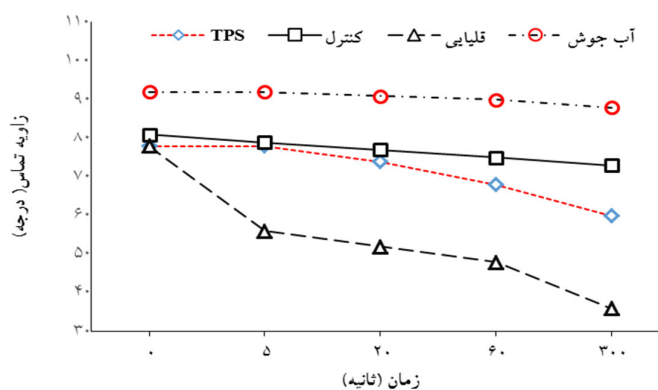
قلیایی است. اما پیش تیمار آب جوش روی الیاف سلولزی به‌موجب کاهش بخش‌های آب‌دوست، سبب پایداری و ثبات ابعاد کامپوزیت چوب پلاستیک می‌شود [۱۷]. همچنین نشاسته گرمانرم به‌دلیل ویژگی هیدروفیل ذاتی خود دارای رطوبت تعادل بیشتر بود.

زاویه تماس

با توجه به شکل ۲ نتایج نشان داد که پیش تیمار قلیایی با کمترین زاویه تماس، بیشترین ترشوندگی را در میان نمونه‌ها داشت. افزون‌بر این، بیشترین زاویه تماس مربوط به بیوکامپوزیت ساخته‌شده از الیاف پیش تیمار شده با آب جوش بود.



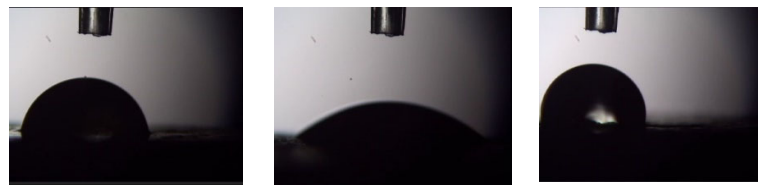
شکل ۱. دانسیته و رطوبت تعادل بیوکامپوزیت ساخته‌شده از الیاف اصلاح‌شده در مقایسه با نمونه کنترل و پلیمر نشاسته گرمانرم خالص



شکل ۲. تأثیر پیش تیمار الیاف نخل خرما بر زاویه تماس دینامیکی قطره آب روی سطح بیوکامپوزیت و TPS

هیدروکسیل، نپذیری و پایداری حرارتی را افزایش می‌دهد؛ در حالی که استفاده از غلظت‌های بیشتر (۲۵ درصد) به دلیل تخریب همی سلولز و گروه‌های هیدروکسیل سبب افزایش زاویه تماس و کاهش نپذیری می‌شود [۲۰]. به‌طور کلی پیش تیمار قلیایی به دلیل ایجاد تورم در بافت لیگنوسلولزی، افزایش سطح ویژه داخلی [۷] و در نهایت افزایش دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل، جذب آب ماده و ترشوندگی سطح بیوکامپوزیت را افزایش می‌دهد. پیش تیمار آب جوش همانند فرایند اصلاح حرارتی خوب به دلیل تخریب همی سلولز و گروه‌های هیدروکسیل سطح میزان جایگاه‌های جذب آب را کاهش و زاویه تماس را افزایش می‌دهد [۲۱-۲۳].

در شکل ۳ شمایی از زاویه تماس نمونه‌های بیوکامپوزیت در مدت زمان ۶۰ ثانیه نمایش داده شده است. با توجه به تصویر زاویه تماس قطره آب روی نمونه‌های کامپوزیتی، بیشترین زاویه تماس با اندازه ۹۰ درجه مربوط به پیش تیمار آب جوش و کمترین زاویه تماس با ۴۸ درجه برای نمونه پیش تیمار با قلیا مشهود بود. گزارش شده است که فاکتور زبری سطح و دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل دو عامل مؤثر بر زاویه تماس و نپذیری است [۱۸، ۱۹]. پژوهشگران با بررسی تأثیر پیش تیمار قلیایی بر پایداری حرارتی و نپذیری الیاف بامبو نشان دادند که استفاده از پیش تیمار قلیایی در غلظت‌های کم به سبب افزایش زبری سطح و دسترس پذیری گروه‌های



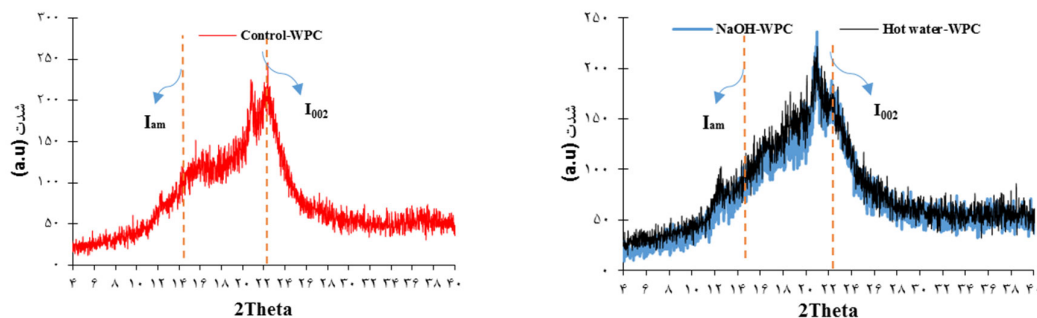
پیش تیمار آب جوش (۹۰ درجه) پیش تیمار قلیایی (۴۸ درجه) نمونه شاهد (۷۵ درجه)

شکل ۳. زاویه تماس سطح نمونه‌های بیوکامپوزیت در ۶۰ ثانیه

سلولز (۰۰۲) است و پیک مشخص بعدی در ناحیه تقریبی $2\theta=21$ مربوط به پلیمر خالص (TPS) است که نشان‌دهنده وجود ساختار کریستالینه در آن است [۲۴]. افزون بر این، پیک مربوط در ناحیه $15/85=2\theta$ مربوط به بخش‌های آمورف (لیگنین، همی سلولز و سلولز) است [۱].

طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های بیوکامپوزیت شاهد و پیش تیمار شده در شکل ۴ نمایش داده شده است. با توجه به الگوهای موجود در شکل ۴ دو پیک اصلی در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده شد که به ترتیب پیک موجود در ناحیه $2\theta=22/41$ مربوط به بخش کریستالینه



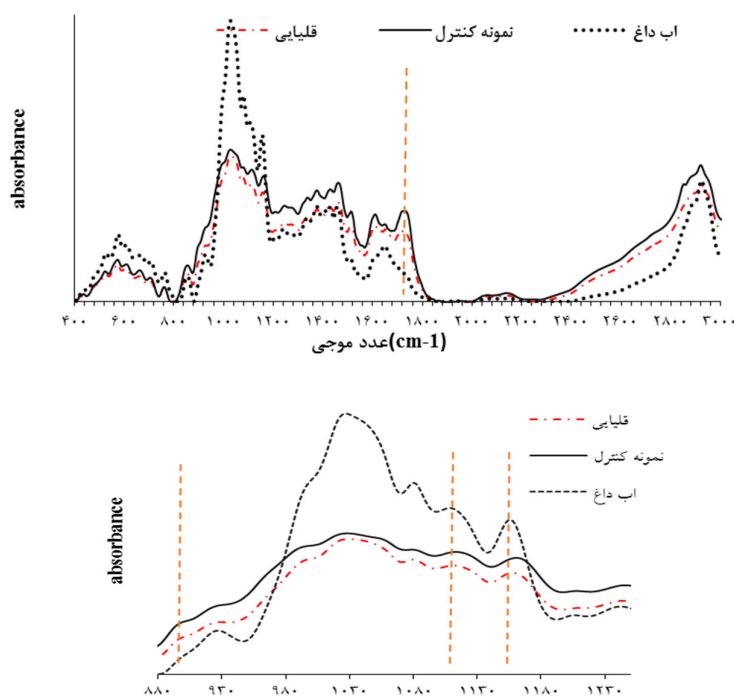
شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای نمونه‌های بیوکامپوزیت پیش تیمار شده و شاهد

است. مطابق با تحقیقات، پیک 1375 cm^{-1} ، 2917 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش C-H همی سلولز، سلولز و ارتعاش گروه‌های C-H از مهم‌ترین تغییرات شیمیایی در ساختار نمونه‌های بیوکامپوزیت در اثر پیش‌تیمار قلیایی و آب جوش است که نشان‌دهنده مؤثر بودن تیمار است [۲۶]. یکی از مهم‌ترین تغییرات، کاهش پیک 1740 cm^{-1} متناسب به گروه‌های کربونیل (C=O) در اثر پیش‌تیمار بود که حاکی از تخریب همی سلولز بود. به طوری که کاهش جذب این پیک برای نمونه پیش‌تیمار شده با قلیا و آب جوش به ترتیب ۲۴ و ۷۱ درصد بود که این تغییرات نشان‌دهنده تخریب بیشتر همی سلولز در اثر پیش‌تیمار با آب جوش در مقایسه با پیش‌تیمار قلیایی بود که با تحقیقات پیشین همخوانی دارد [۸]. این موضوع را می‌توان در بهبود عملکرد فیزیکی بیوکامپوزیت نشاسته با تقویت‌کننده پیش‌تیمار شده با آب جوش مزیت تلقی کرد. ارتعاش پیک‌های 1510 و 1606 متناسب به گروه‌های آروماتیک لیگنین (C=O) حاکی از تغییرات لیگنین در اثر پیش‌تیمار قلیایی و آب جوش بود.

با توجه به نتایج گزارش شده در جدول ۴، پیش‌تیمارهای قلیایی و آب جوش سبب تغییرات کریستالینته بیوکامپوزیت شد که با نتایج تحقیقات پیشین همخوانی داشت [۷، ۱۵، ۲۴]. در واقع پیش‌تیمار شیمیایی و آب جوش الیاف لیگنوسلولزی سبب سازگاری و ارتباط بیشتر تقویت‌کننده لیگنوسلولزی با ماتریکس پلیمری می‌شود. پیش‌تیمار آب جوش (اصلاح حرارتی) با افزایش ۲۶ درصدی کریستالینته بیوکامپوزیت حاصل، اثر بهبوددهنده بیشتری در مقایسه با قلیا نشان داد که این موضوع در تحقیقات دیگر به وضوح به چشم می‌خورد [۲۵]. همچنین مطابق تحقیقات پیشین استفاده از شرایط شدید قلیایی سبب کاهش کریستالینته می‌شود [۲۰] که این موضوع (غلظت کم و حرارت ضعیف) شاید دلیل افزایش نیافتن جدی کریستالینته در حضور پیش‌تیمار قلیایی باشد.

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

تغییرات شیمیایی و ساختاری نمونه‌های بیوکامپوزیت در اثر پیش‌تیمار قلیایی و آب جوش در شکل ۵ نشان داده شده



شکل ۵. آنالیز طیف‌سنجی (FTIR) نمونه بیوکامپوزیت‌های پیش‌تیمار شده و شاهد (بالا)، ناحیه مربوط به سلولز (پایین)

طیف‌سنجی دارد. در واقع پیش تیمار آب جوش به‌طور چشمگیرتر، در اصلاح ساختار سلولز و بهبود کریستالیت‌ها نقش دارد که ممکن است دلیلی محکم بر توانایی پیش تیمار آب جوش در بهبود ثبات ابعاد بیوکامپوزیت حاصل در مقایسه با پیش تیمار قلبایی و کنترل باشد. پیش تیمار قلبایی با کاهش مواد آب‌گریز (لیگنین، مواد استخراجی و ...) سطح در راستای اتصال بهتر مواد لیگنوسلولزی با ماتریکس پلیمری می‌تواند تأثیر مهمی در افزایش عملکرد فرآورده کامپوزیتی داشته باشد، اما با وجود این مزیت، کاهش مواد رسوبی (لیگنین و مواد استخراجی) می‌تواند دلیلی بر کاهش خواص فیزیکی بیوکامپوزیت در اثر پیش تیماردهی الیاف با مواد قلبایی باشد. از طرفی استفاده از غلظت‌های زیاد قلبیا سبب کاهش کریستالیت‌ها و افت خواص مکانیکی می‌شود [۲۰]. در واقع نتایج تغییرات کریستالیت‌ها از آزمون XRD و نتایج مکمل آزمون طیف‌سنجی FTIR دلیلی محکم در افزایش کریستالیت‌ها بیوکامپوزیت در اثر پیش تیمار آب جوش است. از این‌رو تیمار آب جوش همانند فرایند اصلاح حرارتی با کاهش بخش‌های آمورف سلولز، تخریب همی سلولز، افزایش کریستالیت‌ها و در نهایت افزایش درجه پلیمراسیون لیگنین و هیدروکربن‌ها، سبب بهبود خواص نم‌پذیری و ثبات ابعاد فرآورده مدنظر می‌شود [۱۷].

با توجه به شکل ۵، ارتعاش باندهای $1203-1210 \text{ cm}^{-1}$ به‌خصوص باندهای $1155-1159 \text{ cm}^{-1}$ و $1104-1110 \text{ cm}^{-1}$ است که به ترکیبات سلولز اشاره دارد و جابه‌جایی در این پیک‌ها از وجود تغییرات در بخش‌های آمورف و کریستالیت‌ها سلولز خبر می‌دهد [۲۱، ۲۷، ۲۸]. در طی پیش تیمار الیاف نخل با آب جوش این پیک‌ها به‌شدت تغییر افزایشی از خود نشان دادند که این موضوع، نشان‌دهنده تغییرات و تخریب زیاد در بخش‌های آمورف سلولز است [۲۱، ۲۷، ۲۹]. ارتعاش در پیک 898 cm^{-1} متناسب به باند گلیکوزیدی (β -glycosidic) است. محققان ارتعاش در پیک 898 cm^{-1} را از ویژگی‌های خاص بخش کریستالیت‌ها سلولز نوع I برشمردند [۳۰]. با توجه نتایج پژوهشی، کاهش پیک جذبی 898 cm^{-1} نشان‌دهنده افزایش کریستالیت‌ها است که با نتایج تحقیق حاضر همخوانی کامل دارد [۷].

در جدول ۳ تغییرات کریستالیت‌ها مربوط به بیوکامپوزیت نشاسته‌آرد الیاف نخل در اثر پیش تیمار قلبایی و آب جوش گزارش شده است. تحقیقات نشان می‌دهد که نسبت پیک‌های H1372/H2900 نشان‌دهنده تغییرات کریستالیت‌ها مواد لیگنوسلولزی در اثر اصلاح است [۳۱] که نشان از افزایش کریستالیت‌ها نمونه پیش تیمار شده با آب جوش و کاهش کریستالیت‌ها جزئی در اثر پیش تیمار قلبیا با توجه به نتایج

جدول ۳. تأثیرات پیش تیمار الیاف نخل بر تغییرات کریستالیت‌ها بیوکامپوزیت نشاسته به روش آنالیز XRD و FTIR

FTIR [Cr(%)]		XRD [Cr(%)]	تیمارها
(H1317-H898)/H1317	H1372/H2900		
۳۱/۸	۸۶/۲	۳۸/۵	Control-WPC
۴۱/۸	۸۳/۶	۴۰/۱	NaOH-WPC
۴۹/۱	۹۲/۹	۴۸/۴	Hot Water-WPC

نتیجه‌گیری

استفاده از پیش تیمار قلبایی و آب جوش برای اصلاح سطح الیاف نخل خرما موفقیت‌آمیز بود. پیش تیمارها با ایجاد تغییرات ساختاری و شیمیایی، سبب افزایش ارتباط تقویت‌کننده با ماتریکس پلیمری بیوکامپوزیت زیست‌سازگار و بهبود عملکرد آن شدند. استفاده از پیش تیمار قلبایی به‌سبب

کاهش مواد آب‌گریز (لیگنین، مواد استخراجی و ...) موجب افزایش تخلخل و دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل سطح شد که بهبود چسبندگی الیاف با پلیمر و افزایش دانسیته را در پی داشت. اما قلبیا جذب آب و نم‌پذیری بیوکامپوزیت ترموپلاستیک را افزایش داد. زاویه تماس و ثبات ابعادی بیوکامپوزیت در اثر اصلاح الیاف نخل خرما با

تشکر و قدردانی

از حمایت معاونت علمی دانشکده منابع طبیعی پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران در انجام گرفتن این تحقیق سپاسگزاری می‌شود.

آب جوش افزایش یافت. با توجه به نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز، تیمار حرارتی آب جوش با ایجاد تغییرات در سلولز، تخریب همی سلولز و افزایش کریستالیت سلولز، تأثیر بهتری در ایجاد ثبات ابعادی و آب‌گریز کردن سطح داشته است.

References

- [1]. Kumar, S. (1994). *Chemical modification of wood*. Wood Fiber Science, 26:270–80.
- [2]. Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., and Dalla Rosa, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trend in Food Science and Technology*, 19: 634-643.
- [3]. De-Fariasa, J. G. G., Cavalcantea, R. C., Canabarroa, B. R., Vianab, H. M., Scholzc, S., and Simãoa, R. A. (2017). Surface lignin removal on coir fibers by plasma treatment for improved adhesion in thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 165:429–436.
- [4]. Bledzki, A.K., and Gassan, J. (1999). Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres. *Progress in Polymer Science*, 24: 221-274.
- [5]. Tserki, V., Zafeiropoulos, N.E., Simon, F., and Panayiotou, C. (2005). A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibers. *Compos Part A: Apply Science Manufacturing*, 36(8):1110–8.
- [6]. Ghafarzadeh, H., and A. Ghazanfari. (2010). Comparing four methods for purifying date fibers for reinforcement purposes in bio composites. *Journal of Separation Science and Engineering*, 2: 105-114.
- [7]. Costa Santos, E.B., Morena, C.G., Pereira Barrosa, J.J., de Mouraa, D.A., Fima, F.D.C., Riesc, A., Wellena, R.M.R., da Silvaa. L.B. (2018). Effect of alkaline and hot water treatments on the structure and morphology of piassava fibers. *Materials Research*, 21(2): e20170365.
- [8]. Alawar A., Ahmad. M, H., and AL-Khalifa, K. (2009). Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement. *Composites: Part B*, 40:601–606.
- [9]. Mohanty, A.K., Khan, M.A., and Hinrichsen, G. (2000). Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/biopolymer composites. *Composites Science Technology*, 60:1115–24.
- [10]. Mwaikambo, L.Y., and Ansell, M.P. (2000). The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement. *Die Angew Makromol Chemistry*, 272:108–16.
- [11]. Sreekala, M.S., and Thomas, S. (2003). Effect of fiber surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibers. *Composites Science Technology*, 63:861–869.
- [12]. Gholami, M., Ahmadi, M.S., Tavanaie, M.A., and Mehrizi, M. Kh. (2017). Mechanical properties of date palm fiber reinforced polymer composites: A Review. *Polymerization*, 7(1): 82-93.
- [13]. AL Khanbashi, A., Al Kaabi, K., and Hammami, A. (2005). Data palm fiber as polymeric matrix reinforcement fiber characterization. *Polymer Composites*, 26: 604-613.
- [14]. 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.
- [15]. Ghali, L., Msahli, S., Zidi M., and Sakli, F. (2009). Effect of pre-treatment of Luffa fibers on the structural properties. *Materials Letters*, 63:61–63.
- [16]. George, J., Sreekala, M.S., and Thomas, S. (2001). A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polymer Engineering Science*, 41(9):1471–556.
- [17]. Pelaez-Samaniego, M. R., Yadama, V., Lowell, E., and Herrera, R.E. (2013). A review of wood thermal pretreatments to improve wood composite properties. *Wood Science Technology*, 47:1285–1319.

- [18]. Young, R.A. (1976). Wettability of wood pulp fibers: applicability of methodology. *Wood Fiber Science*, 8(2):120–128.
- [19]. Chowdhury, M.N.K., Beg, M.D.H., Khan, M.R., and Mina, M.F. (2013). Modification of oil palm empty fruit bunch fibers by nanoparticle impregnation and alkali treatment. *Cellulose*, 20(3):1477–149.
- [20]. Chen, H., Zhang, W., Wang, X., Wang, H., Wu, Y., Zhong, T., and Fei, B. (2018). Effect of alkali treatment on wettability and thermal stability of individual bamboo fibers. *Journal of Wood Science*, 64(4): 398–405.
- [21]. Özgenç, O., Durmaz, S., Boyacı, I.H., and Eksi-Kocak, H., 2017. Determination of chemical changes in heat treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry. *Spec trochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy*, 171:395–400.
- [22]. Sikora, A., Kacik, F., Gaff, M., Vondrová, V., Buben, T., and Kubovsky, I., 2018. Impact of thermal modification on color and chemical changes of spruce and oak wood. *Journal of wood Science*, 64: 406–416.
- [23]. Tarmian, A., and Mastouri, A. (2018). Water-repellent efficiency of thermally modified wood as affected by its permeability. *Journal of Forest Research*, 29(30): 859–867.
- [24]. Islam, M.S., Hamdan, S., Jusoh, I., Rahman, M.R., and Ahmed, A.S. (2012). The effect of alkali pretreatment on mechanical and morphological properties of tropical wood polymer composites. *Materials & Design*, 33: 419–424.
- [25]. Okon, K.E., Lin, F., Chen, Y., and Huang, B. (2017). Effect of silicone oil heat treatment on the chemical composition, cellulose crystalline structure and contact angle of Chinese parasol wood. *Carbohydrate Polymers*, 164:179–185.
- [26]. Pandey, K.K., and Pitman, A.J. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52: 151-160.
- [27]. Kotilainen, R.A., Toivanen, T.J., and Alèn, R.J. (2000). FTIR monitoring of chemical changes in soft-wood during heating. *Journal Wood Chemistry Technology*, 20(3):307–320.
- [28]. Nuopponen, M., Wikberg, H., Vuorinen, T., Maunu, S.L., Jämsä, S., and Viitaniemi, P. (2003). Heat treated softwood exposed to weathering. *Journal Apply Polymer Science*, 91:2128–2134.
- [29]. Hakkou, M., Pètrissans, M., Zoulalian, A., and Gèrardin, P. (2005). Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemicals analysis. *Polymer Degradation Stability*, 89:1–5.
- [30]. Zhang, T., Guo, M., Cheng, L., and Li, X. (2015). Investigations on the structure and properties of palm leaf sheath fiber. *Cellulose*, 22(2):1039-1051.
- [31]. Akerholm, M., Hinterstoisser, B., and Salmen, L. (2004). Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 339: 569–578.

Influence of alkaline and boiling water pretreatment on the structural and surface wettability of biocomposite fabricated of pretreated palm fiber-thermoplastic starch

A. Sadeghifard*; MSc., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

A. Mastouri; Ph.D., Student, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

M.M. Faezipour; Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

M. Azizi; Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

H. ZarehHossien Abadi; Assoc., Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

(Received: 25 January 2020, Accepted: 03 June 2020)

ABSTRACT

In this study, considering the importance of eco-friendly composite materials, the feasibility to produce a biocomposite by using pretreated palm fiber and thermoplastic starch are investigated. In order to produce this composite, the extracted fibers of palm tree and thermoplastic starch polymer in equal ratio (50 to 50) were used. Pre-treatment by 1% NaOH and boiling water were used to modify the fiber surface. Water absorption, dimensional swelling, equilibrium moisture content and density were measured to investigate physical properties. Dynamic contact angle tests, XRD, and FTIR spectroscopy were used to evaluate the wettability and chemical-structural changes in polymeric ture. The results showed that both alkali pretreatment and boiling water modification of the fiber improve the performance of bicomposite by creating morphological and chemical changes on the fiber surface leading to a better linking with polymeric matrix. Hot water pretreatment was more efficient in improving the crystallinity and hemicellulose degradation to create dimensional stability and reduced wettability. Alkali pre-treatment increased the wettability and water absorption of thermoplastic biocomposite. Boiling water pretreatment is recommended if the production of durable and low cost biocompatible composites with high physical properties is considered.

Keywords: Palm tree fiber, alkaline and boiling water pre-treatment, crystallinity, wettability, starch bio composite.

* Corresponding Author, Email: sadeghi.fard@ut.ac.ir, Tel: +982122112748