

اثر زمان انحلال و حلال بازیافت شده بر فرآیند نانو جوشکاری نانوفیبرسلولز

چکیده

در این مطالعه، نانو کامپوزیت تمام سلولزی از طریق انحلال جزئی-نانوجوشکاری نانو فیبرهای سلولزی (تهیه شده از شرکت نانو نوین پلیمر) با حلال یونی ساخته شد و اثر زمان انحلال نانو فیبرها و حلال بازیافتی بر فرآیند نانو جوشکاری و ویژگی‌های نانو کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. شش زمان ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه برای انحلال جزئی نانو فیبرهای سلولزی به کار گرفته شد. نتایج نشان داد با افزایش زمان انحلال درجه کریستالی و ابعاد کریستال‌های سلولز کاهش و مقدار سلولز غیر کریستالی افزایش یافت. تصاویر میکروسکوپی هم‌گویای کاهش قطر نانو فیبرها در اثر انحلال جزئی و افزایش مقدار ناحیه جوش (عمدتاً سلولز غیرکریستالی و در نقش فاز ماتریس) نانو کامپوزیت بود. با افزایش زمان انحلال تا ۳۰ دقیقه، مقاومت و مدول یانگ و کرنش در نقطه شکست افزایش یافت منتهی بعد از زمان ۳۰ دقیقه مقاومت و مدول روند کاهشی پیدا کرده و کرنش همچنان روند صعودی خود را حفظ نمود. با عنایت به بهینه بودن ویژگی‌های نانو کامپوزیت ساخته شده در زمان ۳۰ دقیقه، حلال بازیافتی نیز در همین زمان جهت انحلال جزئی نانو فیبرها مورداستفاده قرار گرفت. نتایج در این بخش حاکی از مشابهت همه ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی و مشابهت تصاویر میکروسکوپی نانو کامپوزیت ساخته شده با حلال بازیافتی با ویژگی‌های نانو کامپوزیت ساخته شده با حلال تازه بود.

واژگان کلیدی: نانو جوشکاری، بازیافت حلال، نانوفیبرسلولز، نانو کامپوزیت تمام سلولزی.

حسین یوسفی^{۱*}
مهدی مشکور^۱
ابوالقاسم خزاعیان^۱
تقی طبرسا^۲

^۱ دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

^۲ استاد گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:

hhousefi@gau.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۱۸

مقدمه

سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر زیستی و با خواص جالبی نظیر استحکام بالا، زیست‌تخریب‌پذیری و ارزانی مورد توجه محققان علوم مختلف قرار گرفته است. این ماده در مقیاس نانومتری از نانو ساختارهایی به نام نانو کریستال (ضخامت ۳ تا ۷ نانومتر) و نانوفیبریل (ضخامت ۳ تا ۴۰ نانومتر) تشکیل شده است. در بین نانو ساختارهای سلولزی فاصله و گسستگی وجود دارد. وجود این فضاها

این فرصت را ایجاد کرد تا با روش‌های مختلف بالا به پایین نظیر روش‌های شیمیایی و مکانیکی نانو سلولز استخراج شود [۱]. Nishino و همکاران (۲۰۰۴) کامپوزیت‌های تمام سلولزی را معرفی نمودند. در این کامپوزیت‌ها فاز تقویت‌کننده و فاز ماتریس هر دو از جنس سلولز هستند. نانو کامپوزیت به کامپوزیتی اطلاق می‌شود که در ساختار آن حداقل یک نانو ماده باشد [۲]. به‌طور مشابه، اگر در ساخت کامپوزیت تمام سلولزی از نانو سلولز استفاده شود به کامپوزیت حاصل واژه نانو کامپوزیت تمام

یونی نقش اصلی را در شکستن پیوندهای هیدروژنی و انحلال سلولز دارد. از آنجایی که هیگروسکوپي این حلال زیاد است لذا وجود اندک رطوبتی در آن سبب کاهش معنی داری در انحلال سلولز می شود چراکه آب رقیبی برای حلال جهت تشکیل پیوند هیدروژنی با سلولز است [۱].

نانو جوشکاری به فرآیند جوشکاری نانو ساختارها می گویند. نانو جوشکاری جزو تحقیقات مهم روز دنیا است که در دهه اخیر به ویژه به دلیل پیشرفت های علوم و تکنولوژی میکرو/نانو الکترونیک، بر اهمیت آن افزوده شده است. تحقیقات متعددی در این زمینه غالباً روی نانولوله های کربنی انجام شده است [۸]. این فرآیند جزو روش های ساخت "پایین به بالا"^۴ در نانو فناوری است و از چندین عامل برای جوش دادن مواد در مقیاس نانو استفاده شده که از جمله مهم ترین آن ها می توان به عامل هایی نظیر التراسونیک، لیزر، حرارت، فرکانس رادیویی، حلال و غیره اشاره کرد. جوشکاری پلیمرها زمانی اتفاق می افتد که زنجیره های پلیمری از سطح یک پلیمر به اندازه کافی حرکت کرده و جابجا شوند تا با زنجیره های سطح پلیمر مجاور درهم رفتگی^۵ ایجاد کنند. برای افزایش تحرک زنجیره ها از عوامل ذکر شده در بالا استفاده می شود تا دمای پلیمر افزایش یافته و از دمای انتقال شیشه پلیمر بیشتر شود و یا به نقطه ذوب برسد. در این حالت تحرک زنجیره های پلیمری بیشتر شده و با زنجیره های پلیمر مجاور درگیر می شوند. بعد از خنک شدن پلیمر، درگیری زنجیره ها سبب جوشکاری پلیمرها به هم می شود. در جوشکاری توسط حلال نیز روند مشابهی اتفاق می افتد؛ یعنی این که زنجیره های پلیمری که حل شده اند آزادی حرکت بیشتری پیدا کرده و با زنجیره های پلیمری مجاور خود درگیر می شوند. بعد از خروج حلال، تحرک زنجیره ها کم شده، فرآیند خود چسبندگی^۶ بین زنجیره ها اتفاق افتاده و ناحیه زنجیره های درهم رفته سفت و جامد می شود و به این ترتیب فرآیند جوشکاری بین پلیمرها اتفاق می افتد. نوع و شدت عامل به کار گرفته شده برای جوشکاری نقش مؤثری بر ویژگی ناحیه جوش و نهایتاً ویژگی های محصول

سلولزی اطلاق می شود. در این نانو کامپوزیت نانو ساختار سلولزی حل نشده و سلولز غیر کریستالی (حاصل انحلال و منجمدسازی مجدد) به ترتیب به عنوان فاز تقویت کننده و فاز ماتریس محسوب می شوند. هرچند این دو فاز از لحاظ شیمیایی یکسان هستند منتهی از نظر فیزیکی و مکانیکی تفاوت هایی دارند لذا ترکیب آن ها سبب ایجاد محصول جدید با قابلیت های بهتر می گردد. پارامترهای مختلفی نظیر نوع حلال، زمان انحلال، نسبت حلال به سلولز، دمای انحلال، منبع و خلوص سلولز و غیره در ساخت این محصول و خواص آن اثرگذارند [۲، ۱ و ۳]. یکی از پارامترهای مهم در تولید نانو کامپوزیت تمام سلولزی رسیدن به زمان انحلال بهینه جهت ساخت نانو کامپوزیت است لذا در مطالعه حاضر این پارامتر مورد ارزیابی قرار گرفت. یکی از چالش های تولید نانو کامپوزیت تمام سلولزی این است که فرآیند تولید آن تر است یعنی از مواد شیمیایی و حلال باید استفاده نمود که این موضوع از نظر زیست محیطی قابل تأمل است. جهت کاهش تبعات منفی زیست محیطی استفاده از حلال شیمیایی، فرآیند "بازیافت حلال" می تواند ایده ای راه گشا باشد. با عنایت به این که حلال های یونی را می توان بازیافت نمود لذا بازیافت و استفاده مجدد از این حلال در این مطالعه بررسی گردید. حلال های مختلفی نظیر دی متیل استامید حاوی کلرید لیتیم^۱ و حلال های یونی برای انحلال سلولز و ساخت کامپوزیت و نانو کامپوزیت تمام سلولزی استفاده شده است [۲، ۱، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷]. در این مطالعه، از حلال ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازلیم کلراید^۲ معروف به حلال یونی برای انحلال جزئی سلولز و تهیه فاز ماتریس سلولزی استفاده شد. ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازلیم کلراید از جمله حلال های یونی بوده که دارای نقطه ذوب ۷۰ درجه سانتی گراد بوده و بالاترین ویسکوزیته را در بین حلال های یونی مورد استفاده برای سلولز دارد. این ماده یک حلال سبز و قابل بازیافت بوده که سلولز را به طور مؤثری در دمای بالاتر از ۷۰ درجه سانتی گراد حل می کند. به علاوه دارای محاسنی نظیر کارایی بالا در انحلال سلولز و انتشار کم ترکیب های آلی فرار^۳ دارد. غلظت کلر در حلال

⁴ Bottom-up fabrication

⁵ Entanglement

⁶ Cohesion

¹ Dimethyl acetamid/lithium chloride

² 1-butyl 3-methyl imidazilium chloride (BMIMCl)

³ Volatile organic compound

بازیافت شده از ضایعات سلولزی باقیمانده از فیلتر غشا تفلونی (Advantec Co. Japan) با قطر منافذ ۲۰۰ نانومتر و روش فیلتراسیون خلأ استفاده گردید.

آزمون‌ها

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان^۲

(FE-SEM)

برای عکس برداری میکروسکوپی، نمونه‌ها ابتدا در خلأ خشک شده و سپس با ذرات پلاتینوم/پالادیم آندود شدند. نمونه‌های آندود شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان با ولتاژ ۲-۵ کیلوولت مشاهده شدند. برای اندازه‌گیری قطر فیبرها ۱۰۰ عدد نانو فیبر در ریز نگاره‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل می در نرم‌افزار Digimizer مورد بررسی قرار گرفتند. سطح شکست کششی نمونه‌ها هم بعد از آزمون کشش مشاهده شد.

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD^۳)

در فرآیند انحلال، یکی از ساختارهای اصلی مواد که تحت تأثیر قرار می‌گیرد، ساختار کریستالی ماده است. برای مطالعه اثر انحلال بر ساختار کریستال سلولز از آزمون پراش پرتو ایکس زاویه باز^۴ استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس عمود بر نمونه در دامنه زاویه پراش ۱۰ تا ۴۰ درجه ($2\theta = 10^\circ - 40^\circ$) و با سرعت اسکن ۱/۲ (یک ممیز دو دهم) درجه بر دقیقه با دستگاه Rint مدل ۶۲۱۰۰ به دست آمد. درجه کریستالی^۵ با روش براش منحنی و جدا کردن پیک‌ها^۶ (۳) تعیین شده است. در این روش ۵ پیک مربوط به کریستال‌های سلولز در زاویه پراش ۱۵/۲، ۱۶/۱، ۲۰/۵، ۲۲/۶ و ۳۵/۵ درجه و یک پیک پهن بزرگ مربوط به ناحیه غیر کریستالی سلولز در زاویه پراش ۲۱/۵ درجه را باید در نظر گرفت [۹].

ساخته شده دارد. برای مثال در مورد سلولز، ابعاد سلولز، نوع حلال و زمان و دمای انحلال می‌تواند بر ویژگی‌های ناحیه جوشکاری شده و (نانو) کامپوزیت تمام سلولزی اثر داشته باشد بر این اساس این مطالعه طراحی شد تا اثر زمان انحلال و حلال بازیافتی بررسی گردد.

مواد و روش‌ها

برای نانو جوشکاری نانو فیبرهای سلولزی، ابتدا نانو کاغذ با روش تجربه شده در گزارش Yousefi و همکاران (۲۰۱۱) ساخته شد [۱]. به این ترتیب که ابتدا با فیلتر خلأ و پرس گرم (فشار ۱/۵ مگاپاسکال) نانو کاغذ از نانو فیبرهای سلولزی ساقه کلزا تهیه شد. سپس نانو جوشکاری روی فیبرهای فیلم سلولزی انجام گرفت. انحلال جزئی با حلال یونی به این صورت انجام گرفت که ابتدا حلال و نانو کاغذ به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند و سپس انحلال جزئی در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد طی شش زمان ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه با نسبت حلال به سلولز ۵ درصد انجام شد. بعد از زمان‌های تعیین شده، طرف‌ها از آون خارج و در شرایط اتاق به مدت یک ساعت قرار گرفتند و طی این مدت مقدار مناسبی اتانول به سیستم اضافه کرده تا جایگزین حلال شده و بتواند آن را از سلولز جدا کند. روند جداسازی حلال با تکرار افزودن اتانول تازه و خارج کردن اتانول قدیمی‌تر نهایی شد. همزمان با جداسازی حلال از سلولز، بخش‌های حل شده به تدریج حالت زل‌مانندی پیدا کردند که نشانه سفت شدن تدریجی آن‌ها است. روند تکمیل جامدسازی مجدد^۱ و نانو جوشکاری بخش‌های حل شده با یک مرحله پرس سرد در فشار ۱ مگاپاسکال و خشک‌کنی در آون خلأ در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت تکمیل و نانو کامپوزیت تمام سلولزی ساخته شد.

جهت بازیافت حلال مخلوط اتانول و حلال یونی را که در مرحله خارج‌سازی حلال از نمونه تهیه شد تا دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دهی شد تا اتانول به دلیل پایین بودن نقطه جوش و تبخیر (حدود ۶۵ درجه سانتی‌گراد) از مخلوط خارج شده و این مرحله ۲۴ ساعت جهت اطمینان از خروج کامل اتانول ادامه یافت. جهت فیلتر نمودن حلال

^۲ Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), JSM-6700F; JEOL Ltd., Japan

^۳ Platinum/Palladium (Pt/Pd)

^۴ X-ray diffraction

^۵ Wide angle x-ray scattering (WAXS)

^۶ RINT-2100, Rigaku Co., Japan

^۷ Crystallinity index

^۸ Curve fitting and peak deconvolution

^۱ Resolidification

ضایعاتی در آن دیده نمی‌شود. این مسئله به خاطر استفاده از فیلتر غشا تفلونی با قطر ۲۰۰ نانومتر بوده است. که سبب فیلتر شدن ضایعات سلولزی در حلال شده است. به علاوه رنگ حلال بازیافت شده کمی تیره‌تر از حلال تازه بود که احتمالاً به دلیل مراحل حرارت دهی بوده که طی دو مرحله انحلال جزئی و بازیافت حلال ایجاد شده است [۱۱].

میکروسکوپ الکترونی FE-SEM

شکل ۲، اثر زمان‌های مختلف انحلال بر نانو جوشکاری نانو فیبرهای سلولزی را در سطح شکست کششی نمونه‌ها نشان می‌دهد. قطر متوسط نانو فیبرها قبل و بعد از زمان‌های مختلف انحلال جزئی روی هر ریز نگاره درج شده است. همان طوری که شکل نشان می‌دهد نانو کاغذ دارای ساختاری نسبتاً متخلخل‌تر نسبت به نانو کامپوزیت‌ها می‌باشد. با افزایش زمان انحلال از قطر نانو فیبرها کاسته شده و به حجم سلولز غیر کریستالی که عامل نانو جوشکاری و فاز ماتریس است افزوده می‌شود. با افزایش حجم سلولز غیر کریستالی نانو کامپوزیت تمام سلولزی با ساختار کاملاً یکنواخت و یکپارچه^۶ تهیه گردید. نانو کامپوزیت تولیدشده با حلال بازیافتی با زمان انحلال ۳۰ دقیقه هم در ظاهر شبیه به نانو کامپوزیت تهیه‌شده با حلال اصلی بود که نشان می‌دهد حلال بازیافتی از کارایی مناسب برخوردار بوده است.

$$CrI = I_{Cr}/I_T \quad (1)$$

که در آن CrI: درجه کریستالی (درصد)، I_{Cr} : مساحت زیر منحنی پیک‌های مربوط به کریستال (واحد اختیاری) I_T : مساحت کل پیک‌ها شامل پیک‌های کریستال و سلولز غیر کریستالی (واحد اختیاری) است. برای برازش منحنی از نرم‌افزار Fityk استفاده شد. بعد از برازش منحنی، پیک مربوط به سلولز I در زاویه پراش ۲۲/۷ درجه برای تعیین اندازه کریستال لحاظ شد. برای محاسبه ضخامت نانو کریستال از معادله شرر^۵ استفاده شده است [۱۰].

$$D = \lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

که در آن D: ضخامت کریستال (نانومتر)، λ : طول موج اشعه ایکس (۱۵۴۱۸ نانومتر)، θ : زاویه پراش^۳ (درجه)، β پهنای انتگرالی^۴ تصحیح شده برای پیک زاویه پراش ۲۲/۷ درجه (رادیان).

آزمون کشش

آزمون کشش با استفاده از دستگاه کشش استاتیکی^۵ در دمای اتاق انجام شد. نمونه‌ها دارای طول ۲۰ میلی‌متر و پهنای ۴ میلی‌متر بودند. بار با سرعت ۱ میلی‌متر بر دقیقه اعمال شد و سلول بار دستگاه ۱۰۰۰ نیوتن بود. مقدار متوسط مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش در نقطه شکست ۵ نمونه از هر تیمار اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

بازیافت حلال

شکل ۱، حلال تازه و بازیافت شده را نشان می‌دهد. راندمان بازیافت ۹۴ درصد بوده است و در ظاهر هیچ‌گونه

¹ Arbitrary unit

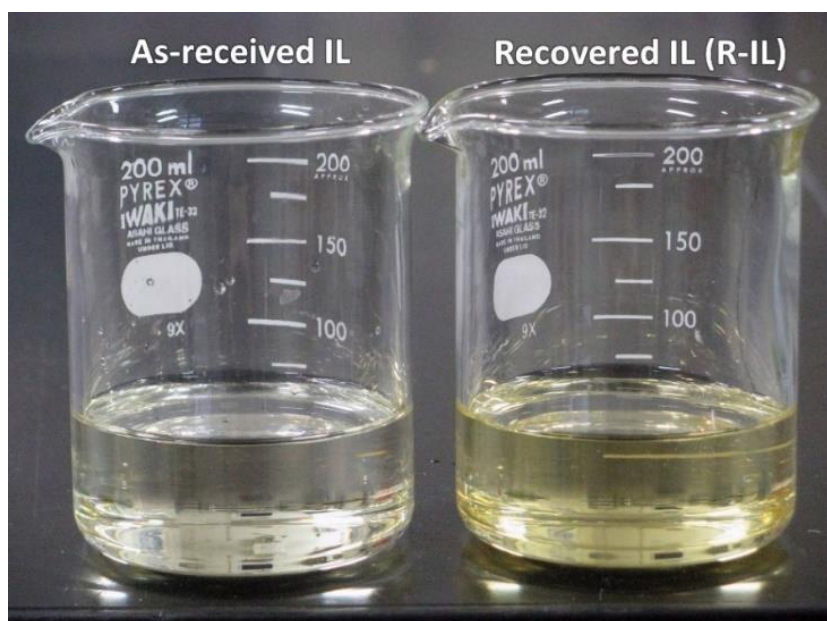
² Scherrer's equation

³ Diffraction angle

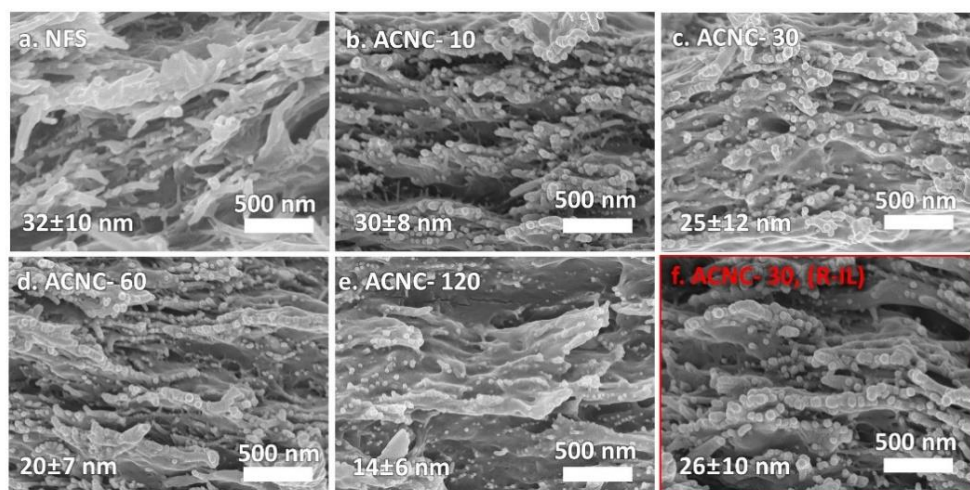
⁴ Integral width

⁵ Autograph AGS (Shimadzu Co. Japan)

⁶ Fully consolidated structure



شکل ۱- حلال یونی تازه (As-received IL) و حلال بازیافت شده (Recovered IL)



شکل ۲- ریز نگاره میکروسکوپ الکترونی FE-SEM از سطح مقطع شکست کششی نمونه‌ها. (a) سطح مقطع فیلم خالص نانو فیبر سلولز (نانو کاغذ)، (b، c، d، e) به ترتیب مربوط به نانو کامپوزیت تمام سلولزی تهیه شده با حلال بکر و زمان انحلال ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه می‌باشد. (f) نانو کامپوزیت تمام سلولزی تهیه شده با حلال بازیافت شده و زمان انحلال ۳۰ دقیقه

ها به هم نزدیک شده و در فاصله معینی از اتم‌ها فرآیند خود چسبندگی^۱ بین زنجیره‌های درهم‌رفته نانوفیبریل‌ها اتفاق افتاده لذا با همدیگر و زنجیره‌های حل شده نانوفیبریل‌های مجاور جوش می‌خورند. نواحی جوش همان نقش فاز ماتریس در نانو کامپوزیت را به عهده دارد و چون

پدیده نانو جوشکاری در این تصاویر را می‌توان این-گونه تفسیر نمود که در اثر انحلال، نانوفتآوری‌ها دچار انحلال جزئی می‌شوند به این صورت که زنجیره‌های بیرونی آن‌ها در حلال حل شده لذا آزادی حرکت بیشتری در سیال حلال پیدا می‌کنند. افزایش تحرک زنجیره‌های حل شده می‌تواند باعث درهم‌رفتگی آن‌ها شود. بعد از خروج حلال و در طی مراحل پرس و خشک‌کنی، زنجیره-

¹ Cohesion

توان به دلیل افزایش نسبت سلولز غیر کریستالی، وجود کریستال‌های سلولز II و نیز کاهش اندازه نانو کریستال نسبت داد. بر اساس فرمول شرر (۲)، هر چه پیک پهن‌تر گردد اندازه کریستال کمتر می‌شود. در عمل هم حلال با توجه به زمان انحلال، کریستال سلولز نوع یک بتا را به‌طور جزئی تخریب کرده و لذا متوسط ابعاد کریستال کاهش می‌یابد [۱-۶، ۱۰ و ۱۱]. همان‌طور که ذکر شد انحلال زنجیره‌های سلولزی و آزادی حرکت آن‌ها درون حلال فرصت درگیری آن‌ها را بیشتر کرده و لذا با خروج حلال و خشک‌کنی، پدیده خود چسبندگی بین زنجیره‌های سلولزی رخ داده و نانو ساختارهای حل‌نشده به هم جوش می‌خورند. تا زمانی که حلال در ناحیه حل‌شده وجود دارد زنجیره‌های از سلولز که حل‌شده‌اند در اثر نیروهای برشی ساده جابجا شده و درهم‌رفتگی در آن‌ها ایجاد می‌شود. با خروج حلال بین زنجیره‌های درهم‌رفته پیوندهای هیدروژنی جدیدی ایجاد می‌گردد که سبب ایجاد جوشکاری نانو ساختارهای حل‌نشده می‌گردد [۱ و ۲].

از لحاظ ظاهری و کیفی، منحنی و عکس XRD مربوط به نانو کامپوزیت تمام سلولزی تهیه‌شده با حلال تازه مشابه با منحنی و عکس XRD نانو کامپوزیت تمام سلولزی تهیه‌شده با حلال بازیافتی بود.

شکل ۴، a) مقایسه منحنی XRD نانو کاغذ و نانو کامپوزیت تهیه‌شده با زمان انحلال ۱۲۰ دقیقه، b) درجه کریستالی نمونه‌ها و c) اندازه کریستال نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

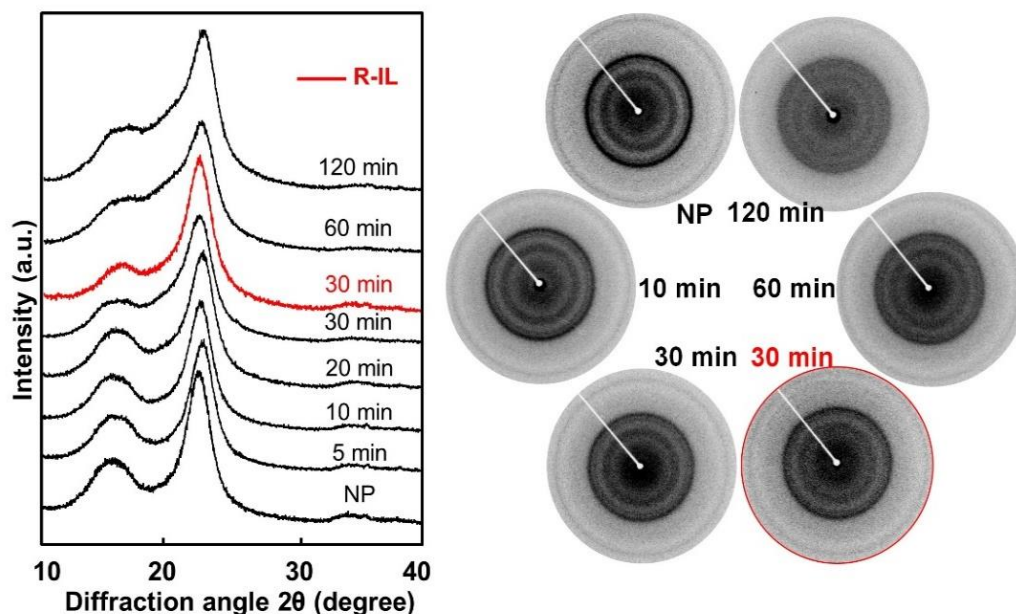
فرآیند جوش بین نانو ساختارها اتفاق می‌افتد، اصطلاح نانو جوشکاری به آن اطلاق می‌شود. در واقع ماتریس سلولزی بخش‌های مغزی نانوفیبریل را احاطه کرده، فضاهای خالی را پوشانده و نانوفیبریل‌های مجاور را به هم جوش می‌دهد. لذا در اثر افزایش زمان انحلال جزئی به حجم سلولز غیر کریستالی و مقدار فاز نانو جوشکاری شده افزوده‌شده و نانو کامپوزیت تمام سلولزی با یک ساختار یکپارچه‌تر و یکنواخت‌تر به دست می‌آید [۱۰].

آزمون XRD

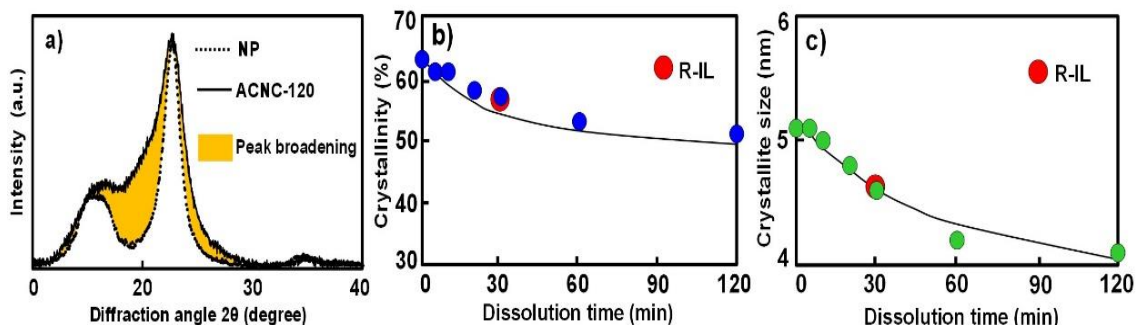
شکل ۳، اثر انحلال جزئی بر الگوها و عکس‌های پراش پرتو ایکس تهیه‌شده در جهت عمود بر سطح نمونه‌ها را نشان می‌دهد. عکس‌های پراش پرتو ایکس شامل حلقه‌های هم‌مرکزی به نام حلقه‌های دبی-شرر^۱ هستند که همان انعکاس پیک‌های مختلف کریستال در بازه زاویه پراش ۱۰ تا ۴۰ درجه هستند. برای مثال، پرننگ‌ترین حلقه در این عکس مربوط به بزرگ‌ترین پیک کریستال سلولز است که در زاویه پراش حدود ۲۲/۷ درجه است. در مورد نانو کاغذ، حلقه‌های دبی-شرر واضح و با مرزهای تقریباً مشخص هستند که این ویژگی به سلولز I نسبت داده می‌شود. بعد از انحلال جزئی-نانو جوشکاری حلقه‌های دبی-شرر پخش تر و محوتر می‌شوند به طوری که مرز بین آن‌ها از بین می‌رود. این پدیده را می‌توان به افزایش نسبت سلولز غیر کریستالی و کاهش درجه کریستالی نسبت داد [۱ و ۲].

در اثر انحلال سلولز و نانو جوشکاری، پیک در زاویه 2θ حدود ۱۸ درجه پهن‌تر می‌شود. پهن‌شدگی پیک را می

¹ Debye-Scherrer rings



شکل ۳- اثر نانو جوشکاری بر الگوها و عکس‌های پراش پرتو ایکس



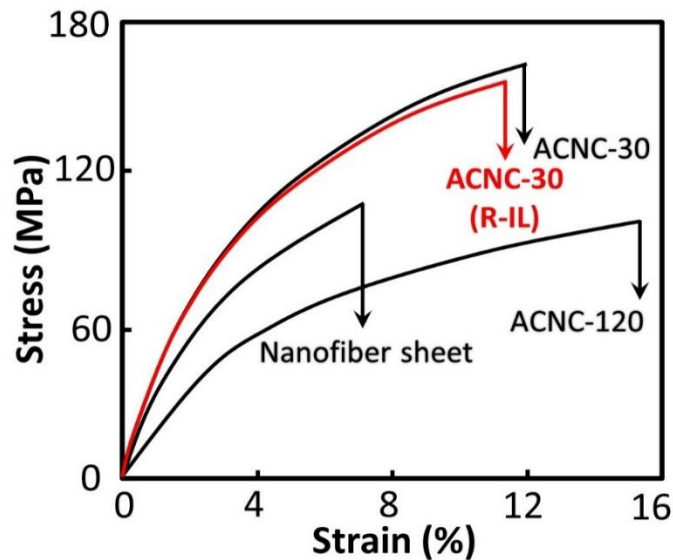
شکل ۴ - مقایسه منحنی XRD نانو کاغذ و نانو کامپوزیت تهیه شده با زمان انحلال ۱۲۰ دقیقه، (b) درجه کریستالی نمونه‌ها و (c) اندازه کریستال نمونه‌ها

کریستال آن‌ها ۴/۶ نانومتر بوده است. همانند تشابه کیفی، تشابه کمی در ویژگی‌های کریستالی نمونه‌های تهیه شده با حلال تازه و بازیافت شده حاکی از موفق بودن بازیافت حلال و کارایی مناسب حلال بازیافت شده در انحلال جزئی نانو فیبرهای سلولزی بوده است.

شکل ۵، منحنی تنش-کرنش نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان طوری که دیده می‌شود تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین خواص مکانیکی نانو کاغذ و نانو کامپوزیت تمام سلولزی تهیه شده با زمان‌های مختلف انحلال جزئی دیده می‌شود. خواص مکانیکی نانو کامپوزیت تهیه شده با حلال تازه و بازیافت شده نیز مشابه به هم بودند.

همان طوری که شکل ۴a نشان می‌دهد با نانو جوشکاری پیک‌های الگوی پراش پرتو ایکس پهن شدند که بارنگ زرد مشخص شده‌اند. دلیل این پهن‌شدگی افزایش نسبت سلولز غیر کریستالی، کریستال‌های سلولز II و همچنین کاهش اندازه نانو کریستال است [۱-۶، ۱۰ و ۱۱]. درجه کریستالی و اندازه کریستال در نمونه نانو کاغذ به ترتیب برابر با ۶۳ درصد و ۵/۱ نانومتر بود. این مقادیر برای نانو کامپوزیت تهیه شده با زمان انحلال ۱۲۰ دقیقه به ترتیب برابر با ۵۱ درصد و ۴/۱ نانومتر محاسبه گردید.

درجه کریستالی نانو کامپوزیت تهیه شده با حلال تازه و بازیافت شده به ترتیب برابر با ۵۷ و ۵۶/۵ درصد و اندازه

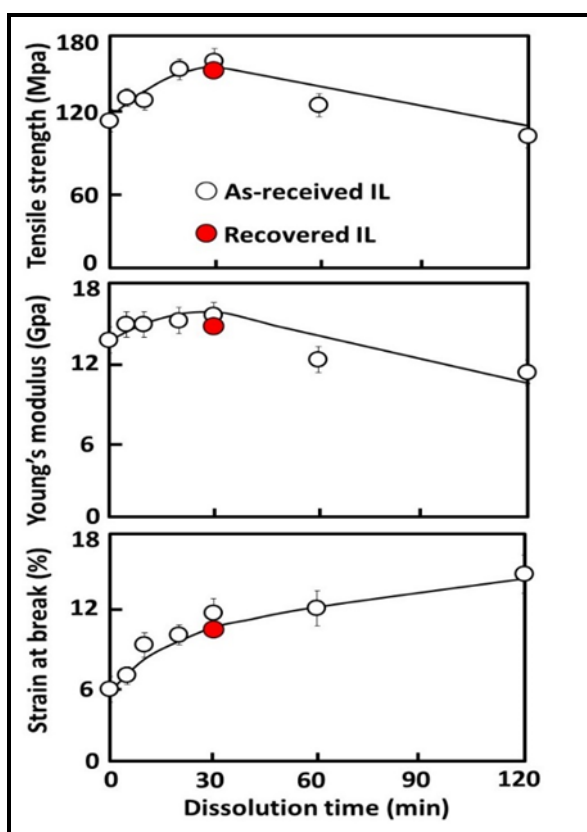


شکل ۵- منحنی تنش کرنش نمونه‌ها

درهم‌تنیدگی (درهم‌رفتگی) زنجیره‌های سلولزی در مقیاس نانو به وجود آمده، فضاهای بین نانو ساختارها پر شده و یک سطح مشترک بسیار مؤثر بین نانو ساختارهای سلولزی (فاز تقویت‌کننده) و سلولز غیر کریستالی (فاز ماتریس) به وجود می‌آید. لذا زنجیره‌های حل‌شده نانوفیبریل و نانو کریستال درون یک نانو فیبر باهم و با نانو ساختارهای متناظر نانوفیبرهای مجاور درهم‌رفته و جوش می‌خورند و از این طریق یک شبکه سراسری از فاز ماتریس-تقویت‌کننده ایجاد می‌شود. در این حالت اگر نیرویی به یک نقطه از نانو کامپوزیت وارد شود تنش به سراسر شبکه انتقال می‌یابد و در حالت ایده آل همه نانوفناوری‌ها و نانو کریستال‌ها در انتقال تنش نقش خواهند داشت. علت کاهش خواص مکانیکی در زمان‌های بالای انحلال به کاهش شدید درجه کریستالی و اندازه کریستال و کاهش سهم فاز تقویت‌کننده برمی‌گردد. تشابه خواص مکانیکی نانو کامپوزیت تهیه‌شده با حلال تازه و بازیافت شده حاکی از موفقیت در بازیافت حلال و کارایی مشابه آن با حلال تازه در انحلال جزئی سلولز است.

شکل ۶، اثر زمان انحلال بر مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش در نقطه شکست را نشان می‌دهد. با افزایش زمان انحلال تا ۳۰ دقیقه، مقاومت و مدول یانگ و کرنش در نقطه شکست نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافته منتهی بعد از زمان ۳۰ دقیقه مقاومت و مدول روند کاهشی پیدا کرده و کرنش همچنان روند صعودی خود را حفظ نمود. مقاومت و مدول یانگ و کرنش نانو کاغذ به ترتیب ۱۱۴ مگا پاسکال، ۱۳/۶ مگا پاسکال و ۵/۷ درصد بود. حداکثر مقاومت و مدول یانگ مربوط به نانو کامپوزیت تهیه‌شده با زمان انحلال ۳۰ دقیقه به ترتیب برابر با ۱۶۰ مگا پاسکال، ۱۵/۵ مگا پاسکال به دست آمد. مقادیر متناظر این خواص برای نانو کامپوزیت تهیه‌شده با حلال بازیافتی به ترتیب برابر با ۱۵۷ مگا پاسکال و ۱۵ مگا پاسکال بوده است. کرنش نانو کامپوزیت تهیه‌شده با حلال تازه و بازیافتی به ترتیب برابر با ۱۱/۷ و ۱۱/۲ درصد بود. مقاومت و مدول یانگ و کرنش نانو کامپوزیت تهیه‌شده با زمان انحلال ۱۲۰ دقیقه به ترتیب ۱۰۲ مگا پاسکال، ۱۱/۱ مگا پاسکال و ۱۴/۸ درصد محاسبه گردید. در اثر فرآیند انحلال جزئی/نانو جوشکاری بی‌نظمی و

¹ Nanoscale entanglement



شکل ۶- اثر زمان انحلال بر مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش در نقطه شکست

نتیجه‌گیری

حلال در این مطالعه با موفقیت همراه بوده به طوری که خواص نانو کامپوزیت تهیه‌شده با حلال بازیافت شده مشابه خواص نانو کامپوزیت تهیه‌شده با حلال تازه بود که از نظر مسائل زیست‌محیطی و اقتصادی می‌تواند حائز اهمیت باشد.

در این مطالعه به بررسی اثر زمان انحلال و بازیافت حلال بر نانو جوشکاری و خواص نانو کامپوزیت تمام سلولزی پرداخته شد. اثر زمان انحلال اثر چشمگیری بر نانو جوشکاری نانو فیبرهای سلولزی و کلیه خواص فیزیکی و مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها داشته است. بازیافت

منابع

- [1] Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G., Shakeri, A., 2011. Direct fabrication of all-cellulose nanocomposite from cellulose microfibrils using ionic liquid-based nanowelding. *Biomacromolecules.*, 12(11):4080–5.
- [2] Nishino, T., Matsuda, I., Hirao, K., 2004. All-cellulose composite. *Macromolecules.*, 37(20):7683–7.
- [3] Yousefi, H., Mashkour, M., Yousefi, R., 2015. Direct solvent nanowelding of cellulose fibers to make all-cellulose nanocomposite. *Cellulose.*, 22(2):1189–200.
- [4] Yousefi, H., Nishino, T., Shakeri, A., Faezipour, M., Ebrahimi, G., Kotera, M., 2013. Water-repellent all-cellulose nanocomposite using silane coupling treatment. *J Adhes Sci Technol.*, 27(12): 1324-133.
- [5] Ghaderi, M., Mousavi, M., Yousefi, H., Labbafi, M., 2014. All-cellulose nanocomposite film made from bagasse cellulose nanofibers for food packaging application. *Carbohydr Polym.*, 104(1):59–65.

- [6] Gindl, W., and Keckes, J., 2005. All-cellulose nanocomposite. *Polymer (Guildf)*, 46(23):10221–5.
- [7] Mashkour, M., Tajvidi, M., Kimura, F., Yousefi, H., & 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*, 6(11), 8165-8172.
- [8] Changxin C, Yafei Z. 2009. Nanowelded carbon nanotubes. Springer, New York
- [9] Kasai, N., Kakudo, M., & Kasai-Kakudo... (2005). X-ray Diffraction by Macromolecules. Kodansha. Vol. 33, Springer series in chemical physics CN., 504 p.
- [10] Yousefi, H., Faezipour, M., Nishino, T., Shakeri, A., & Ebrahimi, G., 2011. All-cellulose composite and nanocomposite made from partially dissolved micro-and nanofibers of canola straw. *Polymer Journal*, 43(6), 559.
- [11] Duchemin, B. J., Mathew, A. P., & Oksman, K., 2009. All-cellulose composites by partial dissolution in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(12), 2031-2037.

Effect of dissolution time and recycled solvent on the nanowelding process of cellulose nanofiber

Abstract

In this study, all-cellulose nanocomposite was prepared through partial dissolution-nanowelding of cellulose nanofibers (prepared from Nano Novin Polymer Co.) using ionic liquid and the effect of dissolution time and recycled solvent on nanowelding process and nanocomposite properties was investigated. Also, six times of 5, 10, 20, 30, 60 and 120 min were used as dissolution times to partially dissolve cellulose nanofibers. Results showed that with increasing dissolution time, crystallinity increased and crystallite size decreased. FE-SEM micrographs confirmed that increasing dissolution time led to a decrease in nanofiber diameter and an increase of welding area. With the increase of dissolution time, tensile strength and Young's modulus increased. But, these mechanical properties dropped over dissolution time longer than 30 min. However, the longer the dissolution time, the higher the strain at break. Since all-cellulose nanocomposite prepared with dissolution time of 30 min showed the highest mechanical properties, recycled solvent was also used just for 30 min as dissolution time to partially dissolve cellulose nanofibers. The results of this section showed that nanocomposite prepared with as-received solvent had similar properties with that of prepared by recycled solvent.

Keywords: Nanowelding, Solvent recovering, Cellulose nanofibers, All-cellulose nanocomposite.

H. Yousefi^{1*}
M. Mashkour¹
A. Khazaecian¹
T. Tabarsa²

¹ Associate Professor, Department of Wood Technology and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

² Professor, Department of Wood Technology and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Corresponding author:
hyousefi@gau.ac.ir

Received: 2019/09/13
Accepted: 2020/01/26