

# รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

## โครงการวิจัยเรื่อง

การศึกษาสมบัติของวัสดุย่อยสลายได้ที่ทำจากโปรตีนกลูเตนและกากมะพร้าว

Coconut coir reinforced gluten biocomposite

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ      นางสาวถิรนนท์ คุณานพรัตน์

ผู้ร่วมโครงการ      รศ. สุวิช ศิริวัฒนโยธิน

นาง วลัยพร ศรีชุมพวง

รายงานนี้ได้รับการสนับสนุนจากเงินงบประมาณ ประจำปี 2553

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของปริมาณเส้นใยและปริมาณลิกนินที่มีต่อสมบัติของวัสดุเชิงประกอบย่อยสลายได้ที่ทำจากโปรตีนและเส้นใยมะพร้าว ในการศึกษาผลของปริมาณเส้นใย วัสดุที่ทำจากกลูเตนเสริมด้วยปริมาณเส้นใยมะพร้าวที่แตกต่างกันถูกขึ้นรูปโดยใช้พิมพ์แบบกดอัด การเติมเส้นใยส่งผลให้ค่าความต้านทานแรงดึง และมอดุลัสของยังเพิ่มขึ้น แต่ค่าการยืดตัวของวัสดุลดลง การเติมเส้นใยลดค่าการดูดซึมน้ำ แต่ปริมาณเส้นใยที่ต่างกันไม่ได้ส่งผลต่อค่าการดูดซึมน้ำของวัสดุเชิงประกอบอย่างมีนัยสำคัญ ในการศึกษาผลของปริมาณลิกนิน เส้นใยมะพร้าวถูกสกัดลิกนินออกในปริมาณที่ต่างกันด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 0.7% โดยมีลิกนินตั้งแต่ร้อยละ 42 ถึง 21 โดยน้ำหนัก การสกัดลิกนินส่งผลต่อสมบัติทางกลของเส้นใย โดยลดค่าความต้านทานแรงดึง และค่าการยืดตัว แต่เพิ่มค่ามอดุลัสของยังของเส้นใย วัสดุที่ทำจากกลูเตนเสริมด้วยปริมาณเส้นใย 10% ทั้งที่ไม่ได้สกัดและสกัดลิกนินออกถูกเตรียมขึ้นเพื่อศึกษาผลของปริมาณลิกนิน จากผลการทดลองพบว่า การสกัดลิกนินออกไม่ส่งผลต่อสมบัติทางกลของวัสดุเชิงประกอบ เพราะค่าความต้านทานแรงดึงแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ ส่วนค่ายังกัมมอดุลัสและค่าการยืดตัวของวัสดุเชิงประกอบมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับเส้นใยมะพร้าวที่ถูกสกัดลิกนิน ปริมาณลิกนินที่น้อยลงลดค่าการดูดซึมน้ำ แต่ส่งผลให้ค่าคุณสมบัติสภาพแก้วของวัสดุเชิงประกอบเพิ่มขึ้นอย่างไม่มีนัยสำคัญ ปริมาณลิกนินไม่ส่งผลต่อพันธะระหว่างเส้นใยและเนื้อหลักของวัสดุ เนื่องจากไม่พบอินฟราเรดสเปกตรัมที่แตกต่างอย่างเด่นชัดในวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณลิกนินแตกต่างกัน

คำสำคัญ: กลูเตนจากข้าวสาลี/ วัสดุเชิงประกอบ / การสกัดลิกนิน / สมบัติทางกล / เส้นใยธรรมชาติ

## Abstract

The objective of this research was to study the effect of fiber and lignin content on properties of coconut fiber/protein biocomposite. To study the effect of fiber content, gluten-based materials reinforced with different coconut fiber content have been carried out by compression moulding. Fiber addition increased tensile strength (TS) and Young's modulus (YM), but decreased elongation at break (EB) of material. Fiber addition also decreased water absorption of material, but no significant effect of fiber content on water absorption of composite was observed. To study the effect of lignin content, coconut fibers with different lignin content were obtained by chemical treatment with 0.7% sodium chlorite. The fiber lignin contents vary from 42 to 21 wt%. Lignin removal affected on mechanical properties of fiber by decreasing TS and EB but increasing YM of treated fiber. Gluten-based materials reinforced with 10% untreated and treated fiber were prepared to study the effect of lignin content. The results showed that lignin removal did not affect on mechanical properties of composite because of no significant difference in TS. YM and EB of composite showed the same trend with initial value of lignin extracted fiber. Lignin removal decreased the water absorption but did not significantly increase the glass transition temperature of composite. Lignin content had no effect on fiber/matrix interaction due to no strong difference in the infrared spectrum of composite with different lignin content.

Keywords: Biocomposite / Lignin extraction / Mechanical properties / Natural fibers / Wheat gluten

## สารบัญเรื่อง

บทคัดย่อ .....	ก
Abstract.....	ข
สารบัญเรื่อง .....	ค
สารบัญตาราง.....	จ
สารบัญรูป .....	ฉ
บทที่ 1 .....	1
บทนำ .....	1
1.1 ที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย .....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย .....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย .....	2
บทที่ 2 .....	3
วิธีการดำเนินการทดลอง .....	3
2.1 วัสดุดิบ .....	3
2.2 สารเคมี.....	3
2.3 วัสดุอุปกรณ์.....	3
2.4 ขั้นตอนการทดลอง.....	4
บทที่ 3 .....	7
ผลการทดลอง .....	7
3.1 ผลของการสกัดลิกนินที่มีต่อสมบัติของเส้นใยมะพร้าว .....	7
3.2 ผลของปริมาณเส้นใยที่มีต่อสมบัติของวัสดุเชิงประกอบ .....	9
3.3 ผลของปริมาณลิกนินในเส้นใยมะพร้าวที่มีต่อสมบัติของวัสดุ.....	11
บทที่ 4 .....	15

<b>สรุปผลการวิจัย .....</b>	<b>15</b>
4.1 การศึกษาการสัณฐานวิทยาที่มีต่อสมบัติของเส้นใยมะพร้าว .....	15
4.2 การศึกษาปริมาณเส้นใยที่มีต่อสมบัติของวัสดุเชิงประกอบ .....	15
4.3 การศึกษาปริมาณลิกนินในเส้นใยมะพร้าวที่มีต่อสมบัติของวัสดุ .....	15
<b>เอกสารอ้างอิง .....</b>	<b>17</b>
<b>ผลงานตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ .....</b>	<b>20</b>
<b>ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ .....</b>	<b>27</b>

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 สัดส่วนของส่วนผสมในวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณเส้นใยมะพร้าวแตกต่างกัน .....	5
ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยมะพร้าวก่อนและหลังสกัดลิกนินออก .....	8
ตารางที่ 3.2 สมบัติทางกลของเส้นใยมะพร้าวก่อนและหลังสกัดลิกนิน .....	9
ตารางที่ 3.3 สมบัติทางกลของวัสดุที่มีปริมาณเส้นใยมะพร้าว 0-20% .....	10
ตารางที่ 3.4 สมบัติทางกลของวัสดุที่มีปริมาณลิกนินในเส้นใยมะพร้าวต่างกัน .....	11
ตารางที่ 3.5 $T_g$ และความสูงของ $\tan \delta$ ของวัสดุที่มีปริมาณลิกนินในเส้นใยแตกต่างกัน .....	13

## สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 เส้นใยมะพร้าว .....	3
รูปที่ 3.1 ปริมาณลิกนินที่สกัดออก (%) ที่เวลาการสกัด 0-90 นาที. ....	7
รูปที่ 3.2 สีของเส้นใยมะพร้าวหลังสกัดที่ 15 นาที (ก) และ 90 นาที (ข) .....	8
รูปที่ 3.3 การดูดซึมน้ำของวัสดุที่มีปริมาณเส้นใยมะพร้าว 0-20% .....	10
รูปที่ 3.4 การดูดซึมน้ำของวัสดุเสริมแรงด้วย 10% เส้นใยมะพร้าวที่มีปริมาณลิกนิน 21-42% .....	12
รูปที่ 3.5 ค่ามอดูลัสยืดหยุ่น (elastic modulus ; E') และ $\tan \delta$ ของวัสดุที่มีปริมาณลิกนินในเส้นใยต่างกัน .....	13
รูปที่ 3.6 FTIR สเปกตรัมของวัสดุที่มีปริมาณลิกนินในเส้นใยแตกต่างกัน .....	14

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันพลาสติกส่วนใหญ่ผลิตจากพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ใช้น้ำมันปิโตรเลียมเป็นวัตถุดิบ พลาสติกดังกล่าวมีสมบัติที่ดีในการใช้งาน อย่างไรก็ตามเนื่องจากการให้ความสนใจเรื่องสิ่งแวดล้อม ปัญหาขยะจากพลาสติกกลายเป็นปัญหาสำคัญในระดับสากล ในแต่ละปีมีขยะพลาสติกเป็นจำนวนมาก เช่น อเมริกา ยุโรป และญี่ปุ่นผลิตขยะพลาสติกรวมกันประมาณ 50 ล้านตันต่อปี [1] ซึ่งการนำขยะพลาสติกกลับมาใช้ใหม่ (recycle) นั้นทำได้ค่อนข้างยากกว่าวัสดุอื่น นอกจากนี้ราคาน้ำมันที่สูงขึ้นรวมทั้งการลดลงของแหล่งน้ำมันปิโตรเลียมที่เป็นวัตถุดิบในการผลิตพลาสติกอาจเป็นปัญหาสำคัญในอนาคต ดังนั้นงานวิจัยจำนวนมากจึงได้ให้ความสนใจในการผลิตวัสดุที่ย่อยสลายทางชีวภาพได้ที่ทำจากวัตถุดิบที่ได้จากเกษตรกรรม เช่น แป้ง, โปรตีน เป็นต้น เนื่องจากเป็นวัตถุดิบที่มีอยู่แล้ว (available), มีทดแทนได้เรื่อยๆ (renewable), ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) และราคาไม่แพง

โปรตีนกลูเตนเป็น co-product ในอุตสาหกรรมแป้งสาลี อย่างไรก็ตามการใช้กลูเตนในอุตสาหกรรมอาหารกลับทำได้ค่อนข้างจำกัด เนื่องจากโรค celiac ซึ่งเกิดกับคนที่แพ้กลูเตน ดังนั้นการนำกลูเตนมาเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตวัสดุย่อยสลาย (bio-plastic) เป็นทางเลือกหนึ่งในการใช้ประโยชน์จากกลูเตน เนื่องจากกลูเตนมีสมบัติที่ดีในการผลิตเป็นวัสดุ คือ มีความยืดหยุ่น (viscoelastic) เฉพาะตัว, มีสมบัติเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic), สามารถเกิดปฏิกิริยาเมื่อได้รับความร้อนและแรงกล (thermo-mechanical reactivity), และมีราคาแข่งขันกับพลาสติกได้ เป็นต้น จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าวัสดุที่ทำจากกลูเตนมีสมบัติที่ดี [2] [3] [4] [5] [6] อย่างไรก็ตามเพื่อปรับปรุงสมบัติทางกลของวัสดุให้ดีขึ้น สามารถทำได้โดยการเติมสารเสริมแรง (reinforcement) เช่น เส้นใยธรรมชาติ (natural fiber) เพื่อผลิตเป็นวัสดุเชิงประกอบ (composite) นอกจากนี้การเติมเส้นใยธรรมชาติลงในวัสดุยังสามารถช่วยลดต้นทุนได้อีกทางหนึ่งด้วย

ประเทศไทยเป็นประเทศเขตร้อนที่ปลูกผลไม้หลายชนิด ในแต่ละปีมีเศษเปลือกผลไม้เป็นวัสดุเหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก ดังนั้นเปลือกผลไม้ น่าจะเป็นแหล่งของวัตถุดิบเพื่อใช้เป็นสารเสริมแรงสำหรับผลิตวัสดุเชิงประกอบ โดยงานวิจัยนี้เลือกใช้เส้นใยมะพร้าวเป็นสารเสริมแรง เนื่องจากเส้นใยมะพร้าวมีปริมาณลิกนินถึง 46% [7] โดยลิกนินเป็นพอลิเมอร์ที่อยู่ผิวของเส้นใยธรรมชาติ และมีโครงสร้างแบบโพลีฟีนอลซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับโปรตีนได้ [8] รวมทั้งมีสมบัติไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ซึ่งน่าจะมีผลต่อการลดการดูดซับน้ำของวัสดุได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการนำกลูเตนและเส้นใยมะพร้าว ซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้มาผลิตเป็นวัสดุที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ซึ่งนอกจากจะเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือใช้แล้ว ยังเป็นการช่วยแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อมเพื่อลดปัญหาขยะพลาสติกอีกทางหนึ่งด้วย



## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อผลิตวัสดุย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ผลิตจากกลูเตนและเสริมแรงด้วยเส้นใยมะพร้าว และศึกษาสมบัติของวัสดุที่ได้

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 วัตถุดิบสำหรับผลิตวัสดุ คือ โปรตีนกลูเตน, กลีเซอรอลสำหรับเป็นพลาสติกไซเซอร์ และเส้นใยมะพร้าวยาวประมาณ 1 cm สำหรับเป็นสารเสริมแรง

1.3.2 ศึกษาผลของการเติมเส้นใยที่มีต่อสมบัติของวัสดุ เพื่อเลือกปริมาณเส้นใยที่เหมาะสมในการผลิตวัสดุ โดยอัตราส่วนของเฟสหลักระหว่างโปรตีน : กลีเซอรอล เท่ากับ 60 : 40 และเติมเส้นใย 0, 5, 10, 15 และ 20% โดยน้ำหนัก

1.3.3 ศึกษาผลของลิกนินในเส้นใยธรรมชาติที่มีต่อสมบัติวัสดุ สกัดลิกนินออกโดยใช้ตัวทำละลายโซเดียมคลอไรด์ ทำให้มีปริมาณลิกนินในเส้นใย 3 ระดับ ได้แก่ 42, 32 และ 21% โดยอัตราส่วนของเฟสหลักระหว่างโปรตีน : กลีเซอรอล เท่ากับ 65 : 35 และเติมเส้นใย 10% โดยน้ำหนัก

1.3.4 ผลิตวัสดุด้วยการผสมด้วยเครื่องผสมและขึ้นรูปด้วยการอัดด้วยความดันที่อุณหภูมิ  $130^{\circ}\text{C}$ , 150 บาร์ เป็นเวลา 15 นาที

1.3.5 สมบัติของวัสดุที่ศึกษา ได้แก่ สมบัติทางกล (tensile strength, Young modulus, deformation), การดูดซึมน้ำ, อุณหภูมิสภาพแก้ว (glass transition temperature;  $T_g$ ) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Dynamic Mechanical Analysis (DMA) และพันธะเคมี วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transformed-Infrared Spectroscopy (FT-IR)

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

เข้าใจถึงผลของลิกนินในเส้นใยธรรมชาติที่มีต่อสมบัติวัสดุ รวมทั้งได้วัสดุที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการเพิ่มมูลค่าวัสดุเหลือใช้ในประเทศ และเป็นแนวทางหนึ่งในการช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมจากขยะพลาสติกในอนาคตด้วย

## บทที่ 2

### วิธีการดำเนินการทดลอง

#### 2.1 วัตถุดิบ

2.1.1 กากเตนจากข้าวสาลี (New South Wales, Australia) จากบริษัท วินเนอร์กรุ๊ป อินเตอร์ไพร์ จำกัด ปริมาณโปรตีน 76.8% (น้ำหนักแห้ง), ความชื้น 6% (น้ำหนักเปียก)

2.1.2 เส้นใยมะพร้าว จากบริษัทแชมโคโคไนท์ไฟเบอร์ จำกัด (Chonburi, Thailand)



รูปที่ 2.1 เส้นใยมะพร้าว

#### 2.2 สารเคมี

2.2.1 Anhydrous glycerol (New South Wales, Australia). Roongsub Chemical Ltd

$Mg(NO_3)_2$  และ  $NaClO_2$  (Auckland, New Zealand) Ajax Finechem Ltd.  $NaN_3$  Merck

2.2.4  $P_2O_5$  Carlo Erba Ltd.

All solvents and reagents were analytical grade.

#### 2.3 วัสดุอุปกรณ์

2.3.1 เครื่องผสม (King Mixer, K-05 model, America)

2.3.2 เครื่อง heated press (LP-25M, Labtech Engineering Co., Ltd., Thailand) พร้อมอุปกรณ์สำหรับขึ้นรูปตัวอย่าง

2.3.3 เครื่องวิเคราะห์เนื้อสัมผัส (Stable Micro System, TA-Xt.plus, Surrey, UK).

2.3.4 เครื่อง dynamic mechanical thermal analyzer (NETZSCH DMA 242, Piscataway, USA)

2.3.5 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (Perkin Elmer instruments, Singapore)

2.3.6 เครื่อง Hydraulic Press Machine (15 T., SMC TOYO METAL Co., Ltd., Thailand)

## 2.4 ขั้นตอนการทดลอง

### 2.4.1 การเตรียมเส้นใยธรรมชาติที่มีปริมาณลิกนินแตกต่างกัน

ในขั้นตอนนี้จะสกัดลิกนินออกจากเส้นใยมะพร้าวโดยใช้ตัวสารเคมี และวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและสมบัติของเส้นใยก่อนและหลังสกัด

#### (1) การสกัดลิกนินออกจากเส้นใยมะพร้าว

ในขั้นตอนนี้จะสกัดลิกนินออกจากเส้นใยมะพร้าว โดยใช้ 0.7% โซเดียมคลอไรด์ ที่ pH 4 อัตราส่วนระหว่างเส้นใย:สารเคมี เท่ากับ 1:50 ที่อุณหภูมิจุดเดือดเป็นเวลา 0, 5, 15, 60 และ 90 นาที หลังจากนั้นล้างเส้นใยด้วยน้ำกลั่น อบที่อุณหภูมิ 105 ° C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง [9] นำเส้นใยมาตัดให้มีความยาวประมาณ 0.5-1 cm เก็บในภาชนะปิดสนิท เพื่อเตรียมสำหรับนำไปวิเคราะห์และใช้ในขั้นตอนต่อไป

#### (2) การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยก่อนและหลังสกัดด้วยสารเคมี

วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ ความชื้น เถ้า ด้วยวิธี AOAC (2006) 990.19, 945.46 ตามลำดับ วิเคราะห์ปริมาณลิกนิน, ไฮโดรเซลลูโลสและอัลฟาเซลลูโลสด้วยวิธี Klason method, browning method และ TAPPI T201 om-93 ตามลำดับ ปริมาณเฮมิเซลลูโลสคำนวณจากความแตกต่างระหว่าง, ไฮโดรเซลลูโลสกับอัลฟาเซลลูโลส

#### (3) การวิเคราะห์สมบัติทางกลของเส้นใยก่อนและหลังสกัดด้วยสารเคมี

วิเคราะห์สมบัติทางกลของเส้นใยก่อนและหลังสกัดลิกนินที่เวลาต่าง ๆ ด้วยการทดสอบแบบแรงดึง (tensile test) ด้วยเครื่อง Texture Analyzer (Stable Micro System, TA-Xt.plus, Surrey, UK) โดยตัดเส้นใยมะพร้าวให้มีความยาว 9 cm. วัดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมะพร้าวด้วย caliper จำนวน 4 ซ้ำแล้วหาค่าเฉลี่ย โดยเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมะพร้าวก่อนสกัด ลิกนินที่ 15 และ 90 นาที ที่นำมาวิเคราะห์มีขนาดอยู่ในช่วง 0.289 – 0.577 mm, 0.226–0.637 mm และ 0.236–0.497 mm ตามลำดับ วิเคราะห์สมบัติทางกลโดยใช้ความเร็วในการดึงเท่ากับ 1 mm/s จำนวน 20 ซ้ำตัวอย่าง คำนวณค่าความเค้นดึง (tensile stress) จากอัตราส่วนระหว่างแรง (N)ต่อพื้นที่หน้าตัดของเส้นใยมะพร้าว ( $\text{mm}^2$ ) ความเครียดคำนวณจากความยาวที่เปลี่ยนไปต่อความยาวเริ่มต้นของเส้นใยมะพร้าว และค่ายังมอดูลัสคำนวณจากความชันในช่วงเส้นตรงของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียด

#### 2.4.2 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบจากกลูเตนและเส้นใยมะพร้าว

##### (1) การเตรียมวัสดุที่มีปริมาณเส้นใยแตกต่างกัน

เตรียมวัสดุที่มีปริมาณเส้นใยต่างกัน โดยใช้เส้นใยมะพร้าวที่ไม่ได้สกัดลิกนินออก เพื่อหาปริมาณเส้นใยมะพร้าวที่เหมาะสมสำหรับเติมลงในเฟสหลัก โดยใช้อัตราส่วนระหว่างโปรตีน : กลีเซอรอล เท่ากับ 60:40 โดยน้ำหนัก และเปลี่ยนแปลงปริมาณเส้นใยมะพร้าวเป็น 0, 5, 10, 15 และ 20% โดยน้ำหนัก ผสมให้เข้ากัน ด้วยเครื่องผสม แล้วขึ้นรูปให้เป็นแผ่นขนาด 15 cm×15cm ×2 mm ด้วยวิธีการอัดด้วยความดันที่อุณหภูมิ 130 °C, 150 บาร์ ด้วยเครื่อง heated press (LP-25M, Labtech Engineering Co., Ltd., Thailand) เป็นเวลา 15 นาที

ตารางที่ 2.1 สัดส่วนของส่วนผสมในวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณเส้นใยมะพร้าวแตกต่างกัน

ปริมาณเส้นใยมะพร้าวใน วัสดุ (%)	ส่วนผสม (g)		
	กลูเตน	กลีเซอรอล	เส้นใย
0	60	40	0
10	54	36	10
15	51	34	15
20	48	32	20

##### (2) การเตรียมวัสดุที่มีปริมาณลิกนินในเส้นใยแตกต่างกัน

เตรียมวัสดุที่มีปริมาณเส้นใยต่างกัน โดยใช้เส้นใยมะพร้าวที่สกัดลิกนินออก อัตราส่วนระหว่างโปรตีน : กลีเซอรอล เท่ากับ 65:35 โดยน้ำหนัก และปริมาณเส้นใยมะพร้าว 10% โดยน้ำหนัก ผสมให้เข้ากัน แล้วขึ้นรูปให้เป็นแผ่นขนาด 15 cm×15cm ×2 mm ด้วยวิธีการอัดด้วยความดันที่อุณหภูมิ 130 °C, 150 บาร์ ด้วยเครื่อง heated press (LP-25M, Labtech Engineering Co., Ltd., Thailand) เป็นเวลา 15 นาที

#### 2.4.3 การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุเชิงประกอบ

##### (1) สมบัติทางกล

วิเคราะห์สมบัติทางกลของวัสดุด้วยการทดสอบแบบแรงดึง (tensile test) ด้วยเครื่อง Texture Analyzer (Stable Micro System, TA-XT.plus, Surrey, UK) โดยตัดเส้นวัสดุให้เป็นรูป dumb-bell ขนาดความยาว 11 cm. ความกว้าง 7 mm ด้วยเครื่อง Hydraulic Press Machine (15 T., SMC TOYO METAL Co., Ltd., Thailand) นำไปเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 25 °C และ ความชื้นสัมพัทธ์ 53% โดยใช้สารละลายอิมมัลชันของ

เกลือ  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  จนตัวอย่างเข้าสู่สภาวะสมดุล นำตัวอย่างมาวัดความหนาด้วย caliper จำนวน 4 ซ้ำแล้ว หาค่าเฉลี่ย วิเคราะห์สมบัติทางกลโดยใช้ความเร็วในการดึงเท่ากับ 1 mm/s จำนวน 4 ซ้ำตัวอย่าง คำนวณ ค่าความเค้นดึง (tensile stress), ความเครียด (strain) และค่ายังมอดูลัส เช่นเดียวกับในหัวข้อ 2.4.1 (3)

#### (2) อุณหภูมิสภาพแก้ว ( $T_g$ )

เตรียมตัวอย่างขนาด 10 mm × 3 mm × 1 mm นำไปเก็บที่ ความชื้นสัมพัทธ์ 0 % โดยใช้สาร  $\text{P}_2\text{O}_5$  จนตัวอย่างเข้าสู่สภาวะสมดุล วิเคราะห์ด้วยเครื่อง dynamic mechanical thermal analyzer (NETZSCH DMA 242, Piscataway, USA) ทดสอบแบบแรงดึงที่อุณหภูมิ -50 to 150 °C, อัตราการให้ความร้อน 3 °C min<sup>-1</sup> ความถี่ 1 Hz ซึ่งทำให้เกิด sinusoidal strain amplitude 0.05% บันทึกค่ามอดูลัสยืดหยุ่น (elastic modulus ;  $E'$ ), ค่ามอดูลัสความหนืด (viscous modulus ;  $E''$ ) และค่า  $\tan \delta$  ( $E''/E'$ ) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ วิเคราะห์ค่าอุณหภูมิสภาพแก้วจากค่าพีทสูงสุดของ  $\tan \delta$  ( $\tan \delta$  peak)

#### (3) FTIR spectra

เตรียมตัวอย่างด้วยวิธี KBr pellet วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (Perkin Elmer instruments, Singapore) แบบ transmission mode ที่ resolution 4 cm<sup>-1</sup>, 64 scans, 400–4000 cm<sup>-1</sup>.

#### (4) การดูดซึมน้ำ

นำตัวอย่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 mm ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 55 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือจนน้ำหนักคงที่ ( $W_i$ ) นำไปแช่ในน้ำกลั่น 50 ml ที่เติม 0.05%  $\text{NaN}_3$  เพื่อป้องกันการเจริญของจุลินทรีย์ ที่อุณหภูมิ 25 °C เป็นเวลา 1 อาทิตย์ ชั่งน้ำหนักตัวอย่าง ( $W_w$ ) นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 55 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือจนน้ำหนักคงที่ ( $W_f$ ). วิเคราะห์จำนวน 4 ซ้ำตัวอย่าง คำนวณการดูดซึมน้ำดังสมการ

$$\text{การดูดซึมน้ำ (\%)} = 100 \times (W_w - W_i) / (W_i) \quad (2.1)$$

#### 2.4.3 การวิเคราะห์ทางสถิติ .

วิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม SPSS 10.0 แบบ one-way ANOVA และใช้ LSD สำหรับเปรียบเทียบ ค่าเฉลี่ยที่ความเชื่อมั่น 95% ( $p \leq 0.05$ ).

### บทที่ 3

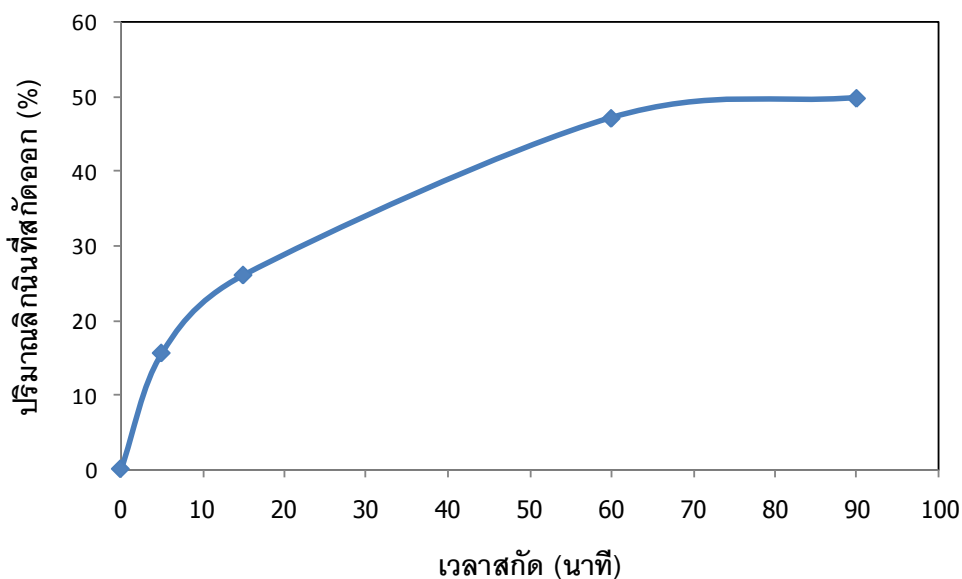
#### ผลการทดลอง

#### 3.1 ผลของการสกัดลิกนินที่มีต่อสมบัติของเส้นใยมะพร้าว

เพื่อวิเคราะห์ผลของการสกัดที่มีต่อองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติทางกลของเส้นใยมะพร้าว ก่อนและหลังสกัดลิกนินออก

##### 3.1.1 องค์ประกอบทางเคมี

รูปที่ 3.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิกนินในเส้นใยมะพร้าวที่ถูกสกัดออก (%) กับเวลาการสกัดด้วย 0.7% โซเดียมคลอไรด์ พบว่าปริมาณลิกนินในเส้นใยมะพร้าวถูกสกัดออกมากในช่วงแรก หลังจากนั้นที่ 60 จนถึง 90 นาทีปริมาณลิกนินค่อนข้างคงที่ ดังนั้นในขั้นตอนต่อไปจึงศึกษาผลของปริมาณลิกนินในเส้นใยมะพร้าวที่สกัดที่เวลา 0, 15 และ 90 นาที



รูปที่ 3.1 ปริมาณลิกนินที่สกัดออก (%) ที่เวลาการสกัด 0-90 นาที.

รูปที่ 3.2 แสดงเส้นของเส้นใยมะพร้าวหลังสกัดที่ 15 นาที (ก) และ 90 นาที (ข) พบว่าเส้นใยหลังสกัดเปลี่ยนสีจากน้ำตาลเข้มเป็นสีน้ำตาลอ่อนถึงเหลือง ซึ่งยืนยันการสกัดลิกนินออก



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.2 สีของเส้นใยมะพร้าวหลังสกัดที่ 15 นาที (ก) และ 90 นาที (ข)

ตารางที่ 3.1 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยก่อนและหลังสกัดที่เวลา 0, 15 และ 90 นาที โดยก่อนสกัดเส้นใยมีความชื้นและเถ้าเท่ากับ 4.5%, 3.5% ตามลำดับ มีปริมาณลิกนิน เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเท่ากับ 42 %, 31% and 21% ตามลำดับ หลังการสกัดปริมาณลิกนินออก ส่งผลให้ปริมาณเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย จากการทดลองพบว่าที่ 90 นาที สามารถสกัดลิกนินออกได้ 50% ของลิกนินเริ่มต้น แสดงว่าลิกนินบางส่วนไม่สามารถสกัดออกได้ เนื่องจากลิกนินอาจจับหรือมีพันธะเคมีกับหมู่เคมีอื่น ๆ [27]. ในขั้นตอนต่อไปเลือกศึกษาผลของลิกนิน 3 ระดับ โดยสกัดที่ 0, 15 และ 90 นาที ซึ่งมีการสกัดลิกนินออก 0%, 25% และ 50% ตามลำดับ.

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยมะพร้าวก่อนและหลังสกัดลิกนินออก

เวลาสกัด	รหัสตัวอย่าง	ลิกนิน (%)	เฮมิเซลลูโลส (%)	เซลลูโลส (%)
0 นาที	เส้นใย L 42	42.10	25.3	36.6
5 นาที	เส้นใย L 36	36.03	-	-
15 นาที	เส้นใย L 31	31.38	25.8	39.4
60 นาที	เส้นใย L 22	22.44	-	-
90 นาที	เส้นใย L 21	21.42	23.3	41.1

### 3.1.2 สมบัติทางกลของเส้นใยมะพร้าว

ตารางที่ 3.2 แสดงสมบัติทางกลของเส้นใยมะพร้าวก่อนและหลังสกัดลิกนิน วิเคราะห์ด้วยวิธีการทดสอบแบบแรงดึง พบว่าสมบัติทางกลของเส้นใยมะพร้าวก่อนและหลังสกัดลิกนินแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ( $p>0.05$ ) โดยเฉพาะค่า Young's modulus และค่าความต้านทานแรงดึง (tensile strength)

สมบัติของเส้นใยมะพร้าวก่อนสกัดลิกนินออกมีค่าใกล้เคียงกับผลของ Geethamma และคณะ (1998) [10] และ Tomczak และคณะ (2007) [11]. ซึ่งรายงานค่า Young's modulus, ค่าความต้านทานแรงดึง และค่าการยืดตัวอยู่ในช่วง 2.5–6 GPa, 108–252 MPa และ 15–40% ตามลำดับ.

ตารางที่ 3.2 สมบัติทางกลของเส้นใยมะพร้าวก่อนและหลังสกัดลิกนิน

รหัสตัวอย่าง	ค่า Young's modulus (GPa)	ค่าความต้านทานแรงดึง (MPa)	ค่าการยืดตัว (%)
เส้นใย L 42	$2.29^a \pm 0.47$	$123.24^b \pm 34.67$	$33.39^c \pm 7.01$
เส้นใย L 31	$2.59^a \pm 0.64$	$97.27^a \pm 37.38$	$21.61^a \pm 9.00$
เส้นใย L 21	$2.43^a \pm 0.62$	$112.50^{ab} \pm 47.79$	$27.59^b \pm 11.95$

## 3.2 ผลของปริมาณเส้นใยที่มีต่อสมบัติของวัสดุเชิงประกอบ

เพื่อศึกษาปริมาณพลาสติกไฮดรอกซีและปริมาณเส้นใยที่เหมาะสมในการผลิตวัสดุ โดยอัตราส่วนของเฟสหลักระหว่างโปรตีนกลูเตน : กลีเซอรอล เท่ากับ 60:40 โดยน้ำหนัก และใช้ปริมาณเส้นใยมะพร้าวซึ่งเป็นสารเสริมแรงเท่ากับ 0, 5, 10, 15 และ 20% โดยน้ำหนัก

### 3.2.1 สมบัติทางกลของวัสดุที่มีปริมาณเส้นใยต่างกัน

ตารางที่ 3.3 แสดงสมบัติทางกลของวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณเส้นใย 0-20% พบว่าการเติมเส้นใยส่งผลในการปรับปรุงสมบัติทางกล โดยเฉพาะค่า Young's modulus ซึ่งเพิ่มขึ้นถึง 10-12 เท่าเมื่อเติมเส้นใย 20% โดยน้ำหนัก การเติมเส้นใยทำให้ค่า Young's modulus และค่าความต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้น แต่ค่าการยืดตัวลดลง เนื่องจากเส้นใยมะพร้าวมีค่า Young's modulus และค่าความต้านทานแรงดึงสูง เมื่อนำมาผสมกับวัสดุที่ทำจากกลูเตนจึงเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกลของวัสดุ

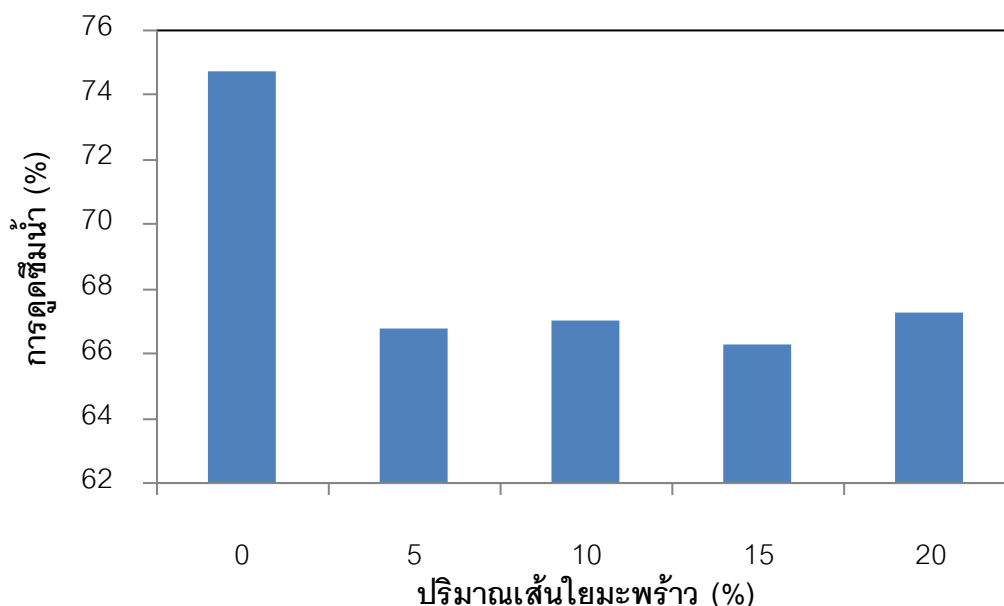


ตารางที่ 3.3 สมบัติทางกลของวัสดุที่มีปริมาณเส้นใยมะพร้าว 0-20%

ปริมาณเส้นใย	ค่ายังมอดูลัส(MPa)	ค่าความต้านทานแรงดึง (MPa)	ค่าการยืดตัว(%)
0 %	2.54 <sup>a</sup> ± 0.20	0.83 <sup>a</sup> ± 0.07	113.65 <sup>a</sup> ± 14.45
5 %	5.15 <sup>b</sup> ± 0.49	0.90 <sup>a</sup> ± 0.12	41.99 <sup>b</sup> ± 12.80
10 %	13.40 <sup>c</sup> ± 1.74	1.41 <sup>b</sup> ± 0.15	22.98 <sup>c</sup> ± 3.31
15 %	18.39 <sup>d</sup> ± 1.71	1.67 <sup>c</sup> ± 0.17	19.45 <sup>cd</sup> ± 1.52
20 %	29.77 <sup>e</sup> ± 2.57	1.92 <sup>d</sup> ± 0.21	9.85 <sup>d</sup> ± 2.41

### 3.2.2 การดูดซึมน้ำของวัสดุที่มีปริมาณเส้นใยต่างกัน

รูปที่ 3.3 แสดงการดูดซึมน้ำของวัสดุที่มีเส้นใยมะพร้าว 0-20% ที่แช่น้ำเป็นเวลา 1 อาทิตย์ พบว่าการดูดซึมน้ำของวัสดุที่มีการเติมเส้นใยมีค่าต่ำกว่าวัสดุที่ไม่ได้เติมเส้นใย อาจเนื่องมาจากการแทนที่ปริมาณเฟสหลักด้วยเส้นใยซึ่งดูดซับน้ำน้อยกว่าเฟสหลักที่ทำจากโปรตีนกลูเตน อย่างไรก็ตามการปริมาณการเติมเส้นใย 5-20% ส่งผลอย่างไม่มีนัยสำคัญต่อการดูดซึมน้ำของวัสดุ ซึ่งอาจเกิดจากการบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสหลักกับเส้นใยเพิ่มขึ้น ส่งผลให้น้ำเกิดการดูดซึมน้ำบริเวณรอยต่อได้



รูปที่ 3.3 การดูดซึมน้ำของวัสดุที่มีปริมาณเส้นใยมะพร้าว 0-20%

### 3.3 ผลของปริมาณลิกนินในเส้นใยมะพร้าวที่มีต่อสมบัติของวัสดุ

ลิกนินเป็นสารที่อยู่ผิวของเส้นใยและมีโครงสร้างแบบพอลิฟีนอล ซึ่งอาจเกิดปฏิกิริยากับโปรตีนกลูเตนซึ่งเป็นเฟสหลักของวัสดุ ส่งผลต่อแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟส (interfacial adhesion) ระหว่างเฟสหลักกับเส้นใยได้ ดังนั้นในขั้นตอนนี้ศึกษาผลของลิกนินในเส้นใยธรรมชาติที่มีต่อสมบัติของวัสดุเชิงประกอบ โดยใช้อัตราส่วนของเฟสหลักระหว่างโปรตีนกลูเตน : กลีเซอรอล เท่ากับ 65:35 โดยน้ำหนัก และปริมาณเส้นใยมะพร้าวซึ่งเป็นสารเสริมแรงเท่ากับ 10 % โดยน้ำหนัก

#### 3.3.1 สมบัติทางกลของวัสดุที่มีปริมาณลิกนินต่างกัน

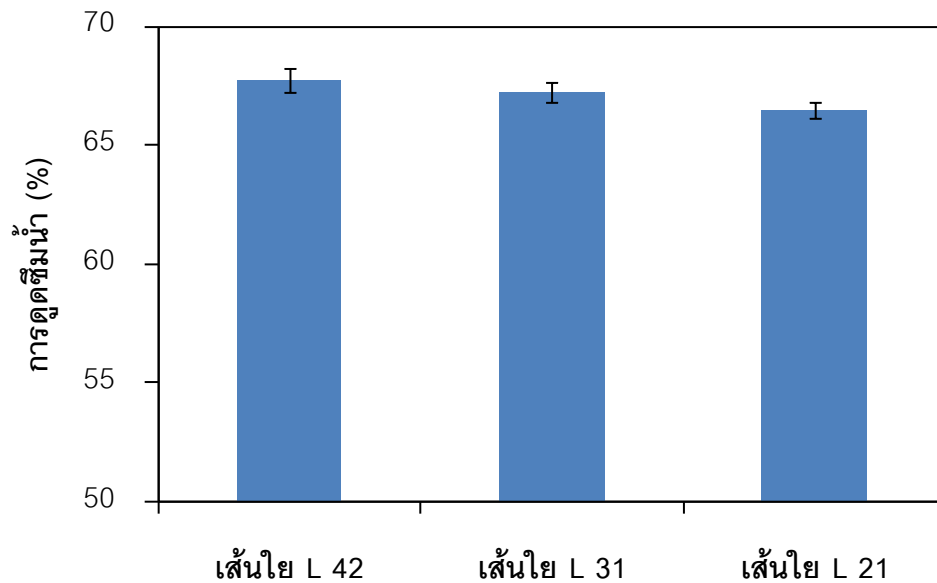
ผลของปริมาณลิกนินที่มีต่อสมบัติทางกลของวัสดุแสดงดังตาราง 3.4 ปริมาณลิกนินในช่วงที่ศึกษา คือ 21-42% ไม่มีผลต่อสมบัติทางกลของวัสดุเชิงประกอบ แสดงว่าปริมาณลิกนินที่ต่างกันไม่มีผลต่อการยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสหลักและเส้นใย (fiber/matrix adhesion) อาจเนื่องมาจากปริมาณลิกนินที่เหลืออยู่ในเส้นใยยังคงเพียงพอในการครอบคลุมที่ผิวของเส้นใยธรรมชาติ

ตารางที่ 3.4 สมบัติทางกลของวัสดุที่มีปริมาณลิกนินในเส้นใยมะพร้าวต่างกัน

ตัวอย่าง	ค่ายังมอดูลัส(MPa)	ค่าความต้านทานแรงดึง (MPa)	ค่าการยืดตัว(%)
เส้นใย L 42	17.94 <sup>a</sup> ± 2.26	1.86 <sup>a</sup> ± 0.13	32.82 <sup>a</sup> ± 6.07
เส้นใย L 31	22.74 <sup>b</sup> ± 2.54	1.85 <sup>a</sup> ± 0.11	23.00 <sup>b</sup> ± 6.40
เส้นใย L 21	18.51 <sup>a</sup> ± 1.40	1.76 <sup>a</sup> ± 0.05	29.53 <sup>ab</sup> ± 2.92

#### 3.3. การดูดซึมน้ำของวัสดุที่มีปริมาณลิกนินต่างกัน

รูปที่ 3.4 แสดงการดูดซึมน้ำของวัสดุที่มีปริมาณลิกนินในเส้นใยต่างกัน พบว่าการสกัดลิกนินออกส่งผลให้วัสดุมีการดูดซึมน้ำลดลงเล็กน้อย อาจเนื่องจากการลดลงของสารบางชนิดที่ดูดซับน้ำได้ (noncellulosic moisture-absorbing materials) ระหว่างการสกัดลิกนินออกด้วยโซเดียมคลอไรด์

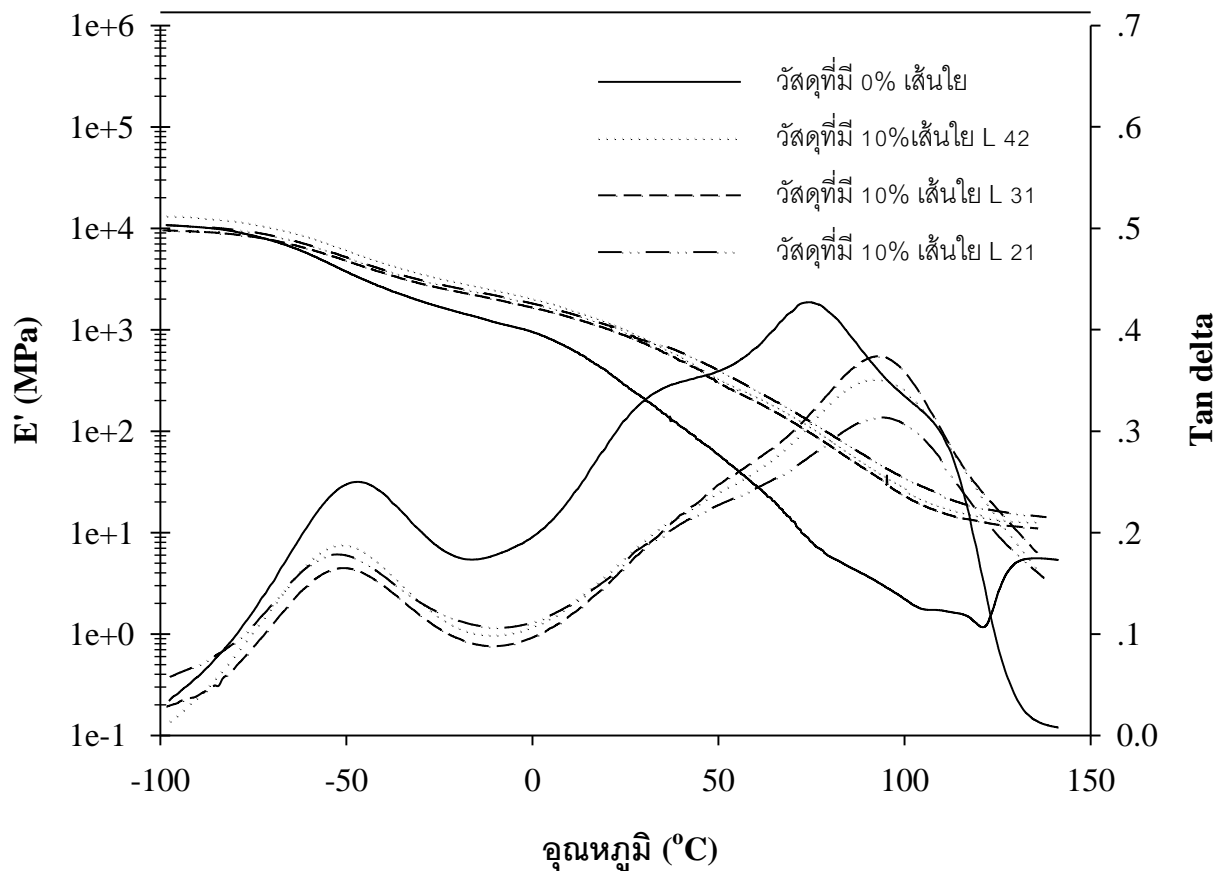


รูปที่ 3.4 การดูดซึมน้ำของวัสดุเสริมแรงด้วย 10% เส้นใยมะพร้าวที่มีปริมาณลิกนิน 21-42%

### 3.3.3 อุณหภูมิสภาพแก้ว (Glass transition temperature; $T_g$ )

ค่ามอดูลัสยืดหยุ่น (elastic modulus ;  $E'$ ) และ  $\tan \delta$  ของวัสดุที่เติม 10% เส้นใยปริมาณลิกนินต่างกัน แสดงดังรูปที่ 3.5 จากรูปพบค่า  $\tan \delta$  หลาย peak โดย peak เล็กอยู่ในช่วงอุณหภูมิ  $-50$ – $(-60)^\circ\text{C}$  น่าจะเกิดจาก the second relaxation ( $\tan \delta - \beta_1$ ) ของกลีเซอรอลอิสระ [12] สำหรับ peak ในช่วงอุณหภูมิ  $26$ – $33^\circ\text{C}$  น่าจะเป็นเฟสหลัก [13] สำหรับ peak ที่เด่นของ  $\tan \delta$  น่าจะแสดงถึงอุณหภูมิสภาพแก้วของวัสดุ

ตารางที่ 3.5 แสดงค่า  $T_g$  และความสูงของ peak ของ  $\tan \delta$  จากการเปลี่ยนแปลงหลัก (transition) พบว่าการเติมเส้นใยทำให้ค่า  $T_g$  เพิ่มขึ้น ส่วนค่าความสูงของ  $\tan \delta$  ลดลง พบว่าค่า  $T_g$  เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากผลของการลดลงของพลาสติกไซเซอร์ของเฟสหลัก (matrix deplasticizing effect) เนื่องจากเส้นใยดูดซับพลาสติกไซเซอร์บางส่วนไว้ [14] และ/หรือ ปฏิกริยาระหว่างเฟสหลักกับเส้นใย (fiber/matrix interaction) [15] สำหรับการลดลงของค่า  $\tan \delta$  ลดลง เนื่องจากจำกัดการเคลื่อนที่ของเฟสหลักเมื่อมีการเติมเส้นใย [13]



รูปที่ 3.5 ค่ามอดูลัสยืดหยุ่น (elastic modulus ;  $E'$ ) และ  $\tan \delta$  ของวัสดุที่มีปริมาณลิกนินในเส้นใยต่างกัน

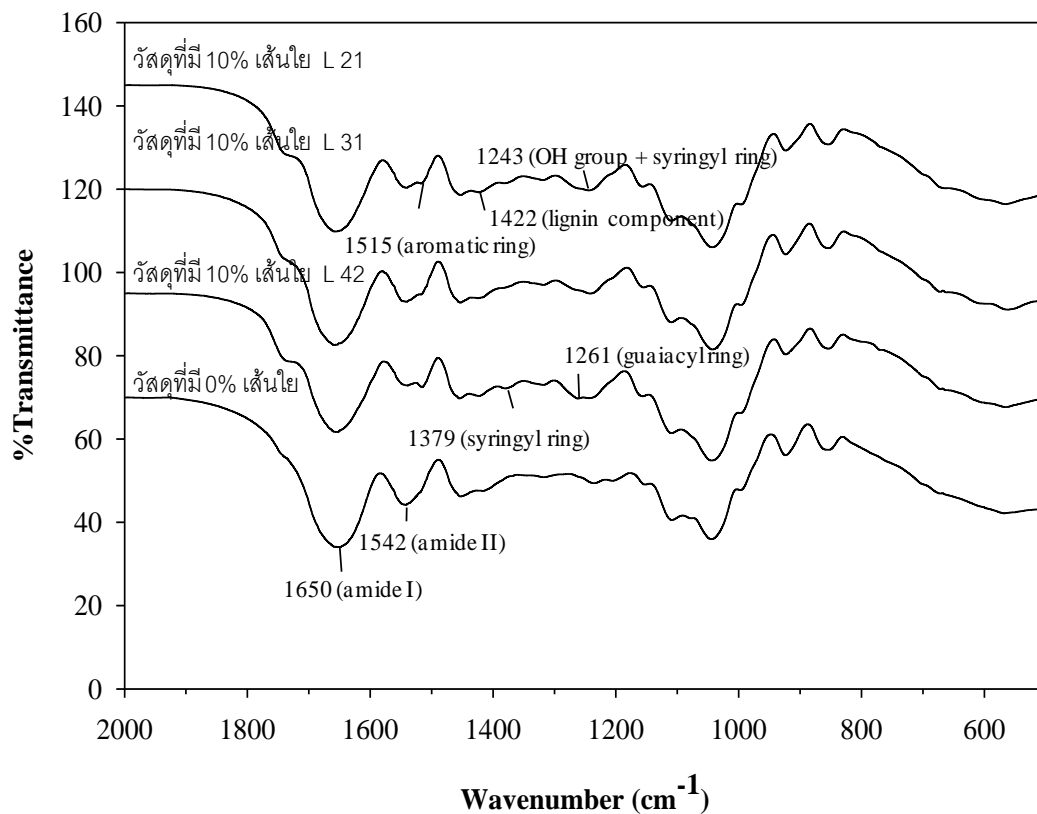
เมื่อพิจารณาผลของปริมาณลิกนิน พบว่าปริมาณลิกนินที่แตกต่างกันในเส้นใยไม่มีผลต่อค่า  $T_g$  และ ความสูงของ  $\tan \delta$  แสดงว่าการลดลงของพลาสติกไซเซอร์ของเฟสหลักเป็นผลมาจากการดูดซับไว้โดย เซลลูโลส, เฮมิเซลลูโลสและลิกนินในสัดส่วนที่เท่าๆ กัน ดังนั้นการเติมปริมาณเส้นใยที่ 10% เท่ากัน ค่า  $T_g$  จึงใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 3.5  $T_g$  และความสูงของ  $\tan \delta$  ของวัสดุที่มีปริมาณลิกนินในเส้นใยแตกต่างกัน

วัสดุ	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	ความสูงของ $\tan \delta$
0% เส้นใย	$72.20 \pm 3.0$	$0.43 \pm 0.0047$
10% เส้นใย L 42	$92.37 \pm 0.8$	$0.35 \pm 0.0014$
10% เส้นใย L 31	$92.51 \pm 0.1$	$0.36 \pm 0.0202$
10% เส้นใย L 21	$92.33 \pm 1.6$	$0.31 \pm 0.0004$

### 3.3.4 FTIR

ในการศึกษาผลของปริมาณลิกนินในเส้นใยที่มีต่อเสริมแรง (reinforcing effect) วิเคราะห์จากการเกิดพันธะเคมีใหม่ในวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณลิกนินในเส้นใยต่างกัน โดยใช้เครื่อง FTIR รูปที่ 3.6 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุในช่วง  $1600$  to  $1000\text{ cm}^{-1}$  พบว่า peak ส่วนใหญ่เป็นหมู่ฟังก์ชัน (functional groups) ของโปรตีนกลูเตนและเส้นใยธรรมชาติ โดยทุกตัวอย่างที่วิเคราะห์แสดง peak ที่  $1640\text{ cm}^{-1}$  (amide I) and  $1542\text{ cm}^{-1}$  (amide II) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของกลูเตน ส่วนวัสดุที่เติมเส้นใยธรรมชาติ พบ peak ที่แสดงถึงเส้นใย ได้แก่ ที่  $1515\text{ cm}^{-1}$  (aromatic ring),  $1422\text{ cm}^{-1}$  (ส่วนประกอบของลิกนิน) และ  $1243\text{ cm}^{-1}$  (หมู่ OH และ syringyl ring) อย่างไรก็ตามไม่พบพันธะใหม่ระหว่างเส้นใยและเฟสหลัก อาจเนื่องมาจากทั้งลิกนินและกลูเตนมีสเปกตรัมที่ซับซ้อนและมีหมู่ฟังก์ชันจำนวนมากในโครงสร้าง



รูปที่ 3.6 FTIR สเปกตรัมของวัสดุที่มีปริมาณลิกนินในเส้นใยแตกต่างกัน

## บทที่ 4

### สรุปผลการวิจัย

#### 4.1 การศึกษาการสกัดลิกนินที่มีต่อสมบัติของเส้นใยมะพร้าว

จากการศึกษาพบว่า การสกัดลิกนินในเส้นใยมะพร้าวออกโดยใช้ 0.7% โซเดียมคลอไรด์ เป็นเวลา 90 นาที สามารถลดปริมาณลิกนินในเส้นใยมะพร้าวลง 50% จากที่มีปริมาณลิกนิน 42% เป็น 21% โดยเส้นใยที่ผ่านการสกัดลิกนินออกมีสมบัติทางกลแตกต่างอย่างไม่มีนัยสำคัญกับเส้นใยมะพร้าวที่ไม่ได้สกัดลิกนินออก โดยองค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ของเส้นใยที่สกัดลิกนินออกเปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อย

#### 4.2 การศึกษาปริมาณเส้นใยที่มีต่อสมบัติของวัสดุเชิงประกอบ

การเติมเส้นใยมะพร้าวลงในวัสดุที่ทำจากโปรตีนถั่วเหลืองช่วยปรับปรุงสมบัติทางกลของวัสดุ โดยค่ายังก์มอดุลัสและค่าความต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเส้นใยเพิ่มขึ้นในช่วงปริมาณเส้นใยที่ศึกษาคือ จาก 0 ถึง 20% นอกจากนี้การเติมเส้นใยมะพร้าวช่วยให้วัสดุดูดซึมน้ำลดลง อย่างไรก็ตามการดูดซึมน้ำของวัสดุที่มีปริมาณเส้นใยที่ต่างกันในช่วง 5-20% ไม่ต่างกันอย่างเด่นชัด

#### 4.3 การศึกษาปริมาณลิกนินในเส้นใยมะพร้าวที่มีต่อสมบัติของวัสดุ

ปริมาณลิกนินในเส้นใยมะพร้าวในช่วงที่ศึกษา คือ 21%-41% ไม่มีผลต่อสมบัติทางกลของวัสดุ, ค่าอุณหภูมิสภาพแก้วและการเกิดพันธะเคมีใหม่ ซึ่งอาจเกิดเนื่องจากปริมาณลิกนินที่เหลืออยู่บนเส้นใยยังเพียงพอในการครอบคลุมผิวของเส้นใย ดังนั้นในวัสดุเชิงประกอบที่ทำจากโปรตีนและเส้นใยธรรมชาติ ปริมาณลิกนินที่สูงไม่ได้เป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดแรงยึดเหนี่ยวที่ดีระหว่างเส้นและเฟสหลัก (fiber/matrix adhesion) หากยังมีปริมาณลิกนินอยู่ที่ผิวของเส้นใยธรรมชาติในระดับหนึ่ง



## เอกสารอ้างอิง

1. Ali, M.F., Siddiqui, M. N., *Thermal and catalytic decomposition behavior of PVC mixed plastic waste with petroleum residue*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2005. **74**(1-2): p. 282-289.
2. Pommet, M., Redl, A., Morel, M.-H., Guilbert, S., *Study of wheat gluten plasticization with fatty acids*. Polymer, 2003. **44**(1): p. 115-122.
3. Pommet, M., Redl, A., Morel, M.-H., Domenech, S., Guilbert, S., *Thermoplastic processing of protein-based bioplastics: chemical engineering aspects of mixing, extrusion and hot molding*. Macromol. Symp., 2003. **197**(1): p. 207-218.
4. Pommet, M., Morel, M.-H., Redl, A., Guilbert, S., *Aggregation and degradation of plasticized wheat gluten during thermo-mechanical treatments, as monitored by rheological and biochemical changes*. Polymer, 2004. **45**(20): p. 6853-6860.
5. Pommet, M., Redl, A., Guilbert, S., Morel, M.-H., *Intrinsic influence of various plasticizers on functional properties and reactivity of wheat gluten thermoplastic materials*. J. Cereal Sci., 2005. **42**(1): p. 81-91.
6. Pommet, M., Redl, A., Guilbert, S., Morel, M.-H., *Impact of Protein Size Distribution on Gluten Thermal Reactivity and Functional Properties*. J. Agric. Food Chem., 2005. **53**(10): p. 3943-3949.
7. Kadla, J.F., Kubo, S., *Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin-synthetic polymer blends*. Composites Part A AICHE 2002, 2004. **35**(3): p. 395-400.
8. Kunanopparat, T., Menut, P., Morel, M.-H., Guilbert, S., *Modification of the Wheat Gluten Network by Kraft Lignin Addition*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009. **57**(18): p. 8526-8533.
9. Pejic, B.M., et al., *The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers*. Bioresource Technology, 2008. **99**(15): p. 7152-7159.
10. Geethamma, V.G., Thomas Mathew, K., Lakshminarayanan, R., Thomas, S., *Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre*. Polymer, 1998. **39**(6-7): p. 1483-1491.



11. Tomczak, F., Sydenstricker, T. H. D., Satyanarayana, K. G., *Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(7): p. 1710-1721.
12. Averous, L., Boquillon, N., *Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours*. Carbohydrate Polymers, 2004. **56**(2): p. 111-122.
13. Zhang, X., Do, M. D., Dean, K., Hoobin, P., Burgar, I. M., *Wheat-Gluten-Based Natural Polymer Nanoparticle Composites*. Biomacromolecules, 2007. **8**(2): p. 345-353.
14. Kunanopparat, T., et al., *Reinforcement of Plasticized Wheat Gluten with Natural Fibers: From Mechanical Improvement to Deplasticizing Effect*. Composites Part A, 2008. **39**(5): p. 777-785.
15. Averous, L., Fringant, C., Moro, L., *Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites*. Polymer, 2001. **42**(15): p. 6565-6572.



## ผลงานตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

The 3<sup>rd</sup> Technology and Innovation for Sustainable Development International Conference (TISD2010)  
Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Thailand, 4-6 March 2010

## Effect of lignin content on properties of coconut coir fiber/wheat gluten biocomposite

Pakanita Muensri<sup>1</sup> Thiranan Kunanopparat<sup>2</sup> Suwit Siriwanayothin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Food Engineering, King Mongkut's University of Technology,  
Thonburi, Tungkru, Bangkok 10140

E-mail: pakanita\_m@hotmail.com, suwit.sir@kmutt.ac.th

<sup>2</sup> Pilot Plant Development and Training Institute, King Mongkut's University of Technology,  
Thonburi, Tungkru, Bangkok 10140

E-mail: thiranan.kun@kmutt.ac.th

### Abstract

The effect of lignin content in fiber on properties of biocomposite was investigated. Coconut fiber was treated with 0.7% sodium chlorite to vary lignin content in fiber. Gluten-based materials reinforced with fiber containing different lignin content were prepared by hot molding. The result showed that removal of lignin in fiber has no effect on tensile strength of composite. Young's modulus of composite with treated fiber increased. This may be the influence of lignin extraction on mechanical properties of treated fiber. No effect of lignin content on glass transition temperature of composite was observed. Lignin content has no significant effect on fiber/matrix interaction because of no change in infrared spectra of composite with different lignin content.

**Keywords:** Wheat gluten, Coconut fiber, Biocomposite

### 1. Introduction

The increase in fossil energy costs and the environmental concerns result in new opportunities for the industrial production of biodegradable materials based on natural renewable resources. Gluten-based material displays interesting functional properties, in terms of viscoelasticity and water resistance. Mechanical properties of gluten-based materials can be modulated according to the process conditions such as temperature [1], [2], blend composition such as plasticizer type/content [3] fiber addition [4], [5], [6] and filler addition [7].

Natural fiber is widely used as a reinforcement to produce biocomposite. Adhesion between matrix and fiber is an important parameter affecting mechanical properties of composite, as a good adhesion ensures a good stress transfer from the matrix to the fiber [8].

Fiber/matrix adhesion can result from a physical adhesion or from a chemical cross-linking. Pressure Sensitive Adhesives (PSA) of gluten matrix is an important parameter on physical adhesion between fiber and gluten [4].

Despite physical adhesion, chemical bonding can strongly affect the quality of the interface. Lignin, a polyphenolic compound located on fiber surface, may be a key parameter on the fiber/matrix chemical adhesion. Polyphenol/protein interactions have been described in literatures [9] [10]. A recent study [7] has been demonstrated that Kraft lignin can strongly interact with wheat gluten, suggesting the occurrence of a strong non-covalent interaction.

The coconut husk is available in large quantities from coconut production in Asia [11]. Coir is a lignocellulosic natural fiber obtained from the outer shell, or husk, of the coconut. Coconut coir is extremely high in lignin content about 46% [12]. Use of coconut coir as a reinforcement has been already studied, but only on cement board [11].

The objective of this work was to study the effect of lignin content on properties of coconut fiber/WG biocomposite. The effect of lignin on fiber/matrix interaction and the matrix depasticization was investigated. Chemical bonds between fiber/matrix were determined by FTIR. Glass transition temperature ( $T_g$ ) of composites was determined by DMTA. Mechanical properties of composite were determined.

### 2. Experimental Procedure

#### 2.1 Materials

Commercial vital wheat gluten was obtained from Winner Group Enterprise Ltd. (NSW, Australia). Its protein content was 76.8% (dry matter), moisture content was 6% (wet basis) according to the manufacturer.

Coconut coir fibers were purchased from Banglamung factory (Chonburi, Thailand). They are obtained by separating fiber and pitch, and drying in an ambient air. Density of raw coconut fiber is  $0.86 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$  measured by oil pycnometer.

Anhydrous glycerol was purchased from Roongsub Chemical Ltd. (New South Wales, Australia) in analytical grade. Chemical reagents were obtained from Ajax Finechem Ltd., Merck and Carlo Erba Ltd. in analytical grade.



## 2.2 Fiber preparation

### 2.2.1 Chemical treatment

To reduce the lignin content, coconut fibers were treated with 0.7%  $\text{NaClO}_2$  at pH 4, 1:50 liquor ratio, at boil temperature for different periods of time at 0, 15 and 90 min. After treatment, fibers were washed, dried at 105°C for 5 h. [13] and cut into 5 mm length.

### 2.2.2 Chemical composition

Moisture content, ash content of coconut fiber were analyzed by AOAC (2006) 990.19, 945.46. Lignin content, holocellulose content and alpha-cellulose content of coconut fiber were analyzed by Klason method, browning method and TAPPI T201 om-93, respectively. Hemicellulose content was calculated by the difference between holocellulose and alpha-cellulose. Samples were analyzed in three replications.

### 2.2.3 Mechanical properties of single fiber

The fiber tensile strength test was carried out by using a Texture Analyzer (Stable Micro System, TA-XT plus, Surrey, UK). Coconut coir fibers were cut into 9 cm length. The diameters of coconut fibers are between 0.289 – 0.577 mm, 0.226–0.637 mm and 0.236–0.497 mm measured using a caliper for 0, 15 and 90 min, respectively. The initial grip separation was 50 mm and elongation speed was 1 mm/s. Stress values (MPa) were calculated by dividing the measured force values (N) by the initial cross-sectional area of the specimen ( $\text{mm}^2$ ). Strain values were expressed in percentage of the initial length of the elongating part of the specimen ( $L_0 = 50$  mm). Young's modulus was determined as the slope of the linear regression of the stress-strain curve. Samples were analyzed in twenty replications.

## 2.3 Biocomposite preparation

The composites were produced by mixing and compression molding. Composition consisted of 65 gluten/35 glycerol wt./wt. as a matrix, and 10 wt% fiber as a reinforcement.

### 2.3.1. Mixing process

Sixty g of gluten, glycerol and fiber was mixed in a mixer (King Mixer, K-05 model, U.S.). Mixing speed was respectively low medium and high, mixing time of each speed is 10 min.

### 2.3.2. Compression molding

Fifty-five g of the mixed blend was deposited in a squared mould (15 cm×15cm ×2 mm) and thermomolded at 130 °C, 150 bar in a heated press (LP-25M, Labtech Engineering Co., Ltd., Thailand) for 15 min.

## 2.4 Biocomposite characterization

### 2.4.1 Mechanical properties at high deformation

Tensile tests were performed on a Texture Analyzer (Stable Micro System, TA-XT plus, Surrey, UK). Samples were cut into dumb-bell shaped specimens of 11 cm overall length and 7 mm width by Hydraulic Press Machine (15 T., SMC TOYO METAL Co., Ltd., Thailand) and preconditioned at

25°C and 53% relative humidity over a saturated salt solution of  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Specimen thickness was measured with a caliper. The initial grip separation was 50 mm and elongation speed was 1 mm/s. Tensile strengths and elongations at break values, as well as Young moduli were calculated as described in 2.2.3 section. Each sample was analysed at least four replications.

### 2.4.2 Mechanical properties at low deformation

Rectangular samples ( $10 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ ) were analyzed with a dynamic mechanical thermal analyzer (NETZSCH DMA 242, Piscataway, USA) equipped with a cryogenic system fed with liquid nitrogen. A tensile test was performed with a temperature ramp from -100 to 150°C at a heating rate of  $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . A variable sinusoidal mechanical stress was applied to the sample (frequency = 1 Hz) to produce a sinusoidal strain amplitude of 0.05%, which ensures measurements in the linear domain of viscoelasticity. During analysis, the storage modulus ( $E'$ ), the loss modulus ( $E''$ ) and  $\tan \delta$  ( $= E''/E'$ ) were recorded and plotted against temperature for further evaluation of thermal transition.  $T_g$  was identified as the temperature of the  $\tan \delta$  maximum. Each sample was analysed in three replications, and the average value is given.

### 2.4.3 FTIR

The composites are sprinkled into a matrix of KBr, and ground in an agate mortar (KBr pellet technique). The samples are tested using a Fourier Transform Infrared Spectrometer (Perkin Elmer instruments, Singapore). Investigation has been performed in the transmission mode at the resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Each sample recording consisted of 64 scans recorded from 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3. Results and discussion

### 3.1 Influences of lignin extraction on fiber properties

#### 3.1.1 Chemical composition

The chemical compositions of untreated and treated coconut fibers are given in Table 1. Untreated coconut fiber has lignin content about 42%. After lignin extraction at 15 and 90 min, fiber has respectively 31% and 21% lignin content, corresponding to 25 and 50% of lignin removal.  $\text{NaClO}_2$  treatment slightly changes cellulose content, but increases hemicellulose content.

Table 1. Chemical composition of coconut fiber treated with different time

Coconut fiber	Chemical composition (%)		
	Lignin	Cellulose	Hemicellulose
0 min	42.10	25.3	36.6
15 min	31.38	25.8	39.4
90 min	21.42	23.3	41.1



### 3.1.2 Mechanical properties of fiber

Mechanical properties of the fiber containing different lignin content are shown in Table 2. Tensile strength of fiber decreased after lignin removal. This may be associated with breakage of the bound structure and the non-cellulosic materials [14], resulting in a lower adhesion within fiber. However, at 90 min treatment tensile strength of fiber increased. This may be attributed to the smaller diameter of fiber at longer treatment, resulting in an enhancement of the aspect ratio of the fiber [15].

Young's modulus of fiber increased and elongation at break decreased after lignin extraction. These results may be associated with the removal of cementing materials which affected the rearrangement of the cellulose molecules, leading to a better packing of cellulose [16].

Table 2. Mechanical properties of coconut fiber with different treatment time

Coconut fiber	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
0 min	2.29 ±0.47	123.24 ±34.67	33.39 ±7.01
15 min	2.59 ±0.64	97.27 ±37.38	21.61 ±9.00
90 min	2.43 ±0.62	112.50 ±47.79	27.59 ±11.95

## 3.2 Effect of lignin content on composite properties

### 3.2.1 Mechanical properties of composite

The effect of lignin content on mechanical properties of fiber/gluten composite is shown in Table 3.

Table 3. Mechanical properties of gluten-based materials

Sample	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
0%fiber	5.52 ±0.55	1.71 ±0.12	162.66 ±25.05
10% of 0 min treated fiber	17.94 ±2.26	1.86 ±0.13	32.82 ±6.07
10% of 15 min treated fiber	22.74 ±2.54	1.85 ±0.11	23.00 ±6.40
10% of 90 min treated fiber	18.51 ±1.40	1.76 ±0.05	29.53 ±2.92

Young's modulus of composite with treated fiber increased, and elongation at break decreased. These results are the same trend with initial

mechanical properties of treated fiber as shown in previous section. Changes in Young's modulus and elongation may be associated with the influence of lignin extraction on mechanical properties of fiber. Moreover, lignin removal has no effect on tensile strength of composite. Therefore, it seems that lignin content has no effect on mechanical properties at high deformation of composite.

### 3.2.2 Glass transition temperature

Storage modulus ( $E'$ ) and  $\tan \delta$  evolutions with temperature of composites reinforced with 10% fiber containing different lignin content are shown in Figure 1. Several  $\tan \delta$  peaks are observed. A minor peak at a temperature range from -50 to -60 °C should be attributed to the second relaxation ( $\tan \delta - \beta_1$ ) of free glycerol [17]. The weak peak ( $\tan \delta - \alpha_2$ ) appearing at a temperature around 26-33 °C should be attributed to the  $T_g$  of the plasticized matrix phase [18]. A strong  $\tan \delta$  peak ( $\tan \delta - \alpha_1$ ) is corresponded to the main transition of material.

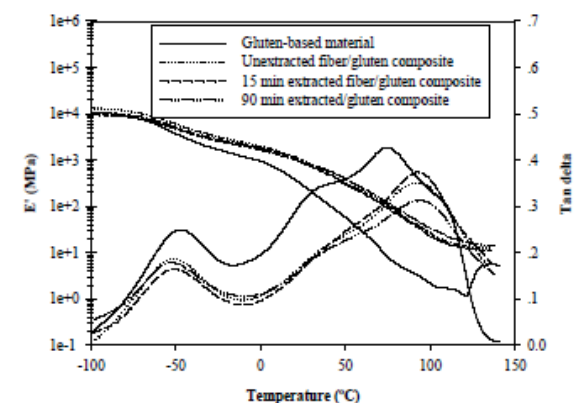


Figure 1.  $E'$  and  $\tan \delta$  of wheat gluten-based materials reinforced with coconut fiber containing different lignin content

Table 4 shows the  $T_g$  and  $\tan \delta$  peak of materials determined from the main transition. Fiber addition increased  $T_g$  of material compared to pure gluten-based material. This can be associated with a deplasticizing effect [5] and the effect of fiber/matrix interaction [19] as already reported.

Table 4.  $T_g$  and  $\tan \delta$  peak height of gluten-based materials

Sample	$T_g$ (°C)	$\tan \delta$ peak height
0%fiber	72.20 ± 3.0	0.43 ± 0.0047
10% of 0 min treated fiber	92.37 ± 0.8	0.35 ± 0.0014
10% of 15 min treated fiber	92.51 ± 0.1	0.36 ± 0.0202
10% of 90 min treated fiber	92.33 ± 1.6	0.31 ± 0.0004

Concerning the effect of lignin content on  $T_g$ , lignin removal had no effect on  $T_g$ .

Comparing the maximum of  $\tan \delta$ ,  $\tan \delta$  of pure gluten material was lower than that of fiber/gluten composite, suggesting motional restriction [18] due to fiber addition. Concerning the effect of lignin content,  $\tan \delta$  slightly decreased at long treatment time.

### 3.2.3 FTIR spectra

Figure 2 shows the FTIR spectra of the WG-based material with fiber containing different lignin content ranging from 1600 to 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Observed peaks are the functional group of gluten or fiber. There are some slightly changes in band positions and intensities. All materials present peak at 1640 (amide I), 1542 (amide II) which are functional group of gluten. For fiber/gluten composite, some peaks of fiber are observed compared to pure gluten material such as 1515 (aromatic ring), 1422 (lignin component), 1243 (OH group and syringyl ring), 1261 (guaiacyl ring), 1379 (syringyl ring). Comparing between unextracted and extracted fiber, some peaks are disappeared in extracted fiber/gluten composite, for example 1379 (syringyl ring), 1261 (guaiacyl ring).

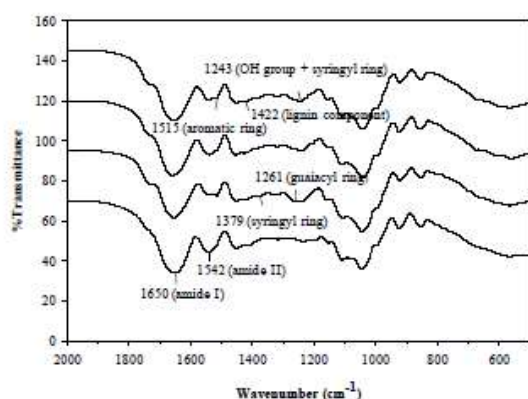


Figure 2. FTIR spectra of gluten-based material reinforced with (bottom to top) 0% fiber, 10% of 0, 15 and 90 min treated coconut fiber

It can be concluded that lignin has no effect on function group of polyphenol- protein interaction in fiber/protein composite, because there is no strong difference in the IR spectrum among different lignin composite samples. This may be because protein-polyphenol complexes are held together by weak associations such as hydrophobic bonding. Therefore, lignin content has no significant effect on fiber/matrix interaction.

### 4. Conclusion

Gluten-based materials reinforced with 10% untreated and treated fiber were prepared to study the effect of lignin content. The results showed that lignin removal did not affect mechanical properties of composite because of no significant difference in

tensile strength, Young's modulus and elongation at break. Mechanical properties of composite showed the same trend with initial value of lignin extracted fiber. Lignin removal did not significantly affect the  $T_g$  of composite. Lignin content had no effect on fiber/matrix interaction due to no strong difference in the infrared spectrum of composite with different lignin content.

### References

- [1] Pomet, M., Morel, M.-H., Redl, A. and Guilbert, S. 2004. Aggregation and degradation of plasticized wheat gluten during thermo-mechanical treatments, as monitored by rheological and biochemical changes. *Polymer*, 45: 6853-6860.
- [2] Domenek, S., Morel, M.-H., Bonicel, J. and Guilbert, S. 2002. Polymerization kinetics of wheat gluten upon thermosetting. A mechanistic model. *J. Agric. Food Chem.* 50: 5947-5954.
- [3] Pomet, M., Redl, A., Guilbert, S. and Morel, M.-H. 2005. Intrinsic influence of various plasticizers on functional properties and reactivity of wheat gluten thermoplastic materials. *J. Cereal Sci.* 42: 81-91.
- [4] Kunanopparat, T., Menut, P., Morel, M.-H. and Guilbert, S. 2008. Plasticized wheat gluten reinforcement with natural fibers: Effect of thermal treatment on the fiber/matrix adhesion. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 39: 1787-1792.
- [5] Kunanopparat, T., Menut, P., Morel, M.-H. and Guilbert, S. 2008. Reinforcement of Plasticized Wheat Gluten with Natural Fibers: From Mechanical Improvement to Deplasticizing Effect. *Composites Part A*. 39: 777-785.
- [6] Wretfors, C., Cho, S. W., Hedenqvist, M., Marttila, S., Nimmermark, S. and Johansson, E. 2009. Use of Industrial Hemp Fibers to Reinforce Wheat Gluten Plastics. *Journal of Polymers and the Environment*. 17: 259-266.
- [7] Kunanopparat, T., Menut, P., Morel, M.-H. and Guilbert, S. 2009. Modification of the Wheat Gluten network by Kraft Lignin addition. *J. Agric. Food Chem.* 57: 8526-8533.
- [8] Riande, E., Diaz-Calleja, R., Prolongo, M., Masegosa, R. and Salom, C. 2000. *Polymer Viscoelasticity: Stress and Strain in Practice*. Marcel Dekker, Inc.
- [9] Bennick, A. 2002. Interaction of plant polyphenols with salivary proteins. *Crit. Rev. Oral. Biol. Med.* 13: 184-196.
- [10] Papadopoulou, A. and Frazier, R.A. 2004. Characterization of protein-polyphenol interactions. *Trends Food Sci. Technol.* 15: 186-190.
- [11] Asasutjarit, C., Charoenwai, S., Hirunlabh, J. and Khedari, J. 2009. Materials and mechanical properties of pretreated coir-based green



P. Muensri et al. / TISD2010, Thailand, 4-6 March 2010

5

- composites. *Composites Part B: Engineering*, 40: 633-637.
- [12]Khedari, J., Nankongnab, N., Hirunlabh, J. and Teekasap, S. 2004. New low-cost insulation particleboards from mixture of durian peel and coconut coir. *Building and Environment*, 39: 59-65.
- [13]Pejic, B.M., Kostic, M. M., Skundric, P. D. and Praskalo, J. Z. 2008. The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers. *Bioresource Technology*, 99: 7152-7159.
- [14]Sreekala, M.S., Kumaran, M.G., Joseph, S., Jacob, M. and Thomas, S. 2000. Oil Palm Fibre Reinforced Phenol Formaldehyde Composites: Influence of Fibre Surface Modifications on the Mechanical Performance *Applied Composite Materials*, 7: 295-329.
- [15]Cao, Y., Shibata, S. and Fukumoto, I. 2006. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37: 423-429.
- [16]Rong, M.Z., Zhang, M. Q., Liu, Y., Yang, G. C. and Zeng, H. M. 2001. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 61: 1437-1447.
- [17]Averous, L. and Boquillon, N., Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 56: 111-122.
- [18]Zhang, X., Do, M. D., Dean, K., Hoobin, P. and Bugar, I. M. 2007. Wheat-Gluten-Based Natural Polymer Nanoparticle Composites. *Biomacromolecules*, 8: 345-353.
- [19]Averous, L., Fringant, C. and Moro, L. 2001. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer*, 42: 6565-6572.





## ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

Composites: Part A 42 (2011) 173–179



Contents lists available at ScienceDirect

Composites: Part A

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/compositesa](http://www.elsevier.com/locate/compositesa)

## Effect of lignin removal on the properties of coconut coir fiber/wheat gluten biocomposite

Pakanita Muensri<sup>a</sup>, Thiranan Kunanopparat<sup>b,\*</sup>, Paul Menut<sup>c</sup>, Suwit Siriwanayotin<sup>a</sup><sup>a</sup> Department of Food Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand<sup>b</sup> Pilot Plant Development and Training Institute, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand<sup>c</sup> UMR 1208 Ingénierie des Agropolymères et Technologies Emergentes, INRA, CIRAD, Montpellier SupAgro, Université Montpellier 2, F-34000 Montpellier, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 2 June 2010

Received in revised form 17 September 2010

Accepted 3 November 2010

## Keywords:

A. Fibers

B. Adhesion

B. Mechanical properties

## ABSTRACT

The effect of fiber lignin content on biocomposite properties was investigated. Coconut fiber was treated with 0.7% sodium chlorite to selectively decrease amounts of lignin. The fiber lignin content was then reduced from 42 to 21 wt.%. The composition and mechanical properties of the individual modified fibers were characterized. Gluten-based materials reinforced with modified fibers were prepared by compression molding. Then, the mechanical properties, water sensibility, matrix glass transition and infrared spectra of biocomposites prepared with fibers containing various amounts of lignin were evaluated. This study showed that the addition of coconut coir fiber significantly improved properties of wheat gluten biomaterials. In addition, the variation of lignin content in the fibers, in the investigated range, had no significant effect neither on matrix deplasticization nor fiber/matrix adhesion, suggesting that a partial lignin removal is not an efficient way to improve the properties of natural fiber/plasticized protein biocomposites.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The increase in fossil energy costs and the environmental concerns result in new opportunities for the industrial production of biodegradable materials based on natural renewable resources. A growing demand for various applications are thus expected such as short-lived applications for agriculture (e.g., plant pot, mulching films to cover soil), food and non-food packaging [1,2]. Gluten-based material displays interesting functional properties, in terms of viscoelasticity and water resistance. Mechanical properties of gluten-based materials can be modulated according to the process conditions for example temperature [3,4] or mechanical energy input [5], or to the blend composition by the modification of the plasticizer content [6] or by the addition of natural fibers [7–9].

Natural fibers, which are essentially composed of cellulose, hemicellulose and lignin, are widely used as a reinforcement to produce biocomposite [7–9]. The fiber composition depends on the plant from which it is extracted, as well as on the agricultural conditions. It is mainly composed of three compounds which are cellulose, hemicellulose and lignin. Cellulose and hemicellulose are polysaccharides, while lignin is a three-dimensional amorphous polyphenolic macromolecule consisting of three types of phenylpropane units (as shown in Fig. 1) [10], which are forming

a complex, highly branched and amorphous structure. Moreover, the local repartition of the compounds is not homogeneous. In general, lignin is mainly located at the surface of the fiber, while the backbone is mainly composed of cellulose.

Adhesion between matrix and fiber is an important parameter affecting the mechanical properties of composite, as a good adhesion ensures a good stress transfer from the matrix to the fiber [11]. This adhesion can result from a physical origin or from a chemical cross-linking. In natural fibers/wheat gluten composites, both types of adhesion are supposed to be effective. Our previous study [8] showed that different reinforcement effect can be correlated with different Pressure Sensitive Adhesive (PSA) properties of the gluten matrix. Additionally, chemical bonding can strongly affect the quality of the interface. Lignin, a polyphenolic compound located on fiber surface, may play a key role on the fiber/matrix chemical adhesion. Indeed, polyphenol/protein interactions have been largely described in literatures [12–14] and various types of interactions are identified. In a recent study, we have demonstrated that Kraft lignin can strongly interact with wheat gluten [15], and evidenced the role of the phenolic group in this interaction [16]. Therefore, variations in the fiber lignin content should monitor the density of fiber/matrix interactions, and resultantly the biocomposite properties.

A specific phenomenon that can be observed in biocomposites is called the matrix deplasticization [8]. Indeed, the agropolymer used as a matrix (here, a protein), is thermosensitive, and begins

\* Corresponding author. Tel.: +66 2470 9343; fax: +66 2470 9240.  
E-mail address: [thiranan.kun@kmutt.ac.th](mailto:thiranan.kun@kmutt.ac.th) (T. Kunanopparat).



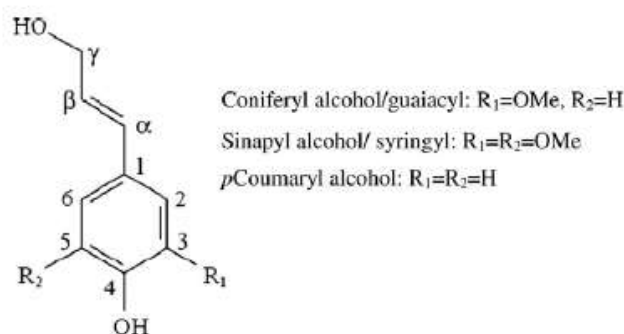


Fig. 1. The three building blocks of lignin [10].

to degrade at a temperature lower or close to its glass transition. Therefore, agropolymers need to be plasticized by a small polar molecule (as glycerol) to decrease their glass transition temperature, and therefore allow their industrial processing with a limited thermal degradation. This plasticizer significantly affects the matrix properties, the common observation is that it decreases both Young's modulus and tensile strength, while increasing the elongation at break of materials [8]. Then, when natural fibers are added, there is a competition between the matrix and the fibers for the plasticizer absorption, which can result in a deplasticization of the matrix, and thus in a different reinforcing effect. Unlike cellulose which is associated in microfibrils, lignin is an amorphous polymer, and thus may play an important role on this mechanism. Therefore, lignin might play a key role by increasing the mechanical properties of those biocomposites due to its location on the surface fibers, its amorphous structure, and its reactivity with wheat gluten.

Coconut coir fiber, which is in average composed of 46% of lignin (weight basis) is one of the natural fibers containing the higher lignin content [17]. Lignin can be extracted selectively and progressively by treating the fibers with an aqueous alkaline solution or with an organic solvent [2]. It is thus a medium to conduct a systematic study on the effect of lignin on biocomposites properties. About 55 billion of coconuts are harvested annually in the world, but only 15% of the husk fibers are actually recovered for use [18]. Most husks are abandoned in the nature, which constitute a waste of natural resources and a cause of environmental pollution [19]. Therefore, biocomposites from wheat gluten reinforced with coconut coir fiber would certainly offer interesting routes for the production of environmentally-friendly materials. Use of coconut coir as a reinforcement has been already studied, but only on cement board [20], polypropylene [21], and starch/ethylene vinyl alcohol copolymers [22].

Pretreatments of coir fiber by washing and boiling in order to remove the impurities on the coir surface have been already studied [20]. In terms of surface topology, pretreatments can create voids and produce fiber fibrillation, leading to a better fiber/matrix adhesion and therefore better mechanical properties of coir/cement composite. For biocomposite, the modification of fiber chemical composition and their effect on the properties of materials was studied [23,2]. The effect of the lignin content has been studied on lignocellulosic fibers incorporated into a biodegradable aromatic polyester, polybutylene adipate-co-terephthalate [2]. In that case, lignin removal by chemical treatment increased the biocomposite moduli, suggesting that the lignin/cellulose ratio is an important parameter [2]. However, the effect of chemical composition of natural fiber on properties of biocomposite especially on matrix deplasticization and fiber/matrix interaction has not been clearly reported.

The objective of this work was to study the reinforcing effect of coconut fiber in protein-based biocomposites, by modifying the fiber lignin content. Firstly, coconut coir fiber was pretreated in order to decrease progressively its lignin content. Properties of original and modified fibers were characterized. Then, the glass transition temperature ( $T_g$ ) of biocomposite was determined by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), in order to investigate the matrix deplasticization. Chemical bonding between fibers and matrix were investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Mechanical properties and water absorption of the samples were finally characterized to study the functional properties of materials.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Materials

Commercial vital wheat gluten was obtained from Winner Group Enterprise Ltd. (NSW, Australia). Its protein content was 76.8% (dry matter), moisture content was 6% (wet basis) according to the manufacturer.

Coconut coir fibers were purchased from Banglamung factory (Chonburi, Thailand). They are obtained by separating fiber and pitch, and drying in an ambient air. Density of raw coconut fiber is  $0.86 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$  measured by oil pycnometer.

Anhydrous glycerol was purchased from Roongsub Chemical Ltd. (New South Wales, Australia) in analytical grade. Chemical reagents were obtained from Ajax Finechem Ltd., Merck and Carlo Erba Ltd. in analytical grade.

### 2.2. Fiber preparation and characterization

#### 2.2.1. Lignin extraction

The selective extraction of lignin from coconut fibers was realized as follow [24]. Fibers were treated with 0.7%  $\text{NaClO}_2$  at pH 4, 1:50 liquor ratio, at boil temperature for different periods of time at 0, 15 and 90 min. After treatment, fibers were washed, dried at  $105^\circ\text{C}$  for 5 h and cut into 5 mm length.

#### 2.2.2. Chemical composition and crystallinity of fiber

Moisture content and ash content of coconut fiber were analyzed by AOAC (2006) 990.19, 945.46. Lignin content, holocellulose content and alpha-cellulose content of coconut fiber were analyzed by Klason method, browning method and TAPPI T201 om-93, respectively. Hemicellulose content was calculated by the difference between holocellulose and alpha-cellulose. Samples were analyzed in three replications.

Crystallinity of cellulose was analyzed using X-ray diffractometer (Rigaku, DMAX 2200). X-ray diffraction spectra were collected in a  $2\theta$  range between  $10^\circ$  and  $50^\circ$ . The crystallinity index, which is adapted only to crystalline cellulose I, was calculated by [25]:

$$\text{Crystallinity (\%)} = (I_{002} - I_{18.5})/I_{002} \times 100 \quad (1)$$

where  $I_{002}$  is the diffracted intensity by (0 0 2) plane which is the intensity at strongest peak [26],  $I_{18.5^\circ}$  is the diffracted intensity at  $18.5^\circ$ .

#### 2.2.3. Mechanical properties of single fiber

The fiber tensile strength test was carried out by using a Texture Analyzer (Stable Micro System, TA-Xt.plus, Surrey, UK). Coconut coir fibers were cut into 9 cm length. The diameters of coconut fibers are between 0.289–0.577 mm, 0.226–0.637 mm and 0.236–0.497 mm measured using a caliper for 0, 15 and 90 min of treatment, respectively. The initial grip separation was 50 mm and elongation speed was 1 mm/s. Stress values (MPa) were



calculated by dividing the measured force values (N) by the initial cross-sectional area of the specimen ( $\text{mm}^2$ ). Strain values were expressed in percentage of the initial length of the elongating part of the specimen ( $L_0 = 50$  mm). Young's modulus was determined as the slope of the linear regression of the stress–strain curve. Samples were analyzed in 20 replications.

#### 2.2.4. Surface morphology of fiber

Surface morphology of the fibers was examined by scanning electron microscopy each sample was deposited on carbon tape mounted on stubs and then gold-coated. Samples were observed by scanning electron microscopy (Hitachi S-3400N & EDAX) using a voltage of 10 kV.

#### 2.3. Biocomposite preparation

The composites were produced by mixing and compression molding. In order to decrease the gluten glass transition temperature and therefore process it at a processing temperature that prevented a strong thermal degradation, glycerol was added. Composition consisted of 65 gluten/35 glycerol wt./wt. as a matrix, and 10 wt.% fiber as a reinforcement.

##### 2.3.1. Mixing process

Sixty gram of gluten, glycerol and fiber was mixed in a mixer (King Mixer, K-05 model, US). Three steps of mixing speed were successively used for each sample: low, medium and high, respectively. Mixing time of each speed is 10 min.

##### 2.3.2. Compression molding

Fifty-five gram of the mixed blend was deposited in a squared mould ( $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$ ) and thermomolded at  $130^\circ\text{C}$ , 150 bar in a heated press (LP-25M, Labtech Engineering Co., Ltd., Thailand) for 15 min.

#### 2.4. Biocomposite characterization

##### 2.4.1. Mechanical properties at high deformation

Tensile tests were performed on a Texture Analyzer (Stable Micro System, TA-XT,plus, Surrey, UK). Samples were cut into dumb-bell shaped specimens of 11 cm overall length and 7 mm width by Hydraulic Press Machine (15 T., SMC TOYO METAL Co., Ltd., Thailand) and preconditioned at  $25^\circ\text{C}$  and 53% relative humidity over a saturated salt solution of  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Specimen thickness was measured with a caliper. The initial grip separation was 50 mm and elongation speed was 1 mm/s. Tensile strengths and elongations at break values, as well as Young moduli were calculated as described in Section 2.2.3. Each sample was analyzed at least in four replications.

##### 2.4.2. Mechanical properties at low deformation

Rectangular samples ( $10 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ ) were analyzed with a dynamic mechanical thermal analyzer (NETZSCH DMA 242, Piscataway, USA) equipped with a cryogenic system fed with liquid nitrogen. A tensile test was performed with a temperature ramp from  $-100$  to  $150^\circ\text{C}$  at a heating rate of  $3^\circ\text{C min}^{-1}$ . A variable sinusoidal mechanical stress was applied to the sample (frequency = 1 Hz) to produce a sinusoidal strain amplitude of 0.05%, which ensures measurements in the linear domain of viscoelasticity. During analysis, the storage modulus ( $E'$ ), the loss modulus ( $E''$ ) and  $\tan \delta$  ( $=E''/E'$ ) were recorded and plotted against temperature for further evaluation of thermal transition.  $T_g$  was identified as the temperature of the  $\tan \delta$  maximum. Each sample was analyzed in three replications, and the average value is given.

#### 2.4.3. Water absorption

Samples (20 mm in diameter) were dried in hot air oven at  $55^\circ\text{C}$  until their weight was constant ( $W_i$ ). Then, they were immersed in 50 ml distilled water containing 0.05%  $\text{NaN}_3$  to avoid the microbial growth at  $25^\circ\text{C}$ . The swollen samples were wiped and weighed ( $W_w$ ) after 1 week. Then, they were dried in hot air oven at  $55^\circ\text{C}$  until their weight was constant ( $W_f$ ). Each sample was analyzed in four replications.

$$\text{Water absorption (\%)} = 100 \times (W_w - W_f) / (W_i) \quad (2)$$

#### 2.4.4. FTIR

The composites were sprinkled into a matrix of KBr, and ground in an agate mortar (KBr pellet technique). The samples were tested using a Fourier Transform Infrared Spectrometer (Perkin Elmer instruments, Singapore). Investigation had been performed in the transmission mode at the resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Each sample recording consisted of 64 scans recorded from 400 to  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.5. Statistical analysis

The data in this experiment were analyzed and presented as mean values with standard deviations. Differences between mean values were established using one-way analysis of variance (ANOVA) and least significant difference (LSD) test at 95% confidence ( $p < 0.05$ ). The software SPSS 10.0 program was used to perform the calculation.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Influences of lignin extraction on fiber properties

##### 3.1.1. Chemical composition

The chemical compositions of unextracted and extracted coconut fibers are given in Table 1. Unextracted coconut fiber has a lignin content about 42%. After lignin extraction for 15 and 90 min, fibers contain respectively 31% and 21% of lignin, corresponding to 25% and 50% of lignin removal. Therefore, sample codes of fiber in Table 1 which are L 42, L 31 and L 21 correspond to lignin content after 0, 15 and 90 min extraction, respectively. As result of the sodium chlorite ( $\text{NaClO}_2$ ) treatment and resulting lignin extraction, the relative cellulose content of the fibers increase. However, only slight changes in cellulose crystallinity are observed.

##### 3.1.2. Fiber surface

The  $\text{NaClO}_2$  treatment used in this study to remove lignin from the fiber surface also removes impurities, wax and fatty substances presented on the fiber surface. It can be observed in Fig. 2 that the longer treatment results in the stronger effect. The globular protusions composed of fatty deposits called tylose [27], have disappeared. Similarly, the rugosity associated with the presence of parenchyma cells [28] at the fiber surface is reduced. Thus, fiber surface appears to be smoother.

**Table 1**  
Chemical composition of coconut fiber extracted with different time.

Lignin extraction time (min)	Sample code of coconut fiber	Crystallinity of cellulose (%)	Chemical composition (%)		
			Lignin	Cellulose	Hemicellulose
0	L 42 fiber	51.98	42.10	32.69	22.56
15	L 31 fiber	52.59	31.38	37.67	24.63
90	L 21 fiber	49.06	21.42	43.75	24.83



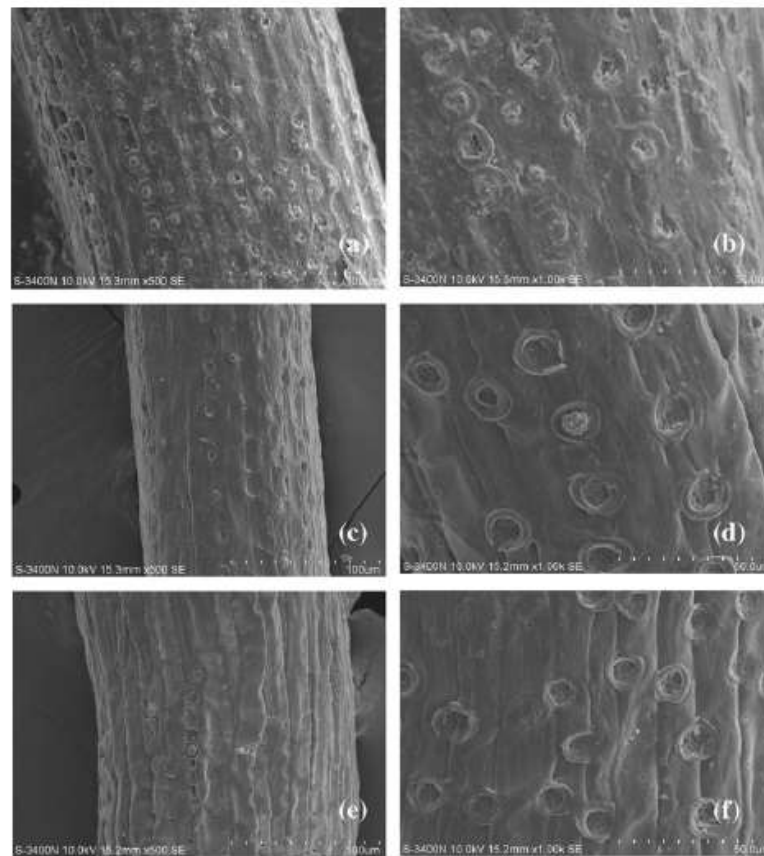


Fig. 2. Coconut fiber, 500 $\times$  (a), 1000 $\times$  (b), 15 min- $\text{NaClO}_2$  treated fiber, 500 $\times$  (c), 1000 $\times$  (d), and 90 min- $\text{NaClO}_2$  treated fiber 500 $\times$  (e), 1000 $\times$  (f).

Table 2

Mechanical properties of coconut fiber with different treatment time.

Coconut fiber	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
L 42 fiber	$2.29 \pm 0.47^a$	$123.2 \pm 34.7^b$	$33.39 \pm 7.01^c$
L 31 fiber	$2.59 \pm 0.64^a$	$97.3 \pm 37.4^a$	$21.61 \pm 9.00^a$
L 21 fiber	$2.43 \pm 0.62^a$	$112.5 \pm 47.8^{ab}$	$27.59 \pm 11.95^b$

Values with different superscript letters in the same column are significant difference ( $p < 0.05$ ). Significance of the differences was tested with ANOVA–LSD test as described in Section 2.5.

### 3.1.3. Mechanical properties of fiber

Mechanical properties of the fibers containing different lignin content are shown in Table 2. Mechanical properties of unextracted fiber (L 42 fiber) are closed to the values in literature which reported Young's modulus of 2.2–2.4 GPa, tensile strength of 128–155 MPa and elongation at break of 28–34% [29].

Table 2 shows that the elongation at break and tensile strength of the fibers decrease to a minimum and then increase again while increasing amounts of lignin removal. Indeed, the effect of lignin extraction on fibers properties can be diverse. On one hand, the partial breakage of the three dimensionally cross-linked network of cellulose and lignin after treatment, results in lower adhesion within the fiber [30], and thus in lower mechanical properties. But on the other hand, the removal of cementing materials affects the rearrangement of the cellulose molecules, leading to a better packing of cellulose [25]. The extraction can also modify the fibers dimensions and diameters, which is known to modify their tensile strength properties, which increase when the diameter decreases

[31], as measured in this study for the stronger treatment (Section 2.2.3). Table 2 also shows that Young's modulus and tensile strength of untreated and treated fibers are not significantly different. Therefore, using those different fibers in biocomposites allow us to vary their chemical compositions while preserving their elastic properties.

### 3.2. Effect of lignin content on composite properties

Gluten materials reinforced with 10 wt.% unextracted and extracted coconut fiber were prepared. Density of coconut fiber is about  $0.86 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$ , which is low compared to another fiber such as hemp fiber which has density of  $1.44 \text{ g/cm}^3$  [32]. Previous study [8] showed that 20 wt.% or 18 vol.% of hemp fiber caused the fiber agglomeration in gluten-based biocomposite. Therefore, in this study 10 wt.% (or 14 vol.%) of coconut fiber was selected to avoid an agglomeration of fiber in the matrix.

#### 3.2.1. Mechanical properties of composite

The effect of lignin content on mechanical properties of fiber/gluten composite is shown in Table 3. The addition of fibers results in a strong increase of Young's modulus, an increase of the tensile strength, and a decrease of the elongation at break, as usually observed in reinforcement. This is typical of a reinforcing effect, and those data are similar to values already published for gluten/fiber composite [9]. Young's modulus increase with the addition of 10% of fibers is about 3–4 times. For a given fiber content, composites properties depend on the fibers individual properties, and on the matrix/reinforcement adhesion. Table 3 shows that the elongation at break of the composite follows the same trend as that



**Table 3**

Mechanical properties of gluten-based material reinforced with 10% coconut fiber containing different lignin content.

Sample	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Gluten-based material	5.52 ± 0.55	1.71 ± 0.12	162.7 ± 25.1
Gluten/fiber composite			
L 42 fiber	17.94 ± 2.26 <sup>a</sup>	1.86 ± 0.13 <sup>a</sup>	32.82 ± 6.07 <sup>a</sup>
L 31 fiber	22.74 ± 2.54 <sup>b</sup>	1.85 ± 0.11 <sup>a</sup>	23.00 ± 6.40 <sup>b</sup>
L 21 fiber	18.51 ± 1.40 <sup>ab</sup>	1.76 ± 0.05 <sup>a</sup>	29.53 ± 2.92 <sup>a</sup>

Values with different superscript letters in the same column are significant difference ( $p < 0.05$ ). Significance of the differences was tested with ANOVA–LSD test as described in Section 2.5.

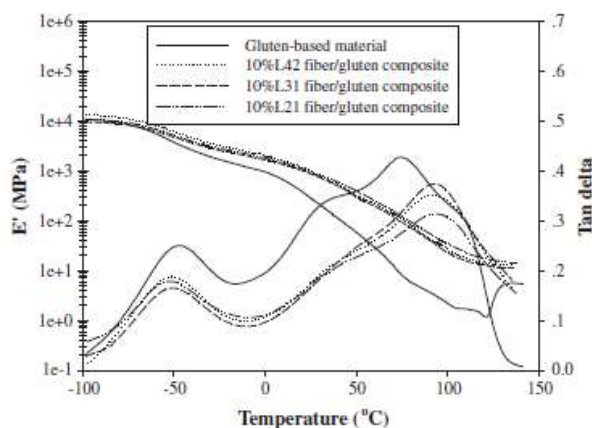
of the individual fibers, while tensile strength does not show any significant difference. Young's modulus of the composites slightly increases when the lignin content is reduced. However, changes of composite mechanical properties with lignin content remain very limited in comparison with the global reinforcing effect due to the fiber addition. In the investigated range, the partial lignin removal does not appear as strongly modify the biocomposite properties.

In this study, the lignin content is reduced from 42 to 21 wt.%. Beside this important difference in composition, the remaining lignin content might still be sufficient to cover the fiber surface. Therefore, it seems that in natural fiber/protein biocomposite, the fiber lignin content does not affect the fiber/matrix adhesion as long as it is still sufficient to cover the fiber surface.

### 3.2.2. Glass transition temperature

Storage modulus ( $E'$ ) and  $\tan \delta$  evolutions with temperature of composites reinforced with 10% fiber containing different lignin content are shown in Fig. 3. Several  $\tan \delta$  peaks are observed. A minor peak at a temperature range from  $-50$  to  $-60$  °C should be attributed to the second relaxation ( $\tan \delta-\beta_1$ ) of free glycerol [33]. The weak peak ( $\tan \delta-\alpha_2$ ) appearing at a temperature around 26–33 °C should be attributed to the  $T_g$  of the plasticized matrix phase [34]. A strong  $\tan \delta$  peak ( $\tan \delta-\alpha_1$ ) is corresponded to the main transition of material.

Table 4 shows the  $T_g$  and  $\tan \delta$  peak of materials determined from the main transition. Fiber addition increases  $T_g$  of material compared to pure gluten-based material. This can be associated with a deplasticizing effect [9] and/or interaction between fiber and matrix [35] as already reported. Moreover, when fiber was



**Fig. 3.**  $E'$  and  $\tan \delta$  of wheat gluten-based materials reinforced with coconut fiber containing different lignin content.

**Table 4**

$T_g$  and  $\tan \delta$  peak height of composites with different lignin content.

Sample	$T_g$ (°C)	$\tan \delta$ peak height
Gluten-based material	72.20 ± 3.0	0.43 ± 0.0047
Gluten/fiber composite		
L 42 fiber	92.37 ± 0.8	0.35 ± 0.0014
L 31 fiber	92.51 ± 0.1	0.36 ± 0.0202
L 21 fiber	92.33 ± 1.6	0.31 ± 0.0004

added into material, peak at a temperature around 26–33 °C disappears. The maximum of  $\tan \delta$  of pure gluten material is lower than that of fiber/gluten composite, suggesting motional restriction [34] due to fiber addition.

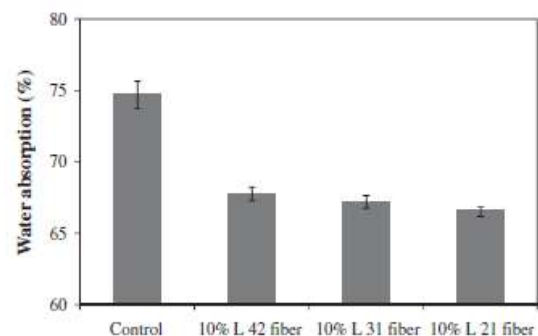
Concerning the effect of lignin content on  $T_g$  and  $\tan \delta$ , lignin removal has no significant effect neither on  $T_g$  or  $\tan \delta$  peak. This suggests that the matrix deplasticization can originate in the plasticizer absorption either by the cellulose, the hemicellulose or the lignin, in similar proportions. As a result, the addition of a similar concentration of fibers, whatever their relative lignin content results in a similar deplasticizing effect.

### 3.2.3. Water absorption

Fig. 4 shows the water absorption of gluten-based material and gluten-based materials reinforced with 10% fiber containing different lignin content. The addition of 10% fibers strongly reduces the water absorption of the materials from 75% to 66.5%. These values are close to the ones found in literature for gluten/fiber composite [9]. The overall water absorption of a sample is simply the sum of the water absorption of each of its components, balanced by their weight fraction. Therefore, in average, fibers absorb less water than the plasticized wheat gluten matrix. Fig. 3 shows that lignin removal slightly decreases the water absorption of composite. This result shows that a difference exists between the water absorption of lignin and of cellulose (and hemicellulose). As lignin is easily accessible and has an amorphous structure, it can absorb more water than cellulose, which is crystalline and less accessible [24,36].

### 3.2.4. FTIR spectra

To study the reinforcing effect of fibers with variables lignin content, the FTIR spectra of composites was characterized to observe the formation of new chemical bonds between fibers and gluten. Fig. 5 shows the FTIR spectra from 1600 to 1000  $\text{cm}^{-1}$  of the WG-based material with fibers containing different lignin content. Observed peaks are the functional groups of gluten or fiber. There are some slight changes in band positions and intensities.



**Fig. 4.** Water absorption of gluten-based material and gluten-based materials reinforced with 10% fiber containing different lignin content.



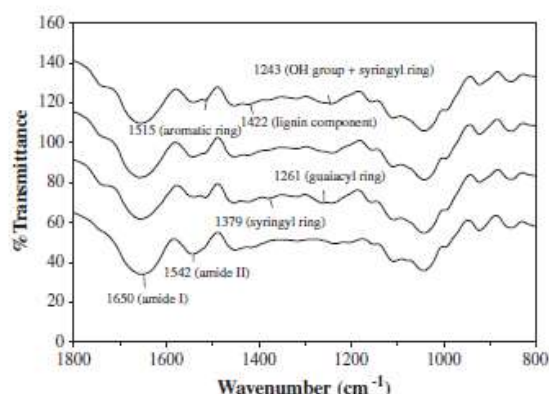


Fig. 5. FTIR spectra (bottom to top) of gluten-based material, and gluten-based composites with 10% of L42, L31 and L21 fiber.

All materials present peaks at  $1640\text{ cm}^{-1}$  (amide I) and  $1542\text{ cm}^{-1}$  (amide II) which are functional group of gluten. For fiber/gluten composite, some peaks characteristics of the fibers can be clearly observed, for example at  $1515\text{ cm}^{-1}$  (aromatic ring), at  $1422\text{ cm}^{-1}$  (lignin component), and at  $1243\text{ cm}^{-1}$  (OH group and syringyl ring). However, no new chemical bond between fiber and matrix is observed. Moreover, it is difficult to deduce from those measurements the complete absence of those chemical bonds, as their absence may be due to a very complex infrared spectrum of both lignin and gluten, which have a large number of functions and linkages in their structure.

#### 4. Conclusion

In this study, the results showed that the properties of coconut coir/wheat gluten biocomposites are significantly different from those of pure plasticized gluten materials. Up to 50% lignin content of the fibers was progressively removed. Then, the effect of this composition change was evaluated for lignin content ranging between 42 and 21 wt% in the fibers. In this range, lignin removal does not modify the mechanical properties of coconut fiber itself. In terms of reinforcing effect, matrix deplasticization or overall biocomposite mechanical properties, the lignin removal has no significant effect, but slightly reduces the water absorption of samples.

The hypothesis is that the remaining lignin is still sufficient to cover the fiber surface, where it is essentially located. Therefore, this study suggests that in natural fiber/protein biocomposites, a high lignin content in the fibers is not a necessary condition to obtain a good fiber/matrix adhesion, at least if the lignin concentration is sufficient to cover fiber surface. However, a definitive demonstration of this hypothesis will imply the preparation fibers in which the surface lignin content can be modulated precisely from nothing to a complete coverage. Therefore, further studies will be conducted in order to develop lignin extracting procedures that will allow reaching higher extraction level without degrading the inner structure of natural fibers. Evidencing the condition in which lignin content affects or not the biocomposite properties leads to a selection of appropriate fiber and fiber treatment to biocomposite production.

#### Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge support from The National Research Council of Thailand (NRCT).

#### References

- [1] Kyrikou I, Briassoulis D. Biodegradation of agricultural plastic films; a critical review. *J Polym Environ* 2007;15(2):125–50.
- [2] Le Digabel F, Averous L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. *Carbohydr Polym* 2006;66(4):537–45.
- [3] Pomet M, Morel M-H, Redl A, Guilbert S. Aggregation and degradation of plasticized wheat gluten during thermo-mechanical treatments, as monitored by rheological and biochemical changes. *Polymer* 2004;45(20):6853–60.
- [4] Sun S, Song Y, Zheng Q. Thermo-molded wheat gluten plastics plasticized with glycerol: effect of molding temperature. *Food Hydrocolloid* 2008;22(6):1006–13.
- [5] Domenek S, Morel M-H, Bonicel J, Guilbert S. Polymerization kinetics of wheat gluten upon thermosetting. A mechanistic model. *J Agric Food Chem* 2002;50(21):5947–54.
- [6] Pomet M, Redl A, Guilbert S, Morel M-H. Intrinsic influence of various plasticizers on functional properties and reactivity of wheat gluten thermoplastic materials. *J Cereal Sci* 2005;42(1):81–91.
- [7] Wretfors C, Cho SW, Hedenqvist M, Marttila S, Nimmermark S, Johansson E. Use of industrial hemp fibers to reinforce wheat gluten plastics. *J Polym Environ* 2009;17(4):259–66.
- [8] Kunanopparat T, Menut P, Morel M-H, Guilbert S. Plasticized wheat gluten reinforcement with natural fibers: effect of thermal treatment on the fiber/matrix adhesion. *Composites Part A* 2008;39(12):1787–92.
- [9] Kunanopparat T, Menut P, Morel M-H, Guilbert S. Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: from mechanical improvement to deplasticizing effect. *Composites Part A* 2008;39(5):777–85.
- [10] Chakar FSR, Ragauskas AJ. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind Crop Prod* 2004;20(2):131–41.
- [11] Riande E, Diaz-Calleja R, Prolongo M, Masegosa R, Salom C. Polymer viscoelasticity: stress and strain in practice. Marcel Dekker, Inc.; 2000.
- [12] Bennick A. Interaction of plant polyphenols with salivary proteins. *Crit Rev Oral Biol Med* 2002;13(2):184–96.
- [13] Sarni-Manchado P, Cheynier V, Moutounet M. Interactions of grape seed tannins with salivary proteins. *J Agric Food Chem* 1999;47(1):42–7.
- [14] Papadopoulou A, Frazier RA. Characterization of protein-polyphenol interactions. *Trends Food Sci Technol* 2004;15(3–4):186–90.
- [15] Kunanopparat T, Menut P, Morel M-H, Guilbert S. Modification of the wheat gluten network by Kraft lignin addition. *J Agric Food Chem* 2009;57(18):8526–33.
- [16] Kaewtatip K, Menut P, Auvergne R, Tanrattanakul V, Morel M-H, Guilbert S. Interactions of kraft lignin and wheat gluten during biomaterial processing: evidence for the role of phenolic groups. *J Agric Food Chem* 2010;58(7):4185–92.
- [17] Khedari J, Nankongnab N, Hirunlabh J, Teekasap S. New low-cost insulation particleboards from mixture of durian peel and coconut coir. *Build Environ* 2004;39(1):59–65.
- [18] Wang W, Huang G. Characterisation and utilization of natural coconut fibres composites. *Mater Des* 2009;30(7):2741–4.
- [19] Gu H. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. *Mater Des* 2009;30(9):3931–4.
- [20] Asasutjarit C, Charoenwai S, Hirunlabh J, Khedari J. Materials and mechanical properties of pretreated coir-based green composites. *Composites Part B* 2009;40(7):633–7.
- [21] Rozman HD, Tan KW, Kumar RN, Abubakar A, Mohd Ishak ZA, Ismail H. The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites. *Eur Polym J* 2000;36(7):1483–94.
- [22] Rosa MF, Chiou B-S, Medeiros ES, Wood DF, Williams TG, Mattoso LHC, et al. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. *Bioresour Technol* 2009;100(21):5196–202.
- [23] Liu W, Mohanty AK, Askeland P, Drzal LT, Misra M. Influence of fiber surface treatment on properties of Indian grass fiber reinforced soy protein based biocomposites. *Polymer* 2004;45(22):7589–96.
- [24] Pejic BM, Kostic MM, Skundric PD, Praskalo JZ. The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers. *Bioresour Technol* 2008;99(15):7152–9.
- [25] Rong MZ, Zhang MQ, Liu Y, Yang GC, Zeng HM. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Compos Sci Technol* 2001;61(10):1437–47.
- [26] Zhao H, Kwak JH, Wang Y, Franz JA, White JM, Holladay JE. Effects of crystallinity on dilute acid hydrolysis of cellulose by cellulose ball-milling study. *Energy Fuel* 2005;20(2):807–11.
- [27] Carvalho KCC, Mulinari RG, Voorwald HJC, Cioffi MOH. Chemical modification effect on the mechanical properties of hips/coconut composites. *Bioresour* 2010;5(2):1143–55.
- [28] Bragida AIS, Calado VMA, Gonçalves LRB, Coelho MAZ. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. *Carbohydr Polym* 2010;79(4):832–8.
- [29] Tomczak F, Sydenstricker THD, Satyanarayana KG. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: morphology and properties of Brazilian coconut fibers. *Composites Part A* 2007;38(7):1710–21.
- [30] Sreekala MS, Kumaran MG, Joseph S, Jacob M, Thomas S. Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibre surface modifications on the mechanical performance. *Appl Compos Mater* 2000;7(5–6):295–329.

- [31] Cao Y, Shibata S, Fukumoto I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. *Composites Part A* 2006;37(3):423–9.
- [32] Aziz SH, Ansell MP. The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: part 1 – polyester resin matrix. *Compos Sci Technol* 2004;64(9):1219–30.
- [33] Averous L, Boquillon N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydr Polym* 2004;56(2):111–22.
- [34] Zhang X, Do MD, Dean K, Hoobin P, Bugar IM. Wheat-gluten-based natural polymer nanoparticle composites. *Biomacromolecules* 2007;8(2):345–53.
- [35] Averous L, Fringant C, Moro L. Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer* 2001;42(15):6565–72.
- [36] Bledzki AK, Mamun AA, Lucka-Gabor M, Gutowski VS. The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *Exp Polym Lett* 2008;2(6):413–22.