

مقایسه خواص فیزیکی - شیمیایی نانوالیاف سلولزی جداشده از ساقه و پوست کنف

- ❖ مهدی جنوبی*: استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ احمدرضا سرائیان: دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده جنگل‌داری و فناوری چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
- ❖ یحیی همزه: دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ علی‌نقی کریمی: استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران؛ و استاد انستیتو جنگل و فرآورده‌های جنگلی (INTROP)، دانشگاه پوتا (UPM)، مالزی

چکیده

در این تحقیق، خواص فیزیکی و شیمیایی نانوالیاف سلولزی حاصل از ساقه و پوست کنف با استفاده از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی (FTIR)، آنالیز توزین حرارتی (TGA)، و پراش پرتو X (XRD) بررسی شد. بدین‌منظور، با انجام تیمارهای شیمیایی - مکانیکی، نانوالیاف سلولزی الیاف ساقه و پوست کنف جداسازی شد. روش تولید خمیر کاغذ بر پایه فرایند سودا - آنتراکینون همراه با یک فرایند رنگ‌بری سه‌مرحله‌ای به‌عنوان تیمار شیمیایی و عملیات پالایش، خردکردن در نیتروژن مایع، و هم‌وزن‌بندی الیاف تحت فشار بالا به‌عنوان تیمار مکانیکی به‌کار گرفته شد. سپس، ابعاد و مورفولوژی نانوالیاف حاصل با استفاده از TEM بررسی شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد قطر نانوالیاف حاصل از پوست کنف ضخیم‌تر از نانوالیاف به‌دست‌آمده از ساقه کنف است؛ در حالی که میانگین طول هر دو نوع نانوالیاف حاصل بالغ بر چندین میکرون و تقریباً برابر بود. نتایج بررسی نانوالیاف ساقه و پوست با استفاده از اشعه مادون قرمز نشان داد گروه‌های فعال موجود در هر دو نوع نانوالیاف یکسان است و اختلاف معنی‌داری بین آن‌ها مشاهده نمی‌شود. آنالیز حرارتی نانوالیاف جداشده از پوست و ساقه کنف نشان داد پایداری حرارتی نانوالیاف حاصل از پوست به‌مراتب بیشتر از نانوالیاف استخراج‌شده از ساقه است. همچنین، اشعه ایکس به‌خوبی نشان داد تیمارهای شیمیایی - مکانیکی به‌کارگرفته‌شده در این تحقیق موجب افزایش درصد کریستالینته نانوالیاف شده است؛ به‌طوری‌که درصد کریستالینته نانوالیاف حاصل از پوست کنف در حدود ۸۱ درصد، و مقدار آن برای نانوالیاف حاصل از ساقه کنف در حدود ۶۳ درصد بوده است.

واژگان کلیدی: درجه کریستالینته، کنف، نانو الیاف سلولزی، ویژگی‌های حرارتی.

مقدمه

جداسازی نانوالیاف سلولز از الیاف لیگنوسلولزی از زمینه‌های جدید تحقیق در حوزه دانش نانو فناوری است که در سال‌های اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است. ذرات نانوسلولز نه تنها به سبب برخورداری از قابلیت منحصر به فرد تجدیدشوندگی در طبیعت، بلکه به سبب برخورداری از قابلیت جایگزینی الیاف غیر تجدیدشونده‌ای مانند الیاف شیشه و کربن نیز مورد توجه ویژه محققان بوده است [۳-۱]. به همین سبب، اخیراً کمیسیون اروپا برای ترسیم نقشه راه تحقیق و توسعه در حوزه فناوری نانو و شناسایی زمینه‌های مرتبط و مناسب برای کاربردهای عملی این فناوری در بخش فرآورده‌های چوبی، تحقیقات جامعی انجام داده است. فناوری نانو در بخش الیاف لیگنوسلولزی می‌تواند با تولید فرآورده‌هایی با عملکرد و ارزش افزوده بسیار بالا و استفاده ارزشمند از منابع سلولزی، ابزاری بسیار استراتژیک برای تبدیل صنایع سلولزی از صنایع ناپایدار، مبتنی بر منابع مواد اولیه به صنایع با پایداری بالا، مبتنی بر دانش و فناوری پیشرفته تلقی شود. بر همین اساس، روش‌های جداسازی و استخراج نانوالیاف سلولز و استفاده از آن‌ها، به عنوان مواد تقویت کننده مواد پلیمری، یکی از مهم‌ترین زمینه‌های تحقیق در دانش نانو فناوری را به خود اختصاص داده است [۴-۶].

در مقایسه با ذرات سلولزی در ابعاد میکرونی، که به طور معمول به عنوان تقویت کننده چندسازه‌های پلیمری به کار می‌روند، نانوالیاف سلولز به سبب برخورداری از مزیت‌های منحصر به فردی مانند سطح ویژه بسیار بالا و نسبت قطر به طول زیاد، پتانسیل به مراتب بالاتری برای بهبود خواص مکانیکی - حرارتی چندسازه‌های پلیمری دارد [۷]. دیواره سلولی الیاف سلولزی از واحدهای ساختاری

نیمه کریستالی به نام میکروفیبریل، مستقر احاطه شده با همی سلولزها و لیگنین تشکیل شده است. این میکروفیبریل‌ها شامل زنجیره‌های سلولزی اند که با پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر متصل شده‌اند. میکروفیبریل‌ها عمدتاً دارای قطری حدود ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر بوده و هر کدام از آن‌ها چند میکرون طول دارند [۸]. از آنجا که نانو فناوری به دانش بررسی ذراتی اطلاق می‌شود که حداقل در یکی از ابعاد خود اندازه‌ای کمتر از ۱۰۰ نانومتر داشته باشند، می‌توان میکروفیبریل‌های سلولزی را نانوالیاف نامید [۱، ۹]. نانوالیاف سلولزی از دو بخش کریستالی و آمورف تشکیل شده‌اند و خواص مکانیکی بسیار مناسبی مانند مدول الاستیسیته در حدود ۱۵۰ GPa و مقاومت به کشش در حدود ۱۰ GPa دارند [۱۰، ۱۱]. تاکنون، مطالعات مختلفی با هدف استخراج نانوالیاف سلولزی از منابع متعدد لیگنوسلولزی مانند چوب، ساقه گندم، کتان، و ساقه برنج صورت گرفته است و روش‌های مختلفی مانند تیمار مکانیکی، روش شیمیایی - مکانیکی، و روش آنزیمی برای جداسازی و استخراج نانوالیاف از الیاف لیگنوسلولزی استفاده شده است که در این میان با توجه به خواص نانوالیاف حاصل، ترکیبی از روش‌های شیمیایی - مکانیکی مطلوب‌تر به نظر می‌رسد [۱۰، ۱۱].

کف یکی از منابع الیاف لیگنوسلولزی غیر چوبی محسوب می‌شود که از قابلیت رویش در مناطق گرمسیری و نیمه گرمسیری برخوردار است. از موارد مصرف نسبتاً جدید الیاف لیگنوسلولزی، استفاده از این الیاف به عنوان مواد تقویت کننده چندسازه‌های پلیمری است. در این زمینه با توجه به خواص مکانیکی بسیار مناسب الیاف کف، مطالعات زیادی در جهت استفاده از این الیاف برای افزایش خواص مقاومتی چندسازه‌های پلیمری صورت گرفته است [۱۲، ۱۳]. از آنجا که اثر تقویت کنندگی نانوالیاف

کنف کاملاً به خواص زنجیره سلولزی وابسته است، استفاده از روش های جداسازی و استخراج مناسب، که موجب تخریب هرچه کمتر زنجیره های سلولزی شوند، ضروری به نظر می رسد. در این زمینه، تهیه خمیر کاغذ به روش شیمیایی سودا-آنتراکینون، می تواند منجر به کاهش تخریب بافت سلولزی موجود در الیاف شود و در نهایت میزان آسیب به زنجیره های سلولز را به حداقل برساند. گفتنی است این ویژگی روش سودا-آنتراکینون ناشی از تغییر گروه های فعال سلولز توسط آنتراکینون و در نتیجه کاهش میزان تخریب زنجیره سلولز است [۱].

در این تحقیق، استخراج نانوالیاف سلولزی از الیاف پوست و ساقه کنف (مخلوط پوست و مغز) با هدف ارزیابی مقایسه ای خواص مورفولوژیکی، حرارتی، و کریستالینیت بین نانوالیاف حاصل از الیاف پوست و ساقه کنف انجام شده است. در ادامه، ویژگی های مورفولوژیکی نانوالیاف سلولز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شده و از روش های آنالیز اشعه ایکس و اشعه مادون قرمز و نیز آنالیز حرارتی برای بررسی خواص نانوالیاف استفاده شده است.

مواد و روش ها

الیاف پوست و ساقه (مخلوط الیاف پوست و مغز) کنف با استفاده از روش شیمیایی سودا-آنتراکینون، و نیز فرایند رنگ بری سه مرحله ای DEP، جداسازی و استخراج شد. جداسازی نانوالیاف با استفاده از تیمار مکانیکی انجام شد. پس از انجام تیمارهای شیمیایی و استحصال الیاف پوست و ساقه کنف، ۲۴ گرم از خمیر کاغذ الیاف پوست و ۲۴ گرم از خمیر کاغذ الیاف ساقه (در مراحل مجزا)، به مدت ۸ ساعت در ۲ لیتر آب مقطر غوطه ور شدند و سپس به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه مخلوط کن آزمایشگاهی از نوع

1. High pressure homogenizer

شد و در دمای محیط آزمایشگاه خشک شد. برای اندازه‌گیری ابعاد نانوالیاف ۱۵۰ عدد از آن‌ها اندازه‌گیری شد.

اشعه مادون قرمز^۳

برای شناسایی ساختار شیمیایی نمونه‌ها و نوع گروه‌های عاملی موجود در ساختار آن‌ها از طیف‌سنج زیر قرمز Perkin Elmer (FTIR) مدل (Spectrometer 100) استفاده شد. این آنالیز در محدوده طول موج $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد.

بررسی ویژگی‌های کریستالی الیاف با پراش

اشعه ایکس^۴

بررسی ساختار کریستالینه و نیز درجه کریستالینه الیاف، با دستگاه اشعه ایکس مدل Philips P W 3040/60 انجام گرفت. میزان طول موج در محدوده ۵ تا ۵۰ درجه قرار داشت و برای تعیین درصد کریستالینه سلولز موجود در الیاف از روش سگال و همکاران [۱۵] استفاده شد.

آنالیز حرارتی^۵

آنالیز حرارتی الیاف با هدف تعیین میزان تخریب الیاف بعد از هر مرحله تیمار انجام گرفت. به‌منظور بررسی میزان پایداری حرارتی الیاف، از یک دستگاه TGA/SDTA 851 Metter Toledo تحت شرایط حرارت خطی استفاده شد. این آنالیز در محیط نیتروژن، در دامنه حرارتی ۲۵ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و افزایش حرارت ۱۰ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه انجام شد.

سلولی الیاف را دارد که همین قابلیت، منجر به جداسازی نانوالیاف موجود در الیاف لیگنوسلولزی می‌شود.

ترکیبات شیمیایی الیاف

ترکیبات شیمیایی الیاف پوست و ساقه کنف بعد از هر مرحله تیمار بررسی شد. بدین ترتیب که ترکیبات شیمیایی الیاف خام، الیاف حاصل از خمیر رنگ‌بری‌شده، و نانوالیاف استخراج‌شده اندازه‌گیری شد. برای این منظور، میزان سلولز موجود در نانوالیاف براساس استاندارد TAPPI ۲۰۳om 93، درصد همی سلولزها با روش وایز و مورفی [۱۴]، و میزان لیگنین نامحلول در اسید براساس استاندارد شماره TAPPI 222 om 88 اندازه‌گیری شد.

تصویربرداری الکترونیکی محیطی^۱

کیفیت اثر هر مرحله از تیمار بر روی مورفولوژی و ساختار الیاف سلولزی با استفاده از میکروسکوپ الکترونیکی محیطی (ESEM) مدل XLC Philips ارزیابی شد. برای تصویربرداری از یک ولتاژ دقیق ۲۰ KW استفاده شد. تمامی نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشانده شدند و برای تعیین قطر دقیق الیاف بعد از هر مرحله تیمار، ۱۵۰ عدد فیبر اندازه‌گیری شد.

تصویربرداری الکترونیکی عبوری^۲

به‌منظور بررسی ساختار و اندازه نانوالیاف حاصل میکروسکوپ الکترونیکی مدل Hitachi H-7100، برای تصویربرداری از تمامی نمونه‌ها از یک ولتاژ دقیق ۸۰ KW استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها برای تصویربرداری، یک قطره از محلول رقیق‌شده نانوالیاف (۰/۰۱ درصد) روی صفحه کربن قرار داده

3. Fourier Transform Infrared (FTIR)
4. X-ray diffraction (XRD)
5. Thermogravimetric Analysis (TGA)

1. Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)
2. Transmission Electron Microscope (TEM)

نتایج و بحث

ترکیبات شیمیایی

آنالیز ترکیبات شیمیایی نانوالیاف حاصل از پوست و ساقه کنف در جدول ۱ نشان داده شده است. بررسی این نتایج نشان می‌دهد مقدار سلولز موجود در نانوالیاف بعد از انجام تیمارهای شیمیایی- مکانیکی برای الیاف پوست و ساقه کنف به ترتیب ۹۳ درصد و ۹۰ درصد بوده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، با توجه به اینکه مقدار سلولز اولیه موجود در الیاف پوست کنف خام بیش از مقدار آن در ساقه کنف است، میزان سلولز باقی مانده در نانوالیاف حاصل از الیاف پوست در مقایسه با ساقه کنف، بعد از انجام تیمارهای شیمیایی- مکانیکی نیز در سطح بیشتری قرار دارد. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی، می‌توان نتیجه گرفت تیمارهای شیمیایی- مکانیکی به کار گرفته شده در این تحقیق نه تنها موجب تخریب ساختار سلولز موجود در الیاف پوست و ساقه کنف نمی‌شود، بلکه سبب افزایش مقدار نسبی سلولز در الیاف نیز می‌شود. میزان سلولز موجود در نانوالیاف حاصل نیز به وضوح این نتیجه‌گیری را تأیید می‌کند.

ویژگی‌های مورفولوژیکی الیاف کنف

تیمار شده و تیمار نشده

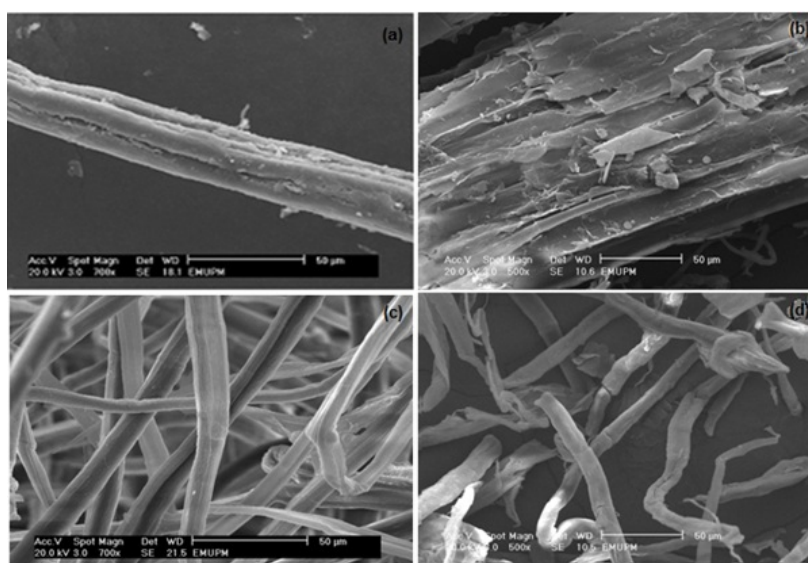
چگونگی تغییر ساختار الیاف پوست و ساقه کنف در طی فرایند تولید خمیر و همچنین عملیات رنگ‌بری در شکل ۱ ارائه شده است. به‌طور کلی، الیاف کنف اولیه در هر دو حالت پوست (خالص) و ساقه

(ترکیب پوست و مغز) شامل مجموعه‌ای از دسته‌های الیاف‌اند که با کمک لیگنین به هم چسبیده‌اند و هر کدام از این دسته‌ها نیز خود از الیاف منفردی تشکیل شده‌اند که به وسیله لیگنین به یکدیگر متصل شده‌اند. بررسی تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی (شکل ۱) نشان‌دهنده قطر بالای الیاف پوست و ساقه کنف تیمار نشده (خام) در مقایسه با الیاف حاصل از خمیر رنگ‌بری شده است؛ به طوری که قطر الیاف تیمار نشده (میانگین الیاف پوست و کل ساقه) در محدوده ۱۰-۸۰ میکرومتر و قطر الیاف حاصل از خمیر رنگ‌بری شده (میانگین الیاف پوست و کل ساقه) در محدوده ۲-۱۵ میکرومتر قرار داشت.

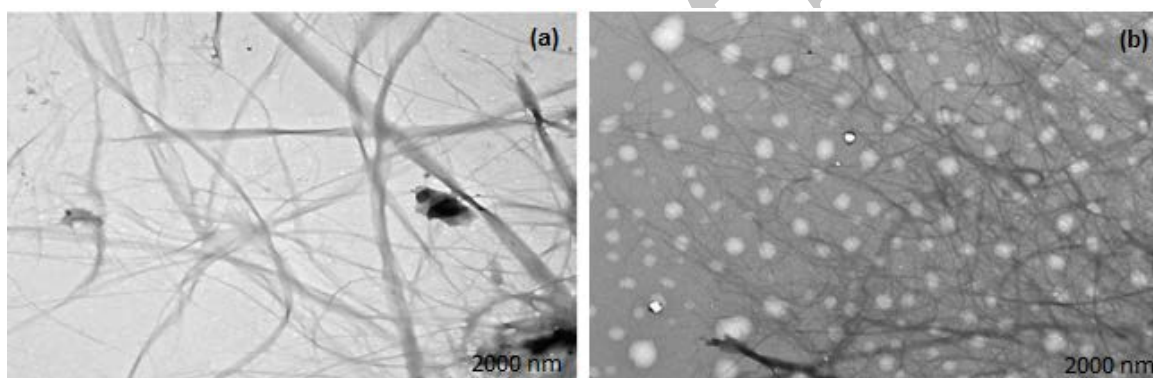
بدیهی است این کاهش قطر با خروج لیگنین و همی سلولزها از بافت سلولی کنف در طول فرایندهای خمیرسازی و رنگ‌بری الیاف ارتباطی مستقیم دارد که در نهایت منجر به استحصال الیاف مجزا با قطر کمتر می‌شود. از طرفی، همان‌طور که در شکل‌های ۱-a و ۱-b مشاهده می‌شود، سطح الیاف پوست و ساقه کنف تیمار نشده با برخی ناخالصی‌ها پوشیده شده؛ در حالی که این الیاف پس از انجام تیمارهای شیمیایی خمیرسازی و رنگ‌بری (شکل‌های ۱-c و ۱-d)، سطوحی کاملاً صاف و صیقلی دارند. منشأ ناخالصی‌های موجود در سطح الیاف تیمار نشده عبارت‌اند از: همی سلولزها، لیگنین، پکتین، و نیز ذرات صمغی (مواد استخراجی) موجود در الیاف خام کنف.

جدول ۱. ترکیبات شیمیایی موجود در نانوالیاف جدا شده از پوست و ساقه کنف

مواد / ترکیبات شیمیایی	سلولز (درصد)	همی سلولزها (درصد)	لیگنین (درصد)	مواد استخراجی (درصد)
الیاف پوست کنف	۹۳±۰/۵	۵±۰/۷	۰/۵±۰/۳	۰/۴±۰/۱
الیاف کل ساقه کنف	۹۲±۰/۵	۵±۰/۷	۰/۵±۰/۵	۰/۶±۰/۳



شکل ۱. اشکال میکروسکوپی مربوط به ساختار الیاف پوست و ساقه کنف، قبل و بعد از تیمار شیمیایی: (a) الیاف پوست کنف قبل از تیمار؛ (b) الیاف ساقه کنف قبل از تیمار؛ (c) الیاف پوست کنف بعد از رنگ‌بری؛ (d) الیاف ساقه کنف بعد از رنگ‌بری



شکل ۲. بررسی ابعاد نانوالیاف حاصل از الیاف کنف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM): (a) نانوالیاف حاصل از الیاف پوست کنف؛ (b) نانوالیاف حاصل از الیاف ساقه کنف

اندازه قطر نانوالیاف حاصل از پوست کنف در محدوده ۹۰-۱۰ نانومتر قرار دارد. به علاوه، بررسی این نتایج نشان می‌دهد قطر نانوالیاف حاصل از پوست کنف بیش از قطر نانوالیاف ساقه کنف بوده و این پدیده می‌تواند به آثار متفاوتی در قابلیت تقویت‌کنندگی این نانوالیاف در ترکیبات پلیمری منجر شود. در این زمینه باید توجه داشت که کاهش قطر نانوالیاف منجر به افزایش نسبت طول به قطر آن‌ها و در نهایت موجب بهبود خواص تقویت‌کنندگی آن‌ها می‌شود.

مقایسه مورفولوژیکی نانوالیاف حاصل از

پوست و ساقه کنف

تصاویر میکروسکوپی مربوط به ویژگی‌های مورفولوژیکی و ابعاد نانوالیاف حاصل از پوست و ساقه کنف، پس از ۴۰ بار عبور از دستگاه مخلوط‌کن با فشار بالا در شکل ۲ نشان داده شده است.

این تصاویر نشان می‌دهند هر دو نوع نانوالیاف حاصل از پوست و ساقه کنف در مقیاس نانو (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) به‌طور کامل استخراج شده‌اند. نتایج حاصل از بررسی ابعاد این ذرات به‌خوبی نشان داد

آن‌هاست [۱۸]. همچنین پیک‌های مشاهده‌شده در ناحیه 899 cm^{-1} مربوط به پیوندهای گلیکوزیدی موجود در پلی ساکاریدهاست. نتایج به‌خوبی نشان می‌دهد اثر تیمارهای شیمیایی-مکانیکی بر روی ساختار شیمیایی الیاف ساقه و پوست کنف یکسان بوده است؛ به این صورت که گروه‌های فعال موجود در نانوالیاف حاصل از پوست و ساقه در این ناحیه تفاوت محسوسی با یکدیگر ندارند.

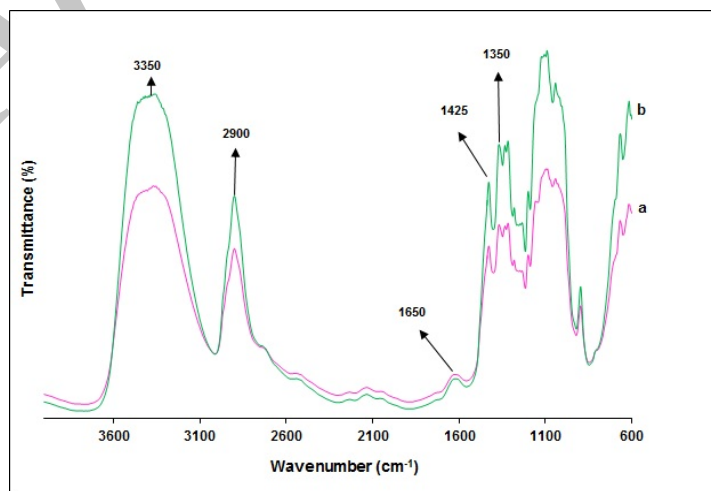
آنالیز اشعه ایکس

معمولاً برای محاسبه درصد کریستالیت موجود در ساختار الیاف لیگنوسلولزی از اشعه ایکس استفاده می‌شود. این روش یکی از آزمون‌های غیرمخرب است که در بررسی نسبت سلولز موجود در الیاف - که ارتباط نزدیکی با خواص کریستالیت آن‌ها دارد - کارایی زیادی دارد. به‌منظور تعیین و محاسبه درصد کریستالیت موجود در نانوالیاف، از روش پیشنهادشده از سوی سگال و همکاران استفاده شد [۱۵]. براساس این روش، پیک‌های موجود در ناحیه 2θ برابر با 18° درجه نشان‌دهنده مناطق آمورف و پیک‌های موجود در ناحیه 2θ برابر با 22.7° درجه، نشان‌دهنده مناطق کریستالینی سلولزند.

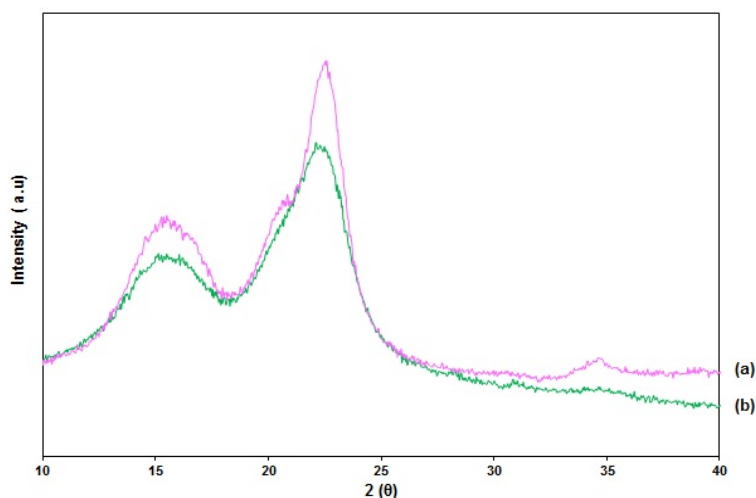
طیف‌سنجی اشعه مادون قرمز

به‌طور کلی، برای بررسی تغییرات ناشی از تیمارهای شیمیایی بر روی گروه‌های فعال موجود در الیاف لیگنوسلولزی از طیف‌سنجی با اشعه مادون قرمز استفاده می‌شود. نتایج طیف‌سنجی با اشعه مادون قرمز برای هر دو گروه نانوالیاف جداشده از پوست و ساقه کنف در شکل ۳ نشان داده شده است.

پیک‌های موجود در نواحی $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ برای هر دو نوع نانوالیاف حاصل از پوست و ساقه کنف مربوط به گروه‌های O-H موجود در این نانوالیاف است و پیک‌های واقع در ناحیه $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ مرتبط با گروه‌های C-H است [۱۶]. از طرفی، پیک‌های قرارگرفته در ناحیه 1400 cm^{-1} در هر دو نوع نانوالیاف حاصل از پوست و ساقه کنف نشانه‌ای از وجود گروه‌های CH_2 در ساختار این نانوالیاف است [۱۷]. گروه‌های C-O و C-O-H می‌توانند با توجه به پیک‌های موجود در نواحی $1070\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ شناسایی شوند [۱۸]. پیک‌های مشاهده‌شده در ناحیه $1320\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ برای هر دو نوع نانوالیاف در ارتباط با گروه‌های C-O و C-H موجود در پلی ساکاریدهاست [۱۷] و پیک‌های قرارگرفته در محدوده $1620\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ برای هر دو نوع نانوالیاف، مرتبط با آب جذب‌شده توسط



شکل ۳. طیف مادون قرمز: (a) نانوالیاف حاصل از الیاف پوست کنف؛ (b) نانوالیاف حاصل از الیاف ساقه کنف



شکل ۴. بررسی ساختار کریستالینی با استفاده از اشعه ایکس: (a) نانوالیاف حاصل از ایاف پوست کنف؛ (b) نانوالیاف حاصل از ایاف ساقه کنف

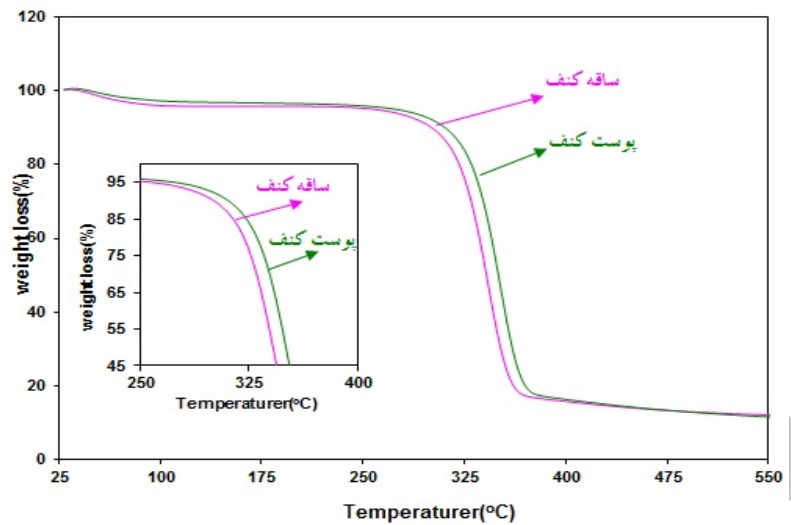
نظر بر این است که کریستالیت بیشتر می‌تواند باعث افزایش ویژگی‌های مکانیکی ایاف سلولزی شود که این پدیده در نهایت منجر به ارتقای تأثیر تقویت‌کنندگی ایاف سلولزی در چندسازه‌های پلیمری می‌شود. به عبارت دیگر، چندسازه‌های پلیمری تقویت‌شده با ذرات سلولزی دارای درصد کریستالیت بیشتر، ویژگی‌های مکانیکی مطلوب‌تری خواهند داشت [۱۹].

آنالیز حرارتی

آنالیز حرارتی ایاف لیگنوسلولزی عموماً به منظور بررسی میزان پایداری این ایاف در برابر حرارت انجام می‌شود. از آنجا که دمای لازم برای پردازش پلیمرهای ترموپلاستیک بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده و دمای آغاز تخریب حرارتی ایاف لیگنوسلولزی خام نزدیک به ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد است، بنابراین، استفاده از این ایاف، به عنوان عوامل تقویت‌کننده پلیمرهای ترموپلاستیک، با محدودیت مواجه است [۲۰]. شکل ۵ نتایج آنالیز حرارتی نانوالیاف حاصل از پوست و ساقه کنف را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل، درجه حرارت لازم

نتایج حاصل از بررسی ساختار کریستالیت نانوالیاف با استفاده از اشعه ایکس در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الگوی کریستالیت برای هر دو نوع نانوالیاف حاصل از پوست و ساقه کنف مشابه است که دلیلی بر عدم تغییر ساختار کریستالیت نانوالیاف در طی انجام تیمارها محسوب می‌شود.

محاسبه درصد کریستالیت موجود در نانوالیاف براساس روش سگال نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین درصد کریستالیت نانوالیاف حاصل از پوست و ساقه کنف است. براساس روش سگال، درصد کریستالیت نانوالیاف حاصل از پوست و ساقه کنف به ترتیب برابر با ۸۱ درصد و ۶۳ درصد است. نتایج به‌خوبی نشان می‌دهد افزایش درصد کریستالیت نانوالیاف، به دلیل انجام تیمارهای شیمیایی و مکانیکی است که با حذف بخش‌های آمورف سبب افزایش بخش کریستالین سلولز می‌شوند. از طرف دیگر، اختلاف موجود بین درصد کریستالیت نانوالیاف حاصل از پوست و ساقه کنف را می‌توان ناشی از مقدار سلولز باقی‌مانده در نانوالیاف، بعد از انجام تیمارهای شیمیایی و مکانیکی، دانست [۱۹].



شکل ۵. نتایج آنالیز حرارتی نانوالیاف حاصل از الیاف پوست کنف و نانوالیاف حاصل از الیاف ساقه کنف

به دست آمده از ساقه کنف نسبت داد [۱۷].
 بررسی نتایج حاصل از آنالیز حرارتی به وضوح نشان داد نانوالیاف سلولزی در مقایسه با الیاف لیگنوسلولزی از پایداری حرارتی به مراتب بالاتری در مقابل گرما برخوردارند که این ویژگی می تواند دامنه کاربرد آنها را در پلیمرهای ترموپلاستیکی گسترش دهد.

نتیجه گیری

در این تحقیق نانوالیاف سلولزی موجود در الیاف پوست و ساقه کنف با استفاده از تیمارهای شیمیایی - مکانیکی با موفقیت استخراج شدند. تیمارهای شیمیایی استفاده شده در این تحقیق عبارت بودند از: فرایند خمیرسازی به روش سودا-آنتراکینون و فرایند رنگبری سه مرحله ای DEpD. نتایج مطالعات انجام شده با میکروسکوپ الکترونیکی نشان داد قطر نانوالیاف موجود در الیاف پوست و ساقه کنف کمتر از ۱۰۰ نانومتر بوده و میانگین قطر نانوالیاف حاصل از الیاف پوست بیشتر از میانگین قطر نانوالیاف حاصل از ساقه بود. بررسی ترکیبات شیمیایی موجود

برای تخریب عمده نانوالیاف حاصل از پوست کنف ۳۵۱ درجه سانتی گراد، و برای نانوالیاف حاصل از ساقه کنف ۳۴۰ درجه سانتی گراد ثبت شده است. نتایج نشان می دهد دمای آستانه تخریب الیاف لیگنوسلولزی، بعد از انجام تیمارهای شیمیایی مکانیکی، با افزایش مواجه می شود. به عبارت دیگر، نانوالیاف استخراج شده از الیاف با استفاده از تیمارهای شیمیایی - مکانیکی، در مقایسه با الیاف خام لیگنوسلولزی از دمای آستانه تخریب بالاتری برخوردارند. این پدیده را می توان به افزایش درصد کریستالیت نانوالیاف حاصل از تیمارهای شیمیایی - مکانیکی در مقایسه با الیاف لیگنوسلولزی خام نسبت داد [۲۱].

از طرف دیگر، با مقایسه دمای آستانه تخریب حرارتی نانوالیاف حاصل از الیاف پوست کنف با نانوالیاف حاصل از الیاف ساقه آن این نکته مشخص می شود که نانوالیاف حاصل از الیاف پوست از دمای آستانه تخریب بالاتری برخوردارند. این پدیده را می توان به بیشتر بودن درصد کریستالیت نانوالیاف حاصل از پوست کنف در مقایسه با نانوالیاف

آن‌ها مشاهده نمی‌شود. آنالیز الیاف با استفاده از اشعه ایکس بیشتر بودن درجه کریستالیت نانوالیاف به دست آمده از پوست کنف در مقایسه با نانوالیاف حاصل از ساقه کنف را تأیید کرد. بررسی نتایج به دست آمده از آنالیز حرارتی نشان داد نانوالیاف حاصل از پوست کنف در مقایسه با نانوالیاف حاصل از ساقه کنف از مقاومت حرارتی بالاتر و دمای آستانه تخریب بیشتری برخوردارند.

در نانوالیاف تیمار شده بیانگر افزایش درصد سلولز آن‌ها در مقایسه با الیاف تیمار نشده بود که البته این افزایش برای نانوالیاف حاصل از پوست کنف بیشتر از مقدار آن در نانوالیاف استخراج شده از ساقه کنف بود.

نتایج حاصل از آنالیز الیاف با استفاده از اشعه مادون قرمز، به خوبی نشان داد گروه‌های فعال باقی مانده در نانوالیاف بعد از تیمارهای شیمیایی- مکانیکی کاملاً یکسان بوده و اختلاف معنی داری بین

Archive of SID

References

- [1]. Jonoobi, M., Harun, J., Shakeri, A., Misra, M., and Oksman, K. (2009). Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. *BioResources*, 4: 626-639.
- [2]. Jonoobi, M., Harun, J., Tahir, P.Md., Shakeri, A., SaifulAzry, S., and Davoodi, M.M. (2010). Physicochemical characterization of kenaf stem fibers. *Material Letters*, 65: 1098-1100.
- [3]. Jonoobi, M., Khazaeian, A., Tahir, P.Md., SaifulAzry, S., and Oksman, K. (2011). Characteristics of cellulose nanofibers isolated from rubberwood and empty fruit bunches of oil palm using chemo-mechanical process. *Cellulose*, 18: 1085-1095.
- [4]. Jonoobi, M., Mathew, A.P., and Oksman, K. (2009). Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Industrial Crops and Products*, 40: 232-238.
- [5]. Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A.P., and Oksman, K. (2010). Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70: 1742-1747.
- [6]. Jonoobi, M., Mathew, A.P., Abdi, M.M., Davoodi, M.M., and Oksman, K. (2012). A comparison of modified and unmodified cellulose nanofiber reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Journal of Polymers and the Environment*, 20: 991-997.
- [7]. Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., and Sandberg, K.R. (1983). Micro-fibrillated cellulose: Morphology and accessibility. *Journal of Applied Polymer Science*, 37: 797-813.
- [8]. Chakraborty, A., Sain, M., and Kortschot, M. (2005). Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *Holzforschung*, 59: 102-107.
- [9]. Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A.P., Hussein, M.Z.B., and Oksman, K. (2010). Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics. *Cellulose*, 17: 299-307.
- [10]. Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A., and Sain, M. (2008). Cellulosic nanocomposites: A Review. *BioResources*, 3:929-980.
- [11]. Kamel, S. (2007). Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. *eXPRESS Polymer Letters*, 1: 546-575.
- [12]. Liu, W., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., and Misra, M. (2007). Influence of processing methods and fiber length on physical properties of kenaf fiber reinforced soy based biocomposites. *Composites Part B*, 38: 352-359.
- [13]. Ochi, S. (2008). Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites. *Mechanics of Materials*, 40:446-452.
- [14]. Wise, L.D, Murphy, M., and D'Addiego, A.A. (1946). Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on hemicellulose. *Paper Trade Journal*, 112:35-43.
- [15]. Segal, L., Creely, L., Martin, A.E., and Conrad, C.M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29: 786-794.
- [16]. Khalil, H.P.A., Ismail, H., Rozman, H.D., and Ahmad, M.N. (2001). The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fiber and various matrices. *European Polymer Journal*, 37: 1037-1045.
- [17]. Troedec, M., Sedan, D., Peyratout, C., Bonnet, J., Smith, A., Guinebretiere, R., Gloaguen, V., and Krausz, P. (2008). Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibers. *Composites Part A*, 39: 514-522.
- [18]. Nacos, M., Katapodis, P., Pappas, C., Daferera, D., Tarantilis, P.A., Christakopoulos, P., and Polissiou, M. (2006). Kenaf xylan-A source of biologically active acidic oligosaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 66: 126-134.
- [19]. Alemdar, A., and Sain, M. (2007). Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, 99: 1664-1671.

- [20]. Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., and Kellogg, D. (2002). Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2: 331-349.
- [21]. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D., and Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose, and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86: 1781-1788.

Archive of SID