

بررسی انحلال و بازسازی مواد لیگنوسلولزی در حلال‌های یونی ۱-بوتیل-۳-متیل-۱-ایمیدازولیوم کلرید و ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم متیل سولفات و تعیین برخی از خواص فیزیکی و مکانیکی

ابراهیم حجتی مروست،^۲ علی عبدالخانی*،^۳ علی نقی کریمی،^۴ یحیی همزه

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد،^۲ استادیار،^۳ استاد،^۴ دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

چکیده

در این بررسی از دو حلال یونی ۱-بوتیل-۳-متیل-۱-ایمیدازولیوم کلرید (BMIMCl) و ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم متیل سولفات ([BMIM][MeSO₄]) برای انحلال آرد چوب، خمیر کاغذ CMP و سلولز استفاده شد. بررسی‌ها نشان داد که حلال ([BMIM][MeSO₄]) قادر به انحلال مواد لیگنوسلولزی به طور کامل نیست و فرآوری با حلال سبب تشکیل ترکیبات تخریبی محلول در آب گردید، اما فرآوری با BMIMCl سبب انحلال مواد لیگنوسلولزی شد. چگالی، شفافیت، جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت فیلم‌های سلولزی بازسازی شده نسبت به CMP و آرد چوب با اختلاف قابل ملاحظه‌ای زیادت‌تر و CMP از آرد چوب نیز بیشتر بود. همچنین، فیلم سلولزی کمترین نفوذپذیری بخار آب نسبت به CMP و آرد چوب داشتند. مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش در نقطه شکست فیلم سلولزی نسبت به فیلم تهیه شده از CMP و آرد چوب با اختلاف چشمگیری بیشتر بود.

واژگان کلیدی: مواد لیگنوسلولزی، انحلال، حلال یونی، ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم کلرید، ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم متیل سولفات، خواص فیزیکی و مکانیکی

مقدمه

چوب فراوان‌ترین منبع لیگنوسلولزی بر روی کره زمین است. اگرچه استفاده از چوب به عنوان یک ماده برای ساخت ساز، سوخت و فراورده‌های دیگر پیشینه‌ای درازمدت دارد، تبدیل آن به سوخت‌های زیستی، ترکیبات شیمیایی گران قیمت، چندسازه‌ها و فراورده‌های زیستی در سال‌های اخیر با توسعه مهندسی زیستی^۱ و شیمی کاتالیزورها موضوع جدیدی است. مواد لیگنوسلولزی با ساختار پیچیده‌ای که دارند در حلال‌های متداول آلی نامحلول هستند و برای واکنش پذیر کردن، آن‌ها را باید به طور شیمیایی یا مکانیکی عمل آوری نمود. روش فراوری، به ویژه با روش(های) شیمیایی، متأسفانه سبب ایجاد ترکیبات شیمیایی ناسازگار با طبیعت می‌شود. به طور مثال NaOH و NaSH در فرایند لیگنین‌زدایی سبب ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی می‌شود. در فرایندهای شیمیایی از حلال‌ها به عنوان یک بستر برای انجام واکنش‌ها استفاده می‌کنند. در سال‌های اخیر کاربرد حلال‌های یونی به عنوان "حلال‌های سبز" در فرایندهای مختلف شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است. این حلال‌ها در واقع نمک‌های مذابی هستند که فشار بخار آن‌ها در دمای محیط و بالاتر از آن در حد صفر است. این حلال‌ها دیدگاه شیمی سبز را محقق کرده‌اند. این حلال‌ها توانایی‌های بسیاری برای انحلال پلیمرها و مونومرهای طبیعی و مصنوعی را دارند. انحلال مواد سلولزی و لیگنوسلولزی در حلال‌های یونی مصرف همه جانبه این مواد را با ترکیب کردن دو اصل مهم شیمی سبز یعنی با استفاده از حلال‌های سازگار با محیط زیست و بهره‌برداری از منابع تجدید پذیر را فراهم می‌سازد. توانایی انحلال مواد سلولزی و لیگنوسلولزی در حلال‌های یونی به ویژه در شرایط ملایم موجب دسترس‌پذیری ساختار این مواد شده و امکان اصلاح شیمیایی همگن این مواد و ساخت چند سازه جدید را فراهم می‌سازد. هان و همکاران (۲۰۰۹) قابلیت کاربرد حلال‌های یونی در صنایع وابسته به چوب را بررسی کردند. نتایج نشان داد که مشکل اصلی، هزینه حلال‌های یونی می‌باشد که کاربرد آن‌ها را در مقیاس صنعتی محدود می‌کند [۱].

همکاران (۲۰۰۸) واکنش متقابل حلال‌های یونی با پلی- ساکاریدها را بررسی کردند. نتایج نشان داد که تبدیل‌های فیزیکی و شیمیایی زیادی به طور موثر انجام می‌شود و حلال یونی بازیابی می‌شود، اما بعضی واکنش‌های جانبی هم انجام خواهد شد که باید در نظر گرفته شود [۲]. زی و همکاران (۲۰۰۷) اصلاح شیمیایی کامل مواد لیگنوسلولزی را بررسی کردند. نتایج نشان داد که در شرایط ملایم (۲ ساعت، ۷۰ درجه سلسیوس) واکنش جایگزین گروه‌های عاملی چوب حل شده در حلال یونی با استیل کلراید، بنزوییل کلراید و انیدرید استیک در حضور پیریدین امکان‌پذیر است. در نبود پیریدین دیده شد که ترکیبات چوب به شدت تخریب خواهد شد [۳]. کیپلن و همکاران (۲۰۰۷) انحلال چوب در حلال‌های یونی را بررسی کردند. نتایج نشان داد که در دمای ۱۳۰-۱۱۰ درجه سلسیوس در نهایت BMIMCl می‌تواند ۷-۸٪ آرد چوب را در خود حل کند. همچنین اظهار نمودند که انحلال چوب در حلال‌های یونی کاربردهای گسترده‌ای از جمله مشتق‌سازی و جزء جزء سازی دارد [۴]. زو و همکاران (۲۰۰۶) مروری بر انحلال سلولز و کاربرد آن‌ها انجام دادند و اظهار کردند که سلولز بدون اشتقاق با حلال‌های یونی مانند BMIMCl و AMIMCl^۲ قابل حل می‌باشد و گرمادهی با ماکروویو فرایند انحلال را پرشتاب می‌کند. جزء جزء سازی مواد لیگنوسلولزی و آماده سازی مشتقات سلولزی و تهیه چندسازه‌ها دو کاربرد عمده آن می‌باشد [۵]. جیانگ و همکاران (۲۰۱۱) سلولز باگاس و سلولز چوب در حلال BMIMCl حل کردند و از آب بر اثر جداسازی از فیلم-های سلولزی استفاده کردند. درجه بلورینگی (کریستالی) سلولز باگاس بیشتر از سلولز چوب کاهش یافت. درجه کریستالی و مدول ذخیره نسبت به نمونه شاهد پیش از انحلال کاهش یافت. با سرعت بالای بارگذاری، خواص حرارتی هر دو فیلم شبیه به هم بودند [۶].

^۱ - Bioengineering^۲ - 1-allyl-3-imethylimidazolium chloride

با آسیاب تویی به مدت ۲۰ دقیقه خورد شد. همچنین از لینتر پنبه به عنوان سلولز خالص استفاده شد.

روش‌ها

فرایند انحلال

نکته مهم و قابل توجه در فرآیند انحلال، رطوبت است. حلال‌های یونی به شدت جاذب رطوبت می‌باشند و وجود رطوبت به دلیل رقابت با مواد لیگنوسولوزی و دیگر مواد، در فرآیند انحلال می‌تواند به شدت از توان حلال یونی در حل کردن مواد بکاهد. برای جلوگیری از نفوذ رطوبت دو راه کار صورت گرفت. اول اینکه نمونه‌های مواد لیگنوسولوزی در آن 102 ± 3 درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و دوم اینکه برای انحلال از ظرف‌های دردار شیشه‌ای استفاده شد. سعی شد در همه-ی تیمارها از دمای پایین (۷۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس) برای انحلال استفاده شود.

آرد چوب به نسبت ۱:۱۰ (حلال:CC):آرد چوب(g)) با حلال یونی مخلوط شد، آن‌گاه به مدت ۲ تا ۴ ساعت با همزن مغناطیسی در دمای ۷۰-۹۰ درجه سلسیوس به هم خورد تا به انحلال کامل برسد. سرعت متوسط همزن در یک ساعت اول rpm ۵۰۰ و سپس به علت افزایش گرانیروی (ویسکوز شدن) کاهش و در نهایت به rpm ۲۵۰ رسید. خمیر کاغذ CMP به نسبت ۱:۲۰ (حلال:CC):خمیر(g)) با حلال یونی مخلوط شد، پس از آن به مدت ۲ ساعت با همزن مغناطیسی در دمای ۹۰-۷۰ درجه سلسیوس هم خورد تا به انحلال کامل برسد. سرعت متوسط همزن در یک ساعت اول rpm ۵۰۰ و یک ساعت دوم rpm ۲۵۰ بود. همچنین دما در یک ساعت دوم به ۹۰ درجه سلسیوس رسانده شد.

لینتر پنبه به نسبت ۱:۲۵ (حلال:CC):لینتر(g)) با حلال یونی مخلوط شد، آن‌گاه به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی در دمای ۷۰-۹۰ درجه سلسیوس هم خورد تا به انحلال کامل برسد. سرعت متوسط همزن در ۱۰ دقیقه اول rpm ۵۰۰ و ۱۰ دقیقه دوم rpm ۲۵۰ و ۱۰ دقیقه سوم rpm ۱۰۰ بود.

وانگ و همکاران (۲۰۱۰) انحلال سلولز را در حلال یونی مورد بررسی قرار دادند و اظهار نمودند حلال یونی BMIMCl حتی تا ۲۵ درصد وزنی، سلولز را می‌تواند در خود حل کند [۱۷]. پیو و همکاران (۲۰۰۷) در بررسی با عنوان "مایعات یونی حلال سبز برای لیگنین" انحلال لیگنین را در حلال‌های یونی مختلف بررسی کردند. نتایج نشان داد که حلال [BMIM][MeSO₄] قابلیت بالایی در انحلال لیگنین دارد [۸].

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت Merck با درجه خلوص آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت.

در این بررسی از دو نوع حلال یونی ایمیدازول پایه استفاده شد:

۱-بوتیل-۳-متیل-۱-ایمیدازولیوم کلراید (BMIMCl)^۱ که از واکنش ۱-کلروپوتان و ۱-متیل ایمیدازول با نسبت مولی برابر در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۷۲ ساعت، بر روی همزن مغناطیسی تهیه شد. آن‌گاه در سه مرحله به وسیله اتیل استات خالص سازی شد و پس از جداسازی اتیل استات، با تبخیرکن چرخشی اتیل استات به طور کامل تبخیر شد [۹، ۱۰].

۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم متیل سولفات (BMIM)[MeSO₄]^۲ که از واکنش ۱-متیل ایمیدازول با دی متیل سولفات در محیط تولوئن (به عنوان رقیق کننده بستر واکنش) به دست می‌آید و به علت گرمازا بودن شدید واکنش در حمام یخ انجام شد. برای تکمیل فرایند ساخت (سنتر) حلال تهیه شده به مدت یک ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی هم زده شد و پس از آن تولوئن که به صورت یک فاز جداگانه در روی حلال قرار گرفته بود از سطح حلال خارج و با تبخیرکن چرخشی به صورت کامل از حلال خارج شد [۱۱].

همچنین از سه ماده لیگنوسولوزی استفاده شد:

آرد چوب گونه صنوبر دلتوئیدس که با آسیاب تویی (ball-mill) به طور کامل به صورت پودر در آمد. خمیر کاغذ CMP گونه صنوبر دلتوئیدس که دیواره الیاف آن

¹ - 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride
² - 1,3-Dimethylimidazolium Methylsulfate

بررسی خواص فیزیکی

چگالی (دانسیته)

برای اندازه گیری چگالی نمونه هایی با ابعاد ۲×۲ سانتی-متر تهیه شد و به مدت ۷۲ ساعت در اتاق مشروط سازی (کلیم) با رطوبت نسبی 65 ± 5 درصد و دما ۲۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا به تعادل رطوبتی برسند. پس از توزین نمونه ها با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم، ابعاد نمونه ها با کولیس (ریز سنج) اندازه گیری شد و بر پایه رابطه ۱ چگالی محاسبه شد.

$$D = \frac{m}{V} \quad (1)$$

D: چگالی (g/cm³) / m: جرم (g) / V: حجم (cm³)

شفافیت

شفافیت نمونه ها با استفاده از دستگاه لوکسومتر مدل Testo 540 pocket sized lux meter, UK اندازه گیری شد. برای اندازه گیری شفافیت از نمونه های سالم (برش نخورده) با دست کم ۵ تکرار برای هر تیمار با استفاده از رابطه ۲ انجام شد.

(۲)

$$100 \times \frac{\text{مقدار لوکس نور عبوری از نمونه}}{\text{مقدار لوکس نور اولیه}} = \text{درصد شفافیت}$$

جذب آب و واکنشیدگی ضخامت

برای اندازه گیری میزان جذب آب و واکنشیدگی ضخامت از هر تیمار سه نمونه با ابعاد ۱/۵×۱ سانتی متر تهیه شد و پس از خشک کردن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر غوطه ور شدند و میزان جذب آب در زمان های ۱، ۶، ۲۴، ۴۸، ۷۲ ساعت اندازه گیری شد. همچنین تغییر ابعاد نمونه ها نیز برای واکنشیدگی ضخامت اندازه گیری شد.

میکروسکوپ الکترونی پیمایشی SEM^۱

برای عکس برداری میکروسکوپی، در آغاز نمونه ها در آن 3 ± 102 درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند آن گاه با ذرات طلا اندود شدند. ولتاژ در هنگام تهیه عکس ها ۱۷ کیلو ولت تنظیم شد. عکس ها با بزرگنمایی

در این شرایط دما هم به ترتیب ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سلسیوس تنظیم شد. کاهش میزان دور همزن همراه با گذشت زمان و همچنین افزایش دما از ۷۰ به ۹۰ درجه سلسیوس، به دلیل افزایش گرانروی (ویسکوزیته) محلول به علت حل شدن سلولز در حلال یونی بود. زیرا هنگامی که ویسکوزیته افزایش می یابد همزن با دور بالا قادر به چرخیدن نمی باشد.

ساخت چند سازه

پس از پایان مراحل انحلال، مواد لیگنوسلولزی حل شده درون پتری دیش ریخته شد. برای از بین بردن حباب های هوای موجود در فیلم تشکیل شده، پتری دیش دارای محلول مواد لیگنوسلولزی و حلال یونی به مدت ۳۰ دقیقه درون اتو و با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد و پس از آن به آرامی تا صفر درجه سلسیوس سرد شد. در انتها حلال یونی با استفاده از آب مقطر چندین مرتبه شستشو شد و فیلم های تهیه شده بین ورقه های کاغذ صافی قرار داده شد و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شدند. برای جلوگیری از چروکیدگی شدن در حین خشک شدن، پس از قرار دادن فیلم در لایه لای کاغذ صافی، آن ها را بین دو صفحه صاف و مسطح قرار داده و یک وزنه یک کیلوگرمی بر روی آن قرار داده شد.

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته

آزمون طیف سنجی ¹³C NMR با دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته ۵۰۰ MHz مدل JNM-ECX500 ساخت JEOL برای بررسی اولیه کیفی ساختار حلال های سنتز شده استفاده شد. در هر مورد مقداری از نمونه در مقداری از دی متیل سولفوکسید (DMSO-d₆) دوتریم دار در لوله های ۵ میلی متر حل شد. عملیات پویس در شرایط دوره ای زیر انجام گرفت: پهنای پالس ۹۰ درجه، زمان پویس (گردآوری داده) ۱.۴ ثانیه و دوره تاخیر ۴ ثانیه. شمار پویس ۲۰۰۰.

بررسی انحلال

برای بررسی اولیه انحلال مواد لیگنوسلولزی با استفاده از میکروسکوپ نوری نگاره هایی با بزرگنمایی X40 در آغاز و پایان فرایند انحلال تهیه شدند.

¹ - Scanning Electron Microscopy

بررسی خواص مکانیکی

آزمون کشش^۲

آزمون کشش با استفاده از دستگاه کشش استاتیک مدل Testometric M350-10CT در دمای اتاق برابر استاندارد ASTM D882-83 انجام شد. پیش از انجام آزمون نمونه‌ها به مدت دو هفته درون اتاق مشروط‌سازی با دمای ۲۰ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی 65 ± 5 درصد قرار داده شدند. نمونه‌ها دارای طول ۲۰ و پهنای ۵ میلی-متر بودند. فاصله دهانه فک‌های دستگاه ۱ سانتی‌متر تنظیم شد. بار با سرعت ۵ میلی‌متر بر دقیقه اعمال شد و سلول بار دستگاه ۵۰۰ نیوتن بود. میزان متوسط مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش در نقطه شکست ۵ نمونه از هر تیمار اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

طیف سنجی ^{13}C NMR

شکل ۱ طیف‌های ^{13}C NMR مربوط به حلال‌های BMIMCl و [BMIM] [MeSO₄] را نشان می‌دهند. ارزیابی کربن‌های مربوط به ساختار حلال‌ها در شکل نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص می‌باشد حلال‌ها به خوبی ساخته (سنتز) شده‌اند و الگوی طیف‌ها با داده‌های ارائه شده توسط دیگر محققان همخوانی نشان می‌دهد [۱۳، ۱۴]. تخصیص پیک اتم‌های کربن حلال‌های یونی در جدول ۱ آورده شد. ارزیابی طیف اتم‌ها بر پایه شماره‌گذاری ساختار مولکولی در شکل ۱ نشان داده شده است.

۵۰۰ برابر از سطح فیلم‌ها تهیه شدند. نفوذپذیری و نرخ

عبور بخار آب (WVP & WVTR)^۱

نفوذ پذیری در برابر بخار آب برابر استاندارد ASTM E96-90 انجام شد. از نمک کلرید کلسیم (CaCl₂) برای ایجاد اختلاف رطوبت نسبی استفاده شد. فنجان‌های شیشه‌ای با قطر دهانه ۱۷/۴ میلی‌متر را تا نزدیک به لبه (حدود یک میلی‌متر) از نمک کلرید کلسیم به طور کامل خشک پر نموده و نمونه‌ها را در دهانه فنجان قرار داده و با پارافیلیم طوری ثابت می‌کنیم که تنها راه عبور رطوبت از نمونه باشد. فنجان‌ها را به درون اتاق مشروط‌سازی (کلیما) با دمای ۲۰ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی 65 ± 5 ٪ انتقال داده و هر ۶ ساعت افزایش وزن نمونه‌ها که نماد جذب رطوبت یا همان عبور بخار آب از سطح فیلم‌ها می‌باشد اندازه‌گیری شد. اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در این شرایط، فشار بخاری معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال ایجاد می‌کند [۱۲].

تغییرات وزن فنجان‌ها در طول زمان با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم اندازه‌گیری شد، منحنی تغییرات وزن رسم شد. نرخ انتقال بخار آب از تقسیم شیب خط تغییرات وزن نسبت به زمان (g/s) بر سطح فیلم برابر رابطه ۳ به دست آمد.

(۳)

$$WVTR = \frac{\text{شیب خط تغییرات وزن نسبت به زمان}}{\text{مساحت فیلم}}$$

اما چون ضخامت فیلم‌های ساخته شده با هم برابر نبودند و این عامل تأثیر بسزایی در نرخ عبور بخار آب دارد، نرخ عبور بخار آب در این بررسی نمی‌تواند به درستی تیمارها را با هم مقایسه کند. بنابراین باید از ویژگی که در آن ضخامت و همچنین اختلاف فشار بخار در دو سمت فیلم تأثیر داشته باشد، یعنی نفوذ پذیری بخار آب استفاده کرد. با ضرب کردن ضخامت فیلم و تقسیم بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی درون فنجان‌ها و رطوبت نسبی اتاق مشروط‌سازی، نفوذپذیری به بخار آب بدست آمد.

(۴)

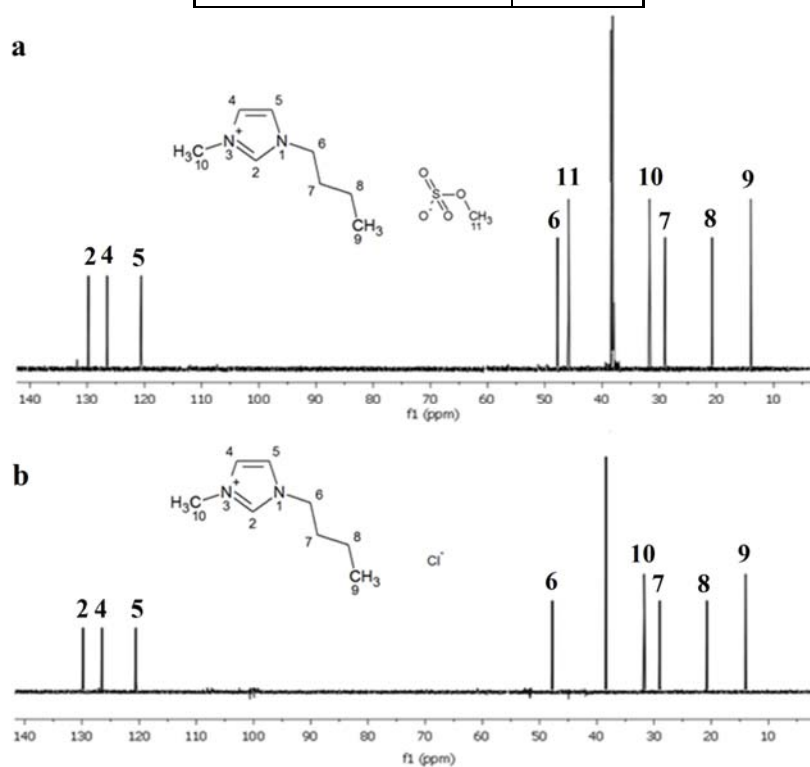
$$WVP = \frac{\text{ضخامت فیلم} \times WVTR}{\text{اختلاف فشار}}$$

^۱ - Water Vapor Permeability & Water Vapor Transpiration Rate

^۲ - Tensile

جدول ۱- تخصیص پیک‌های طیف ^{13}C NMR حلال‌های یونی تهیه شده

شماره اتم	جا به جایی شیمیایی (ppm)
۲	۱۳۰
۴	۱۲۶
۵	۱۲۱
۶	۴۷
۷	۲۹
۸	۲۱
۹	۱۴
۱۰	۳۲
۱۱	۴۶

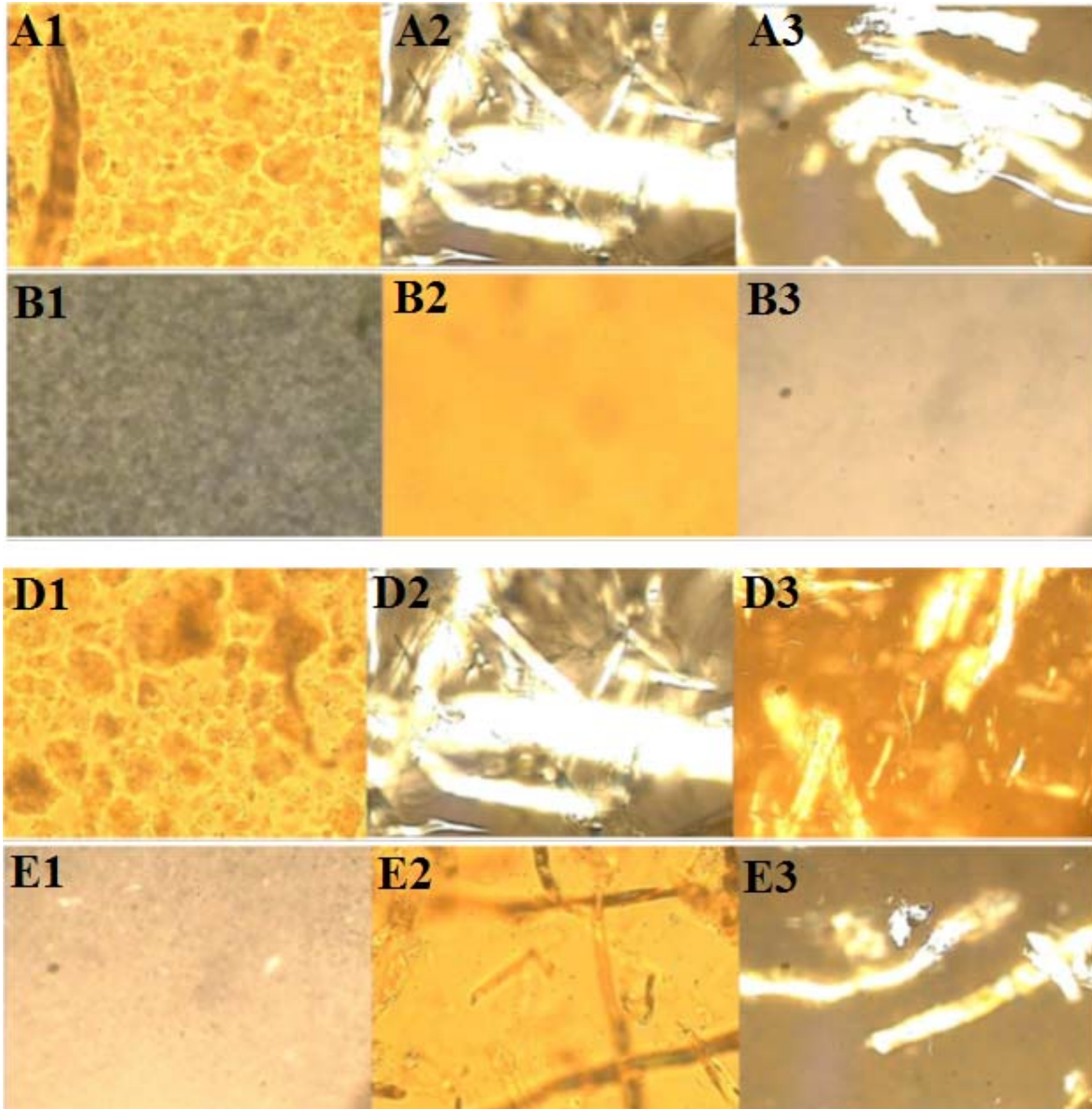


شکل ۱- طیف ^{13}C NMR حلال BMIMCl (a) و $[\text{BMIM}] [\text{MeSO}_4]$ (b)

بررسی انحلال

همان‌طور که از شکل ۲ مشخص می‌باشد، حلال $[BMIM][MeSO_4]$ قابلیت انحلال کامل مواد

لیگنوسلولزی را ندارد. حتی با افزایش زمان و دما (تا ۱۱۰ درجه سلسیوس) باز هم الیاف حل نشده وجود داشت و در تصاویر میکروسکوپ نوری دیده شد.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ نوری پیش و پس از انحلال مواد لیگنوسلولزی در حلال یونی با بزرگنمایی $\times 40$: شکل‌های A پیش از انحلال با $BMIMCl$ و B پس از انحلال با $BMIMCl$ ، D پیش از انحلال با $[BMIM][MeSO_4]$ و E پس از انحلال با $[BMIM][MeSO_4]$ و عدد ۱ مربوط به آرد چوب، عدد ۲ مربوط به CMP و عدد ۳ مربوط به سلولز

انحلال آرد چوب

حلال $(BMIMCl)$ توانست آرد چوب را در خود حل نماید. انحلال همراه با افزایش گرانیوی بود. حلال

$[BMIM][MeSO_4]$) توانست بخشی از ساختار چوب (غیر سلولزی) را در خود حل کند. این انحلال همراه با تیره شدن رنگ محلول بود و هنگام بازسازی به وسیله آب

می‌تواند به عنوان یک حلال مناسب برای انحلال مواد لیگنوسلولزی به ویژه سلولز مورد استفاده قرار بگیرد (کیلپینین و همکاران ۲۰۰۷، وانگ و همکاران ۲۰۱۰).

بازسازی مواد لیگنوسلولزی به صورت فیلم

فیلم‌های سلولز خالص (C)، خمیر کاغذ CMP (CMP) و آرد چوب (WF) تهیه و خواص فیزیکی و مکانیکی آن‌ها مقایسه شدند (شکل ۳).

خواص فیزیکی

چگالی (دانسیته)

در جدول ۲ چگالی فیلم‌های تهیه شده از سلولز، خمیر کاغذ CMP و آرد چوب دیده می‌شود. به ترتیب چگالی فیلم‌های تهیه شده از سلولز، خمیر کاغذ CMP و آرد چوب، ۱/۱۸، ۱/۰۷۴ و ۱/۰۱۲ می‌باشد. ناهمگنی اجزا منجر به کاهش درهم رفتگی و ایجاد فاصله بین زنجیره‌های سلولزی و در نهایت کاهش چگالی را در پی دارد. همان‌طور که دیده می‌شود چون آرد چوب لیگنین و همی‌سلولز بیشتری نسبت به خمیر CMP دارد، چگالی کمتری دارد. سلولز نیز به دلیل همگن و خطی بودن ساختار و نیز وجود پیوندهای زیاد هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی درهم‌رفتگی بیشتری نسبت به فیلم آرد چوب و CMP دارد و در نتیجه آن چگالی بیشتری دارد.

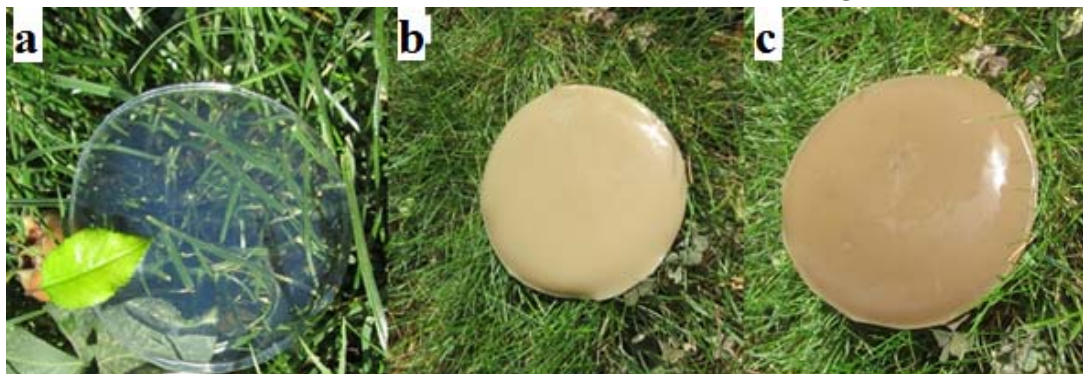
و تهیه فیلم، آرد چوب در آب پراکنده شد که بخشی از آن محلول در آب و بخشی هم در آب ته‌نشین شد و قابلیت تشکیل فیلم را نداشت.

انحلال CMP

حلال (BMIMCl) توانست CMP را در خود حل کند. این انحلال نیز همراه با افزایش گرانشی بود. حلال ([BMIM] [MeSO₄]) نتوانست CMP را در خود حل کند ولی توانست بخشی از ساختار (غیر سلولزی) را در خود حل کند. محلول تولید شده نیز در آب پراکنده شد و قابلیت تشکیل فیلم را نداشت.

انحلال سلولز

همان‌طور که مشخص می‌باشد (BMIMCl) نتوانست سلولز را به خوبی در خود حل کند. انحلال سلولز در (BMIMCl) با افزایش گرانشی و شفاف شدن محلول همراه بود. شفاف شدن یکی از نشانه‌های تبدیل ساختار کریستالی به ساختار آمورف می‌باشد. حلال ([BMIM] [MeSO₄]) توانایی انحلال سلولز را نداشت. حتی با افزایش زمان نیز نتوانست سلولز را در خود حل کند. حلال یونی ([BMIM][MeSO₄]) نتوانست ساختار مواد لیگنوسلولزی را در خود حل نماید و همچنین مواد تیمار شده با این حلال قابلیت تشکیل فیلم را نداشتند. با توجه به نتایج به دست آمده، BMIMCl



شکل ۳- فیلم‌های لیگنوسلولزی، a فیلم سلولزی، b فیلم CMP و c فیلم آرد چوب

جدول ۲- چگالی فیلم‌های تهیه شده

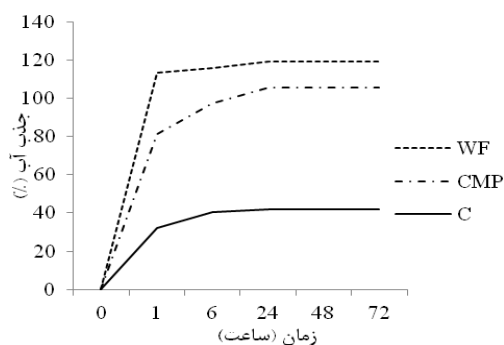
نام نمونه	چگالی (g/cm^3)
C	۱/۱۸۰
CMP	۱/۰۷۴
WF	۱/۰۱۲

شفافیت

این روند در فیلم‌های تهیه شده از آرد چوب، خمیر CMP و سلولز دیده می‌شود.

جذب آب

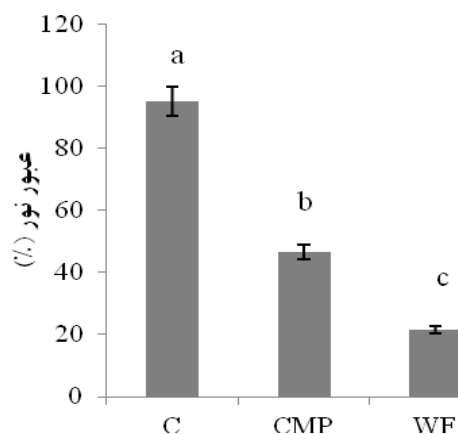
همان طور که در شکل ۵ دیده می‌شود بیشترین جذب آب به ترتیب مربوط به فیلم‌های تهیه شده از آرد چوب، CMP و سلولز می‌باشد.



شکل ۵- جذب آب فیلم‌های تهیه شده

بنا بر تجزیه و تحلیل آماری نتایج، بین این سه فیلم تفاوت معنی داری در سطح یک درصد دیده شد. همچنین بیشترین جذب آب در یک ساعت اولیه رخ داد که در فیلم‌های تهیه شده از سلولز ۳۲/۳۸ درصد، CMP ۸۱/۳۴ درصد و آرد چوب ۱۱۳/۶۱ درصد مشاهده شد. بیشینه جذب آب در ۲۴ ساعت رخ داد که برای فیلم‌های تهیه شده از سلولز ۴۲/۱۴ درصد، CMP ۱۰۵/۹۶ درصد و آرد چوب ۱۱۹/۵۹ درصد بود و پس از آن تغییری در جذب آب دیده نشد. همچنین در گروه بندی دانکن هر یک از فیلم‌ها در یک گروه جداگانه قرار گرفتند.

عامل درصد عبور نور از نمونه‌ها به عنوان شاخصی از شفافیت مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن برای فیلم‌های خالص تشکیل شده از مواد لیگنوسلولزی مختلف در شکل ۴ آمده است.

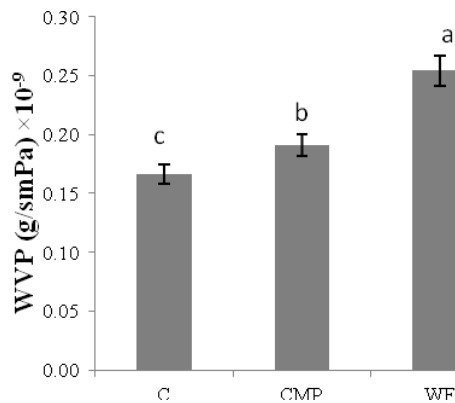


شکل ۴- شفافیت فیلم‌های تهیه شده

بنا بر تجزیه و تحلیل آماری نتایج، بین این سه فیلم تفاوت معنی داری در سطح یک درصد دیده شد. بیشترین شفافیت مربوط به فیلم‌های تهیه شده از سلولز و کمترین آن مربوط به فیلم‌های تهیه شده از آرد چوب می‌باشد. همچنین در گروه بندی دانکن هر یک از میانگین‌ها در یک گروه جداگانه قرار گرفتند. کاهش شفافیت در فیلم‌های تهیه شده از CMP و آرد چوب به دلیل وجود لیگنین در ساختار آن‌ها می‌باشد. لیگنین به دلیل تیره رنگ بودن جذب نور بالاتری نسبت به سلولز دارد، در نتیجه نور کمتری را از خود عبور می‌دهد و هر چقدر درصد لیگنین بیشتر باشد شفافیت نیز کمتر می‌شود که

نفوذپذیری در برابر عبور بخار آب

شکل ۷ نفوذپذیری بخار آب بر حسب (g/smPa) نشان می‌دهد. بنا بر تجزیه و تحلیل آماری نتایج، بین این سه فیلم تفاوت معنی داری در سطح یک درصد مشاهده شد.



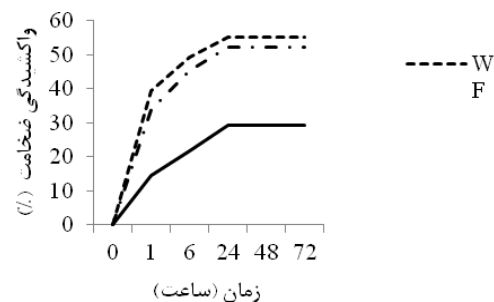
شکل ۷- نفوذپذیری فیلم‌های تهیه شده

همان‌طور که دیده می‌شود مقدار نفوذپذیری مربوط به فیلم‌های تشکیل شده از سلولز (g/smPa) 1.166×10^{-9} ، CMP (g/smPa) 1.191×10^{-9} ، و آرد چوب (g/smPa) 1.254×10^{-9} می‌باشد. همچنین در گروه بندی دانکن هر یک از فیلم‌ها در یک گروه جداگانه قرار گرفتند. نفوذپذیری بخار آب به عامل‌هایی همچون سالم بودن فیلم، میزان آبدوستی و آب‌گریزی، درصد کریستالی و آمورف بودن و پویایی زنجیره‌های پلیمری بستگی دارد [۱۵]. افزایش نفوذپذیری بخار آب نمونه‌های آرد چوب و CMP نسبت به سلولز به دلیل حجیم‌تر شدن گروه جانبی متصل به اجزای تشکیل دهنده آن‌ها (مانند شاخه‌های فرعی در لیگنین و همی‌سلولزها) و همچنین وجود لیگنین و همی‌سلولز در ساختار می‌باشد، که موجب فاصله افتادن بین زنجیره‌های مولکولی و ایجاد فضای خالی و کاهش پیوند هیدروژنی بین رشته‌های سلولزی می‌شود که در نهایت منجر افزایش آبدوستی و نفوذپذیری بخار آب می‌شود [۱۶].

علت آن می‌تواند ساختار ناهمگن آرد چوب و CMP نسبت به سلولز می‌باشد که این عامل موجب نامنظمی ساختار و ایجاد فاصله بیشتر بین زنجیره‌های مولکولی و ایجاد فضای خالی و کاهش پیوند هیدروژنی بین رشته‌های سلولزی برای نفوذ و جذب آب می‌شود. از سویی وجود همی‌سلولز در ساختار آرد چوب و خمیر CMP که یک پلی‌ساکارید آبدوست می‌باشد، موجب افزایش جذب آب در این نمونه‌ها شده است.

واکسیدگی ضخامت

همان‌طور که در شکل ۶ مشخص می‌باشد درصد واکسیدگی ضخامت به ترتیب مربوط به فیلم‌های ساخته شده از آرد چوب، CMP و سلولز می‌باشد.



شکل ۶- واکسیدگی ضخامت فیلم‌های تهیه شده

بنا بر تجزیه و تحلیل آماری نتایج، بین این سه فیلم تفاوت معنی داری در سطح یک درصد دیده شد. همچنین تغییر ابعاد در هر سه تیمار در یک ساعت اول بیشترین مقدار را دارد که برای فیلم‌های ساخته شده از آرد چوب ۳۹/۳۹ درصد، CMP ۳۳/۴۷ درصد و سلولز ۱۴/۵۲ درصد می‌باشد و در ۲۴ ساعت درصد واکسیدگی ضخامت نمونه‌های ساخته شده از آرد چوب ۵۵/۰۸ درصد، CMP ۵۲/۳۸ درصد و سلولز ۲۹/۲۸ درصد می‌باشد و پس از آن تغییر ضخامت نمونه‌ها به صفر رسید. همچنین در گروه بندی دانکن فیلم سلولز در یک گروه و CMP و آرد چوب با هم در یک گروه جداگانه دیگر قرار گرفتند. علت این تفاوت‌ها ناشی از جذب آب آن‌ها می‌باشد.

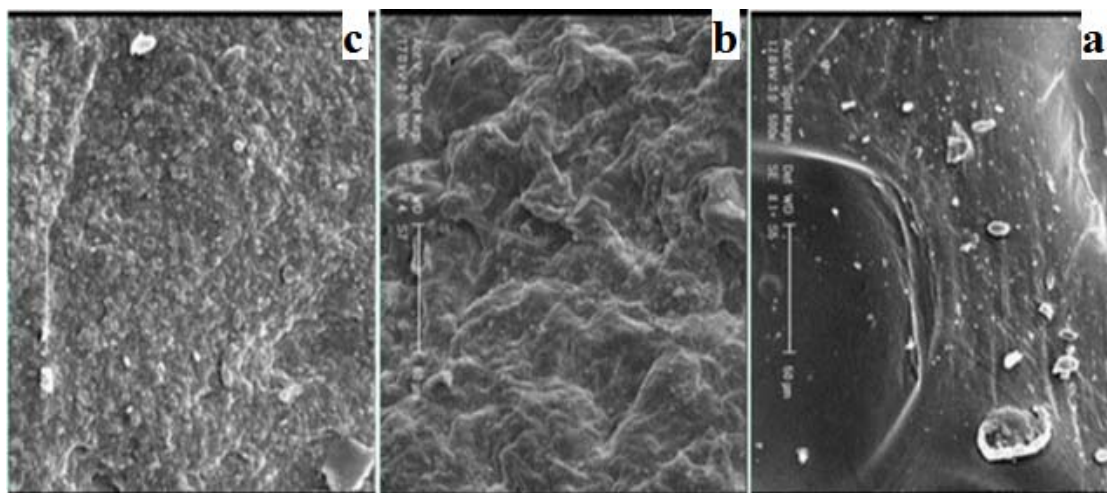
میکروسکوپ الکترونی پیمایشی

شکل ۸ نگاره‌های میکروسکوپ الکترونی را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل ۹ مشخص می‌باشد فیلم سلولزی سطح صاف‌تری را نسبت به فیلم CMP و فیلم آرد چوب دارد. زبر شدن سطح فیلم می‌تواند به علت ناهمگنی مواد تشکیل دهنده یعنی وجود لیگنین باشد. این ناهمگنی می‌تواند در تعداد و قطر منافذ موجود در فیلم تأثیر گذار باشد. افزایش تعداد یا قطر منافذ می‌تواند در افت مقاومت، افزایش نفوذپذیری بخار آب، کاهش چگالی موثر باشد.

خواص مکانیکی

مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش در نقطه شکست در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود

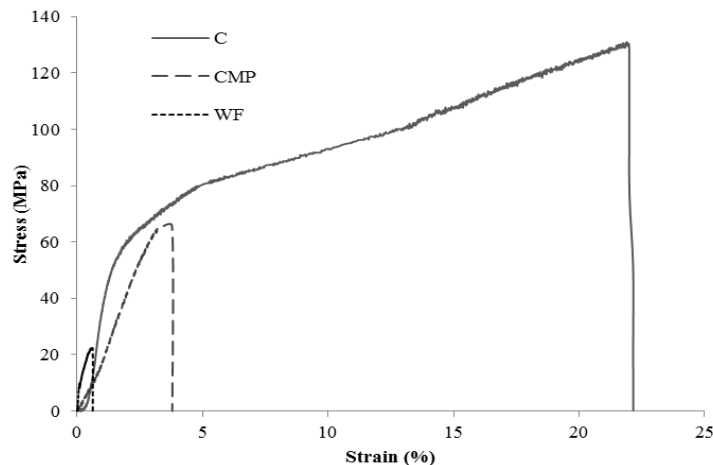
مقاومت کششی فیلم ساخته شده از سلولز خالص به طور چشمگیری نسبت به فیلم‌های ساخته شده از CMP و آرد چوب بیشتر است (شکل ۹). بنا بر تجزیه و تحلیل آماری نتایج، بین این سه فیلم تفاوت معنی‌داری در سطح یک درصد دیده شد و در گروه بندی دانکن هر یک از فیلم‌ها در یک گروه جداگانه قرار گرفتند. که این نیز به علت ابعاد، شکل و ناهمگنی اجزای سازنده، ضریب درهم رفتگی پایین که منجر به کاهش پیوند هیدروژنی بین مولکولی که موجب کاهش مقاومت مکانیکی می‌شود. همچنین خورد شدن زنجیرهای سلولزی در اثر آسیاب که در نمونه‌های آرد چوب شدیدتر بود باعث کاهش مقاومت مکانیکی در این نمونه‌ها شده است.



شکل ۸- نگاره فیلم‌های تهیه شده با SEM، a سلولز، b CMP و c آرد چوب

جدول ۳- مقدار خواص مکانیکی در نقطه شکست

مقاومت کششی	مدول یانگ	کرنش در نقطه شکست	
MPa	MPa	%	
۱۲۹/۶۸	۱۱۵/۵۷	۲۴/۷	C
۶۱/۳۳	۲۵/۷	۳/۹۹۲	CMP
۱۷/۸۵	۴۱/۷۲	۱/۲۴۸	WF



شکل ۹- مقاومت کششی فیلم های تهیه شده

دارند که این نیز یک عامل محدود کننده در به کار بردن این مواد در ساخت چندسازه می باشد که علت آن می تواند ساختار ناهمگن مواد تشکیل دهنده آرد چوب و CMP نسبت به سلولز می باشد که این عامل می تواند موجب بی نظمی در ساختار و ایجاد فاصله بیشتر بین زنجیرهای مولکولی برای نفوذ آب می شود. در آزمون نفوذپذیری بخار آب، فیلم سلولزی خالص کمترین میزان نفوذپذیری را داشت که این به علت ساختار منظم و همگن تر فیلم سلولزی خالص می باشد. افزایش نفوذپذیری بخار آب نمونه های آرد چوب و CMP نسبت به سلولز را به دلیل حجم بودن شاخه های فرعی متصل به لیگنین و همی سلولز در آرد چوب و CMP که موجب فاصله افتادن بین زنجیرهای مولکولی و ایجاد فضای خالی بین رشته های سلولزی نسبت داد. نتایج آزمون کشش استاتیک نشان داد که مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش در نقطه شکست فیلم سلولزی خالص نسبت به فیلم های تهیه شده از CMP و آرد چوب با اختلاف بسیار چشمگیری، بیشتر می باشد. که این نیز به علت ابعاد، شکل و ناهمگنی اجزای سازنده، ضریب درهم رفتگی پایین و نیز خورد شدن زنجیرهای سلولزی در اثر آسیاب باشد.

نتیجه گیری

دو نوع حلال یونی دوستدار محیط زیست BMIMCl و $[MeSO_4][BMIM]$ ساخته شد و برای انحلال مواد لیگنوسلولزی مورد استفاده قرار گرفت. سه نوع ماده لیگنوسلولزی آرد چوب صنوبر دلتونیدس، خمیر کاغذ CMP و سلولز خالص (لینتر پنبه) با این دو حلال تیمار شدند. نتایج نشان داد که حلال $[MeSO_4][BMIM]$ به دلایلی همچون عدم توانایی در انحلال کامل و قابل حل در آب ساختن قسمت حل شده مواد لیگنوسلولزی (که مقدار ناچیزی بود) پس از تیمار، قابلیت تشکیل فیلم و بازسازی مواد لیگنوسلولزی را نداشت. اما BMIMCl به خوبی توانست مواد لیگنوسلولزی را در خود حل نماید. پس از بازسازی مواد لیگنوسلولزی، خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. شفافیت فیلم های سلولزی خالص با تفاوت چشمگیر از فیلم های تهیه شده از CMP و آرد چوب بیشتر بود. کاهش شفافیت در فیلم های تهیه شده از CMP و آرد چوب به دلیل وجود لیگنین در ساختار آن ها می باشد. آزمون جذب آب و واکنشیدگی ضخامت نشان داد که فیلم های تهیه شده از آرد چوب و CMP نسبت به سلولز، جذب آب و واکنشیدگی ضخامت بیشتری

- [1] Han, S., Li, J., Zhu, S., Chen, R., Wu, Y., Zhang, X. and Yu, Z. (2009) Potential applications of ionic liquids in wood related industries. *BioResources*, 4(2): 825-834.
- [2] Liebert, T. and Heinze, T. (2008) Interaction of ionic liquids with polysaccharides. 5. Solvents and reaction media for the modification of cellulose. *BioResources*, 3(2): 576-601.
- [3] Xie, H., King, A., Kilpeläinen, I., Granstrom, M. and Argyropoulos, D.S. (2007) Thorough chemical modification of wood-based lignocellulosic materials in ionic liquids. *Biomacromolecules*, 8(12): 3740-3748.
- [4] Kilpeläinen, I., Xie, H., King, A., Granstrom, M., Heikkinen, S. and Argyropoulos, D.S. (2007) Dissolution of wood in ionic liquids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(22): 9142-9148.
- [5] Zhu, S., Wu, Y., Chen, Q., Yu, Z., Wang, C., Jin, S., Ding, Y. and Wu, G. (2006) Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chem*, 8(4): 325-327.
- [6] Jiang, W., Sun, L., Hao, A. and Chen, J.Y. (2011) Regenerated cellulose fibers from waste bagasse using ionic liquid. *Textile Research Journal*, 81(18): 1949-1958.
- [7] Wang, J., Zheng, Y. and Zhang, S. (2010) The application of ionic liquids in dissolution and separation of lignocellulose. *SCIYO COM*: 71.
- [8] Pu, Y., Jiang, N. and Ragauskas, A.J. (2007) Ionic liquid as a green solvent for lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 27(1): 23-33.
- [9] Abdulkhani, A., Hojati Marvast, E., Ashori, A. and Karimi, A.N. (2013) Effects of dissolution of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films. *Carbohydrate Polymers*, 95(1): 57-63.
- [10] Abdulkhani, A., Mirshokraie, S.A., Hamzeh, Y., Hejazi, S. and Nouri, A. (2011) Elucidation of Chemical Structure of Wood Lignin by Dissolving in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid. *Science and Technology*, 24(4): 279-289. (In Persian).
- [11] Pereiro, A.B., Verdía, P., Tojo, E. and Rodríguez, A. (2007) Physical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate as a function of temperature. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(2): 377-380.
- [12] Dadashi, S., Mousavi, S.M., D-Jomeh, Z.E. and Oromiehie, A. (2012) Films Based on Poly (lactic acid) Biopolymer: Effect of Clay and Cellulosic Nanoparticles on their Physical, Mechanical and Structural Properties. *Science and Technology*, 25(2): 127-136. (In Persian).
- [13] Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W.M., Willauer, H.D., Broker, G.A. and Rogers, R.D. (2001) Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 3(4): 156-164.
- [14] Lungwitz, R., Linder, T., Sundermeyer, J., Tkatchenko, I. and Spange, S. (2010) Synthesis of chemisorbed imidazolium and phosphonium cations by reaction of ionic liquid precursors with silica. *Chemical Communications*, 46(32): 5903-5905.
- [15] Laxmeshwar, S.S., Madhu Kumar, D., Viveka, S. and Nagaraja, G. (2012) Preparation and Properties of Biodegradable Film Composites Using Modified Cellulose Fibre-Reinforced with PVA. *ISRN Polymer Science*, 2012.
- [16] Wu, Y.-B., Yu, S.-H., Mi, F.-L., Wu, C.-W., Shyu, S.-S., Peng, C.-K. and Chao, A.-C. (2004) Preparation and characterization on mechanical and antibacterial properties of chitsoan/cellulose blends. *Carbohydrate Polymers*, 57(4): 435-440.

Dissolution and regeneration of lignocellulosic materials with ionic liquids BMIMCl and ([BMIM][MeSO₄]) and determination some of mechanical and physical properties

E. Hojati Marvast^{1*}, A. Abdolkhani², Y. Hamzeh⁴ A.N. Karimi³

¹M.Sc, ²Assistant Prof, ³Professor and ⁴Associate Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Abstract

In this study two imidazole-based Ionic liquids, 1- butyl -3 - methyl -1 - Imidazolium chloride (BMIMCl) and 1- butyl -3 - Methyl Imidazolium Methyl sulfate ([BMIM][MeSO₄]), were used to dissolve wood flour, cellulose and CMP pulp. The overall evaluation indicates the inability of ([BMIM][MeSO₄]) in full dissolution of lignocellulosic materials and sample treatment with this solvent was lead to water soluble degradation products. However, dissolution trials using BMIMCl was able to dissolve Lignocellulosics. Density, clarity, water absorption and thickness swelling of regenerated cellulose films were significantly higher than that of CMP and wood flour, and CMP, higher than wood flour. Also, cellulose film have the lowest water vapor permeability compared to wood flour and CMP. Tensile strength, Young's modulus and strain at breaking point of cellulose film were significantly higher than the CMP and wood flour samples.

Keywords: Lignocellulosic materials, Ionic liquid, BMIMCl, [BMIM][MeSO₄], Dissolution, Physical and Mechanical properties.

*Corresponding author: Abdolkhani@ut.ac.ir