

نشریه پژوهش های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد بیست و هشتم، شماره اول، ۱٤۰۰ ۸۳-۹۷ http://jwfst.gau.ac.ir DOI: 10.22069/jwfst.2021.18627.1901

چاپ پلاریزان با استفاده از جوهر پلیوینیلالکل/ نانوکریستالسلولز: تعیین اثرات غلظت جوهر و سرعت تبخیر حلال

محبوبه مهماندوست کتلر ، مهدی مشکور *۲، حسین یوسفی و مهدی تجویدی ۳

^۱دانشجوی دکتری گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران، ^۲دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران، ۲دانشیار آزمایشگاه نانومواد تجدیدپذیر، دانشگاه مین، ایالات متحده آمریکا تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۰۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۲/۲٤

چکیدہ

سابقه و هدف: امروزه، مطالعه پیرامون مهندسی خودآرایی نانوکریستالهای سلولزی درون بسترهای پلیمری، با هدف گسترش دامنه کاربردی این نانوساختارهای زیستی، به یکی از موضوعات داغ تحقیقاتی بدل شده است. بهتازگی، پژوهشگران روشی مبتنی بر بهرهگیری از گشتاور کشش سطح (STT) را به منظور کنترل خودآرایی نانوکریستالهای سلولزی (CNC) درون محلولهای پلیمری معرفی نمودند که امکان چاپ دوشکستی نانوکامپوزیتی را فراهم مینماید. در این مقاله، تأثیر سرعت تبخیر حلال و غلظت محلول پلیوینیلالکل (PVA)/ نانوکریستال سلولز به عنوان جوهر چاپ پلاریزان، بر کیفیت چاپ سهبعدی نانوکامپوزیتی حاصل بررسی شده است.

مواد و روشها: محلولهای آبی پلیوینیلالکل (PVA) در ۳ سطح غلظت ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد، حاوی ۵ درصد وزنی نانوکریستال سلولزی استخراج شده از الیاف پنبه، به عنوان جوهر چاپ تهیه شدند. جهت چاپ فیلمهای نانوکامپوزیتی نهایی، قالبریزی محلول جوهر بر روی بستر مسی دارای نقوش برجسته انجام شد. با هدف کنترل سرعت خروج حلال، از دو نوع آون متداول و آون خلاء استفاده شد. کیفیت جهتیافتگی اجزای جوهر و چاپ پلاریزان، با میکروسکوپ نوری پلاریزان و نرمافزار تحلیلگر تصویر ارزیابی و کمّیسازی شد.

یافتهها: تحلیل تصاویر میکروسکوپی نشان داد که با افزایش نسبت فاز حامل PVA در ترکیب جوهر، گرانروی جوهر به میزان قابل توجهی افزایش یافت و با افزودن نانوذرات CNC به ترکیب به صورت معناداری از شدت افزایش گرانروی کاسته شد. در ارزیابی کیفیت چاپ از مقایسه مقادیر سه شاخص شاخص تباین رنگهای تداخلی (ICC)، شاخص پیروی از الگو (PMI)، شاخص تقارن نقش (PSI) استفاده شد. افزایش غلظت جوهر در نتیجه افزایش سهم فاز حامل PVA موجب افزایش شاخص ICC گردید و تأثیر این عامل بر دو شاخص PMI و PSI الگوی مشابهی را

^{*} مسئول مكاتبه: mashkour@gau.ac.ir

نشان داد؛ بهطوریکه بیشترین و کمترین مقادیر بهدستآمده برای جوهر سهجزئی، بهترتیب، در غلظت ۱۰ و ۵ درصد PVA بهدست آمد. افزایش سرعت خروج فاز حلال، تأثیر معناداری را بر تغییرات شاخص ICC نشان نداد درحالیکه مقادیر دو شاخص PMI و PSI را بهصورت معنادار متأثر نمود و موجب کاهش کیفیت چاپ گردید.

نتیجه گیری: بهطور خلاصه، بر اساس یافتههای پژوهش حاضر، میتوان چنین بیان نمود که در فرایند چاپ پلاریزان، استفاده از جوهر چاپ سهجزئی نسبت به نوع دوجزئی در اولویت قرار دارد. همچنین کاهش سرعت خروج حلال میتواند تأثیر قابلملاحظهای بر کیفیت چاپ داشته باشد. متناسب با ترکیب جوهر استفاده شده در این مطالعه، جهت دستیابی به کیفیت چاپ مطلوب، سطح غلظت ۵ درصد برای فاز حامل قابل توصیه می باشد.

واژەھاي كليدى: پلىوينيلالكل، جوھر نانوكريستال سلولز، چاپ پلاريزان، گشتاور كشش سطح، نانوكريستال سلولز

مقدمه

نانوکریستال سلولز فراوانترین نانوکریستال زیستی موجود در طبیعت است که به عنوان یک ماده خام مهندسی عمدتاً به روش هیدرولیز اسیدی از منابع گوناگون سلولزی استخراج میشود. از جمله ویژگیهای ممتاز نانوکریستالهای سلولزی میتوان به دانسیته پایین، مدول و مقاومت مکانیکی بالا، ضریب انبساط حرارتی جزئی، نسبت سطح به حجم و ضریب لاغری بالا، واکنش پذیری سطحی زیاد و خواص پیزوالکتریک آن اشاره نمود (٦، ١٢، ١٢، ۷۷).

توسعه روش های کنترل جهتیافتگی نانو کریستال های سلولزی درون ماتریس های پلیمری از جمله زمینه های مطالعاتی جذابی است که از سوی عده ای از پژوه شگران عمدتاً با هدف دستیابی به حداکثر قابلیت استحکام بخشی مکانیکی توسط این نانو ذرات در ساختار نانو کامپوزیت ها در دست انجام است. به دلیل خاصیت هرسونایکسانی نانو کریستال های سلولزی، مهندسی چیدمان و خودآرایی آن ها یک راهبرد کلیدی در توسعه دامنه کاربرد این دسته از نانو کریستال های زیستی به ویژه در تولید محصولات پیشرفته مهندسی است (۲، ۱۳، ۱۸، ۲۰ و ۲۲).

مرور منابع نشان مىدهد طى ساليان اخير، روشهای گوناگونی بهمنظور جهتدهی و منظم کردن چیدمان نانوکریستالهای سلولزی در ماتریسهای یلیمری مورد بررسی و آزمون قرار گرفته است. عمده روشهای گزارش شده مبتنی بر اعمال یک نیروی خارجی مانند کشش، اعمال تنشرهای برشی و یا بهرهگیری از میدانهای نیرومند مغناطیسی (میدانهای ابررسانا) و الکتریکی می باشند (۵، ۷، ۸ ۱۱ و ۱۵). میزان موفقیت هر یک از روشهای مذکور محدود بوده و چالشهای متعددی در مسیر توسعه آنها در مقیاس های فراآزمایشگاهی وجود دارد. زمانبر بودن فرایندهای مذکور، کارایی در مقیاسهای کوچک متأثر از محدودیتهای حاصل از قوانین فیزیکی حاکم بر آنها، نیاز به صرف انرژی زیاد و سختافزارهایی با تکنولوژیهای انحصاری و گرانقیمت با هزینههای بالای نگهداری و سرویس و نیز مخاطرات مواجهه میدانهای نیرومند الکتریکی و مغناطیسی برای كاربران، از جمله چالش هايي هستند كه توسعه استفاده از این روش ها را محدود مینمایند (۵، ۷، ۱۰، ۱۳، ۱۵ و ۱۹). همچنین تقریباً در تمامی روشهای گزارش شده، کنترل جهت یافتگی و خودآرایی نانوکریستالهای سلولزی به صورت تکجهته میسر مىباشد (١٦).

مشکور و همکاران (۲۰۱۳) روشی مبتنی بر بهره گیری از نیروی کشش سطح و نانو گشتاورهای حاصل را جهت کنترل چیدمان نانو کریستالهای سلولزی درون بسترهای پلیمری معرفی نمودند (۱۳). ساز و کار این روش که به سبب بهره گیری از گشتاور کشش سطح به اختصار STT نامیده شده است، به شرح زیر می باشد:

هنگامی که محلول پلیمری حاوی نانو کریستالهای سلولزی، قالبریزی شده و تحت فرایند تبخیر سطحی، فاز حلال خارج می شود، اگر سطح بستر قالب نسبت به افق زاویه غیر صفر داشته باشد، نانو کریستالهای سلولز به سبب اثر گشتاور ناشی از نیروهای کشش سطح، در مجاورت لایه خشک مرزی، تمایل به جهتیافتگی موازی با آن نشان میدهند. برای توضیح این اثر، سازو کاری مبتنی بر گرادیان نیروی مویینگی و پدیده گشتاور کشش سطح

$$\tau_{\rm s} = 1 \, F_{\rm s} \sin \left(\pi/2 - \beta \right) \tag{1}$$



شکل ۱- ساز و کار گشتاور کشش سطح در هدایت خودآرایی نانوکریستالهای سلولزی و زنجیرههای پلیمری (۱٤). Figure 1. Mechanism of surface tension torque in self-assembly of cellulose nano-crystals and polymer chains.

امکان تکرار آن بدون داشتن فرمولاسیون دقیق نانوجوهر استفاده شده، شامل نسبت ترکیبی فاز حامل و رنگدانه دوشکستی CNC، مشخصات فیزیکی و شیمیایی آنها و نیز عدم دسترسی به الگوی چاپ مادری میتواند جایگزینی برای روشهای متداول چاپ ایمن همچون جوهرهای نامرئی و فلورسنت، در ادامه این پژوهش، مشکور و همکاران (۲۰۱۸) نوعی فرایند چاپ پلاریزان را مبتنی بر STT و جوهر پلیمری نانوکریستالهای سلولزی، با هدف پنهان نگاری درون بسترهای پلیمری شفاف، بنیان نهادند. چاپ پلاریزان مذکور، با توجه به امتیازاتی نظیر هزینه پایین چاپ و ایمنی بالا نسبت به جعل، به دلیل عدم

در چاپ پلاريزان، در واقع از نوعي رفتار ناهمسانگرد نوری با عنوان رفتار دوشکستی استفاده می شود که در مواد بلورین با ساختار ناهمسانگرد و بسترهای پلیمری جهتدهی شده مشاهده می گردد. در چنین شرایطی، پرتو نور پس از برخورد با ماده، در دو راستای عمود برهم منتشر شده و از آن خارج می شود؛ بنابراین به این نوع مواد، دوشکستی اطلاق میشود. نانوکریستال سلولز، در هر دو سیستم مونوکلینیک و تریکلینیک، از خود رفتار نوری دوشکستی بروز میدهد (۵–۲، ۷ و ۱۳). در یک نانوکامپوزیت ماتریس پلیمری حاوی نانوکریستالهای سلولزی، در صورتى كه بتوان بهصورت بهينه آرايش نانوكريستالهاى سلولزی و زنجیرههای پلیمری فاز ماتریس را بهصورت همزمان مهندسی نمود، میتوان به خلق نقوش دوشکستی نانوکامپوزیتی و چاپ پلاریزان دست یافت (۲ و ۱٤).

این پژوهش، به بررسی تأثیر دو عامل غلظت فاز حامل و سرعت خروج فاز حلال جوهر PVA/CNC بر کیفیت چاپ نانوکامپوزیتی پلاریزان میپردازد.

مواد و روش ها

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل نانوکریستال سلولزی پنبه، پلیوینیل الکل و رزین اپوکسی اکریلات بود که جدول ۱ مشخصات آنها را نشان می دهد. تکنیک هولوگرام و کریستالهای فوتونی با نانوساختار مهندسی شده، بهویژه درون بسترهای پلیمری چندلایه باشد (۱٤). چراکه استفاده از این روش های متداول با چالشهای فراوانی مواجه است. این چالشها بهخصوص در مورد كريستالهاي فوتوني شامل آسیبپذیری نقوش چاپشده بر اثر تماسهای مکرر فیزیکی با عوامل محیطی نظیر رطوبت و سایش، چالش ایجاد حداکثر تباین نسبت به بستر شفاف میزبان در هنگام تحریک با عامل مناسب و سپس ناپدید شدن کامل تباین با حذف عامل محرک، پاسخ گذاری سریع و مؤثر به هنگام مواجهه و یا حذف عامل محرک، قیمت بالا و پیچیدگی فرایند سنتز این نوع کریستالها و نیز سمیت و مشکلات مواجهه مکرر با آنها، افت کارآمدی این نوع از چاپ در بلندمدت بهسبب تغییرات تدریجی و مانای ناشی از تغییر در آرایش شبکه ساختاری مواد هستند (۱، ٤، ۲۱ و ۲۳). درحالی که در چاپ پلاریزان، آشکارسازی نقوش آنی و تنها با بهرهگیری از روش پلاریسکوپی یا فیلترهای پلاریزان است. همچنین از آنجاییکه با هر بار آشکارسازی، تغییری در ریزساختار شبکه ماده ايجاد نمىشود، بنابراين چالشى بەعنوان پسماند رفتار نوری معنی نداشته و عمر این چاپ عملگرا تا پایان عمر مفيد خود فيلم پليمري محفوظ است (١٤).

Table 1. Materials used in this research.			
شركت- كشور سازنده	خصوصيات	نوع ماده	
Company	Specifications	Material	
دايجونگ-کره Dae-Jung – Korea	DP≈ 1500	پلیوینیلالکل Poly vinyl alcohol	
نانو نوین پلیمر – ایران Nano Novin polymer – Iran	هیدروژل – تهیهشده با روش هیدرولیز اسیدی Hydro gel - by acid hydrolysis method	نانوكريستال سلولز پنبه Cotton cellulose nanocrystals	
کیمیا شیمی – ایران Kimia Chemical – Iran	A شفاف – نوع بیس فنل Transparent - Bisphenol A type	رزین اپوکسیاکریلات Epoxy acrylate resin	

پژوهش.	جدول ۱– مواد مورد استفاده در این	
Tabla 1	Matarials used in this research	

روش انجام این پژوهش به ترتیب شامل مراحل زیر میباشد:

آمادهسازی و مشخصهیابی نانوکریستالهای سلولزی پنبه: نانو کریستالهای سلولزی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت نانو نوین پلیمر تهیه شد. نانوکریستالهای مذکور، از لینتر پنبه و با روش هیدرولیز اسیدی (H₂SO₄ 64%) استخراج شدند. با توجه به اهمیت تعیین فرم هندسی و ابعاد ذرات CNC، در این مطالعه تصویربرداری از نانوذرات با ميكروسكوپ الكترونى روبشى گسيل ميدان TESCAN مدل (FESEM, Mira 3-XMU) ساخت کشور جمهوری چک، انجام شد. در روش ميكروسكوپي FESEM، ابتدا محلول آبي رقيقشده نانوكريستال سلولز بر روى بستر سيليكون قطرهنشاني شده و پس از تبخیر حلال، با استفاده از طلا پوششدهی شد. تصویر برداری FESEM با ولتاژ شتابدهنده KV و میزان بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر انجام شد. میکروگرافهای FESEM با استفاده از نرمافزار تحليل گر تصوير ImageJ 1.52p مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

آمادهسازی محلول جوهر PVA/CNC: با توجه به قطبیت، شفافیت و ضریب شکست مطلوب PVA، این ماده پلیمری با درجه پلیمر شدن (DP) ۱۵۰۰ بهعنوان فاز حامل جوهر انتخاب شد. محلول آبی PVA با ۳ سطح غلظت ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی (نسبت به فاز حلال) آماده شد و نانوکریستال CNC به میزان ۵ درصد وزنی (نسبت به وزن خشک (PVA)، به عنوان رنگدانه دوشکستی، به محلول های PVA)، به عنوان رنگدانه دوشکستی، به محلول جوهر مهجزئی آب/PVA و سه نوع جوهر دوجزئی آب/ AVA، فاقد CNC برای انجام فرایند چاپ پلاریزان آماده شد. در مرحله بعد گرانروی هر یک از

انواع جوهرهای تهیهشده با استفاده از روش ویسکومتری کاپ، مطابق با استاندارد DIN 53211 اندازه گیری و ثبت شد.

چاپ نانوکامپوزیتی پلاریزان: در این مرحله از نقش برجسته چاپشده بر روی بستر مسی سکههای ۱۰ ینی ژاپن به عنوان الگوی چاپ استفاده شد. پیش از فرایند قالبریزی، ویژگیهای مترولوژی و پروفیل سطح قالب با استفاده از میکروسکوپ کانفوکال لیزری و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان تعيين گرديد و نتايج توسط نرمافزار VK Analyzer، نسخه ۲,٤,۰,۱ (Keyence Co., USA) تحليل گردید. قالبریزی محلول جوهر بر روی قالب مسی به گونهای انجام شده که ارتفاع محلول جوهر حدود ۱٤ برابر بلندترین ارتفاع نقش برجسته قالب بود. برای خروج فاز حلال آبی و چاپ فیلمهای نانوکامپوزیتی PVA/CNC، از دو فرایند خشک کردن متفاوت استفاده شد: آون آزمایشگاهی متداول و آون خلاء (مدل Finetech ssv2-502، ساخت شرکت Shine Saeng Scientific کرہ جنوبی) با فشار خلاء bar اج در هر دو فرایند، دمای آونها روی ۸۰ درجه سانتیگراد تنظیم گردید. فرایند خشک کردن درون آونها تا أنجایی ادامه داشت که فاز حلال آبی کاملاً تبخیر شده و پوششی از فیلم شفاف نانوکامپوزیتی PAV/CNC بەصورت خشک روی بستر قالب مسی تشکیل گردید. فیلمهای نقش برجسته چاپشده از سطح قالب جدا شده و در یک فرایند تکمیلی بهعنوان لايه مياني توسط دو لايه از رزين اپوكسياكريلات شفاف پوششدهی شدند. برای هر پوششدهی به میزان ٤ میلیلیتر رزین در نظر گرفته شد و برای گیرا شدن رزین اپوکسی اکریلات اعمال شده در لایههای سطحی فیلم چاپشده، به مدت ٤٥ ثانیه از تابش UV استفاده شد. هدف از پوششدهی سطح فیلمهای نانوكامپوزيتي چاپشده محو كردن اثر نقوش

سهبعدی چاپشده و تهیه فیلمی سهلایه با سطوح کاملاً صاف بود؛ به این ترتیب نقش قالب چاپشده بهصورت کامل در برابر چشم غیرمسلح غیرقابل رؤیت گردید.

روش های تحلیل و بررسی: به منظور ارزیابی کیفیت چاپ پلاریزان انجام شده، متأثر از عوامل فرایندی مورد بررسی، در این مطالعه از روش تصویربرداری پلاریزان با استفاده از یک دستگاه استریومیکروسکوپ (Olympus SZX16, Japan)، مجهز به فیلترهای پلاریزان و یک عدد تیغه کمکی ۸/4 استفاده شد.

تحلیل تصاویر پلاریزان بهدست آمده از بررسی میکروسکوپی فیلمها، با استفاده از نرمافزار Image Color Summarizer,) Color Summarizer v0.76, 2006-2020, Martin Krzywinski, v0.76, 2006-2020, Martin Krzywinski, i استفاده از (۹). با استفاده از مقادیر کمّی بهدست آمده از نرمافزار تحلیل گر تصویر مقادیر کمّی بهدست آمده از نرمافزار تحلیل گر تصویر منگور و نیز معادلات ۱، ۲ و ۳، کیفیت چاپ پلاریزان مناثر از تغییر سطوح دو عامل متغیر سهم فاز حامل متأثر از تغییر سطوح دو عامل متغیر سهم فاز حامل (PVA) و سرعت خروج حلال جوهر از حالت کیفی به کمّی تبدیل شده و نتایج با یکدیگر مقایسه شدند. رابطه ۲، نشاندهنده میزان تباین رنگ نقوش پلاریزان چاپ شده (ICC) در تصاویر حاصل از پلاریزان

$$ICC = \left(\frac{S_{Bp} + S_{Yp}}{S_{Tp}}\right) \times 100 \tag{(1)}$$

که در اینجا، Syp هSyp و STP به ترتیب مساحت ناحیه آبی رنگ منطبق بر بخش شیبدار قالب، مساحت ناحیه زرد رنگ منطبق بر بخش شیبدار قالب و کل سطح شیبدار قالب می باشند. دامنه این شاخص بین صفر تا ۱۰۰ درصد است و هر چه مقدار کمّی این شاخص بزرگتر باشد، گویای آن است که در طول

فرایند چاپ، نانوکریستالهای سلولزی و زنجیرههای PVA محلول در جوهر، بیشتر و بهینهتر از گشتاور کشش سطح روی نقوش قالب متأثر شده و کیفیت چاپ بهبود یافته است.

رابطه ۳، بیانگر چگونگی ارزیابی کمّی شاخص پیروی از الگوی قالب (PMI) در نمونههای چاپشده پلاریزان میباشد:

$$PMI = 1 - \left(\frac{S_{Bf} + S_{Yf}}{S_{Tf}}\right) \times 100 \tag{(7)}$$

که در اینجا، Syf ه Syf و Str به ترتیب مساحت ناحیه آبی رنگ منطبق بر بخش مسطح قالب، مساحت ناحیه زرد رنگ منطبق بر بخش مسطح قالب و کل سطح مسطح قالب می باشند. از آنجایی که در حالت چاپ بهینه انتظار نمی رود در فیلم چاپ شده جز در بخش منطبق بر سطوح شیب دار قالب رنگهای آبی و زرد پلاریزان رؤیت شود، بنابراین افزایش شاخص PMI، به معنای افزایش پیروی از الگوی چاپ می باشد.

رابطه ٤، چگونگی ارزیابی کیفیت چاپ پلاریزان، منطبق بر اصل تقارن نقش را نشان میدهد؛ لازم به ذکر است در ارزیابی اخیر، از الگوهای متقارن موجود در قالب استفاده شد (شکل ۲).

$$PSI=1-\left|S_{Bp}-S_{Yp}\right|\times 100 \qquad (\varepsilon)$$

که در اینجا، PSI شاخص تقارن نقش و S_B و S_Y به ترتیب، مساحت ناحیه آبی رنگ و مساحت ناحیه زرد رنگ در فیلم پلاریزان چاپشده منطبق بر نقش برجسته و متقارن الگوی چاپ میباشد. بر اساس این رابطه، هرچه میزان شاخص PSI بزرگتر باشد، بیانگر افزایش کیفیت چاپ میباشد.



شکل ۲- محاسبه سطح محصور به وسیله الگوی سهبعدی. Figure 2. Calculation of surrounded surface by 3D pattern.

نتایج کمّی بهدستآمده پیرامون اثر عوامل متغیر این پژوهش بر کیفیت چاپ پلاریزان در تیمارهای مختلف، با استفاده از آزمون فاکتوریل، در قالب طرح کاملاً تصادفی و در سطح معناداری ٥ درصد با استفاده از نرمافزار Minitab نسخه ١٧، مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفت.

نتايج و بحث

شکل ۳ نتایج بررسی میکروسکوپی ذرات CNC استخراج شده از لینتر پنبه مورد استفاده در این پژوهش

را نشان میدهد. میکرو گرافهای FESEM با استفاده از نرمافزار Image J تحلیل شد که نتایج بهدست آمده در خصوص مشخصات ابعادی نانوذرات نمایش بهصورت نمودار توزیع فراوانی اندازه ذرات نمایش داده شده است. متوسط طول و قطر نانوذرات ONC، بهترتیب، حدود ۱۷۱/۹ و ۱۳/۷ نانومتر ارزیابی گردید. بدین ترتیب، رنگدانه دوشکستی ONC موجود در ترکیب جوهرهای دوجزئی، ضریب لاغری در محدوده ۱۲/۵ داشت.



شکل ۳- ریزنگاره FESEM و نمودار توزیع فراوانی اندازه ذرات CNC استفاده شده در این پژوهش. Figure 3. FESEM image of the CNC and their diameter distributions used in the study.

شکل ٤ نتایج حاصل از بررسی گرانروی دو نوع جوهر چاپ پلاریزان دوجزئی و سهجزئی، حاوی سه سطح وزنی متفاوت از فاز حامل PVA را نشان می دهد. آنچنان که ملاحظه می گردد، در هر دو نوع جوهر، با افزایش مقدار سهم وزنی PVA، گرانروی افزایش یافت. همچنین در هر دو نوع جوهر، ارتباط بین افزایش مقدار سهم وزنی فاز حامل و تغییرات میزان گرانروی جوهر از تابع چندجملهای درجه دو تبعیت می نمود؛ به طوری که با افزایش سهم PVA از سهجزئی، گرانروی جوهر حدود ۳۰ درصد افزایش سهجزئی، گرانروی جوهر حدود ۳۰ درصد افزایش درصد وزنی، موجب افزایش قابل ملاحظه بزرگی گرانروی، در هر دو نوع جوهر دوجزئی و سهجزئی گرانروی، در هر دو نوع جوهر دوجزئی و سهجزئی

80 45 $y = 0.5862x^2 - 3.4607x + 15.291$ (b) $y = 1.2129x^2 - 7.8313x + 22.511$ (a) 40 70 35 60 30 50 Viscosity (S) /iscosity (S) 25 گرانروی (S) گرانروی (S) 40 20 30 15 20 10 10 5 0 0 2.5 5 7.5 10 12.5 0.0 2.5 5.0 7.5 10.0 12.5 غلظت PVA (%) غلظت PVA (%) **PVA Concentration (%) PVA Concentration (%)**

شکل ٤- تغییرات مقدار گرانروی جوهر چاپ (a) دوجزئی و (b) سهجزئی متناسب با سهم وزنی فاز حامل (PVA) در جوهر. Figure 4. Changes in the viscosity of printing ink (a) two component and (b) three component in proportion to the weight share of the carrier phase (PVA) in the ink.

کشش سطح مطرح میباشد. با افزایش دمای محلول جوهر قالبریزی شده، تبخیر سطحی فاز حلال آغاز شده و تسریع میگردد و سطح جوهر متناسب با سرعت خروج حلال به تدریج پایین میآید تا با آنچنان که در توضیح رابطه ۱ بیان شد، سرعت خروج حلال بهعنوان یکی از پارامترهای اثرگذار بر کیفیت جهتیافتگی نانوکریستالهای سلولز و زنجیرههای پلیمری فاز حامل متأثر از نیروی گشتاور



توپوگرافیهای موجود در سطح قالب سهبعدی برخورد کند. بر اساس مدل ارائه شده توسط مشکور و همکاران (۲۰۱٤)، در این هنگام ذرات CNC و زنجیرههای پلیمری به سبب نیروی شناوری و نیز ناهمسانگردی شکل، متأثر از نیروی کشش سطح، متناسب با گشتاور اعمالشده بر آنها در امتداد لایه خشک مرزی منظم میشوند. به صورت پیش فرض هرگونه عاملی که آشفتگی در محلول ایجاد نماید و یا زمان لازم برای خودآرایی نانوذرات را تحت تأثیر قرار دهد، می تواند بر کیفیت جهت یافتگی آنها و در نتیجه کیفیت چاپ پلاریزان تأثیر بگذارد (۱۲ و ۱۲).

در این پژوهش، بر اساس پیش آزمونهای انجام شده، دمای ۸۰ درجه سانتی گراد برای تبخیر فاز حلال در نظر گرفته شد و با هدف بررسی اثر تسریع خروج حلال، فرایند چاپ پلاریزان با استفاده از دو نوع آون متداول و آون تحت خلاء اجرا شد. آنچنان که قابل پیشبینی است فرایند چاپ پلاریزان، به سبب تسریع خروج فاز حلال، درون آون خلاء حدود ۲/۵ برابر سرعت بیش تری داشت.

شکل ۵ مقایسه میزان تباین رنگهای تداخلی حاصل از فرایند چاپ را نشان میدهد. بر اساس رابطه ۱، هر چه میزان شاخص ICC عدد بزرگتری باشد گواه بهبود کیفیت چاپ پلاریزان است. بر اساس نتایج حاصل، استفاده از جوهر سهجزئی نسبت به جوهر دوجزئی موجب افزایش قابل ملاحظه و معنادار

شاخص ICC گردید که تفاوت آن در میزان کیفیت چاپ در میکروگرافهای پلاریزان شکل ٥ مشخص می باشد. این امر به نقش نانوذرات CNC به عنوان رنگدانه دوشکستی در جوهر سهجزئی و نیز تأثیر مثبت حضور آنها بر بهبود کیفیت چاپ از منظر تباین رنگهای تداخلی اشاره دارد. در خصوص تأثیر غلظت فاز حامل PVA، بر عملکرد جوهر چاپ، مشاهده شد که با افزایش غلظت PVA، در جوهر دوجزئی، میزان شاخص ICC تا حدودی افزایش یافت که این مقدار بهبود از نظر آماری بین غلظت ۲/۵ و ۱۰ درصد PVA معنادار می باشد. از سوی دیگر، در جوهر سهجزئی، با افزایش سهم وزنی PVA در ترکیب جوهر، از ۲/۵ به ۵ درصد شاخص ICC کاهش یافته و با افزایش از ۵ به ۱۰ درصد ميزان شاخص ICC افزايش مي يابد. اين سطح تغییرات برای تغییر غلظت از ٥ به ۱۰ درصد از نظر آماری معنادار است. اگرچه با توجه به نتایج اخیر، با افزایش سهم وزنی فاز حامل به سطح ۱۰ درصد وزنی در محلول جوهر، شاخص ICC افزایش یافت، ولی باید در نظر داشت که تنها تباین رنگهای تداخلی برای قضاوت در خصوص کیفیت چاپ کفایت ننموده و باید سایر شاخصها نیز ارزیابی شده و مورد مقایسه قرار گیرند. بررسی تغییرات شاخص ICC، متأثر از تغییر در سرعت خروج حلال، از نظر آماری معنادار نشد.



نشریه پژوهش های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۸)، شماره (۱) ۱٤۰۰

شکل ۵– تغییرات شاخص ICC در اون متداول (a, f, g, h) و اون خلاء (b, i, j, k). Figure 5. ICC index changes in conventional oven (a, f, g, h) and vacuum oven (b, i, j, k).

مشهودتر بود. در خصوص روند تأثیرپذیری شاخص PSI از غلظت فاز حامل، الگوی تقریباً مشابهی در هر دو سرعت خروج حلال مشاهده شد. بهطورکلی کمترین میزان شاخص PSI در سطح غلظت ۱۰ درصد PVA و بیشترین میزان آن در سهم وزنی ۵ درصد PVA در محلول جوهر مشاهده شد که به مفهوم عملکرد بهتر جوهر با غلظت فاز حامل ۵ درصد میباشد. در توجیه مشاهدات حاصل

شکل ٦ تغییرات شاخص PSI را متناسب با تغییرات غلظت فاز حامل و نیز سرعت خروج فاز حلال، با استفاده از دو نوع جوهر دوجزئی و سهجزئی نشان میدهد. بهطور کاملاً مشخص، افزایش سرعت خروج فاز حلال، در هر دو نوع جوهر دوجزئی و سهجزئی موجب کاهش شاخص PSI گردید. تأثیر منفی افزایش سرعت خروج حلال بر کیفیت چاپ پلاریزان با استفاده از جوهر سهجزئی (۱۲–۱۲). میکروگرافهای پلاریزان شکل ۲ به خوبی بیانگر تغییرات کیفیت چاپ پلاریزان متأثر از تغییرات شاخص PSI میباشند. در مقایسه، نتایج بهدست آمده در نمونههای چاپشده در آون متداول نشان میدهد که بیش ترین میزان شاخص PSI در فرایند چاپ با استفاده از جوهر سهجزئی با غلظت فاز حامل ۵ درصد بهدست آمد، ولی مقدار این افزایش نسبت به دو سطح غلظت دیگر معنادار بود. از آون خلاء می توان این طور بیان کرد که با افزایش سرعت تبخیر سطحی و خروج فاز حلال، جنبش ذرات و حرکت ذرات در ترکیب جوهر بیش تر شده که این موضوع سبب آشفتگی بیش تر در محلول جوهر می گردد. از آنجایی که هر گونه تلاطم اضافی در لایه سطحی منجر به عدم کارایی مناسب نیروی کشش سطح در هدایت جهتیافتگی اجزای ناهمسان گرد جوهر چاپ در امتداد لایه خشک مرزی می گردد، بنابراین کیفیت چاپ کاهش می یابد



شکل ٦- تغییرات شاخص PSI در آون متداول (a, c, d, e) و آون خلاء (b, f, g, h). Figure 6. PSI index changes in conventional oven (a, c, d, e) and vacuum oven (b, f, g, h).

یافته انشان داد که افزایش سرعت خشکشدن میزان این شاخص را به طور معناداری کاهش می دهد. یافته های حاصل از ارزیابی شاخص PMI در خصوص اثر سرعت خروج حلال بر کیفیت چاپ مشابه نتایج به دست آمده در بررسی شاخص PMI بود. به طورکلی، الگوی تغییرات شاخص PMI شکل ۷ نتایج ارزیابی شاخص PMI را در نمونههای فیلمهای پلاریزان چاپشده نشان میدهد. آنچنان که بیان شد شاخص PMI بیانگر میزان تابعیت ظهور رنگهای تداخلی از الگوی سهبعدی چاپ است و انتظار میرود هرچه کیفیت چاپ بالاتر باشد، شاخص PMI مقدار بزرگتری داشته باشد. ٥ درصد فاز حامل PVA بهدست آمد. بهطور خلاصه میتوان چنین بیان نمود که کیفیت فیلمهای چاپشده درون آون متداول، با استفاده از جوهر سهجزئی حاوی ٥ درصد وزنی PVA، کیفیت چاپ به مراتب بهتری را نسبت به سایر فیلمها در خصوص شاخص PMI نشان داد. متناسب با تغییرات غلظت فاز حامل، در هر دو سرعت خروج حلال، روند نسبتاً مشابهی را نشان میدهد. چه در نمونههای چاپشده در آون متداول و چه در آون خلاء، بهترتیب کمترین و بیشترین مقدار شاخص PMI در فیلمهای پلاریزان چاپشده با استفاده از جوهر سهجزئی حاوی ۱۰ درصد و





بیش ترین و کم ترین مقدار شاخص ICC در فیلمهای چاپ شده با جوهر سهجزئی، در غلظتهای ۱۰ و ۵ درصد وزنی فاز حامل مشاهده شد؛ اگرچه دامنه این تغییرات کوچک بود، اما مقدار کمّی آن از نظر آماری معنادار بود. مقایسه مقادیر شاخص ISI در خصوص نمونههای چاپ شده با جوهر سهجزئی نشان داد که افزایش سرعت خروج فاز حلال، به صورت معناداری موجب کاهش کیفیت چاپ پلاریزان می گردد. بهترین نتیجه، از منظر شاخص ISI، در فیلمهای پلاریزان فاز حامل، خشکشده با آون متداول بهدست آمد. تأثیر غلظت جوهر سهجزئی بر تغییرات شاخص ISI کاملاً معنادار بود. بررسی شاخص IMI نشان داد که افزایش سرعت خروج حلال جوهر، موجب کاهش

نتيجه گيرى

هدف اصلی این پژوهش بررسی تأثیر سرعت خروج حلال و غلظت فاز حامل جوهر نانوکریستال سلولز بر کیفیت چاپ پلاریزان بود. بنابراین، در این مطالعه از دو نوع جوهر دوجزئی (فاقد CNC)، به عنوان شاهد و سهجزئی (حاوی CNC)، به عنوان جوهر اصلی، استفاده شد. نتایج گویای آن بود که با افزایش غلظت فاز حامل PVA، گرانروی هر دو نوع جوهر دوجزئی و سهجزئی بهصورت تابع افزایش یافت. حضور چندجملهای درجه دوم افزایش یافت. حضور بر کاهش اثر افزایش غلظت فاز حامل بر گرانروی بر کاهش اثر افزایش علظت فاز حامل بر گرانروی جوهر نشان داد. تغییرات سرعت خروج حلال تأثیر قابل ملاحظهای بر مقدار شاخص ICC نشان نداد. بهطورکلی، با استناد به یافتههای این مطالعه میتوان چنین بیان نمود که در صورت استفاده از جوهر سهجزئی (CNC/PAV/Water) بهمنظور چاپ بهینه نقوش پلاریزان، کاهش سرعت خروج فاز حلال و وجود حدود ۵ درصد وزنی فاز حامل در ترکیب جوهر قابل توصیه میباشد.

- 1.Abargues, R., Rodriguez-Canto, P.J., Albert, S., Suarez, I., and Martínez-Pastor, J.P. 2014. Plasmonic optical sensors printed from Ag–PVA nanoinks. Materials Chemistry C. J. 2: 5. 908-915.
- 2.Ghasemi, S., Rahimzadeh-Bajgiran, P., Tajvidi, M., and Shaler, S.M. 2020. Birefringence-based orientation mapping of cellulose nanofibrils in thin films. Cellulose J. 27: 2. 677-692.
- Gladman, A.S., Matsumoto, E.A., Nuzzo, R.G., Mahadevan, L., and Lewis, J.A. 2016. Biomimetic 4D printing. Nature Materials J. 15: 4. 413-418.
- 4.Gray, D.G., and Mu, X. 2015. Chiral nematic structure of cellulose nanocrystal suspensions and films; polarized light and atomic force microscopy. Materials J. 8: 11. 7873-7888.
- 5.Habibi, Y., Heim, T., and Douillard, R. 2008. AC electric field-assisted assembly and alignment of cellulose nanocrystals. Polymer Science Part B: Polymer Physics J. 46: 14. 1430-1436.
- 6.Habibi, Y., Lucia, L.A., and Rojas, O.J. 2010. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. Chemical Reviews J. 110: 6. 3479-3500.
- 7.Kim, J., Chen, Y., Kang, K.S., Park, Y.B., and Schwartz, M. 2008. Magnetic field effect for cellulose nanofiber alignment. American Institute of Physics J. Pp: 96-104.
- Kimura, F., and Kimura, T. 2008. Magnetic alignment and patterning of cellulose fibers. Science and Technology of Advanced Materials J. 9: 2. 12242-12244.

معنادار کیفیت چاپ می گردد. از نظر شاخص PMI در نمونههای چاپشده با جوهر سهجزئی، بهترین و بدترین کیفیت چاپ، بهترتیب، بههنگام استفاده از جوهر حاوی ٥ درصد وزنی و ١٠ درصد وزنی فاز حامل PVA بهدست آمد و سطح تغییرات کاملاً معنادار بود.

منابع

- 9.Krzywinski, M. 2018. Image Color Summarizer: RBG, HSV, LCH & Lab image color statistics and clustering-simple and easy. accessed May 2019 <http://mkweb.bcgsc.ca/ color-summarizer/?>
- 10.Kvien, I., and Oksman, K. 2007. Orientation of cellulose nanowhiskers in polyvinyl alcohol. Applied Physics A. J. 87: 4. 641-643.
- 11.Li, D., Liu, Z., Al-Haik, M., Tehrani, M., Murray, F., Tannenbaum, R., and Garmestani, H. 2010. Magnetic alignment of cellulose nanowhiskers in an all-cellulose composite. Polymer Bulletin J. 65: 6. 635-642.
- 12.Mashkour, M., Kimura, T., Kimura, F., Mashkour, M., and Tajvidi, M. 2014. One-dimensional core-shell celluloseakaganeite hybrid nanocrystals: synthesis, characterization, and magnetic field induced self-assembly. RSC Advances J. 4: 94. 52542-52549.
- Mashkour, M., Kimura, T., Kimura, F., Mashkour, M., and Tajvidi, M. 2014. Tunable self-assembly of cellulose nanowhiskers and polyvinyl alcohol chains induced by surface tension torque. Biomacromolecules J. 15: 1. 60-65.
- 14.Mashkour, M., Kimura, T., Mashkour, M., Kimura, F., and Tajvidi, M. 2018. Printing birefringent figures by surface tension-directed self-assembly of a cellulose nanocrystal/polymer ink components. ACS Applied Materials & Interfaces J. 11: 1. 1538-1545.
- 15.Mashkour, M., Tajvidi, M., Kimura, F., Yousefi, H., and Kimura, T. 2014. Strong highly anisotropic magnetocellulose nanocomposite films made by chemical

peeling and in situ welding at the interface using an ionic liquid. ACS Applied Materials & Interfaces J. 6: 11. 8165-8172.

- 16.Mashkour, M., Tajvidi, M., Kimura, T., Kimura, F., and Ebrahimi, G. 2011. Fabricating unidirectional magnetic papers using permanent magnets to align magnetic nanoparticle covered natural cellulose fibers. Bioresources J. 6: 4. 4731-4738.
- 17.Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., and Youngblood, J. 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. Chemical Society Reviews J. 40: 7. 3941-3994.
- 18.Mu, X., and Gray, D.G. 2014. Formation of chiral nematic films from cellulose nanocrystal suspensions is a two-stage process. Langmuir J. 30: 31. 9256-9260.
- 19.Pullawan, T. and Wilkinson, A.N., and Eichhorn, S.J. 2012. Influence of magnetic field alignment of cellulose whiskers on the mechanics of all-cellulose nanocomposites. Biomacromolecules J. 13: 8. 2528-2536.
- 20.Revol, J.F., Godbout, L., Dong, X.M., Gray, D.G., Chanzy, H., and Maret, G. 1994. Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation. Liquid Crystals J. 16: 1. 127-134.

- 21.Shin, H.J., Lim, M.C., Park, K., Kim, S.H., Choi, S.W., and Ok, G. 2017. Invisible security printing on photoresist polymer readable by terahertz spectroscopy. Sensors J. 17: 12. 2825.
- 22.Ul-Islam, M., Khan, S., Khattak, W.A., Ullah, M.W., and Park, J.K., 2015. Synthesis, chemistry, and medical application of bacterial cellulose nanocomposites. In Eco-friendly Polymer Nanocomposites J. Springer, New Delhi. Pp: 399-437.
- 23.Ye, S., Fu, Q., and Ge, J. 2014. Invisible photonic prints shown by deformation. Advanced Functional Materials J. 24: 41. 6430-6438.
- 24. Yousefi, H., Mashkour, M., and Yousefi, R. 2015. Direct solvent nanowelding of cellulose fibers to make all-cellulose nanocomposite. Cellulose J. 22: 2. 1189-1200.
- 25.Zhou, L., He, H., Li, M.C., Song, K., Cheng, H.N., and Wu, Q. 2016. Morphological influence of cellulose nanoparticles (CNs) from cottonseed hulls on rheological properties of polyvinyl alcohol/CN suspensions. Carbohydrate Polymers J. 153: 445-454.



Graph University of Apricultural Sciences and Matura Resources J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 28 (1), 2021 http://jwfst.gau.ac.ir DOI: 10.22069/jwfst.2021.18627.1901

Polarizing printing using a polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystal ink: Finding the effects of ink concentration and solvent evaporation rate

M. Mehmandoust Katlor¹, M. Mashkour^{*2}, H. Yousefi² and M. Tajvidi³

¹Ph.D. Student, Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran,

 ²Associate Prof., Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran,
³Associate Prof., Laboratory of Renewable Nanomaterials, University of Maine, USA

Received: 12.28.2020; Accepted: 03.14.2021

Abstract

Background and Objectives: Self-assembly engineering of cellulose nanocrystals in polymer substrates to expand the application range of these bio-nanostructures has become one of the hot topics of research. Recently, the researchers introduced a method based on surface tension torque (STT) to control cellulose nanocrystals' self-assembly in polymer solutions to print birefringent nanocomposites. In this paper, the effect of solvent evaporation rate and concentration of polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystal solution as polarizing printing ink on the quality of 3D nanocomposite printing was investigated.

Materials and Methods: Aqueous polyvinyl alcohol (PVA) solutions were prepared at three concentrations of 2.5, 5, and 10 percent, containing 5 percent of cellulose nanocrystal (CNC) by weight extracted from cotton fibers as printing ink. An embossed copper mold was used for the printing of polarizing nanocomposite films. The conventional oven and vacuum oven were used to regulate the rate of ink solvent evaporation. Evaluation and comparison of polarizing print quality were performed by microscopic imaging and quantitative analysis of the resulting micrographs.

Results: Analysis of microscopic images revealed that by increasing the ink carrier (PVA) ratio in the ink formulation, the ink viscosity increased significantly, whereas by adding CNC nanoparticles to the composition, the increase in viscosity was significantly reduced. Three indicators were defined and used to assess and compare the quality of printing: Interference Color Contrast (ICC) Index, Pattern Match Index (PMI) and Pattern Symmetry Index (PSI). The increased concentration of ink due to an increase in the weight fraction of the ink carrier increased the ICC index, and the effect of this factor on the PMI and PSI indices showed a similar pattern; The highest and lowest values of the PMI and PSI for three-component inks were obtained at concentrations of 10% and 5% PVA, respectively. Increasing the solvent phase's evaporation rate did not significantly affect the ICC index, while PMI and PSI values significantly affected and reduced print quality.

Conclusion: In summary, based on the findings of this study, it can be stated that the use of three-part printing ink takes precedence over two-part printing ink. Reducing the evaporation rate of the solvent phase was also found to have a significant positive effect on print quality. With regard to the ink composition used in this study, a concentration level of 5% is recommended for the ink carrier to achieve the desired print quality.

Keywords: Cellulose nanocrystal, Cellulose nanocrystal ink, Polarizing printing, Polyvinyl alcohol, Surface tension torque

^{*}Corresponding author: mashkour@gau.ac.ir