



دانشگاه گوارش و فناوری چوب و جنگل

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و چهارم، شماره دوم، ۱۳۹۶

<http://jwfst.gau.ac.ir>

تولید و ارزیابی نانو کاغذ از لیتر پنبه به روش انحلال جزئی

سیدعلی ناصحی^۱، *سید مجید ذبیح‌زاده^۲، حسین یوسفی^۳ و حسین کرمانیان^۴

^۱ کارشناس ارشد صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ^۲ دانشیار گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم

کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ^۳ استادیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

^۴ دانشیار گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۴/۰۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۰۸

چکیده

سابقه و هدف: استفاده از سلولز و محصولات سلولزی در تولید ترکیبات زیستی در مقیاس نانو به علت مقاومت زیاد، وزن کم و زیست تخریب‌پذیری مورد مطالعه فراوانی قرار گرفته است. نانو ساختارها از طریق روش‌های بالا به پایین یا پایین به بالا به دست می‌آیند. در این مطالعه، روش بالا به پایین انحلال جزئی، به عنوان یک روش ساده و سریع، جهت تولید نانوسلولز مورد استفاده قرار گرفت. با کنترل شرایط انحلال نظیر زمان و حلال، ارتباط و اتصال جانبی نانوفیبریل‌های مجاور را که از طریق پیوندهای هیدروژنی تأمین می‌شود، قطع و به‌طور جزئی زنجیرهای بیرونی نانوفیبریل را حل می‌نماید. با توقف واکنش انحلال جزئی و خروج حلال نانوفیبریل‌هایی که به‌طور جزئی انحلال پیدا کردند به همدیگر جوش خورده و فیلمی تشکیل می‌گردد که چون کاملاً از نانوفیبریل‌های سلولزی و سلولز آمورف تشکیل شده است به آن نانو کاغذ اطلاق می‌گردد تحقیق حاضر به بررسی ویژگی‌های این محصول نانو کاغذی کاملاً زیست سازگار حاصل از لیاف لیتر پنبه با روش انحلال جزئی می‌پردازد.

مواد و روش‌ها: خالص‌سازی لیاف لیتر پنبه طی سه مرحله پنوماتیکی، شستشو با آب داغ و پخت شیمیایی با هیدروکسید سدیم انجام شد. از خمیر کاغذ حاصل مطابق با استاندارد TAPPI کاغذهای دست‌ساز ساخته شد. انحلال جزئی کاغذهای محتوی آلفا سلولز زیاد، در حلال دی متیل استامیدی / ۹ درصد لیتم کلرید (DMAC/LiCl) انجام شد و از ژل حاصل با پرس و خشک کردن، فیلم سلولزی شفاف به دست آمد. به منظور ارزیابی خواص ریخت شناسی، ساختار بلورین، خواص مکانیکی و حرارتی به ترتیب از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان، پراش پرتو ایکس، آزمونگر خواص مکانیکی و تحلیل گر وزن‌سنجی گرمایی استفاده شد.

یافته‌ها: قطر نانوفیبریل‌های حل نشده با مطالعات میکروسکوپ الکترونی در حدود ۶۰-۶۶ نانومتر اندازه‌گیری شد. ریزنگارهای الکترونی، یکنواختی بافت نانو کاغذ را نسبت به کاغذ معمولی نشان داد. شفافیت بصری (پشت نمایی) نانو کاغذ به علت آزادسازی نانو ساختارهای سلولزی، یکپارچه شدن بافت، افزایش دانسیته و کاهش ناهمواری سطح و افزایش سطوح عبور نور قابل ملاحظه بود. نتایج خواص مکانیکی نشان داد که نانو کاغذ تنش کششی زیادتری را

*مسئول مکاتبه: m.zabihzadeh@sanru.ac.ir

نسبت به کاغذ معمولی داشت. تنش کششی برای کاغذ و نانوکاغذ به ترتیب $۸/۰۲$ و $۲۷/۲۸$ MPa و مدول الاستیسیته کششی $۰/۴۸۳$ و $۰/۶۴۹$ GPa به دست آمد. الگوی پراش پرتو ایکس کاغذ معمولی، با سلولز نوع اول (I_{β}) مطابقت داشت. در اثر انحلال جزئی زنجیرهای بیرونی سلولزی نانوفیبریل‌ها در محیط حلال به طور نسبی آزاد شده و در اثر خروج حلال مجدد بازآرایی زنجیرها اتفاق افتاد. در بازآرایی مجدد بخش‌هایی به صورت بلورهای سلولز نوع دوم درآمده و نیز مقدار سلولز آمورف نیز افزایش می‌یابد. لذا در فرآیند انحلال جزئی و جامدشدن مجدد، نوع سلولز تغییر می‌کند. با بررسی اطلاعات پراش پرتو ایکس، پیک مرتبط با سلولز نوع دوم (II) و افزایش فاز آمورف در نانوکاغذ مشاهده شد، درجه بلورینگی کاغذ و نانوکاغذ به ترتیب از $۸۴/۹$ به $۵۴/۸۹$ درصد محاسبه شد. اندازه نانو بلورهای سلولزی در کاغذ $۶/۴۴$ نانومتر و در نانوکاغذ $۲/۵۵$ نانومتر به دست آمد. نتایج بررسی پایداری حرارتی نشان داد که نانوکاغذ پایداری حرارتی کمتری نسبت به کاغذ معمولی داشت.

نتیجه‌گیری: در ساختار نانوکاغذ، سلولز I_{β} حل نشده (نانو فیبریل‌های حل نشده) فاز تقویت‌کننده و سلولز II و نواحی بی‌شکل فاز زمینه را تشکیل می‌دهد. انحلال جزئی، بخشی از بلورها را تخریب می‌کند و با خروج حلال و سخت شدن مجدد، بخشی از زنجیرهای ناحیه بی‌شکل بازآرایی پیدا می‌کنند و به بلورهای سلولز II تبدیل می‌شوند در نهایت با ایجاد نانو ساختار یکنواخت، محصول مقاوم و با قابلیت پشت‌نمایی حاصل می‌شود. کاهش بلورینگی سلولز بر اثر انحلال منجر به افت پایداری حرارتی نانوکاغذ نسبت به کاغذ معمولی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: زیست‌سازگار، انحلال جزئی، شفافیت چشمی، لینتر پنبه، نانوکاغذ

مقدمه

به منظور کاهش مشکلات زیست‌محیطی ناشی از پلاستیک‌های برپایه ترکیبات نفتی، تلاش‌های زیادی برای جایگزینی این مواد با مواد زیست تخریب‌پذیر صورت گرفته است. سلولز فراوان‌ترین پلیمر زیست تخریب‌پذیر و تجدیدشونده طبیعی می‌باشد که هر ساله در طبیعت تولید می‌شود. قسمت اعظم این مقدار، به صورت خالص (مانند آنچه در لینتر پنبه^۱ وجود دارد) نیست بلکه در ترکیب با لیگنین و سایر پلی‌ساکاریدها (همی سلولزها) در الیاف گیاهان چوبی وجود دارد که جهت استحصال آن عموماً از روش‌های شیمیایی و مکانیکی استفاده می‌کنند (۲۰). در دهه گذشته در خصوص استفاده از سلولز در مقیاس نانو به‌خاطر مقاومت بالا، وزن کم و زیست

تخریب‌پذیری در تولید ترکیبات زیستی مطالعات فراوانی شده است. زنجیرهای سلولزی که در اثر پیوندهای هیدروژنی در کنار هم واقع شده‌اند، نواحی بلورینه و بی‌شکل را تشکیل می‌دهند که ساختارهای ابتدایی به نام فیبریل نخستین را می‌سازند. فیبریل‌های نخستین در کنار هم جمع شده و ساختار بزرگتری را به نام نانوفیبریل^۱ تشکیل می‌دهند. ضخامت نانوفیبریل‌ها بین ۳ تا ۴۰ نانومتر و طول آن‌ها به ۵ میکرومتر هم می‌رسد که این ابعاد به منبع سلولزی بستگی دارد (۱۷، ۱۸ و ۱۹). به دلیل داشتن چنین نانوساختارهایی محققان زیادی تلاش کردند تا این نانوساختارها را با روش‌های مختلف بالا به پایین و یا بالعکس، تولید نمایند تا از ظرفیت‌های منحصر به فرد آن‌ها نظیر توان بالای تقویت‌کنندگی خواص مکانیکی

فراآورده‌های دارای الیاف طبیعی با آرایش تصادفی می‌باشد (۴). داچمین و همکاران (۲۰۰۷) تولید نانو ماده مرکب تمام سلولزی به روش انحلال جزئی توسط MCC در دی متیل استامید/ ۸ درصد لیتیم کلرید را بررسی کردند. نتایج نشان داد که پودر MCC از حالت سلولز I به دو حالت بلور سلولز II و فاز بی‌شکل تغییر کردند و در زمینه ماده مرکب پخش شده‌اند. با افزایش زمان انحلال، تغییر فاز افزایش یافت. زمان انحلال بر خواص مکانیکی و بلورینگی ماده مؤثر بود (۲). روش انحلال جزئی برای ساخت مواد کاملاً سلولزی قابل استفاده می‌باشد بنابراین انتخاب حلال مناسب اهمیت زیادی دارد. در این تحقیق الیاف لیتتر پنبه به‌خاطر دارا بودن درصد بالای سلولز، بدون انجام عملیات رنگبری در تهیه فیلم نانو کاغذی مورد بررسی قرار گرفته است تا کارایی سیستم انحلال جزئی ارزیابی شود.

مواد و روش‌ها

لیتتر پنبه خام از شرکت لیتتر پاک تهیه شد. به‌منظور دستیابی به خلوص بالای آلفا سلولز، عملیات خالص‌سازی در سه مرحله پنوماتیکی، شستشو با آب داغ و در نهایت پخت با سدیم هیدروکسید در غلظت ۴۰ گرم بر لیتر، در دمای ۵ ± ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت مایع به چوب ۱:۶، به مدت ۲۴۰ دقیقه انجام شد. به‌منظور انجام عمل انحلال، اتانول (خلوص ۹۶ درصد، هامون طب)، استون (خلوص ۹۹ درصد، آرمان سینا)، لیتیم کلرید (خلوص ۹۹ درصد، Merk)، دی متیل استامید (Chem-lab) تهیه شد به‌خاطر طول زیاد الیاف لیتتر پنبه خام و بریده نشدن آن توسط دستگاه برش پنبه، به‌طور مستقیم نمی‌توان در کوبنده‌ولی آزمایشگاهی مورد استفاده قرار بگیرد. از طرفی بالا بودن میزان آبگیری سریع خمیر مانع از ساخت کاغذ دست‌ساز

استفاده شود. در این مطالعه، انحلال جزئی به‌عنوان روشی ساده و سریع برای تولید محصول نانوسلولزی مورد استفاده قرار گرفته است. مکانیسم انحلال جزئی بدین صورت است که اگر لیگنین و همی‌سلولز موجود در فضای بین نانوفیبریل‌های سلولزی (با حداکثر قطر ۴۰ نانومتر) خارج گردد، آنچه باقی می‌ماند، نانوحفره‌ای است که می‌تواند مسیر عبور سیالات نظیر حلال‌های سلولزی باشد. در واقع به وجود آمدن این نانوحفره سبب افزایش سرعت نفوذ حلال به فضای بین نانوفیبریل‌های سلولز می‌گردد. در لحظه حضور حلال در بین نانوفیبریل‌های مجاور از آنجایی که چسبندگی بین حلال- نانوفیبریل بیشتر از خودچسبندگی بین نانوفیبریل- نانوفیبریل است، لذا با نیروی برشی اندک، نانوفیبریل‌های سلولزی در محیط حلال جدا می‌شوند (۱۹).

اولین تحقیقات انجام شده در این زمینه توسط نیشینو و همکاران (۲۰۰۴) انجام گرفت. آن‌ها ماده مرکب شامل سلولز در هر دو بخش ماده زمینه و تقویت کننده را تولید و مورد بررسی قرار دادند، در این پژوهش خمیر کاغذ کرافت در حلال استامیدی حل شد و به قالب حاوی الیاف رامی اضافه شد و به‌مدت زمان ۱۲ ساعت عمل انحلال انجام شد. ماده مرکب حاصل دارای تنش کششی ۴۸۰ مگاپاسکال و مدول کششی ۲۰ گیگاپاسکال بود (۱۱). تحقیقاتی بر روی میکروکریستالین سلولز (MCC) توسط گیندل و ککس (۲۰۰۵) انجام شد که از راهکار انحلال جزئی سلولز استفاده شد. در این مطالعه سلولز به شکل سلولز I در بستری از سلولز II رسوب داده شد. نتایج نشان داد که مدول الاستیسیته در حدود ۱-۱۳ گیگاپاسکال و تنش کششی در حدود ۱۵-۱۴۰ مگاپاسکال است که بیشتر از مقدار معمول برای

پوشش داده شد و با ولتاژ ۵ کیلو ولت تصویربرداری انجام شد. ارزیابی اندازه بلور و درجه بلورینگی کاغذ معمولی و نانو کاغذ، با دستگاه پراش سنخ ساخت شرکت Phillips، مدل ۳۰۴۰/۶۰ PW و با تیوب مسی واقع در مجتمع آزمایشگاهی فناوری نانو (کفا) انجام شد. نمونه‌ها در معرض پرتو ایکس با طول موج ۰/۱۵۴۱۸ نانومتر قرار گرفتند. پرتو بازتابشی از نمونه در دمای محیط و در محدوده زاویه ۲۰-۴۰ درجه جمع‌آوری و نمودارهای مربوط به بازتابش ترسیم شد. اندازه گام‌ها ۰/۰۲ درجه بود. درصد بلورینگی با رابطه ۱ محاسبه شد (۴).

$$\text{Cr (\%)} = \frac{I_{22}}{I_{22} + I_{18}} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

که I_{22} شدت طول موج در بلندترین پیک و I_{18} شدت طول موج در زاویه ۱۸ درجه است. از رابطه ۲ (معادله شرر) برای محاسبه اندازه بلور استفاده گردید (۱۸).

$$L_{002} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{رابطه ۲}$$

L_{002} = اندازه بلورها (nm)؛ K = ثابت شرر ۰/۹۱؛ λ = طول موج اشعه ایکس (nm)؛ θ = زاویه پراش پرتو ایکس؛ β = پهنای پیک حداکثر در نصف ارتفاع.

خواص کششی شامل تنش کششی و مدول الاستیسیته کششی با استفاده از آزمونگر شرکت سنتام، مدل STM-۵ در گروه صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری و مطابق با استاندارد شماره ۸۸۲ D آیین‌نامه ASTM انجام گرفت. تحلیل وزن‌سنجی گرمایی (TGA) با دستگاه STA مدل ۵۰۳ واقع در مرکز تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی ساری با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در محیط گاز بی اثر نئون و در بازه دمایی ۲۵-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

همگن و یکنواخت (کاغذ میکرو) خواهد شد. بنابراین عمل مکانیکی در دو مرحله انجام گرفت. در مرحله اول الیاف با پالایند آزمایشگاهی به منظور کوتاه شدن طول الیاف فرآوری شدند. شرایط فرآوری الیاف ثابت بود و در نهایت تیمار مکانیکی با پالایشگر صفحه‌ای آزمایشگاهی تا درجه روانی حدود ۵۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. مرحله دوم پالایش در کوبنده ولی انجام شد و خمیر حاصل بعد از ۷۶ دقیقه، به درجه روانی ۳۲۳ میلی‌لیتر رسید. کاغذهای دست‌ساز از الیاف خالص لیتر پنبه با گراماژ (g.m⁻²) ۶۰ مطابق با استاندارد تاپی (TAPPI- T ۲۰۵) ساخته شد. دیسک‌های کاغذی با قطر حدود ۹±۰/۵ سانتی‌متر بریده و توزین شدند. عملیات غوطه‌وری (تبادل حلال^۱) دیسک‌ها به منظور خروج آب، به ترتیب در آب مقطر، الکل، استون و دی متیل استامید به مدت ۳ ساعت در دمای محیط انجام شد. پس از خروج آخرین ماده (دی متیل استامید) در توالی تبادل حلال، انحلال در زمان ثابت ۱۴ ساعت با دی متیل استامید با ۹ درصد لیتیم کلرید انجام شد. به منظور خروج حلال، عمل شستشو با اتانول انجام شد. برای تهیه فیلم نانو کاغذی، ژل شفاف حاصل در بین دو شیشه و گیره‌های فلزی محکم و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آن خشک شد.

تعیین میزان آلفاسلولز بر اساس استاندارد ۹۳-TAPPI- T ۲۰۳om و درجه پلیمرشدن، طبق استاندارد ۸۸-۸۸: ۱۵ SCAN -cm در آزمایشگاه کارخانه لیتر پاک به شهر انجام شد.

برای مطالعه ریخت‌شناسی سطح مقطع شکست در آزمون کشش، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) ساخت شرکت Hitachi مدل S-۴۱۶۰ واقع در دانشکده فنی دانشگاه تهران استفاده شد. نمونه‌ها با استفاده از لایه نازک طلا

1- Solvent exchange

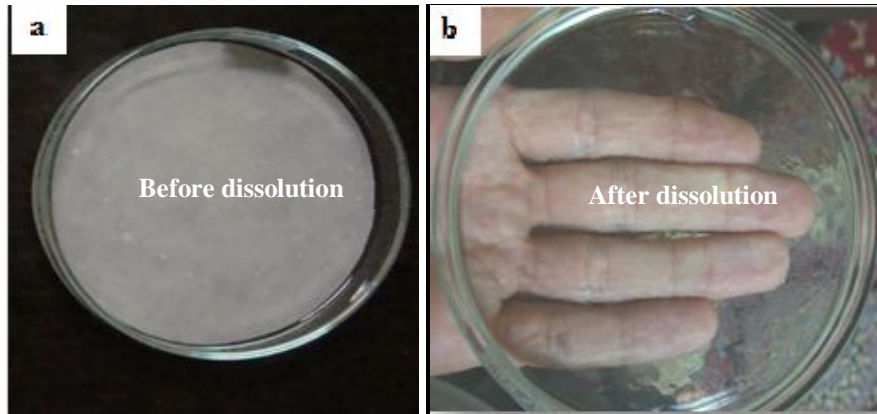
2- Field Emission Scanning Electron Microscope

3- Thermogravimetric Analysis

نتایج و بحث

حاصل فرآیند خالص سازی الیاف لیترپنبه، آلفا سلولز با خلوص ۹۹/۲۳ درصد و درجه پلیمرشدن

۴۸۴۰ بود. شفافیت ژل سلولزی حاصل از انحلال جزئی سلولز در شکل ۱ نشان داده شده است.

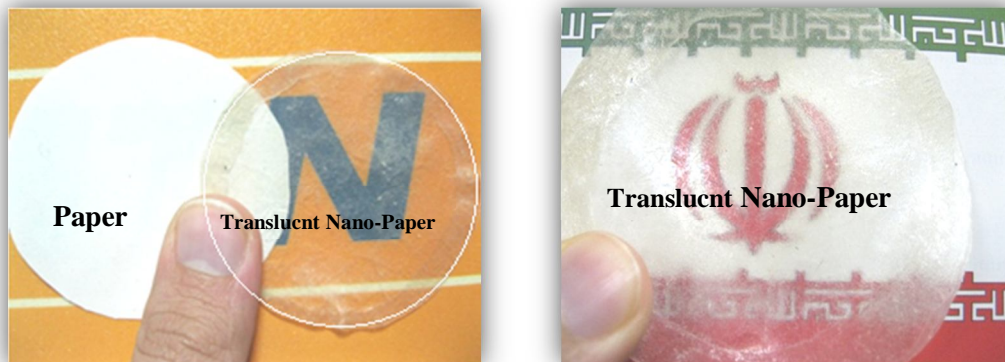


شکل ۱- شفافیت چشمی ژل سلولزی در حلال، قبل انحلال (a) و بعد از انحلال (b).

Figure 1. Visual Transparency of Cellulose Gel in Solvent, before dissolution (a) and after dissolution (b).

کاغذ، نمادهای P و NP^۱ به ترتیب برای کاغذ معمولی و نانوکاغذ به کار رفته است.

شکل ۲ پشت‌نمایی نانوکاغذ را نسبت به کاغذ معمولی نشان می‌دهد. ویژگی‌های قابل تمایز دو



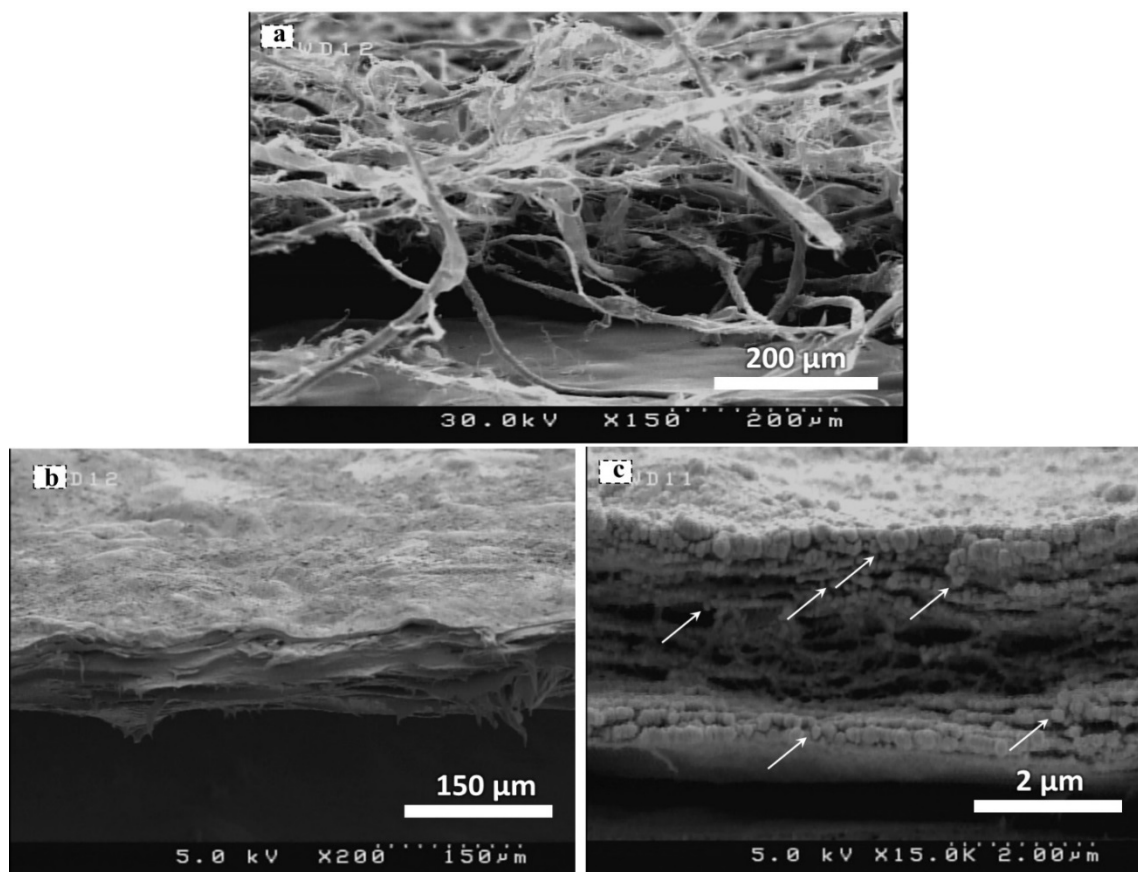
شکل ۲- پشت‌نمایی نانوکاغذ در مقایسه با کاغذ معمولی.

Figure 2. Transparency of Paper compared to Nano-Paper.

کشش نانوکاغذ را نشان می‌دهد. نانوفیبریل‌های حل نشده در نانوکاغذ زیاد دیده می‌شوند که برخی از آنها با فلش در شکل ۳c مشخص شده‌اند.

ساختار پروفیل کاغذ: شکل ۳a ریزنگار FE-SEM سطح شکست در کشش کاغذ معمولی را نمایش می‌دهد. نایکنواختی در ضخامت کاغذ به وضوح قابل مشاهده می‌باشد. الیاف فیبریل‌شده و حضور فضای خالی میان الیاف در این تصویر مشاهده می‌شود. شکل ۳ (b و c) ریزنگار FE-SEM سطح شکست در

1- Paper
2- Nano-paper



شکل ۳- ریزنگار FE-SEM سطح مقطع شکست در کشش کاغذ معمولی (a) و نانو کاغذ (b و c).

Figure 3. FE-SEM micrographs of tensile-broken surfaces of Paper (a) and Nano-Paper (b and c).

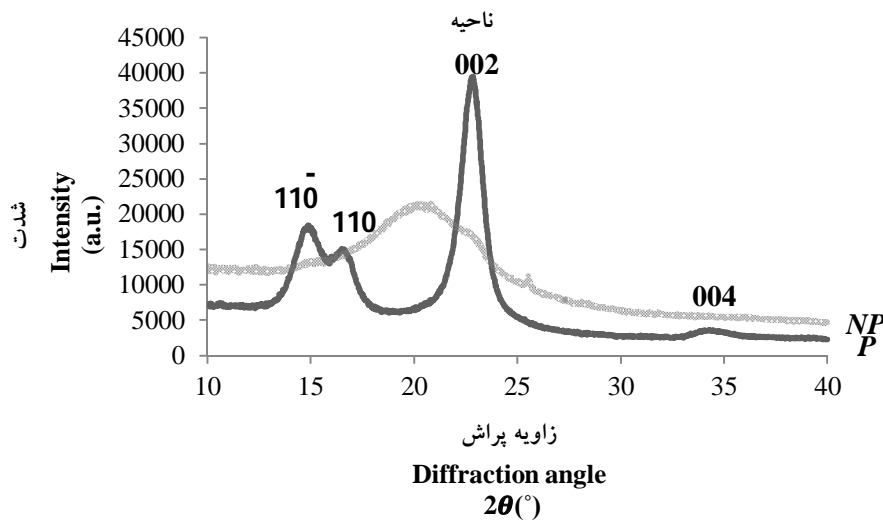
بی‌شکل قرار می‌گیرد. یوسفی و همکاران (۲۰۱۱b) ضخامت اجزای نانویی موجود در ساختار نانو ماده مرکب حاصل از انحلال در حلال ایمیدازولیم در بازه ۲۲-۹۳ نانومتر و به‌طور میانگین ۵۳ نانومتر اندازه‌گیری کردند (۱۹). این مقدار در تحقیق حاضر برای نانو کاغذ، ۶۰-۶۶ نانومتر اندازه‌گیری شد. به‌نظر می‌رسد لایه‌ای شدن فیلم به‌خاطر اختلاف هم‌کشیدگی در حین رسوب‌دهی سلولز می‌باشد. جهت حرکت مایع برای خروج حلال عمودی است که در نتیجه سطح ژل سلولزی زودتر هم‌کشیده می‌شود. در زمان خروج حلال، سلولز سطحی رسوب داده می‌شود و نفوذ حلال به‌صورت لایه‌ای جهت‌گیری می‌کند که در نتیجه اختلاف هم‌کشیدگی لایه‌ها باعث ایجاد سطح ناهموار و ضخامت ناهمگن

در طی نفوذ حلال در گسستگی‌ها و فواصل جانبی بین نانوفیبریل‌های کاغذ معمولی این مطالعه، بخشی از بلورها دچار انحلال جزئی شده که در مرحله خروج حلال و خشک‌کردن و پرس سبب جوش خوردن نانوفیبریل‌های سلولزی به هم شده است. در طی این مراحل ابعاد واقعی ساختار کاغذ (فیبرها) از مقیاس میکرومتری به واحدهای نانومتری شامل نانوفیبریل‌های جوش خورده به هم تبدیل شدند. از آنجایی که در فیلم نهایی ابعاد واقعی سازنده در مقیاس نانومتری هستند، به فیلم حاصل واژه نانو کاغذ اطلاق شد که در منابع از واژه نانو ماده مرکب تمام سلولزی هم برای آن استفاده شده است چرا که در آن سلولز I_{β} حل نشده (نانو فیبریل‌های حل نشده) فاز تقویت‌کننده در زمینه سلولز II و

ایکس را برای کاغذ معمولی و نانو کاغذ نشان می‌دهد. برای کاغذ معمولی در این طیف 2θ - $14/8$ ، $16/5$ ، $22/7$ ، $34/2$ درجه پیک‌های مختلفی مشاهده شد که در 2θ - $22/7$ درجه بیشترین شدت جذب به دست آمد. برای نانو کاغذ پیک‌هایی در 2θ - $14/7$ ، $20/3$ ، $22/7$ ، $25/5$ ، $31/7$ درجه حاصل شد. بیشترین شدت پیک در طیف نانو کاغذ در مورد 2θ - $20/3$ بود. در این پژوهش الگوهای به دست آمده از آزمون پراش پرتو ایکس نشان داد که کاغذ معمولی دارای الگوی سلولز I_{β} می‌باشد (۹).

خواهد شد که علت لایه‌ای شدن فیلم در ضخامت به خاطر این امر می‌باشد (۷). البته تمایل نانوفیبریل‌ها به جهت‌گیری افقی در حین فشار عمود بر سطح نیز در مطالعات قبلی ثابت شده که می‌تواند دلیل دیگری بر لایه شدن فیلم در ضخامت باشد (۱۸).

پراش پرتو ایکس: بلورینگی سلولز از اتصالات منظم هیدروژنی نانوفیبریل‌های سلولزی ناشی می‌شود که در نهایت مولکول سلولز را تشکیل می‌دهد. بلورینگی، وابستگی زیادی به منبع سلولز و روش جداسازی آن دارد (۳). شکل ۴ طیف پراش پرتو



شکل ۴- پراش پرتو ایکس کاغذ و نانو کاغذ.

Figure 4. X-ray diffraction of Paper and Nano-Paper.

سلولز در 2θ - 18 درجه برای سلولز I شناخته می‌شود (۱). بنابراین با توجه به این که حداکثر پیک الگوی پراش پرتو ایکس در نانو کاغذ در 2θ - $20/3$ دیده شده است لذا می‌توان نتیجه گرفت که سهم کریستال‌های سلولز II و سلولز آمورف بیشتر شده و لذا پیک پهن تر شده و به سمت چپ جابجا شده است. خاطر نشان می‌شود تغییرات رخ داده تنها در ناحیه متأثر از حلال بوده و بخش‌های حل نشده که در اثر کنترل شرایط انحلال جزئی سالم ماندند همچنان دارای سلولز I_{β} می‌باشند (۱۸ و ۱۹). اطلاعات محاسبه شده

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود؛ عملیات انحلال جزئی سلولز، منجر به تغییر الگوی طبیعی سلولز شده است. با انحلال سلولز، پیک طیف پراش پرتو ایکس مربوط به بلورینگی سلولز پهن‌تر شده است و به سمت چپ تمایل پیدا کرده است که نشان از تخریب و تبدیل ساختار سلولز اولیه می‌باشد. I_{002} بیشترین شدت جذب در پیک ناحیه 002 معرفی می‌شود و برای سلولز I در زاویه 2θ - $22/7$ درجه برای سلولز II در زاویه 2θ - 20 تا $21/7$ درجه مشخص می‌شود. شدت جذب برای ناحیه بی‌شکل

بلورها برای کاغذ معمولی بیشتر از نانو کاغذ بود که با انحلال سلولز هر دو فاکتور کاهش داشت. درصد سلولز I به II با نسبت شدت پراش پرتو ایکس در زاویه ۲۰-۲۲ به ۲۰ قابل تخمین می‌باشد (۴). انحلال جزئی سبب کاهش نسبت سلولز I به II شد.

از الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به اندازه بلورهای سلولز، درصد بلورینگی و نسبت شدت پراش پرتو ایکس در زاویه ۲۰-۲۲ به ۲۰ ($I_{22.7}/I_{20}$) در جدول ۱ به‌طور خلاصه بیان شد. اندازه بلورها در نانو کاغذ به حدود نصف کاهش یافته و درصد بلورینگی نیز کاسته شده است. میزان درصد بلورینگی و اندازه

جدول ۱- اطلاعات محاسبه شده از الگوهای پراش پرتو ایکس.

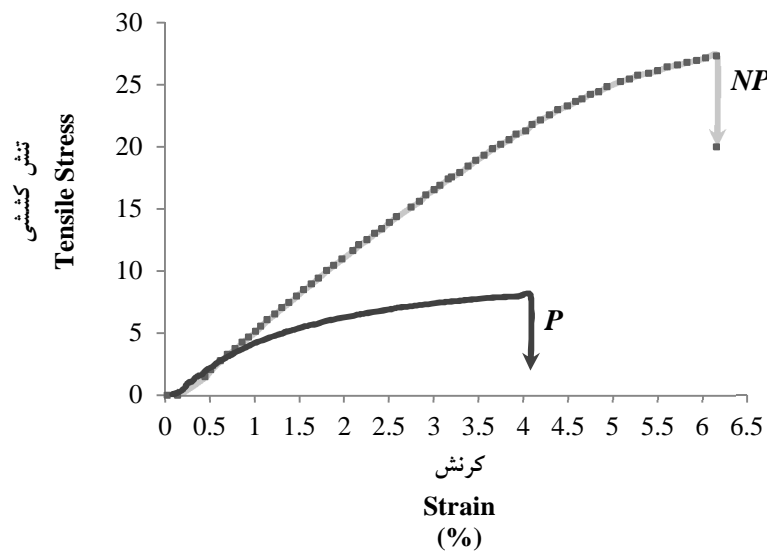
Table 1. Data obtained from X-ray diffraction.

$I_{22.7}/I_{20}$	بلورینگی (درصد) Crystallinity (%)	اندازه بلور (نانومتر) Crystal Size (nm)	نوع کاغذ Paper Type
-	84.9	6.44	P
0.815	54.89	2.55	NP

نوک تیز با پهنای باریک می‌باشد این پیک در نانو کاغذ با اندازه بسیار کوچک و پهن‌تر حضور دارد، که نشان دهنده تبدیل بخشی از سلولز می‌باشد. این تبدیل باعث کاهش درصد بلورینگی و اندازه بلورهای سلولزی گردیده است. بالا بودن درجه پلیمر شدن آلفا سلولز باعث افزایش زمان انحلال سلولز می‌شود که این عامل در کاهش درصد بلورینگی و اندازه بلورها مؤثر است. درصد بلورینگی و اندازه بلورها را می‌توان با عواملی مانند درجه پلیمر شدن آلفا سلولز، زمان انحلال و درصد لیتیم کلرید در دی متیل استامید کنترل کرد.

تنش کششی: شکل ۵ تنش کششی کاغذ معمولی و شفاف را نشان می‌دهد. حداکثر میانگین تنش کششی و مدول الاستیسیته کششی به ترتیب برای نانو کاغذ $27/28$ MPa، $0/649$ GPa و برای کاغذ معمولی $8/02$ MPa، $0/483$ GPa مشخص شد.

در پژوهش‌های قبلی تأیید شده است که با اعمال تیمارهای شیمیایی و مکانیکی مختلف بر روی الیاف سلولزی، مقادیر سلولز، درصد بلورشدگی، اندازه بلورها و نیز درصد مناطق بی‌شکل موجود در سلولز دستخوش تغییر می‌شوند (۱۸). اعتقاد بر این است که مواد شیمیایی مورد استفاده برای انجام تیمار شیمیایی بر روی الیاف سلولزی، ابتدا با مناطق بی شکل و سپس با نواحی بلورینه واکنش انجام می‌دهند و اگر مدت زمان تیمار افزایش پیدا کند، این واکنش‌ها می‌توانند به درون نواحی بلوری نیز نفوذ پیدا کنند (۱۵، ۱۶). گاموسکایا و همکاران (۲۰۰۳) تیمار قلبیایی الیاف لیتتر را با پخت سودا اصلاح شده انجام دادند و اندازه بلور سلولزی لیتتر عمل آوری شده را در حدود ۵/۵ نانومتر و برای لیتتر خام ۶/۱ نانومتر محاسبه کردند (۶). بنابراین تیمار شیمیایی لیتتر با پخت سودا تحت شرایط کنترل شده نشان داد که تغییر چندانی در ساختار الیاف لیتتر کاغذ معمولی ایجاد نکرد. با توجه به این که پیک حداکثر (۲۲/۷ - ۲۰) کاغذ معمولی قله



شکل ۵- تنش کششی کاغذ و نانو کاغذ.

Figure 5. Tensile Stress of Paper and Nano-Paper.

توانایی درهمرفتگی^۱ را هم دارند. در مرحله بعد و در طی پدیده خروج حلال و سخت شدن مجدد^۲ بخشی از زنجیرهای ناحیه بی شکل بازآرایی پیدا کرده و به بلورهای سلولز II تبدیل می شوند. مطالعات پراش پرتو ایکس این مطالعه و مطالعات گذشته نشان داده است که این بازآرایی کامل نبوده بلکه بخش اعظم این زنجیرهای بی شکل در همان حالت نامنظم با زنجیرهای آزاد شده از بلورهای مجاور درهم رفته و سبب جوش خوردن بلورها و در مقیاس بزرگتر سبب جوش خوردن نانوفیبریلها می شود و نهایتاً فیلم نانو کاغذ تشکیل می شود. علت عدم بازآرایی کامل زنجیرهای بی شکل را می توان به نوع حلال مورد استفاده و سرعت نسبی بالای خروج حلال نسبت داد (۱۹). رفتار تبدیل سلولز به حالت ذکر شده بر اثر انحلال جزئی در مایع یونی نیز مشاهده گردیده است (۱۳). مقاومت نانو کاغذ در این تحقیق کمتر از تحقیقات پیشین بود (۴، ۱۱، ۱۸ و ۱۹) که علت آن را

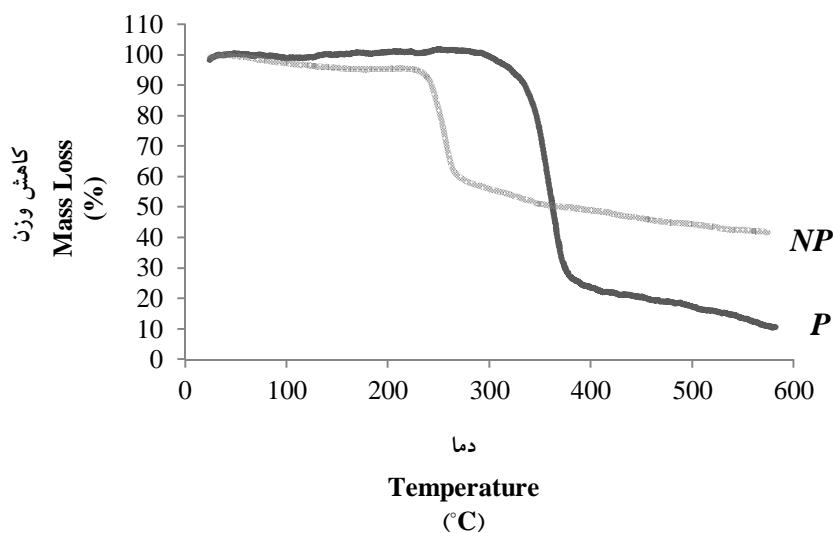
تبدیل سلولز از فاز میکرو به نانو منجر به افزایش تنش کششی نانو کاغذ شد که طی این فرآیند اتصال میان ساختارهای سلولزی افزایش یافته است. مقاومت نانو کاغذ، به دلیل وجود شبکه گسترده پیوند هیدروژنی در ساختار، همواره بیشتر از کاغذ معمولی می باشد که با افزایش چند برابری سطح تماس الیاف ایجاد می شود. ضمن این که اثرات ترکیبات شیمیایی و مورفولوژی اولیه الیاف خمیر کاغذ نیز در درجات بعدی حایز اهمیت می باشند (۸ و ۱۴). انحلال جزئی سلولز منجر به تغییر نوع سلولز گشته که در واقع با توجه به تعریف مواد مرکب که از دو فاز تقویت کننده و زمینه تشکیل می شود؛ سلولز II در نقش ماده زمینه عمل می کند و ماده تقویت کننده سلولز I β و مقداری سلولز تخریب شده می باشد که کنترل این نسبت (سلولز I β به سلولز II) را زمان انحلال مشخص می کند. در اثر انحلال جزئی بخشی از بلورها تخریب می شوند لذا مقدار نواحی بی شکل زیاد می شود که حاوی زنجیرهای نامنظم سلولزی هستند که آزادی حرکت بیشتری در محیط حلال دارند و

1- Entanglement
2- Re-solidification

مختلف نشان می‌دهد. نمودارهای وزن سنجی گرمایی دارای یک مرحله افت شدید وزن هستند که افت جرم در نانو کاغذ در بازه دمایی کمتری رخ داد. نانو کاغذ از مقدار ذغال بیشتری برخوردار بود.

می‌توان به عدم استفاده از فشار و دمای بالای پرس نسبت داد.

پایداری حرارتی: شکل ۶ پایداری حرارتی کاغذ و نانو کاغذ را براساس درصد کاهش وزن در دماهای



شکل ۶- منحنی تحلیل وزن‌سنجی گرمایی کاغذ و نانو کاغذ.

Figure 6. TGA curves of Paper and Nano-Paper.

افتاده است که نشان دهنده پایداری حرارتی کمتر نانو کاغذ در مقایسه با کاغذ معمولی است. تغییر ماهیت سلولز طی عمل انحلال منجر کاهش پایداری حرارتی شده است.

جدول ۲ اطلاعات استخراج شده از تحلیل وزن‌سنجی حرارتی می‌باشد. دما متناظر با افت جرم‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد گزارش شد. افت جرم‌ها فوق برای نانو کاغذ در دماهای متناظر کمتری اتفاق

جدول ۲- نتایج تحلیل وزن‌سنجی حرارتی.

Table 2. Result of Thermogravimetric analysis.

(DTG) _{max}	دمای متناظر با افت جرم (سانتی‌گراد) The Corresponding Temperature to Mass Loss (°C)			نوع کاغذ Paper Type
	% 15	% 10	% 5	
357	341	335	321.5	P
257	251	247	232	NP

می‌باید افزایش هیدرولیز سلولز باعث کاهش دمای تخریب ابتدایی سلولز می‌شود که به دلیل تخریب نواحی بی‌شکل سلولز به وجود می‌آید (۱۰). باتوجه به اطلاعات به دست آمده پایداری حرارتی، وابسته به وزن مولکولی سلولز می‌باشد. وزن مولکولی بالای

افت بلورینگی در طی فرآیند انحلال جزئی سلولز، پایداری حرارتی نانو کاغذ را کاهش داد. تخریب سلولز در نانو کاغذ را می‌توان به دلیل کاهش وزن مولکولی سلولز و تشکیل الیگوساکاریدها دانست که این فرآیند با گسست اتصالات گلیکوزیدی ادامه

نتیجه‌گیری

انحلال جزئی سلولز با حلال استامیدی روشی مستقیم و آسان برای تهیه نانو فیلم سلولزی از لیتر پنبه است. در فرآیند انحلال جزئی سلولز، مناطق بلورین به سبب مقاومت در برابر حل شدن حفظ و مناطق بی‌شکل حل می‌شوند که بازآرایی مجدد مناطق بی‌شکل به بخشی از سلولز II تغییر می‌یابد. با کنترل شرایط انحلال و خروج بموقع حلال، باز آرایشی جدید در ساختار الیاف کاغذ به وجود آمد که سبب افزایش چشمگیری در مقاومت کششی در محصول می‌شود. بالا بودن درجه پلیمرشدن لیتر پنبه، زمان انحلال تا رسیدن به شفافیت بصری را افزایش می‌دهد که در پی آن ساختار سلولز و برخی مناطق بلورین آسیب می‌بیند و سبب کاهش پایداری حرارتی می‌شود.

الیاف لیتر پنبه، مدت زمان انحلال را افزایش می‌دهد که در پی آن علاوه بر نواحی بی‌شکل، بخشی از مناطق بلورین توسط حلال تخریب می‌شود که این دو عامل منجر به کاهش شدید پایداری حرارتی در نانو کاغذ می‌گردد. تشکیل ذغال با ایجاد پیوند بین محصولات پیرولیز و پلیمریزاسیون مجدد آن‌ها ایجاد می‌شود. از آنجایی که پایداری حرارتی سلولز II و سلولز آمورف کمتر از پایداری حرارتی سلولز I است لذا با افزایش سهم سلولز سلولز II و سلولز آمورف، تخریب حرارتی زودتر شروع می‌شود و سریع‌تر پیش می‌رود. بنابراین فرصت بیشتری برای تشکیل ذغال به وجود آمده و مقدار آن زیادتر می‌شود (۱۰ و ۱۲).

منابع

1. Azubuike, C.P., Odulaja, J.O., and Okhamafe, A.O. 2012. Physicotechnical, spectroscopic and thermogravimetric properties of powdered cellulose and microcrystalline cellulose derived from groundnut shells. *Journal of Excipients and Food Chemicals*, 3(3): 106-115.
2. Duchemin, B., Newman, R., and Staiger, M.P. 2007. Phase characterisation of all-cellulose composites. The 16th International Microscopy Conference on composite materials (ICCM), Jul 8-13, Kyoto, Japan. 6p.
3. Foner, H.A., and Adan, N. 1983. The characterization of papers by X-Ray diffraction (XRD): measurement of cellulose crystallinity and determination of mineral composition. *Journal of the Forensic Science Society*, 23(4): 313-321.
4. Gindl, W., and Keckes, J. 2005. All-cellulose nanocomposite. *Polymer*, 46(23): 10221-10225.
5. Gontard, N., Duchez, C., Cuq, B., and Guilbert, S. 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Journal of Food Science and Technology*, 29(1): 39-50.
6. Gumuskaya, E., Usta, M., and Kirci, H. 2003. The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3): 559-564.
7. Innerlohinger, J., Weber, H.K., and Kraft, G. 2006. Aerocellulose: aerogels and aerogel-like materials made from cellulose. *Macromolecular Symposia*, 244(1): 126-135.
8. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., and Dorri, A. 2011. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24): 5438-5466.
9. Krassig H.A. 1993. Cellulose: structure, accessibility, and reactivity. Gordon and Breach Science, Switzerland, 240p.

10. Lin, Y.C., Cho, J., Tompsett, G.A., Westmoreland, P.R., and Huber, G.W. 2009. Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(46): 20097-20107.
11. Nishino, T., Matsuda, I., and Hirao K. 2004. All-cellulose composite. *Macromolecules*, 37(20): 7683-7687.
12. Saafan, A.A., and Habib, A.M. 1987. Influence of changes in fine structure on thermal properties of cotton fiber. *Journal of thermal analysis. Calorimetry*, 32(5): 1345-1354.
13. Shakeri, A., and P. Staiger, M. 2010. Phase transformations in regenerated microcrystalline cellulose following dissolution by an ionic liquid. *Bioresources*, 5(2): 979-989.
14. Siro, I., and Plackett, D. 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3): 459-494.
15. Troedec, M., Sedan, D., Peyratout, C., Bonnet, J., Smith, A., Guinebretiere, R., Gloaguen, V., and Krausz, P. 2008. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibers. *Composite. Part A*. 39(3): 514-522.
16. Wang, B., Sain, M., and Oksman, K. 2007. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale, *Applied Composite Materials*. 14(2): 89-103.
17. Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G., Shakeri, A., and morimune, S. 2010. All-cellulose nanocomposite made from nanofibrillated cellulose. *Advanced Composites letters*. 19(6): 190-195.
18. Yousefi, H., Faezipour, M., Nishino, T., Shakeri, A., and Ebrahimi, G. 2011a. All-cellulose composite and nanocomposite made from partially dissolved micro- and nanofibers of canola straw. *Polymer Journal*, 43(1): 559-564.
19. Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G., and Shakeri, A. 2011b. Direct fabrication of all-cellulose nanocomposite from cellulose microfibrils using ionic liquid-based nanowelding. *Biomacromolecules*, 12(11): 4080-4085.
20. Zohuriaan-mehr, M.J. 2007. Cellulose and its derivatives. Iran polymer society Press, Tehran, 60p. (In Persian)



Production and evaluation of Nano-paper from cotton linter by partial dissolution method

S.A. Nasehi¹, *S.M. Zabihzadeh², H. Yousefi³ and H. Kermanian⁴

¹M.Sc. of Wood and Paper Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University,

²Associate Prof., Dept., of Wood and Paper Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, ³Assistant Prof., Dept., of Wood Technology and Engineering, University of Agricultural Sciences and Natural Resources of Gorgan, ⁴Associate Prof., Dept., of Cellulose and Paper Engineering, Shahid Beheshti University

Received: 06/29/2016; Accepted: 06/29/2017

Abstract

Background and objectives: The use of cellulose at nanoscale has been greatly studied for the production of biological compounds due to its high strength, low weight and biodegradability. Nanostructures are synthesized through two mechanisms including top-down and bottom-up approaches. In this study, top-down partial dissolution was used as a simple and fast technique to produce nano cellulose. By controlling dissolution parameters such as time, the solvent interrupts the adjacent nanofibrils linking which is supplied through hydrogen bonds, and solves partially outer chains of nanofibril. During solvent rinsing, the partially dissolved chains re-solidified and welded each other, making consolidated structure in which the main components are undissolved native nanofibrils surrounded by cellulose type II and non-crystalline cellulose. Because of this, the final film was named Nano-paper. This study considers the characteristics of fully biocompatible Nano-paper directly produced from cotton linter fibers by partial dissolution method.

Materials and Methods: Refining the cotton linter fibers was done in three steps; pneumatic, washing with hot water followed by treating with sodium hydroxide. The handsheets were made by TAPPI standard method. The partial dissolutions of papers with high content of alpha cellulose were done in the solvent N, N-dimethyl acetamide/ 9% lithium chloride (DMAC/LiCl) and translucent cellulose Nano-paper was obtained through pressing and drying the resulting gel. To evaluate the properties of the Nano-paper, field emission scanning electron microscopy, X-ray diffraction, mechanical properties and thermal gravimetric analysis were used.

Results: The diameter of undissolved nanofibrils in Nano-paper fell between 60 and 66 nm. Electron micrographs showed that Nano-paper had more uniformity than paper. Visual transparency (back view) of Nano-paper was significant due to the liberalization of cellulose nanostructures, the increase of uniformity and density, the loss of surface roughness and the increase of light transmission. The results of tensile properties showed that the Nano-paper tensile stress was higher than that of paper. Paper and Nano-paper tensile stresses were 8.02 and 27.28 MPa, respectively and tensile modulus elasticities were 0.483 and 0.649 GPa, respectively. X-ray diffraction (XRD) of paper matched cellulose type I. During partial dissolution/re-solidification cellulose type II was appeared and non-crystalline phase increased judging from XRD data. The crystallinity degree of paper and Nano-paper were measured 84.9 and 54.89%, respectively. The crystallite size of paper and Nano-paper obtained 6.44 and 2.55 nm, respectively. The thermal stability of Nano-paper was less than that of paper.

Conclusions: In Nano-paper structure, undissolved cellulose type I β (undissolved nanofibrils) played reinforcing a phase role, and cellulose type II and the amorphous cellulose formed the matrix phase. Partial dissolution destroyed part of the crystals and after solvent rinsing and re-solidification, some parts of the amorphous chains were rearranged to form crystals of cellulose type II. Finally, a tough translucent Nano-paper was produced by creating consolidated nano structures. The reduction of cellulose crystallinity in Nano-paper resulted in the loss of thermal stability in Nano-paper.

Keywords: Biocompatible, Partial dissolution, Visual transparency, Cotton linter, Nano paper

*Corresponding author: m.zabihzadeh@sanru.ac.ir

