جلد 9، شماره 4، ص‌ص 2088-2083

نشریه علمی پژوهشی

علوم و فناوری **کامپوزیت**

http://jstc.iust.ac.ir

اصلاح ایزوسیاناتی پوسته برنج بمنظور استفاده در کامپوزیت‌های فوم‌های پلی‌یورتانی

محمد برمر*[1]، شروین احمدی[1]

1- دانشیار، مهندسی صنایع پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

* تهران، صندوق پستی 14965/115 ، M.Barmar@ippi.ac.ir

اطلاعات مقاله

دریافت: 1401/09/09

پذیرش: 1402/01/29

کلیدواژگان

پوسته برنج،

اصلاح،

ایزوسیانات،

قلیایی،

فوم پلی‌یورتان.

چکیده

فوم‌های پلی‌یورتانی سخت، یکی از پرمصرف‌ترین فوم‌های پلیمری بوده، که بعنوان عایق‌های حرارتی استفاده می‌شوند. مصرف بسیار زیاد این مواد و نیز ماندگاری طولانی‌مدت آن‌ها در محیط، یکی از دغدغه‌های بشر در زمینه حفظ محیط‌زیست می‌باشد. راه‌های متفاوتی برای بهبود خواص زیست‌تخریب‌پذیری پلیمرها وجود دارد. یکی از این راه‌ها استفاده از مواد طبیعی زیست‌تخریب‌پذیر در بستر پلیمرها می‌باشد. در اینجا برای اولین بار از پوسته برنج که یکی از ضایعات کشاورزی فراوان در کشور است، در فوم‌های عایق پلی‌یورتانی استفاده گردیده است. ابتدا پوسته‌های برنج آسیاب و غربال گردید. سپس این مواد، به دو گروه تقسیم شدند. یک گروه از این مواد، تحت آمایش قلیایی قرار گرفته، گروه دیگر بهمان صورت خام استفاده شد. سپس، هر دو گروه آمایش قلیایی شده، و نشده، تحت اصلاح ایزوسیاناتی قرار گرفتند. برای اصلاح ایزوسیاناتی، از 20 درصد وزنی ترکیبات ایزوسیاناتی استفاده شد. با استفاده از آزمون طیف‌سنجی مادون‌قرمز هر دو روش آمایش قلیایی و اصلاح ایزوسیاناتی مورد بررسی قرار گرفت. آنگاه، پوسته‌های برنج اصلاح شده، به میزان 5 درصد وزنی به فوم‌های پلی‌یورتان اضافه شدند. سپس خواص مکانیکی و عایقی فوم‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که هر دو گروه پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی پیش آمایش قلیایی شده و نشده، باعث بهبود خواص مقاومت فشاری تا میزان 89 درصد گردید. این در حالیست که خواص عایقی فوم‌ها نیز بهبود می‌یابد.

Isocyanate modification of rice husk for using in polyurethane foam composite

Mohammad Barmar*, Shervin Ahmadi

Faculty of Polymer Science, Iran polymer and petrochemical institute, Tehran, Iran.
* P. O. B. 14975/112., Tehran, Iran, M.Barmar@ippi.ac.ir.

Keyworeds

Rice husk
Modification
Isocyanate
Alkaline
Polyurethane foam

Abstract

The hard polyurethane foams are one of the most consumed polymer foams as thermal insulation. Excessive consumption of these materials and their non-biodegradability is one of the human concerns in the field of environmental considerations. There are different ways to improve the biodegradability of polymers. The use of natural biodegradable materials in the polymer matrix is one of the solutions. Here, for the first time, rice husk, which is one of the abundant agricultural wastes in the country, has been used in polyurethane insulation foams. First, the rice husks were ground and sieved. Then, these materials were divided into two groups. One group of these materials was subjected to alkaline treatment. Both alkaline and non-alkaline treatment groups were subjected to isocyanate modification. For isocyanate modification, 20% by weight of isocyanate compounds were used. Both alkaline treat mentation and isocyanate modification methods were investigated using an infrared spectroscopy test. Then, the modified rice husks were added to the polyurethane foams at a rate of 5% by weight. Finally, the mechanical and insulating properties of the foams were evaluated. The results showed that both groups of isocyanate-modified rice husks, non-alkaline treatment, and alkaline treatment improved the compression strength properties of the polyurethane foams up to 89%. Also, the insulation properties of the foams are improved, too

1- مقدمه

امروزه موضوع حفاظت از محیط‌زیست به یک دغدغه جدی برای بشر تبدیل شده است. از طرف دیگر، انسان‌ها در زندگی روزمره خود، از انواع مختلف پلیمرها، بصورت گسترده استفاده می‌کنند. متأسفانه این مواد به دلیل پایداری محیطی بالا، یکی از عوامل مؤثر در آلودگی طبیعت به شمار می‌روند. یک راهکار مبارزه با آلودگی محیط‌زیست توسط پلیمرها، استفاده از مواد طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیر در آن‌ها، چه به صورت یک ماده اصلی و چه به صورت یک ماده افزودنی، می‌باشد [1-4]. علاوه بر ملاحظات زیست‌محیطی، از دیگر دلایل استفاده از مواد طبیعی در پلیمرها، ملاحظات اقتصادی و قیمت پایین در مقایسه با سایر مواد تقویت‌کننده متداول می‌باشد.

پلی‌یورتان‌ها نیز از این امر مستثنی نبوده، و در این پلیمرها، مواد طبیعی گاهی به عنوان بخشی از مواد اولیه واکنش، همچون پلی‌ال، و یا گاهی به عنوان

برای ارجاع به مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

Please cite this article using:

Barmar, M., Ahmadi, S., "Isocyanate modification of rice husk for using in polyurethane foam composite," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 9, No. 4, pp. 2083-2088, 2023. https://doi.org/10.22068 /JSTC.2023.1974029.1813

پرکننده طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در یک کار پژوهشی، از مایع سازی اسیدی ضایعات پودر قهوه، پلی‌ال تهیه و برای سنتز یکسری فوم پلی‌یورتان عایق حرارتی استفاده گردید [5]. میزان عایق حرارتی و نیز پایداری حرارتی فوم‌های تهیه شده، کاملاً با انواع فوم‌های متداول تهیه شده با مواد صنعتی برابری می‌کرد. همچنین رفتار مکانیکی این فوم‌های تهیه شده از پلی‌ال‌های حاصل از پودر قهوه، نشان داد که این مواد می‌توانند کاربرد بالقوه‌ای در ساخت فوم‌های ویسکوالاستیک داشته باشند. در کار دیگری، فوم سخت پلی‌یورتان از واکنش پلی‌ال طبیعی تهیه شده از باگاس نیشکر مایع شده، همراه با پلی‌اتیلن گلیکول، سنتز شد [6]. با افزایش میزان پلی‌ال طبیعی، چگالی و استحکام فشاری فوم بهبود یافت. با افزایش بیش از 30٪ پلی‌ال طبیعی، ساختار سلولی فوم تهیه‌شده ناهمگون و نامنظم گردید. سانن شاین و همکاران، از روغن سویا به عنوان بخشی از پلی‌ال در فرمولاسیون فوم‌های پلی‌یورتان انعطاف‌پذیر استفاده کردند [7]. برای تهیه این فوم‌ها، مقادیری از پلی‌ال به‌تدریج با افزودن پلی‌ال مشتق شده از روغن سویا، جایگزین گردید. با افزایش تدریجی پلی‌ال مشتق شده از روغن سویا در فرمولاسیون، خواص فوم تهیه شده، کاهش یافت. این افت خواص ناشی از جدایی فازی ضعیف قسمت‌های سخت از قسمت‌های نرم، در فوم‌های حاوی پلی‌ال‌های بر پایه روغن سویا و پلی‌ال پلی اتری بود. همچنین از لیگنین کرافت به عنوان یک ماده اولیه طبیعی برای ساخت فوم‌های منعطف پلی‌یورتانی استفاده گردیده است [8]. بهمراه لیگنین مایع شده، دو زنجیر افزاینده روغن کرچک و نیز پلی‌پروپیلن گلیکول سه عاملی استفاده شده است. مهم‌ترین دستاورد این پژوهش، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای فاز نرم شامل پلی‌ال لیگنین مایع شده، بود که می‌تواند بعنوان یک دستاورد برای ساخت فوم‌های نرم از لیگنین مایع شده، در نظر گرفته شود.

در یک کار تحقیقاتی دیگر از نانوکریستال‌های سلولزی برای تقویت پلی‌یورتان الاستومری استفاده گردید [9]. در اثر استفاده از این مواد، مدول ذخیره و پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌ها به طور قابل توجهی بهبود یافت. یک ژل آلی پلی‌یورتانی بر پایه کیتین، متشکل از ایزوفورون دی ایزوسیانات ، پلی‌اتیلن گلیکول و کیتین، بعنوان یک ماده پلیمری هوشمند توسط زوسین چنا و همکاران سنتز و مطالعه شد [10]. بخش‌های نرم پیش پلیمر که ناشی از پلی‌اتیلن گلیکول بود، خصوصیات الاستومری و نیز آبدوستی این ترکیبات پلی‌یورتانی بر پایه کیتین را ایجاد نمود. قسمت‌های سخت هم که متشکل از کیتین و ایزو فورون دی ایزوسیانات بودند، با توجه به وجود باندهای یورتانی قطبی، نقش آبگریزی را در حلالهای آلی قطبی ارائه نمودند. این کوپلیمر سنتز شده یک ژل آلی قابل تزریق در دمای پایین بود که در دمای تقریبی 105 درجه سانتی‌گراد به ژل آلی نیمه جامد تبدیل می‌شد. روغن کرچک نیز یکی دیگر از پرمصرف‌ترین مواد طبیعی است که در سنتز پلی‌یورتان‌ها استفاده می‌شود. در یک کار تحقیقاتی، از مخلوط روغن کرچک و گلیسرول خام بعنوان یک پلی‌ال تجدیدپذیر، برای تهیه فوم‌های پلی‌یورتانی سخت استفاده شد [11]. فوم‌های تهیه شده پتانسیل بالایی را برای استفاده به عنوان عایق حرارتی از خود نشان دادند. همچنین برای ساخت فوم هیبریدی پلی‌یورتان – اوره، از روغن سویای اکسید شده با هوا استفاده شد [12]. این مطالعه نشان داد که در فرآیند سنتز یک مرحله‌ای فوم، رابطه مستقیمی بین مقاومت در برابر خوردگی و آبگریزی مواد، با ناهمگنی مورفولوژی فازی مواد، وجود دارد. در یکی از کارهای تحقیقاتی، فوم‌های نرم پلی‌یورتانی با اضافه کردن مواد طبیعی مشتق شده از پوست گردو و فندق تهیه شدند [13]. بعضی از خواص فیزیکی مکانیکی فوم‌های تهیه شده، شامل چگالی ظاهری، سختی، انعطاف‌پذیری و تغییر شکل غیر قابل بازگشت، اندازه‌گیری شد. نتایج این اندازه‌گیری‌ها نشان داد، در صورت اصلاح فرمولاسیون فوم‌های پلی‌یورتانی با مواد طبیعی مذکور، می‌توان فوم‌های انعطاف‌پذیر با خواص پایداری حرارتی بهبود یافته و نیز سایر خواص فیزیکی مکانیکی مطلوب، تهیه نمود. سپتوانی و همکاران، همزمان برای ساخت و بهبود خواص فوم، از مواد طبیعی استفاده کردند [14]. این پژوهش شامل ساخت یک فوم سخت پلی‌یورتانی، با یک سیستم پلی‌ال 20 : 80 پلی اتر و یک پلی‌استر بر پایه روغن هسته خرما، و تقویت آن با نانوکریستال سلولز بود. نتایج بدست آمده نشان داد که برهمکنش نانوکریستال سلولز و پلی‌ال پلی‌استر پایه روغن خرما، بر روی استحکام کششی، هم در جهت بالا آمدن فوم، و هم در جهت عمود بر آن، تأثیر منفی می‌گذارد. اما مدول یانگ در جهت عمود بر مسیر بالا آمدن فوم، بدلیل آرایش یافتگی نانوکریستال سلولز به موازات بالا آمدن فوم، به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد.

یکی از محصولات مهم کشاورزی در کشور برنج می‌باشد، بطوریکه هر ساله مقادیر زیادی از پوسته آن به عنوان ضایعات کشاورزی تولید می‌شود. این مواد به واسطه سطح بالای سلیس نمی‌توانند بعنوان خوراک دام مورد استفاده قرار گیرند، و در نتیجه معمولاً از روش‌های سنتی مانند سوزاندن، از بین می‌روند. بنابراین استفاده از این مواد در پلیمرها بعنوان یک راه‌حل، باعث می‌شود تا در کنار استفاده از یک ماده پایه زیستی، از آلودگی محیط‌زیست نیز جلوگیری شود. .ترکمن و همکاران [15]. برای ساخت نئوپان از پوسته برنج، سدیم سیلیکات و دی ایزوسیانات استفاده کردند. در این پژوهش مشخص شد به ازای اضافه کردن هر 1 درصد وزنی دی ایزوسیانات، می‌توان 5 درصد وزنی استفاده از سدیم سیلیکات را کاهش داد. همین گروه تحقیقاتی در کار دیگری [16]. با استفاده از پوسته برنج و رزین اوره - فرمالدهید به همراه دی ایزوسیانات، محصولات چوبی تخته خرده تهیه کردند. با بررسی‌هایی که انجام دادند، مشخص گردید با 10 درصد رزین شامل 8 درصد اوره - فرمالدهید و 2 درصد دی ایزوسیانات، می‌توان تخته خرده‌هایی با خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب تهیه نمود.

در یک کار پژوهشی دیگر [17]. کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی در فرایند یک مرحله‌ای، با افزودن پودر پوسته برنج به پلی‌ال و دی ایزوسیانات، تهیه و مورد مطالعه قرار گرفتند. با افزایش پودر پوسته برنج، مقدار پلی‌ال کاهش داده شد، بطوریکه میزان هیدروکسیل سیستم ثابت باقی بماند. نتایج نشان داد تا میزان 50 درصد جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل پلی‌ال با گروه‌های هیدروکسیل پوسته برنج، خواص فیزیکی مکانیکی تا حدودی بهبود یافته، بعد از آن کاهش می‌یابد.

ناوارو و همکاران [18]. از پوسته برنج و کربنات کلسیم، بعنوان پرکننده در کامپوزیت‌های فوم‌های نرم پلی‌یورتانی استفاده کردند. با انجام آزمایش‌های اندازه‌گیری خواص فیزیکی و مکانیکی، مشخص شد که پوسته برنج برای بعضی از کاربردهای خاص که سختی فوم مهم نمی‌باشد، می‌تواند در فرمولاسیون فوم استفاده شود. وجود پوسته برنج به خاصیت برگشت‌پذیری فوم، پس از برداشتن نیرو، کمک می‌کند.

هدف از انجام این کار تحقیقاتی استفاده از مواد طبیعی پوسته برنج در فوم‌های سخت عایق حرارتی پلی‌یورتانی که برای عایق سازی در صنایع، ساختمان‌ها و وسایل نقلیه مجهز به سردخانه استفاده می‌شوند، بود. در اینجا برای اولین بار، از پوسته برنج اصلاح شده استفاده گردید. بدین منظور، بخشی از این مواد تحت اصلاح قلیایی قرار گرفتند. سپس اصلاح ایزوسیاناتی هم بر نمونه‌های پوسته برنج خام و هم بر نمونه‌های تحت آمایش قلیایی گرفته، ، صورت پذیرفت. دلیل انجام اصلاح ایزوسیاناتی، واکنش این گروه‌ها با گروه‌های هیدروکسیل موجود در پوسته برنج بود، تا ضمن کاهش میزان گروه‌های

هیدروکسیل، امکان توزیع مناسب و واکنش پوسته برنج با بستر پلی‌یورتانی نیز فراهم گردد. پس از بررسی فرآیندهای اصلاح کردن و انجام اصلاح با 20 درصد وزنی ترکیبات ایزوسیاناتی، 5 درصد وزنی از این مواد در فوم‌های کامپوزیتی پلی‌یورتانی استفاده شد. سپس رفتار خواص مختلف نمونه‌های کامپوزیتی تهیه شده، همچون چگالی، مقاومت فشاری و عایق حرارتی مورد بررسی قرار گرفت.

2- تجربی

2-1- مواد

مواد اولیه برای ساخت فوم، شامل ترکیبات ایزوسیانات پلیمری با کد Isomak 370 – و پلی‌ال بهمراه سایر اجزای فرمولاسیون، با کد Polymak – 328 از شرکت مواد مهندسی مکرر تهیه شد. برای ساخت نمونه‌های فومی، دو جز مذکور به نسبت مساوی مخلوط، در قالب قرارمی گرفت. پوسته برنج از کارخانه‌های شالیکوبی شمال تهیه، با دستگاه آسیاب خرد و با الک مش 35 غربالگری شد. همچنین از هیدروکسید سدیم و اسید استیک شرکت مرک، برای فرایند آمایش قلیایی استفاده گردید. حلال تولوئن صنعتی نیز برای محیط انجام واکنش اصلاح سطحی پوسته برنج استفاده شد.

2-2- دستگاه‌ها و آزمون‌ها

برای آزمون طیف‌سنجی مادون‌قرمز از دستگاه اکیونوکس 66 ساخت شرکت بروکر استفاده شد. آزمون چگالی بر اساس استاندارد ASTM D1622 انجام گرفت. نمونه‌های فومی تهیه شده برای انجام آزمون دارای ابعاد 4×4×3 سانتیمتر بودند. رفتار عایق حرارتی فوم‌های سنتزی توسط دستگاه تی سی ا 200 ساخت شرکت تاروس مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون مقاومت فشاری مطابق با روش استاندارد ASTM D1621-16 و با دستگاه شرکت سنتام انجام گرفت. همچنین برای بررسی ساختار سلولی فوم‌ها، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی تی اسکن مدل وگا 2 استفاده گردید.

2-3- روش‌ها

2-3-1- آمایش قلیایی

آمایش این محصولات با روش‌های متفاوتی امکان‌پذیر می‌باشد. در اینجا برای اصلاح پوسته‌های برنج از روش آمایش قلیایی استفاده شد. در این روش ابتدا پوسته‌های برنج تهیه شده، توسط آسیاب خرد شدند. سپس، پوسته‌ها با استفاده از الک مش 35 ، غربالگری شده برای مرحله بعد آماده گردیدند. در ادامه، محلول 5 درصد وزنی سود، از مخلوط کردن سود آزمایشگاهی با میزان لازم از آب مقطر، تهیه شد. آنگاه پوسته برنج به مقادیر لازم از سود 5 درصد، اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت 90 دقیقه در دمای 25 درجه سانتی‌گراد توسط همزن مکانیکی لنگری بزرگ با 600 دور بر دقیقه، ، هم زده شد. در پایان مخلوطی به رنگ قهوه‌ای تیره حاصل گردید. این تغییر رنگ ناشی از جداسازی ناخالصی‌های سطحی از روی پوسته برنج بود. در نهایت پوسته‌های تحت آمایش قلیایی گرفته، توسط اسید استیک گلاسیال خنثی شد. پوسته‌های برنج بعد از خنثی‌سازی، سه بار با آب شهری و دو بار با آب مقطر، شستشو داده شده، پس از خشک شدن، آماده استفاده گردیدند.

2-3-2- اصلاح ایزوسیاناتی پوسته‌های برنج

ابتدا پوسته‌های برنج به مدت 24 ساعت در آون 100 درجه سانتی‌گراد قرار داده شده، تا کاملاً خشک گردند. سپس 30 گرم پوسته برنج عاری از رطوبت به cc 200تولوئن خشک اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت 30 دقیقه در دمای 80 درجه سانتی‌گراد با سرعت همزن300 دور بر دقیقه هم زده شد، تا پوسته‌های برنج از یکدیگر جدا شده، کاملاً در محیط پخش شوند. آنگاه به این مخلوط 6 گرم ایزوسیانات پلیمری (20 درصد وزنی)، بهمراه 4 قطره دی بوتیل تین دی لورایت، اضافه گردید. آنگاه واکنش اصلاح ایزوسیاناتی به مدت 48 ساعت تحت جو نیتروژن صورت پذیرفت.

2-3-3- تهیه کامپوزیت‌های فومی

پس از آماده‌سازی و اصلاح پوسته‌های برنج، سه فوم پلی‌یورتان خالص (PU)، فوم حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح شده با 20 درصد وزنی ترکیبات ایزوسیاناتی (PURH – 20 – 5)، و نمونه فوم حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح شده با 20 درصد وزنی ترکیبات ایزوسیاناتی بر روی پوسته برنج از قبل آمایش قلیایی شده ((PURAH – 20 – 5 اصلاح، تهیه و مورد بررسی قرار گرفت.

برای ساخت نمونه‌های فومی، با توجه به توصیه شرکتی که مواد اولیه فوم از آن تهیه گردیده بود، نسبت اختلاط 100 به 120، به ترتیب برای آمیزه پلی‌ال و ایزوسیانات در نظر گرفته شد، به عبارت دیگر با توجه به قالب مورد استفاده، مقدار 25 گرم پلی‌ال با 30 گرم ایزوسیانات ، به مدت 10 ثانیه مخلوط و سپس در قالب ریخته‌گری شد. لازم به ذکر است پوسته‌های برنج با توجه به هر نمونه، به مقادیر لازم از قبل توزین، و به پلی‌ال اضافه شده بود. اختلاط پوسته‌های برنج با پلی‌ال نیز، به مدت 30 ثانیه با همزن مکانیکی و 600 دور بر دقیقه صورت پذیرفت.

3- نتایج و بحث

در این پژوهش اثر افزودن پوسته برنج بعد از فرآیندهای اصلاح ایزوسیاناتی و نیز اثر پیش آمایش قلیایی و سپس اصلاح ایزوسیاناتی، بر خواص فیزیکی و مکانیکی فوم‌های سخت عایق پلی‌یورتانی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. بعد از مش‌بندی پوسته‌های برنج، بخشی از آن‌ها تحت فرایند آمایش قلیایی قرار گرفتند. در شکل 1 نتایج آزمون طیف‌سنجی مادون‌قرمز پوسته‌های آمایش قلیایی شده، و پوسته‌های برنج خام، با یکدیگر مقایسه شده است. طیف‌سنجی مادون‌قرمز یک روش کیفی برای بررسی ساختار ماده و بدست آوردن اطلاعاتی در مورد ساختمان مولکولی آن است. اما می‌توان با استفاده از تکنیک‌هایی از همین آزمون، برای بررسی تغییرات کمی در ساختار مواد نیز، استفاده کرد. یکی از این تکنیک‌ها، نرمالایز کردن طیف‌ها می‌باشد، که با استفاده از قله‌ی مشخصه یک گروه عاملی که در واکنش دخالت نمی‌کند، انجام می‌شود. با توجه به این نکته، و همچنین برای از بین بردن اثر غلظت پوسته‌های برنج در قرص برمید پتاسم، و نیز فراهم کردن امکان قابلیت مقایسه کردن طیف‌ها با یکدیگر، نرمالایز کردن طیف‌ها انجام گردید. برای این کار و باتوجه به ساختار تشکیل‌دهنده اجزای پوسته برنج، طیف مربوط به سیلیکا به عنوان جزئی از ترکیب پوسته برنج که به‌هیچ‌وجه در واکنش اصلاح ایزوسیاناتی شرکت نمی‌کند به عنوان مبنا انتخاب، و بقیه قله‌ها نسبت به آن نرمالایز گردید.

همانطور که در شکل 1 مشخص است، در اثر آمایش قلیایی شدت پهنا، و ارتفاع قله پیک $3444\ cm^{-1}$ که متعلق به گروه‌های OH و NH می‌باشد، بیشتر شده است. پوسته برنج از دو بخش آلی و غیرآلی تشکیل شده است. بخش آلی آن شامل سلولز، همی سلولز، لیگنین و موم‌ها بوده، و بخش غیر آلی آن حاوی سه نوار وابسته به پیوندهای Si-o-Si می‌باشد. در اثر آمایش قلیایی، ناخالصی‌های سطحی و موم‌های موجود بر پوسته‌های برنج حذف گردیده، موقعیت‌های گروه‌های هیدروکسیل، فعال می‌گردند. همین امر باعث افزایش ارتفاع قله و نیز پهن شدن پیک ناحیه $3444\ cm^{-1}$ می‌گردد.

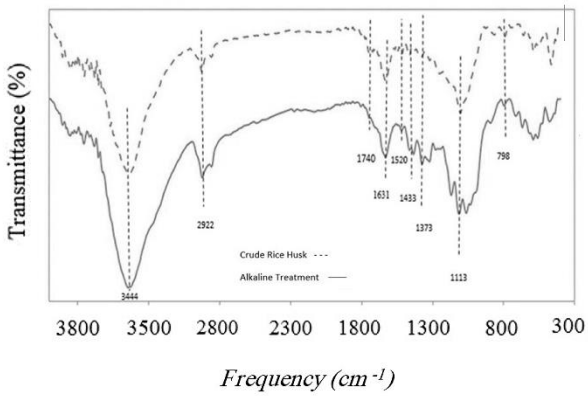

Fig. 1 Comparison of FTIR spectrum of rice husk crude with alkaline treated rice husk.

شکل 1 مقایسه طیف FTIR، پوسته‌های برنج خام و آمایش قلیایی شده.

برای بررسی چگونگی کیفیت انجام اصلاح ایزوسیاناتی، طیف‌های مادون‌قرمز پوسته‌های خام برنج و پوسته‌های اصلاح شده ایزوسیاناتی، در شکل 2، مقایسه گردیده‌اند. لازم به ذکر است که برای اطمینان از عدم حضور ترکیبات ایزوسیاناتی واکنش نکرده، نمونه‌های اصلاح شده، چندین بار با حلال تولوئن خشک شستشو داده شدند.. پیکی که در ناحیه $2270\ cm^{-1}$ مشاهده می‌گردد، مربوط به گروه‌های آزاد ایزوسیاناتی بوده، و به‌خوبی اتصال ترکیبات ایزوسیاناتی و یا به عبارت دیگر، اصلاح ایزوسیاناتی پوسته برنج را تأیید می‌کند. همچنین، همانطور که در شکل مشاهده می‌گردد، پیک $3200\ cm^{-1}$ تا $3500\ cm^{-1}$، در طیف مادون‌قرمز مربوط به پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده، هم از مساحت کمتری برخوردار بوده و هم کمی به طول‌موج‌های بزرگ‌تر تمایل پیدا کرده است. این پدیده، مصرف گروه‌های هیدروکسیل و ایجاد گروه‌های NH مربوط به باندهای یورتانی، در اثر واکنش گروه‌های ایزوسیاناتی با گروه‌های هیدروکسیل پوسته برنج را نشان می‌دهد. چون پیک‌های مربوط به گروه‌های NH باندهای یورتانی، علی‌رغم همپوشانی با پیک‌های مربوط به گروه‌های OH، از پهنای کمتری برخوردار بوده، و تمایل کمی به طول‌موج‌های بالاتر دارد.

در ادامه سه نمونه فومی شامل فوم پلی‌یورتانی خالص (PU)، نمونه حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده (PURH-20-5) و نمونه فوم حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده از قبل آمایش قلیایی شده (PUARH-20-5)، تهیه و مورد مطالعه قرار گرفت.

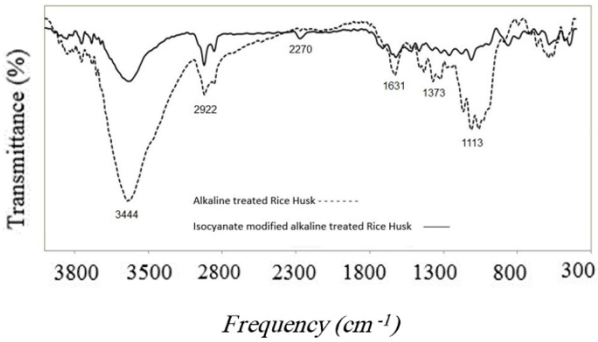

Fig. 2 Isocyanate modification investigation of alkaline treated of Rice Husk.

شکل 2 بررسی اصلاح ایزوسیاناتی پوسته برنج آمایش قلیایی شده، توسط طیف‌سنجی مادون‌قرمز

وقتی که از فوم صحبت می‌گردد، اولین ویژگی مهم آن مقدار چگالی فوم می‌باشد. در جدول 1 چگالی سه نوع فوم مذکور با یکدیگر مقایسه شده است. بطور معمول با اضافه کردن یک ماده به عنوان پرکننده، چگالی فوم نیز تغییر کرده، و افزایش می‌یابد. همانطور که در جدول دیده می‌شود، چگالی هر دو نمونه حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح شده ایزوسیاناتی، از نمونه فوم خالص یا فاقد پوسته برنج، بیشتر می‌باشد. درصد افزایش چگالی نمونه حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده (PUARH-20-5) و نمونه فوم حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده از قبل آمایش قلیایی شده (PUARH-20-5)، به ترتیب 17.1٪ و 15.5٪ می‌باشد. به عبارت دیگر، افزایش چگالی در نمونه حاوی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی از پیش قلیایی شده، کمتر از نمونه دیگر است. این نتیجه نشان می‌دهد که نمونه فوم PURAH – 20 – 5، باعث ناهمگونی کمتری در ساختار سلولی فوم شده، و در نتیجه، منجر به افزایش کمتر چگالی شده است.

جدول 1 مقایسه چگالی سه نمونه فوم پلی‌یورتانی خالص (PU)، حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده (PURH-20-5) و نمونه فوم حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده از قبل آمایش قلیایی شده (PUARH-20)

Table 1 Density comparison of three samples of pure pu foam (PU), containing 5% by weight of isocyanate modified rice husk (PURH-20-5) and foam samples containing 5% by weight of pre-alkaline treat isocyanate-modified rice husk (PUARH-20-5).

نمونه	چگالی (Kg/ m3)
PU	32.05
PURH-20-5	37.52
PUARH-20-5	37.02

برای بررسی خواص مقاومت فشاری، خواص هر سه نمونه فوم، تحت آزمون استاندارد ASTM D1621 - 16 بررسی گردید. در شکل 3، مدول فشاری هر سه نمونه با یکدیگر مقایسه گردیده است. نتایج حاصله بیانگر این مطلب است که اضافه کردن تنها 5 درصد وزنی پرکننده پوسته برنج، منجر به افزایش قابل

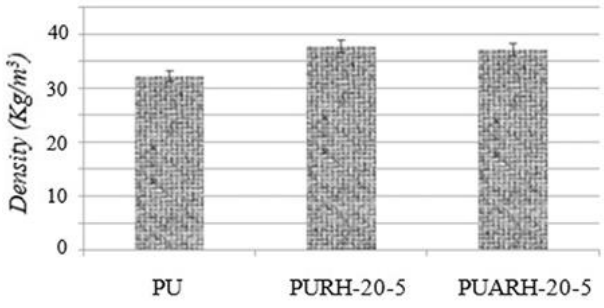

Fig. 3 Compression modulus comparison of three samples of pure pu foam (PU), containing 5% by weight of isocyanate modified rice husk (PURH-20-5) and foam samples containing 5% by weight of pre-alkaline treat isocyanate modified rice husk (PUARH-20-5).

شکل 3 مقایسه مدول فشاری سه نمونه فوم پلی‌یورتانی خالص (PU)، حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده (PURH-20-5) و نمونه فوم حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده از قبل آمایش قلیایی شده (PUARH-20-5)

توجهی مقادیر مدول فشاری به میزان 63.84٪ و 88.97٪ به ترتیب برای نمونه حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده (PURH-20-5) و نمونه فوم حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده از قبل آمایش قلیایی شده (PUARH-20-5)، شده است. در اینجا نیز رفتار نمونه‌های آمایش قلیایی شده، از سایر نمونه‌ها، قابل‌قبول‌تر می‌باشد. همین رفتار نیز در زمینه استحکام یا مقاومت فشاری نمونه‌ها به خوبی مشاهده می‌گردد. به عبارت دیگر، مقاومت فشاری برای نمونه فوم پلی‌یورتانی خالص از 147 کیلو پاسکال ، به مقدار 165 کیلو پاسکال ، برای نمونه حاوی5 درصد پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده از پیش قلیایی شده، می‌رسد. دلیل این رفتار را می‌توان به این صورت بیان نمود. با توجه به نتایج حاصل شده، وقتیکه نمونه‌ها تحت همایش قلیایی قرار می‌گیرند، موقعیت‌های گروه‌های هیدروکسیل، فعال گردیده، امکان واکنش آن‌ها با گروه‌های ایزوسیاناتی، فراهم می‌شود. در اثر این واکنش اتصال دانه‌های برنج با زمینه پلی‌یورتانی، از نوع شیمیایی شده، پراکندگی خوبی حاصل می‌گردد. این بهبود خواص فشاری، برای کاربردهایی مثل ساندویچ پانل می‌تواند، بسیار مفید باشد.

هدف از انجام این پژوهش، بررسی و امکان‌سنجی افزودن پوسته‌های برنج به فوم‌های متداول عایق حرارتی پلی‌یورتانی بود. به همین دلیل، بررسی چگونگی اثر اضافه کردن پوسته برنج، بر روی رفتار عایق حرارتی نمونه‌ها، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بود. بنابراین هر سه نمونه فوم، از نظر عایق حرارتی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. نتایج آزمون هدایت حرارتی برای دمای 30 درجه سانتی‌گراد در جدول 2 ارائه شده است.

جدول 2 نتایج هدایت حرارتی سه نمونه فوم پلی‌یورتانی خالص (PU)، حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده(PURH-20-5) و نمونه فوم حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده از قبل آمایش قلیایی شده (PUARH-20-5).

Table 2 Heat conductivity results of three samples of pure pu foam (PU), containing 5% by weight of isocyanate-modified rice husk (PURH-20-5) and foam samples containing 5% by weight of pre-alkaline treat isocyanate-modified rice husk (PUARH-20-5).

نمونه	هدایت حرارتی w/(m*k)
PU	0.030241
PURH-20-5	0.02807
PUARH-20-5	0.029661

همانطور که از اطلاعات جدول 2 مشخص است، با افزایش 5 وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی، چه با آمایش قلیایی، و چه بدون آمایش قلیایی، هدایت حرارتی کمی کاهش می‌یابد، به عبارت دیگر رفتار عایق حرارتی کمی بهبود پیدا کرده است. این رفتار برای این دسته از فوم‌های عایق حرارتی، مفید می‌باشد. وجود پوسته‌های برنج در فوم پلی‌یورتانی، می‌تواند منجر به دو اثر متضاد در رفتار عایق حرارتی فوم‌ها گردد. اولاً چون خود این مواد عایق حرارتی می‌باشند، بنابراین می‌تواند در مجموع به رفتار عایق حرارتی فوم پلی‌یورتانی کمک کند. از طرف دیگر وجود سلول‌های حاوی گاز پف زا عامل اصلی و موثر برای رفتار عایق حرارتی فوم‌های پلی‌یورتانی است. وجود پوسته برنج در فرمولاسیون فوم، می‌تواند تشکیل، رشد و همگونی این سلول‌ها را تحت تأثیر منفی قرار داده، منجر به کاهش میزان عایق حرارتی شود. نتایج جدول 2 نشان می‌دهد که برآیند این دو اثر متضاد، در نهایت به بهبود رفتار عایق حرارتی فوم‌های پلی‌یورتانی حاوی پوسته برنج کمک نموده است. به عبارت دیگر اثر تخریبی ساختار سلولی قابل توجه نبوده است.

برای مشاهده ساختار سلولی، از نمونه‌های فومی، تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی تهیه گردید. تصاویر مربوط به هر سه نمونه در شکل 5 مشاهده می‌گردد.

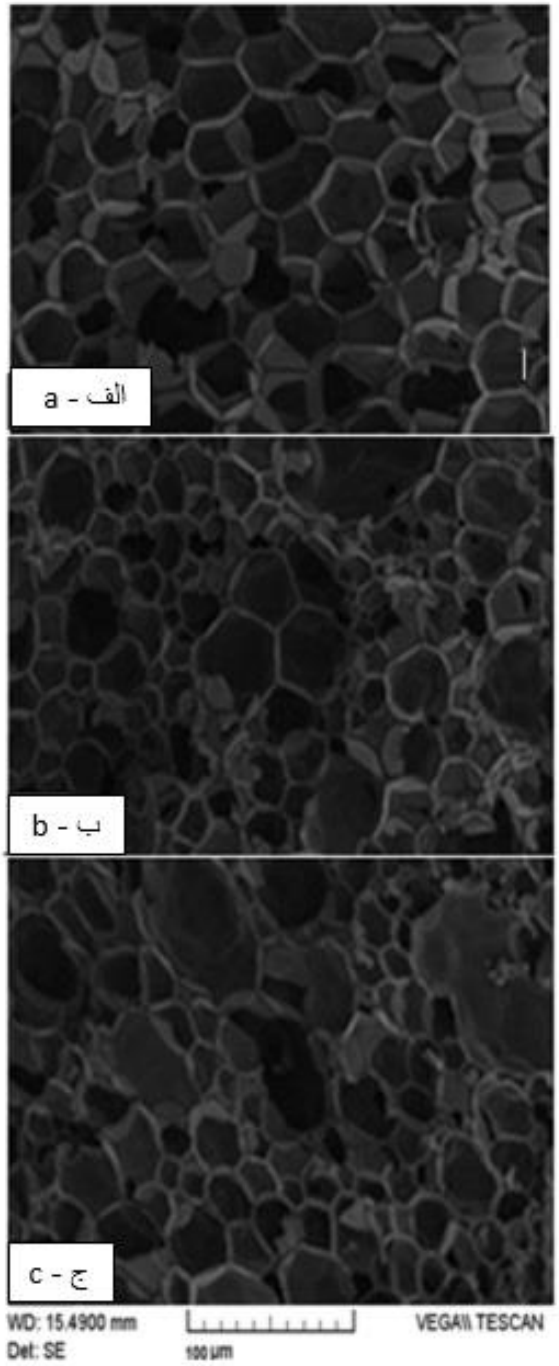

Fig. 5. Microscopic images of three samples of pure PU foam (PU) (a), containing 5% by weight of isocyanate modified rice husk (PURH-20-5) (b), and foam samples containing 5% by weight of pre-alkaline treat isocyanate modified rice husk (PUARH-20-5) (c).

شکل 5 عکس‌های میکروسکوپی از ساختار سلولی سه نمونه فوم پلی‌یورتانی خالص (الف) (PU)، حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده (ب) (PURH-20-5) و نمونه فوم حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده از قبل آمایش قلیایی شده (ج) (PUARH-20-5).

همانطور که در شکل 5(ب-b) مشخص است، در صورت استفاده از پوسته‌های برنج اصلاح شده ایزوسیاناتی بدون آمایش قلیایی، مقداری ناهمگونی در ساختار سلولی ایجاد می‌گردد. اما با آمایش قلیایی به‌هم‌ریختگی ساختار سلولی کمتر شده، در نتیجه میزان ناهمگونی سلول‌ها کاهش می‌یابد. دلیل ارائه خواص بهتر این نمونه نیز، مربوط به کمتر شدن ناهمگونی ساختار سلولی است. نتایج این آزمون تأیید کننده حفظ رفتار عایق حرارتی فوم‌های کامپوزیتی حاوی ذرات پوسته برنج است. همانطور که بیان شد، هر چند کمی از همگونی ساختار سلولی فوم‌های پلی‌یورتانی کمتر شده است، اما همچنان ساختار کلی فوم‌های پلی‌یورتان حفظ شده، و همین مسئله باعث عدم افت خواص عایق حرارتی نمونه‌ها گردیده است.

4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش از پوسته برنج که یکی از ضایعات قابل توجه کشاورزی در کشور می‌باشد، برای استفاده در کامپوزیت‌های فومی عایق حرارتی پلی‌یورتانی استفاده گردید. پس از مش‌بندی پوسته‌های برنج، بخشی از آن تحت آمایش قلیایی قرار گرفت. سپس هر دو قسمت آمایش قلیایی شده و نشده، با 20 درصد وزنی ترکیبات ایزوسیاناتی واکنش داده، ترکیبات ایزوسیاناتی بر روی پوسته برنج نشانده شد. سپس 5 درصد وزنی از هر گروه، در کامپوزیت‌های فوم‌های پلی‌یورتانی استفاده گردید. درصد افزایش چگالی نمونه حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده ((PURH-20-5 و نمونه فوم حاوی 5 درصد وزنی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده از قبل آمایش قلیایی شده (PUARH-20-5)، به ترتیب 17.1٪ و 15.5٪ بود. وجود هر دو گروه پوسته برنج اصلاح شده، باعث بهبود خواص استحکام فشاری و عایق حرارتی کامپوزیت‌های فوم‌های پلی‌یورتانی شد. برای نمونه کامپوزیتی حاوی پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی از پیش قلیایی شده، نتایج بهتری حاصل گردید. با توجه به این نتایج، استفاده از پوسته برنج اصلاح ایزوسیاناتی شده، ضمن کمک به زیست‌تخریب‌پذیر کردن فوم‌های پلی‌یورتانی، علاوه بر مزیت اقتصادی، باعث بهبود خواص، بویژه استحکام فشاری می‌شود.

5- مراجع

[1] Simon, J., Muller, H. P., Koch, R., Muller, V., "Thermoplastic and Biodegradable Polymers of Cellulose," Polymer Degradation and Stability, Vol. 59, pp. 107-I 15, 1998.

[2] Nabi Saheb, D., Jog, J. P., "Natural Fiber Polymer Composites: A Review," Advances in Polymer Technology, Vol. 18, pp. 351–363. 1999.

[3] Ghasemi, I., Kord, B., "Long-term Water Absorption Behaviour of Polypropylene/Wood Flour/Organoclay Hybrid Nanocomposite," Iranian Polymer Journal, Vol. 18, pp. 683-691, 2009.

[4] Sawai, D., Nozoe, Y., Yoshitani, T., Tsukada Y., "Development of New Cellulose-based Polymers with Excellent Melt-Processability," Fujifilm Research & Development, Vol. 57, pp. 55-58, 2012.

[5] Gama, N. V., Soares, B., Freire, C. S. R., Silva, R., Neto, C. P., Barros-Timmons, A., Ferreira, A., "Bio-Based Polyurethane Foams Toward Applications Beyond Thermal Insulation," Materials and Design, Vol. 76, pp. 77–85, 2015.

[6] Abdel Hakima, A. A., Nassara, M., Emamb, A., Sultana, M., "Preparation and Characterization of Rigid Polyurethane Foam Prepared from Sugar-Cane Bagasse Polyol," Materials Chemistry and Physics, Vol. 129**,** pp. 301– 307, 2011.

[7] Sonnenschein, M. F., Wendt, B. L., "Design and Formulation of Soybean Oil Derived Flexible Polyurethane Foams and Their Underlying Polymer Structure/Property Relationships," Polymer, vol. 54, pp.2511-2520, 2013.

[8] Cinelli, P., Anguillesi, I., Lazzeri, A., "Green synthesis of Flexible Polyurethane Foams from Liquefied Lignin," European Polymer Journal, Vol. 49, pp. 1174–1184, 2013.

[9] Pei, A., Malho, J. M., Ruokolainen, J., Zhou, Q., Berglund, L. A., "Strong Nanocomposite Reinforcement Effects in Polyurethane Elastomer with Low Volume Fraction of Cellulose Nanocrystals," Macromolecules, Vol. 44, pp. 4422–4427,2011.

[10] Chena, S. H., Tsaoa, C. T., Chang, C. H., Wuc, Y. M., Liua, Z. W., Lind, C. P., Wange, C. K., Hsieha, K. H., "Synthesis and Characterization of Thermal-Responsive Chitin-Based Polyurethane Copolymer as A Smart Material, Carbohydrate Polymers," Vol. 88, pp. 1483– 1487, 2012.

[11] Carriço, C. S., Fraga, T., Carvalho, V. E., Pasa, V. M. D., "Polyurethane Foams for Thermal Insulation Uses Produced from Castor Oil and Crude Glycerol Biopolyols," Molecules, Vol. 22, pp. 1091-1105, 2017.

[12] Ouriquea, P. A., Krindgesa, I., Aguzzolia, C., Figueroaa, C. A., Amalvyb, J., Wankea, C. H., Bianchia, O., "Synthesis, Properties, and Applications of Hybrid Polyurethane–Urea Obtained from Air-Oxidized Soybean Oil," Progress in Organic Coatings, Vol. 108, pp. 15–24, 2017.

[13] Bryskiewicz, A., Zieleniewska, M., Przyjemska, K., Chojnacki, P., Ryszkowska, J., "Modification of Flexible Polyurethane Foams by The Addition of Natural Origin Fillers," Polymer Degradation and Stability, Vol. 132, pp. 32-40, 2016.

[14] Septevania, A. A., Evansa, D. A.C., Martina, D. J., Annamalaia, P. K., "Hybrid Polyether-Palm Oil Polyester Polyol Based Rigid Polyurethane Foam Reinforced with Cellulose Nanocrystal," Industrial Crops & Products, Vol. 112, pp. 378–388, 2018.

[15] Torkaman, J., Fatehmy, S.M., "Modifying The Bondability of Rice Husk/Sodium Silicate Particleboard by Using Diisocyanate," In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 21pp.3-8, 2008.

[16] Torkaman, J., Fatehmy, S.M., "Investigating The Properties of Rice Husk/Urea Formaldehyde Resin Particleboard by Using Diisocyanate," In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 21. pp. 99-105, 2008.

[17] Rozman, H. D., Ang, L. G., Tay G. S., Abubakar A. "The Mechanical Properties of Rice Husk-Polyurethane Composites," Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 42, pp. 327–343, 2003.

[18] Navarro, M. V., Vega-Baudrit, J. R., Sibaja, M. R., Melero, F. J., "Use of Rice Husk as Filler in Flexible Polyurethane Foams," Macromolecular Symposia, Vol. 321, pp. 202–207, 2012.