

اثر زمان انحلال بر نم پذیری و برخی ویژگی‌های فیلم سلولزی تولیدی با استفاده از مایع یونی

چکیده

نم‌پذیری و برخی از ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی برای بعضی کاربردها، به‌عنوان عوامل محدودکننده در به‌کارگیری این‌گونه فیلم‌ها و پوشش‌های زیست‌تخریب‌پذیر به‌شمار می‌روند. با توجه به این‌که به نظر می‌رسد پارامترهای فرآیند انحلال، بر ساختار و ویژگی‌های فیلم سلولزی اثر قابل‌توجهی داشته باشند، در این مطالعه به بررسی اثر زمان انحلال بر نم‌پذیری و تعدادی از ویژگی‌های مهم فیلم سلولزی پرداخته شد. بدین منظور لیتر پنبه در زمان‌های مختلف انحلال در مایع یونی ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلراید به مدت ۱، ۳ و ۵ ساعت مورد انحلال قرار گرفت و پس از شستشو با آب مقطر به‌عنوان حلال جایگزین، فیلم‌های سلولزی بر روی پتری دیش تشکیل و در آن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. برای بررسی امکان اثرگذاری زمان انحلال بر ساختار شیمیایی و فیزیکی فیلم‌های حاصله، از طیف‌سنجی مادون‌قرمز و پراش اشعه ایکس استفاده شد. همچنین ویژگی‌های مکانیکی، مانند مقاومت کششی، مدول الاستیسیته کششی، تغییر طول در نقطه شکست و خواص فیزیکی، نظیر جذب رطوبت و نیز زاویه تماس قطره آب مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون‌قرمز مشخص نمود که در اثر افزایش زمان انحلال، تغییری در ساختار شیمیایی فیلم سلولزی مشاهده نشده است؛ اما تحلیل نمودار پراش اشعه ایکس، نشان‌دهنده افزایش جزئی درصد بلورینگی در اثر افزایش مدت‌زمان انحلال بود. بعلاوه مشخص گردید که درجه بسپارش زنجیره سلولزی، مقاومت کششی و تغییر طول در نقطه شکست با افزایش زمان انحلال کاهش می‌یابد؛ درحالی‌که مدول الاستیسیته کششی تغییرات قابل‌توجهی نداشته است. بیشترین نرخ جذب رطوبت در فیلم‌های سلولزی در ابتدای دیگرام جذب حاصل گردید و نیز افزایش زمان انحلال موجب افزایش زاویه تماس قطره آب در لحظه برخورد شد.

واژگان کلیدی: فیلم سلولزی، مایع یونی، زمان انحلال، نم‌پذیری، ویژگی مکانیکی.

بهنام صادقی نیک^۱
امیر خسروانی^{۲*}
بهبود محبی^۳
حسین یوسفی^۴

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

^۲ استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

^۳ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

^۴ استادیار گروه مهندسی و تکنولوژی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:

khosravani@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۵/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۱۵

مواد نفتی و فسیلی ساخته می‌شوند؛ اما با توجه به این‌که این‌گونه مواد، تجدیدپذیر و زیست‌تخریب‌پذیر نیستند، مشکلات زیست‌محیطی زیادی را در پی دارند. در همین

مقدمه

در حال حاضر گستره وسیعی از چندسازه‌ها، فیلم‌ها و پوشش‌های مورد استفاده در صنعت، از پلیمرهای برپایه

عوامل محدودکننده در کاربرد فیلم‌ها و پوشش‌های سلولزی به شمار می‌رود؛ اما از آنجایی که به نظر می‌رسد میزان انحلال سلولز و در نتیجه آن، ساختار فیلم تولید شده می‌تواند بر کلیه خواص فیلم حاصله تأثیرگذار باشند، بدین لحاظ در این پژوهش اثر زمان انحلال با مایع یونی ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلراید (BMIMCl) بر نم‌پذیری و سایر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم سلولزی حاصل از لینتر پنبه مورد تحقیق و بررسی قرار گرفت تا بر اساس آن روش‌های مناسب بهره‌برداری و یا اصلاح ویژگی‌های فیلم ساخته شده مدنظر قرار گیرند.

مواد و روش‌ها

مواد

خمیر آلفا سلولز حاصل از لینتر پنبه با درجه خلوص ۹۸ درصد و درجه بسپارش ۱۴۳۵ تهیه شده از شرکت لینترپاک بهشهر به‌عنوان ماده خام سلولزی و مایع یونی ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم کلراید (BMIMCl) با درجه خلوص بیش از ۹۵ درصد نیز، به‌عنوان حلال از شرکت آلدریچ تهیه شد. همچنین، در کلیه آزمایش‌ها برای شستشو از آب مقطر استفاده گردید.

روش‌ها

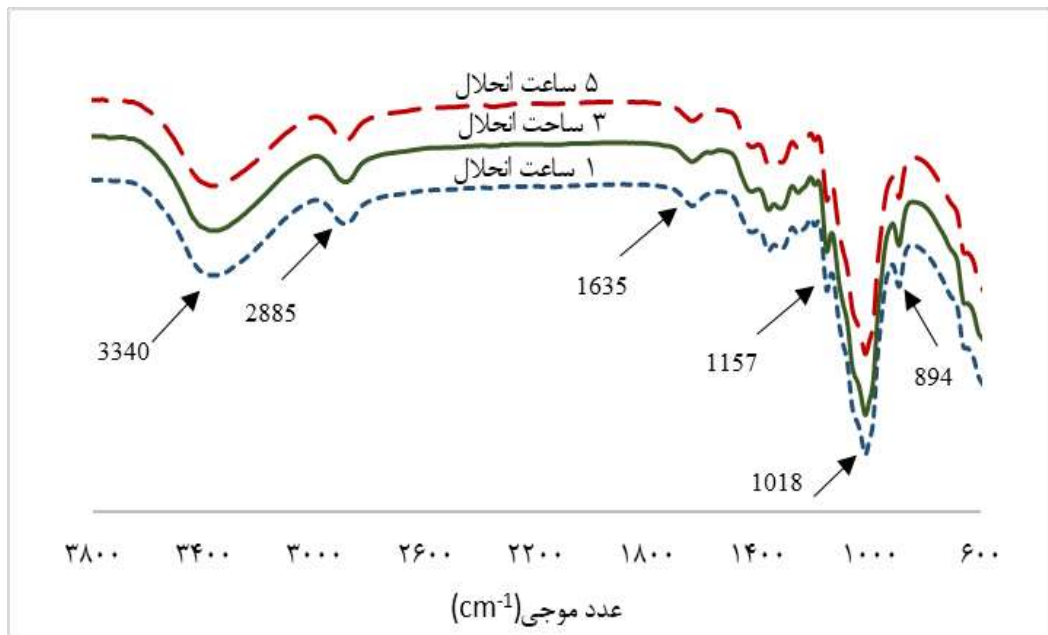
انحلال لینتر پنبه در مایع یونی

بالن محتوی مایع یونی در حمام روغن در دمای ۱۰۰- ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از تثبیت دما، لینتر پنبه کاملاً خشک با نسبت ۲ درصد (وزنی/وزنی) بر مبنای وزن مایع یونی، به آرامی و به‌صورت مرحله‌ای به حلال در حال هم زدن با سرعت همزن مغناطیسی ۱۵۰- ۲۰۰ دور در دقیقه اضافه گردید. انحلال الیاف سلولزی در مایع یونی و در محیط بدون اکسیژن و تحت جو گاز نیتروژن صورت گرفت. زمان انحلال سلولز نیز در سه سطح زمانی ۱، ۳ و ۵ ساعت در نظر گرفته شد و در هر زمان انحلال حداقل سه نمونه فیلم سالم انتخاب گردید.

راستا برای کاهش وابستگی به مواد و فرآورده‌های بر پایه نفت و سوخت‌های فسیلی و جلوگیری هرچه بیشتر از تبعات زیان‌بار زیست‌محیطی آن‌ها، تقاضای گسترده‌ای برای توسعه فناوری‌های نو در زمینه تولید فرآورده‌های زیست‌سازگار ایجاد شده است. بر همین اساس چندسازه‌ها و فیلم‌های بر پایه پلیمرهای زیستی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پلیمرهای زیستی شامل ماکرومولکول‌هایی هستند که از طبیعت به دست می‌آیند و از آن جمله می‌توان انواع پلیمرهای با پایه پروتئینی، کربوهیدرات‌های بلند زنجیر و مواد لیگنوسلولزی را نام برد. در این میان، سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر زیستی تجدیدشونده موجود در سطح جهان شناخته شده و به‌واسطه ساختار و ویژگی‌های منحصر به فردی از قبیل: زیست‌تخریب‌پذیری، ظرفیت بالا برای گستره وسیعی از تغییرات و اصلاحات شیمیایی و داشتن ساختار شبه کریستالی مورد توجه قرار گرفته است [۱-۳].

درباره استفاده از سلولز، روش انحلال در یک حلال مناسب و سپس فرآوری و شکل‌دهی آن به‌صورت دلخواه، مانند تهیه فیلم سلولزی می‌تواند روش ساده و کارآمد باشد. بر همین اساس، استفاده از مایعات یونی به‌عنوان حلال‌های سبز و دوستدار محیط‌زیست، در فرآیندهای مختلف شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است [۴]. این حلال‌ها برخلاف بسیاری از حلال‌های رایج مشکل زیست-محیطی اندک و فشار بخار ناچیزی دارند و می‌توانند به‌سادگی بازیابی و مورد استفاده دوباره نیز قرار گیرند. در سال‌های اخیر استفاده از این سری حلال‌های سبز برای انحلال سطحی و انحلال کلی مواد لیگنوسلولزی گسترش یافته است [۵]. در ساخت فیلم‌های سلولزی به روش انحلال با مایع یونی، از بازه‌های زمانی گوناگون برای انحلال سلولز استفاده می‌شود که از انحلال جزئی تا انحلال کامل الیاف را شامل می‌شوند و بسته به زمان انحلال میزان انحلال نیز تغییر می‌یابد. به‌گونه‌ای که با افزایش زمان انحلال، زنجیره‌های سلولزی بیشتر از هم جدا شده و فیبر سلولزی به میکرو فیبریل‌ها، نانو فیبریل‌ها و یا حتی به زنجیره‌های سلولزی تبدیل می‌شوند [۶]؛ اما از سوی دیگر، خواص مربوط به نم‌پذیری و جذب و دفع رطوبت از ویژگی‌های مهم محصولات سلولزی و یکی از

1 Butyl Methyl Imidazolium Chloride



شکل ۱ - طیفسنجی پرتو مادون قرمز فیلم‌های سلولزی تولیدشده در زمان‌های ۱، ۳ و ۵ ساعت انحلال

پراش اشعه ایکس (XRD)

از تکنیک پراش پرتو ایکس برای بررسی ساختار کریستالی نمونه‌ها و مطالعه مقایسه‌ای ساختار بلورین فیلم‌های سلولزی استفاده شد. نمونه‌های لازم از فیلم‌های ساخته‌شده تهیه شدند و الگوهای پراش پرتو ایکس با پراش‌سنج Philips مدل XPert ساخت کشور هلند با ولتاژ ۴۰ KV، با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) به دست آمد و دامنه زاویه پراش ۲-۷۰ درجه مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس داده‌های به دست آمده از فرمول سگال (رابطه ۱) نیز برای تعیین درصد کریستالیت استفاده شد [۷].

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

در فرمول بالا I_{002} به عنوان شدت پیک در بخش کریستالی و I_{am} به عنوان شدت پیک در بخش آمورف است.

اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی فیلم

ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌های فیلم، شامل: مقاومت به کشش، مدول الاستیسیته (MOE) و تغییر طول در لحظه شکست، بر اساس استاندارد ASTM D882-02، [۸]، اندازه‌گیری شدند. بر این اساس، نمونه‌ها در ابعاد ۰/۵

ساخت فیلم

پس از انحلال الیاف در هر یک از زمان‌های تعیین شده و در درون مایع یونی، محلول به دست آمده به پتری‌دیش انتقال داده شد. برای شکل‌گیری اولیه فیلم‌ها، پتری‌دیش حاوی محلول به مدت ۲۴ ساعت در هوای آزاد قرار گرفتند. سپس برای خارج کردن حلال، فیلم‌ها برای مدت زمان ۲۴ ساعت پی‌درپی با آب مقطر و با فواصل زمانی مشخص شسته شدند. در پایان نیز برای خشک کردن نمونه‌ها از آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و برای مدت زمان ۲۴ ساعت استفاده شد [۴-۶].

آزمون‌ها

طیفسنجی با پرتو مادون قرمز (FTIR)

این تکنیک برای شناسایی پیوندها و تغییرات ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی در فیلم‌های سلولزی ساخته‌شده به کار گرفته شد. با توجه به شفافیت فیلم سلولزی، باریکه‌هایی از فیلم بریده و خشک شدند و سپس طیف‌های لازم با استفاده از دستگاه FTIR مدل 8400 S دارای تجهیزات ATR^۱ و در محدوده طیفی $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} و تعداد اسکن ۳۲ بار در دقیقه تهیه شدند.

¹ Attenuated Total Reflectance

سانتیمتر در ۵ سانتیمتر تهیه و با ۳ تکرار به‌وسیله دستگاه کشش TEXVOL مدل (TVT-300XP) با طول دهانه اولیه ۳ سانتیمتر و سرعت بارگذاری ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه اندازه‌گیری شدند. بر اساس رابطه‌های ۲ و ۳ نیز مدول الاستیسیته و تغییر طول ناشی از کشش تعیین گردیدند.

$$MC\% = \frac{M_w - M_0}{M_0} \times 100 \quad \text{رابطه ۴}$$

در رابطه ۴، MC: میزان جذب رطوبت (%، Mw: وزن فیلم سلولزی پس از جذب رطوبت (g)، M0: وزن خشک فیلم سلولزی (g) بوده است.

درجه بسپارش سلولز

ارزیابی درجه بسپارش سلولز در ماده اولیه و نیز پس از انحلال، بر اساس استاندارد SCAN-CM 15:88 مورد آزمون قرار گرفت.

نتایج و بحث

نتایج طیف‌سنجی با پرتو مادون قرمز (دستگاه

(ATR)

طیف‌های ATR مربوط به سه زمان انحلال ۱، ۳ و ۵ ساعت در شکل ۱ نشان داده شده است. در طیف‌های مربوط به فیلم‌های تهیه‌شده با زمان‌های مختلف انحلال، چندین پیک مشخص در عدد موجی 3340 cm^{-1} ، 2885 cm^{-1} ، 1635 cm^{-1} ، 1157 cm^{-1} و 1018 cm^{-1} دیده می‌شوند. پیک مربوط به عدد موجی 3340 cm^{-1} را می‌توان نشانگر ارتعاش کششی گروه‌های OH و پیک مربوط به عدد موجی 2885 cm^{-1} را مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های C-H سلولز دانست. هم‌چنین عدد موجی 1635 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش خمشی H-O-H مربوط به آب جذب شده در فیلم و عدد موجی 1018 cm^{-1} را به ارتعاش کششی C-O در زنجیره سلولزی نسبت داد [۱۱-۱۳]. پیک موجود در عدد موجی 1157 cm^{-1} نشان‌دهنده کشش نامتقارن پیوند C-O-C در سلولز و همی سلولز است؛ هم‌چنین، پیک موجود در عدد موجی 894 cm^{-1} را می‌توان به اتصال β گلیکوزیدی بین واحدهای قندی سلولز و همی سلولز مرتبط دانست [۱۱]. (شکل ۴-۱).

رابطه ۲

$$E = \frac{\sigma_P}{\gamma_P} \quad \text{رابطه ۲}$$

در رابطه ۲، E: مدول الاستیسیته (MPa)، σ_P : تنش در ناحیه الاستیک (MPa) و γ_P : کرنش در ناحیه الاستیک (mm/mm) می‌باشد.

$$\Delta L = \frac{(L_1 - L_0)}{L_0} \quad \text{رابطه ۳}$$

در رابطه ۳، ΔL : تغییر طول در لحظه شکست (mm/mm)، L_1 : طول نمونه در لحظه شکست (mm)، L_0 : طول اولیه نمونه (mm) بوده است.

زاویه تماس قطره آب با سطح فیلم

زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه‌ها توسط دستگاه Goniometer مدل PG-X ساخت کشور سوئیس با قابلیت تنظیم حجم قطره و نیز اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک و دینامیک قطره آب با سطح اندازه‌گیری شد. زاویه تماس به روش دینامیک با حجم قطره آب برابر ۲/۵ میکرولیتر با سطح فیلم‌های سلولز در مدت‌زمان سیر قطره به مدت ۱۰ ثانیه و با ۵ بار تکرار در هر تیمار بررسی گردید.

ارزیابی روند جذب رطوبت

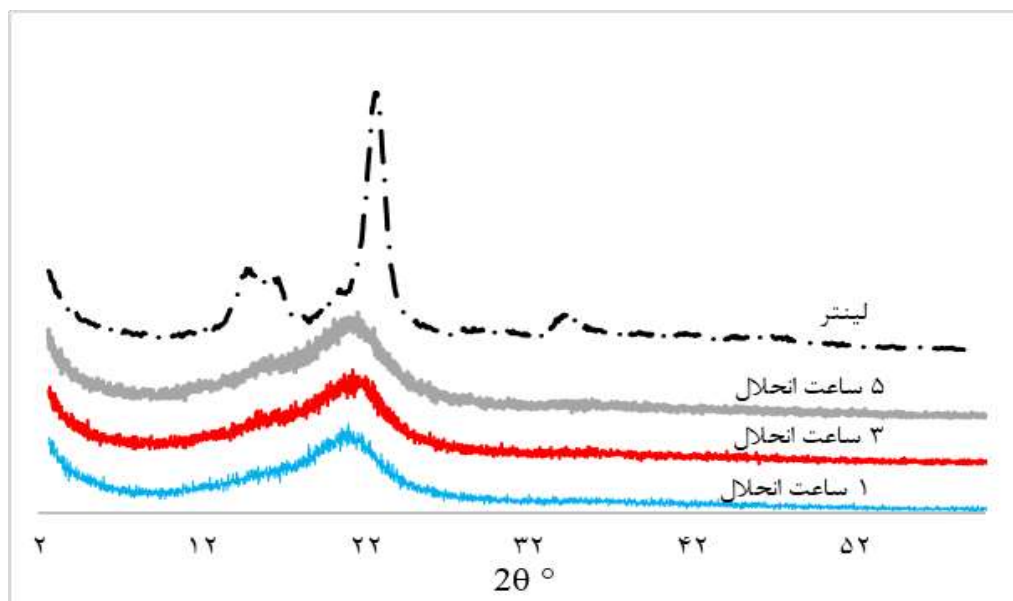
ارزیابی میزان جذب رطوبت توسط فیلم، بر اساس روش Lavorgna و همکاران (۲۰۱۰) و Abdollahi و همکاران (۲۰۱۳) [۹،۱۰] صورت گرفت. بدین‌صورت که نمونه‌های فیلم با ابعاد ۲×۲ سانتی‌متر برش داده شدند و پس از خشک‌کردن در اون با دمای 3 ± 103 درجه سانتی-گراد، وزن خشک نمونه‌ها با ترازوی دیجیتال با دقت 10^{-4} گرم توزین گردید. در ادامه نمونه‌های هر تیمار در پتری-دیش جداگانه‌ای قرار گرفتند. سپس پتری‌دیش‌ها در درون دسیکاتوری که حاوی آب مقطر با دمای ۲۵ درجه

به انحلال بخشی از کریستال‌های سلولز نوع I و تشکیل کریستال‌های سلولز نوع II، کاهش ابعاد کریستال، افزایش سلولز آمورف و نیز به هم‌ریختگی ساختار بلورین سلولز خام نسبت داد [۶،۳،۱۵]. نتایج محاسبه درصد بلورینگی نیز گواهی بر انحلال بخشی از ساختار بلورین سلولز و کاهش شاخص بلورینگی پس از انحلال سلولز خام اولیه است (جدول ۱). همچنین، بر اساس فرمول سگال (رابطه ۱)، درصد کریستالیت از مقدار تقریبی $85/3$ درصد در سلولز خام (لینتر پنبه) به مقادیر $45/4$ ، $49/7$ و $53/9$ درصد کاهش یافته است که به ترتیب مربوط به فیلم‌های با زمان انحلال ۱، ۳ و ۵ ساعت می‌باشند (جدول ۱). با افزایش زمان انحلال کریستال‌های سلولز نوع I بیشتر تخریب و در محیط حلال به زنجیرهای سلولزی و بخش‌های نامنظم تبدیل گردیده‌اند، لذا در زمان سرد شدن محیط واکنش طی ۲۴ ساعت و خروج حلال، زنجیرهای حل‌شده و به هم‌ریخته بیشتری این فرصت را پیدا می‌کنند تا در طی فرآیند بازآرایی زنجیرها و کریستال شدن مجدد، به کریستال‌های سلولز نوع II تبدیل بشوند. پهن بودن پیک در فیلم‌های حل‌شده را نیز می‌توان به اثر همپوشانی پیک‌های سلولز نوع I ($20:6/22$)، کریستال‌های سلولز نوع II ($20:21$) و پیک پهن مربوط به سلولز آمورف ($20:18$) نسبت داد [۶،۱۴،۱۵].

به‌طور کلی، با مقایسه هر سه طیف در شکل ۴-۲، اختلاف فراوانی بین زمان‌های مختلف انحلال سلولز مشاهده نمی‌شود. به عبارت دیگر، افزایش زمان انحلال باعث ایجاد تغییر شیمیایی مشخصی در ساختار فیلم سلولزی نشده است. این نکته نشان‌دهنده ماهیت غیر مشتق‌کننده مایع یونی در هنگام انحلال سلولز و حفظ ساختار اصلی آن در زمان‌های انحلال مورد آزمون است.

بررسی پراش اشعه ایکس (XRD)

برای بررسی اثر زمان انحلال بر درجه کریستالیت و ساختار سلولز از تکنیک XRD استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به فیلم‌های سلولزی تهیه‌شده در زمان‌های مختلف انحلال در شکل ۲ نشان داده شده است. در الگوی پراش پرتو ایکس سلولز خام (لینتر پنبه) پیک‌های $14/8^\circ$ ، $16/3^\circ$ ، $22/6^\circ$ و دو پیک ضعیف $20/5^\circ$ و $22/34^\circ$ مشاهده شدند که می‌توان آن‌ها را ویژه سلولز طبیعی (سلولز I) دانست [۲،۳،۶،۱۴،۱۵]. شدیدترین پیک در $20:22/6^\circ$ ایجاد شده که مربوط به صفحه اتمی [۰۰۲] است. در الگوی پراش اشعه ایکس در فیلم‌های سلولز انحلال یافته، تنها یک پیک پهن در محدوده $20:21^\circ$ مشاهده شد که نسبت به پیک اصلی مربوط به فیلم خام سلولزی مقداری به سمت چپ جابجا شده است. پهن‌شدگی پیک و جابجایی آن به سمت چپ را می‌توان



شکل ۲- پراش اشعه ایکس فیلم سلولزی خام و فیلم‌های سلولزی تولیدشده در زمان‌های انحلال ۱-۳ و ۵ ساعت

¹ Re-crystallization

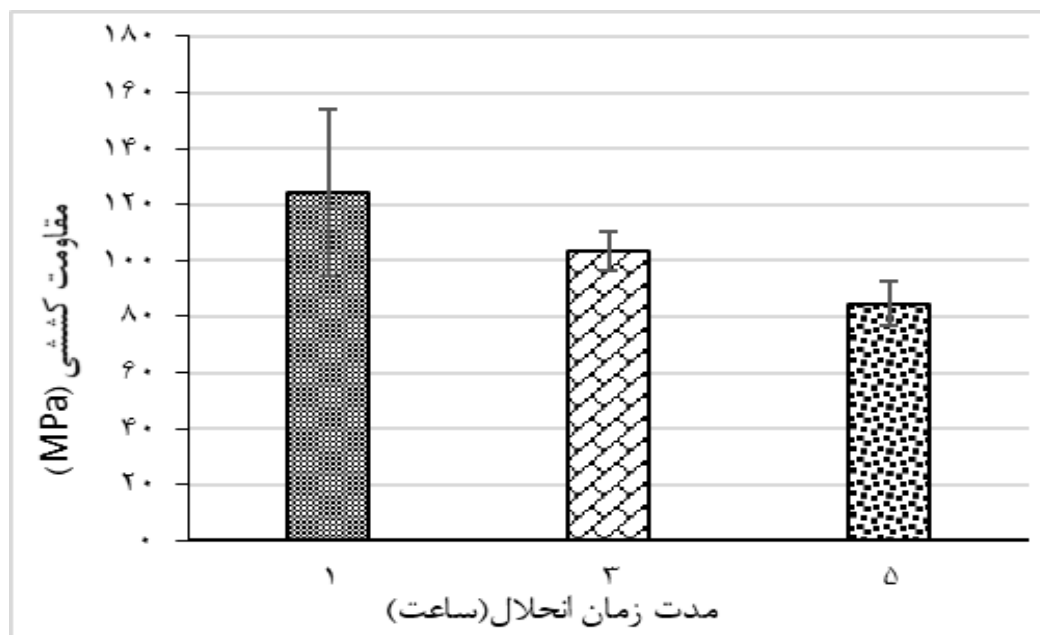
جدول ۱- درجه بلورینگی فیلم سلولزی به روش Segal

مدت زمان انحلال	بلورینگی (%)
۰	۸۵/۳
۱	۴۵/۴
۳	۴۹/۷
۵	۵۳/۹

پوشانی بیشتر زنجیره‌های سلولزی می‌گردد؛ اما با افزایش زمان انحلال، از طول زنجیره‌های سلولزی کاسته می‌شود [۱۶]. به همین منظور، درجه بسپارش زنجیره سلولزی، قبل و بعد از انحلال مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۲ ارائه گردیده است. کاهش طول زنجیره‌های سلولزی سبب کاهش هم‌پوشانی زنجیره‌های سلولزی و احتمالاً موجب کاهش مقاومت به کشش فیلم ساخته شده می‌گردد. این کاهش به‌خوبی در نمونه‌های با زمان انحلال ۳ و به‌ویژه ۵ ساعت دیده می‌شود.

مقاومت کششی

در بررسی مقاومت کششی فیلم‌های سلولزی با زمان‌های مختلف انحلال: ۱، ۳ و ۵ ساعت مشخص گردید که افزایش زمان انحلال باعث کاهش مقاومت کششی فیلم‌ها شده است (شکل ۳). همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود؛ بیشترین مقاومت کششی مربوط به نمونه با زمان انحلال ۱ ساعت بوده است که احتمالاً دلیل آن را می‌توان به بالاتر بودن درجه بسپارش سلولز در فیلم تهیه شده در زمان انحلال کوتاه‌مدت نسبت داد. بیشتر بودن درجه بسپارش سلولز در زمان تشکیل فیلم، احتمالاً موجب هم-



شکل ۳- مقاومت کششی فیلم‌های سلولزی تولید شده در زمان‌های انحلال ۱، ۳ و ۵ ساعت

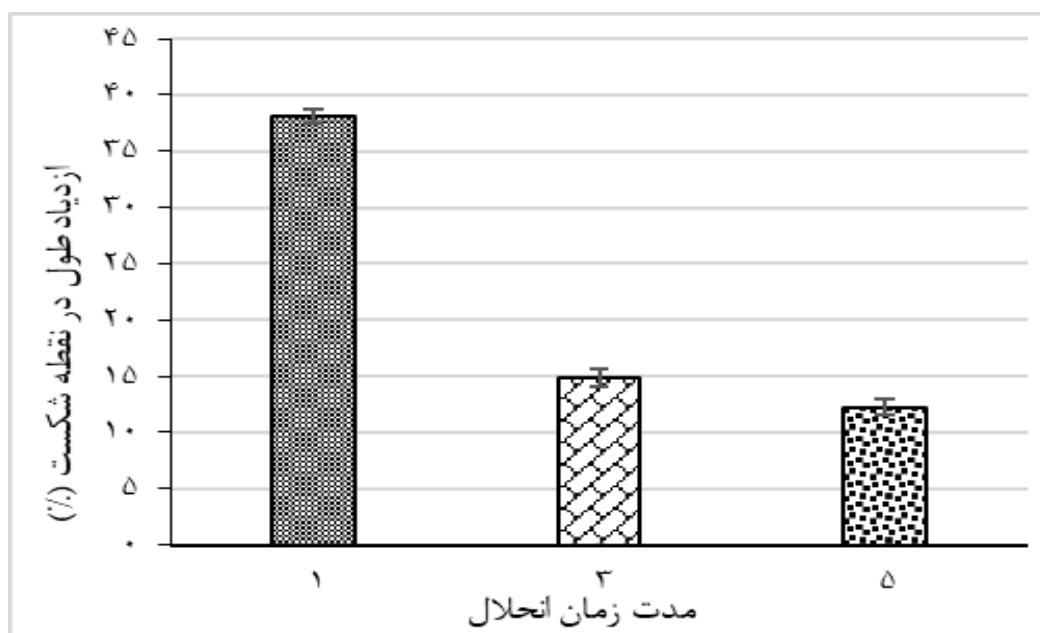
جدول ۲- درجه بسپارش زنجیره سلولزی

مدت زمان انحلال	درجه بسپارش
۰	۱۴۳۵
۱	۱۳۷۷
۳	۱۰۳۲
۵	۵۰۵

متراکم و سختی دارد و در برابر تغییرات از خود مقاومت نشان می‌دهد، بیشترین انعطاف‌پذیری و تغییر طول مربوط به بخش آمورف سلولز است. همان‌گونه که مشخص شد، در نمونه‌هایی که برای مدت‌زمان بیشتری مورد انحلال قرار گرفته‌اند، درصد بلورینگی بیشتری به دست آمد (جدول ۱)، زیرا به نظر می‌رسد که بخش آمورف آن‌ها دستخوش تغییرات و احتمالاً باززدگی زنجیره‌ها و در نتیجه کاهش نسبت بخش آمورف شده است و چنین می‌نماید که علت کاهش تغییرات طول در نمونه‌های با زمان انحلال بیشتر همین موضوع باشد. همچنین کاهش درجه بسپارش سلولز در اثر افزایش زمان انحلال می‌تواند دلیل دیگری بر کاهش تغییر طول فیلم در نقطه شکست در زمان‌های بالاتر انحلال باشد.

تغییر طول فیلم در نقطه شکست^۱

تغییر طول در نقطه شکست، ویژگی است که تغییر طول نمونه تحت کشش در لحظه شکست را نسبت به طول اولیه آن نشان می‌دهد. از این آزمون برای بررسی حداکثر مجموع تغییر طول الاستیک و پلاستیک فیلم استفاده می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود؛ با افزایش مدت‌زمان انحلال سلولز در مایع یونی BMIMCl میزان تغییر طول تا نقطه شکست کاهش می‌یابد؛ به‌نحوی که بیشترین تغییر طول مربوط به نمونه با زمان انحلال ۱ ساعت است و با افزایش زمان انحلال به ۳ و ۵ ساعت، تغییر طول کاهش می‌یابد. این نتیجه با داده‌های درجه بلورینگی به‌دست‌آمده از آزمون پراش اشعه ایکس همخوانی دارد. از آنجاکه بخش کریستالین حالت



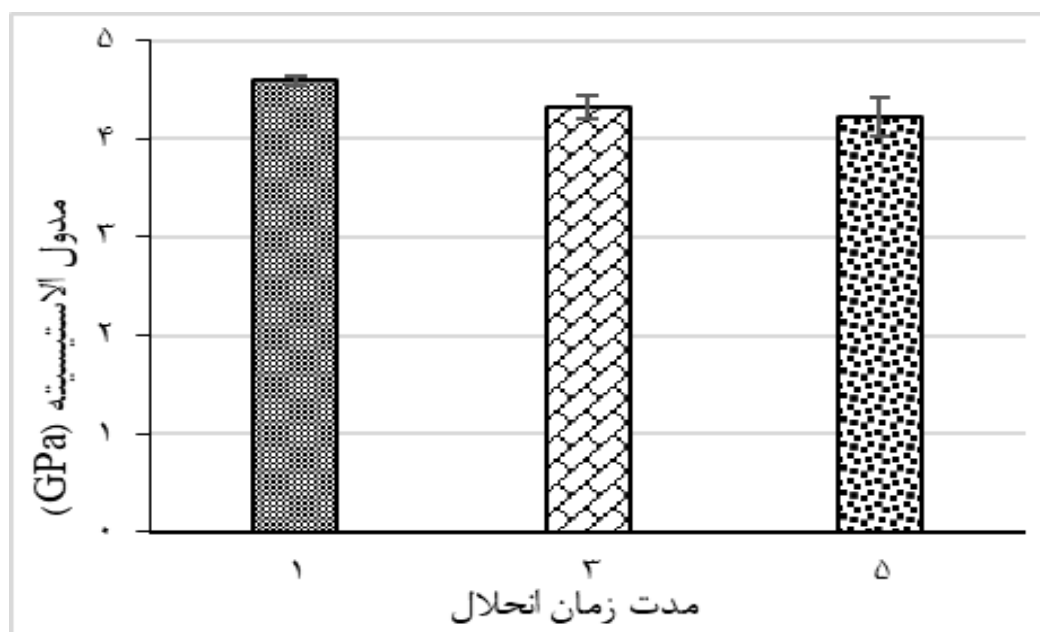
شکل ۴- ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلم‌های سلولزی تولیدشده در زمان‌های انحلال ۱، ۳ و ۵ ساعت

^۱ Elongation at Break

مدول الاستیسیته کششی

بررسی اثر مدت زمان انحلال سلولز بر مدول الاستیسیته کششی فیلم در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است، با افزایش مدت زمان انحلال، تنها افت اندکی در این ویژگی مشاهده می‌گردد (شکل ۵). همان‌گونه که در رابطه ۲ مشخص گردید، مدول الاستیسیته در واقع نسبت تنش به کرنش است، لذا با تغییر در این دو، اگر در نهایت شیب نمودار تنش-کرنش

یکسان باقی بماند، در نتیجه در مدول الاستیسیته تغییری مشاهده نخواهد شد. لذا، با توجه به مطالب ذکر شده پیشین، به نظر می‌رسد، هرچند تنش و کرنش تغییراتی داشته‌اند، اما با توجه به اینکه در نهایت، نسبت تنش به کرنش در زمان‌های مختلف انحلال نسبتاً یکسان بوده و لذا اختلاف چشمگیر و قابل توجهی ایجاد نگردیده و تقریباً مدول الاستیسیته تغییرات جزئی داشته است.

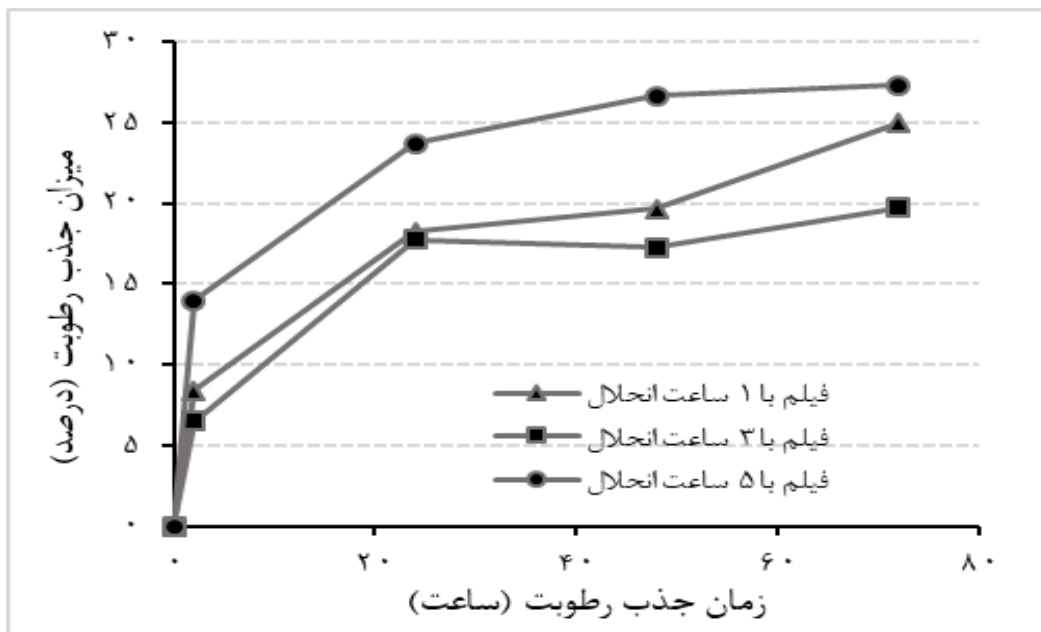


شکل ۵ - مدول الاستیسیته کششی فیلم‌های سلولزی تولید شده در زمان‌های انحلال ۱-۳ و ۵ ساعت

جذب رطوبت

میزان جذب رطوبت توسط فیلم در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در شکل ۶ نمایش داده شده است. در کلیه فیلم‌ها، بیشترین میزان جذب رطوبت در دوره اول جذب (۲ ساعت اول) صورت گرفته است. این نتیجه را می‌توان ناشی از فراوانی گروه‌های OH آزاد و اشغال نشده توسط مولکول‌های آب در ابتدای فرآیند جذب رطوبت دانست. به‌ویژه اینکه در اثر انحلال، بخش قابل توجهی از ساختار منظم و کریستالی به ساختارهای با نظم کمتر و آمورف تبدیل گردیده که همین امر می‌تواند باعث جذب آب قابل توجه در ابتدای فرآیند جذب گردد.

اما در نمودارهای جذب رطوبت، به‌ویژه بین یک و ۳ ساعت انحلال تفاوت فراوان و قابل تفسیر دیده نمی‌شود؛ احتمالاً این مشاهده را می‌توان به کوچک بودن ابعاد نمونه‌های فیلم سلولزی و تفاوت کم میزان جذب رطوبت و در نتیجه افزایش احتمال خطا نسبت داد. هرچند نمونه‌های با زمان انحلال ۵ ساعت، دارای میزان جذب رطوبت بیشتری بوده‌اند که احتمالاً می‌تواند به دلیل باز شدن ساختار سلولز به‌ویژه در بخش‌های آمورف به دلیل زمان انحلال طولانی‌تر و افزایش دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل باشد [۱۰،۳].

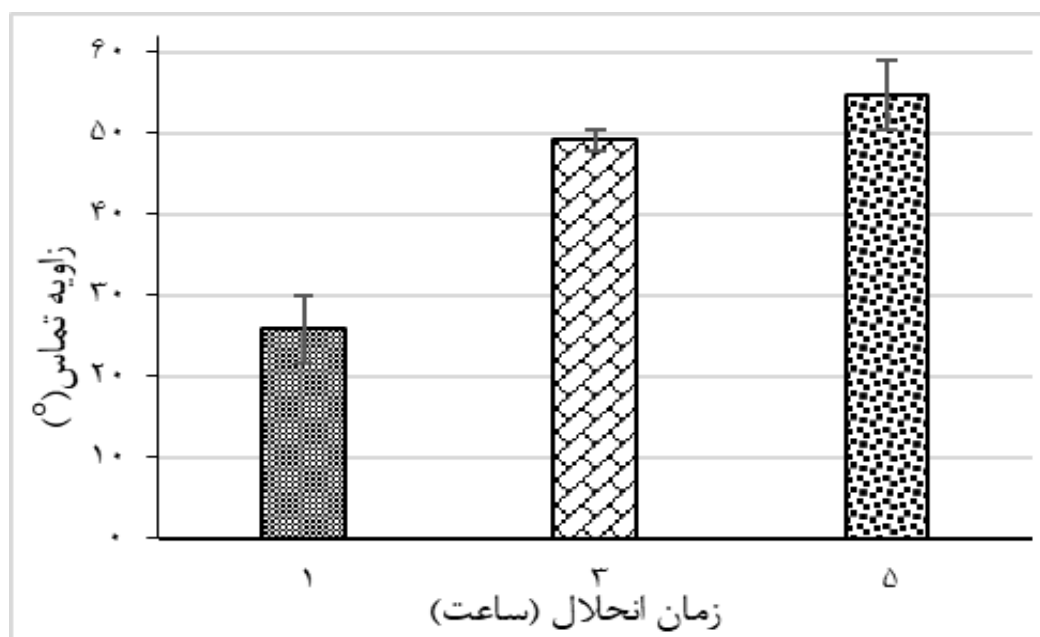


شکل ۶ - میزان جذب رطوبت فیلم‌های سلولزی تولیدشده در زمان‌های انحلال ۱، ۲ و ۵ ساعت

سلولزی، افزایش یافته است. به گونه‌ای که در فیلم با زمان انحلال ۱ ساعت، زاویه تماس قطره آب ۲۶ درجه بوده و با افزایش زمان انحلال، این زاویه به ۴۹ و ۵۵ درجه افزایش یافته است. به نظر می‌رسد با افزایش زمان انحلال و گسترش فرایند انحلال، ابعاد قطعات انحلال یافته سلولزی کاهش یافته و لذا ناهمواری سطح فیلم و خلل و فرج سطحی و نیروی موئینگی حاصل از این خلل و فرج کاهش یافته و زاویه قطره آب افزایش یافته است. به‌طور کلی در مواد آب‌دوست با افزایش ناهمواری سطح، زاویه قطره آب کاهش یافته ولی در مواد آب‌گریز با افزایش ناهمواری سطح، زاویه قطره آب افزایش می‌یابد. [۱۷]

زاویه تماس قطره آب

زاویه تماس قطره آب شاخصی است که ویژگی ترشوندگی سطح ماده و تعامل آن با قطره آب را نشان می‌دهد و شاخصی از آب‌دوستی و یا آب‌گریزی سطح مواد به حساب می‌آید. معمولاً سطوح با زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه آب‌دوست، بین ۹۰ تا ۱۵۰ درجه آب‌گریز و بیش از ۱۵۰ درجه ابر آب‌گریز نامیده می‌شود. بدیهی است مواد سلولزی بدون اینکه مورد فراوری و تیمار خاصی قرار گیرند، با توجه به حضور گروه‌های هیدروکسیل فراوان در دسترس، به‌ویژه در بخش‌های آمورف، سطوح بسیار آب-دوستی می‌باشند (شکل ۷)؛ اما همان‌طور که شکل ۷ نشان می‌دهد با افزایش زمان انحلال زاویه تماس فیلم‌های



شکل ۷- زاویه تماس قطره آب (در زمان برخورد) با فیلم‌های سلولزی تولیدشده در زمان‌های انحلال ۱، ۳ و ۵ ساعت

نتیجه‌گیری

در این بررسی که از طریق انحلال سلولز (لینتر پنبه) به کمک مایع یونی (BMIMCl) به‌عنوان یک حلال سبز انجام شد، برای ساخت فیلم‌های سلولزی مدت‌زمان انحلال به‌عنوان عامل اثرگذار بر ویژگی‌های گوناگون فیلم مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان دادند که:

۱. با افزایش زمان انحلال تغییر خاصی در ساختار شیمیایی فیلم‌های سلولزی تهیه‌شده مشاهده نگردید.
۲. در طی افزایش زمان انحلال سلولز، با توجه به تخریب بیشتر بخش‌های آمورف و همچنین تشکیل کریستال‌های سلولز نوع II، افزایش جزئی در درصد بلورینگی مشاهده شد.
۳. افزایش زمان انحلال موجب کاهش درجه بسپارش زنجیره سلولزی و مقاومت کششی فیلم‌های سلولزی گردید.

۴. افزایش زمان انحلال موجب کاهش تغییرات طول ناشی از کشش شد.
۵. بیشترین میزان نرخ جذب رطوبت در دو ساعت نخست و در فیلم سلولزی دارای بیشترین زمان انحلال (۵ ساعت) حاصل شد.
۶. افزایش زمان انحلال، افزایش زاویه تماس قطره آب در لحظه برخورد را در پی داشت.

سپاسگزاری

از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور که این تحقیق به‌عنوان جزئی از طرح شماره ۹۳۰۴۰۸۰۸ مورد حمایت این صندوق انجام گردیده است، قدردانی می‌گردد.

منابع

- [1] 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 Chemistry*, 8(4), 325-327.
- [2] Abdulkhani, A., Hojati Marvast, E., Ashori, A., Hamzeh, Y. and Karimi, A.N., 2013. Preparation of cellulose/polyvinyl alcohol biocomposite films using 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. *International Journal of Biological Macromolecules*, 62, 379-386.

- [3] Niroomand, F., Khosravani, A. and Younesi, H., 2016. Fabrication and properties of cellulose-nanochitosan biocomposite film using ionic liquid. *Cellulose*, 23 (2):1311-1324.
- [4] Wu, J., Zhang, J., Zhang, H., He, J., Ren, Q. and Guo, M., 2004. Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. *Biomacromolecules*, 5(2): 266-268.
- [5] Pinkert, A., Marsh, K.N., Pang, S. and Staiger, M.P., 2009. Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chemical Reviews*, 109(12): 6712-6728.
- [6] Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G. and Shakeri, A., 2011. Direct Fabrication of all-Cellulose Nanocomposite from Cellulose Microfibers Using Ionic Liquid Based Nanowelding. *Biomacromolecules*, 12(11): 4080-4085.
- [7] Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E. and Conrad, C. M., 1959. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10), 786-794.
- [8] Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. *Annual Book of ASTM Standard*, D882-02, 2002.
- [9] Lavorgna, M., Piscitelli, F., Mangiacapra, P. and Buonocore, G.G., 2010. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, 82(2): 291-298.
- [10] Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M. and Miraki, R., 2013. Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 54, 166-173.
- [11] Adebajo, M.O. and Frost, R.L., 2004. Infrared and ^{13}C -MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(1): 449-453.
- [12] Mohebbi, B., 2010. Application of ATR infrared spectroscopy in wood acetylation. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 10, 253-259.
- [13] Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A.P., Hussein, M.Z.B. and Oksman, K., 2010. Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics. *Cellulose*, 17(2): 299-307.
- [14] Duchemin, B.J., Mathew, A.P. and 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.
- [15] Soheilmoghaddam, M., Wahit, M.U., Yussuf, A.A., Al-Saleh, M.A. and Whye, W.T., 2014. Characterization of bio regenerated cellulose/sepiolite nanocomposite films prepared via ionic liquid. *Polymer Testing*, 33, 121-130.
- [16] De Siva, R., Vongsanga, K., Wang, X. and Byrne, N., 2015. Cellulose regeneration in ionic liquids: factors controlling the degree of polymerisation. *Cellulose*, 22 :2845-2849.
- [17] Yousefi, H., Nishino, T., Shakeri, A., Faezipour, M., Ebrahimi, G. and Kotera, M., 2013. Water-repellent all-cellulose nanocomposite using silane coupling treatment. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27(12), 1324-1334.

The effect of dissolution time on wettability and certain properties of cellulose film produced using ionic liquid

Abstract

Wettability and some other physical and mechanical properties of cellulose films are as restricting factors in application of such biodegradable films. Since it is proposed that the dissolution process parameters may significantly affect the cellulose film structure and properties, in this research, the effect of dissolution time on wettability and some substantial properties of cellulose film was evaluated. In this due, cotton linter was dissolved in 1-butyl 3-methyl imidazolium chloride for 1, 3 and 5 hours, and following being washed with distilled water as an anti-solvent, the cellulose films were casted on petri-dishes and dried in 60 °C oven. In order to research the effect of dissolution time on chemical and physical structure of the films, FTIR and X-ray diffraction were applied. Moreover, mechanical properties, such as tensile strength, modulus of elasticity and elongation at break, and some physical characteristics as moisture absorption and water droplet contact angle were studied. FTIR spectra analysis revealed that following increasing the dissolution time, no change in chemical structure of cellulose films was observed. But, the analysis of XRD patterns demonstrated a minor rise in crystallinity index following increasing the dissolution time. In addition, it was revealed that the degree of polymerization, tensile strength and elongation at break decreased as dissolution time increased; while there was no significant change in modulus of elasticity. The highest moisture absorption rate in cellulose films was occurred early in the absorption diagram, and the increase in dissolution time, resulted an increase in water droplet contact angle at zero time.

Keywords: cellulose film, ionic liquid, dissolution time, wettability, mechanical properties.

B. Sadeghi Nik¹
A. Khosravani^{2*}
B. Mohebbi³
H. Yousefi⁴

¹ M.Sc., Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, Tarbiat Modarres university, Noor, Mazandaran, Iran

² Assistant Prof., Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, Tarbiat Modarres university, Noor, Mazandaran, Iran

³ Associate Prof., Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, Tarbiat Modarres university, Noor, Mazandaran, Iran

⁴ Assistant Prof., Department of wood engineering and technology, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

Corresponding author:
khosravani@modares.ac.ir

Received: 2017/07/31
Accepted: 2018/03/06