

## بررسی انحلال و بازسازی سلولز در دو نوع حلال یونی

- ❖ **ابراهیم حجتی مروست؛** کارشناس ارشد علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.
- ❖ **علی عبدالخانی\*؛** استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.
- ❖ **علی نقی کریمی؛** استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران؛ و مؤسسه تحقیقاتی INTROP، دانشگاه پوترا، مالزی.
- ❖ **یحیی همزه؛** دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.

### چکیده

سلولز فراوان‌ترین پلیمر طبیعی روی کره زمین است که به علت خواص فیزیکی و مکانیکی منحصر به فرد خود کاربردهای متنوعی یافته است. ساختار سلولز طبیعی (سلولز I) از عوامل مهم محدودکننده پتانسیل آن در ارزش رقابتی در تولید فرآورده‌های مختلف است. در این مطالعه، از دو حلال یونی ایمیدازول پایه ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید (BMIMCl) و ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم متیل سولفات ( $[BMIM][MeSO_4]$ ) برای انحلال سلولز استفاده شد. بررسی‌ها نشان داد که حلال  $[BMIM][MeSO_4]$  قادر به انحلال سلولز نیست و عمل‌آوری با حلال سبب تشکیل ترکیبات تخریبی محلول در آب گردید، اما عمل‌آوری با BMIMCl سبب انحلال سلولز شد. ساختار بلوری سلولز بر اثر انحلال و بازسازی به سلولز II تغییر شکل می‌یابد و مقدار بلورینگی ساختار آن کاهش می‌یابد. درصد کریستالی، ضخامت نانوکریستال‌ها، نرخ کریستالی، و انرژی پیوند نیز بر اثر انحلال و بازسازی سلولز کاهش یافتند. نتایج نشان داد که درصد کریستالی و ضخامت نانوکریستال‌ها بر اثر بازسازی سلولز با روش سردکردن تدریجی در مقایسه با روش سردکردن ناگهانی افزایش می‌یابد.

واژگان کلیدی: انحلال، انرژی پیوند هیدروژنی، بازسازی، بلورینگی، حلال یونی، سلولز.

## مقدمه

سلولز فراوان‌ترین منبع پلیمر طبیعی است که به دلیل خواص منحصربه‌فردش شامل تجدیدپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری، خواص مکانیکی بالا، زیست‌سازگاری، و خاصیت کایرالی کاربردهای متنوعی یافته است [۱-۴]. سلولز ذاتاً در مقابل شکست و تفکیک در مقابل عوامل مختلف از جمله هوازادگی و غیره مقاوم و ساختار سلولز طبیعی (سلولز I) از عوامل مهم محدودکننده پتانسیل آن در ارزش رقابتی در تولید فرآورده‌های مختلف است. این سرسختی ذاتی سلولز، قابلیت تخمیر قندهای آن و انجام دیگر فرایندهای شیمیایی را در ساختار آن مشکل کرده است [۵]. اخیراً استفاده از سلولز برای تولید فرآورده‌های زیستی و مواد شیمیایی ارزشمند بررسی شده است [۵]. سلولز و مشتقات آن در بسیاری از صنایع مانند داروسازی، نساجی، صنایع نظامی، صنایع غذایی، شوینده‌ها، فیلم‌های عکاسی، و غیره استفاده می‌شوند [۱-۵]. به چهار دلیل از پتانسیل کامل سلولز بهره‌برداری نشده است: تغییر جهت به سوی پلیمرهای نفتی، نبود روش دواستدار محیط زیست برای استخراج سلولز از منابع اولیه آن، دشواری در اصلاح خواص سلولز، و محدود بودن تعداد حلال‌هایی که به راحتی سلولز را حل کند. از مهم‌ترین موانع موجود برای تبدیل سلولز دسترس‌ناپذیر و واکنشگرها به مواضع واکنش سلولز است. به دلیل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی، سلولز در آب و حلال‌های آلی متداول قابل حل نیست [۳]. تهیه حلال‌های سنتی سلولز، از جمله کمپلکس‌های مس و آمونیاک و فرایندهای زانتات زمان‌بر بوده و نیاز به فعال‌سازی الیاف قبل از عمل‌آوری دارند. علاوه بر این، این فرایندها گاهی باعث مشکلات جدی زیست‌محیطی می‌شود، زیرا این حلال‌ها را نمی‌توان بازیابی و مجدداً استفاده کرد.

از این رو، استخراج سنتی سلولز و فرایندهای انحلال به دلیل انرژی و مشکلات زیست‌محیطی با چالش روبه‌رو هستند. برای هر واکنش شیمیایی، دسترس‌پذیری ساختار سلولز به عوامل برای کارایی فرایندها و اصلاح بسیار مهم است [۲]. در مورد سلولز این فرایند به دلیل دو فازی بودن ساختار سلولز (ساختار کریستالی و آمورف) بسیار مشکل است [۲]. برای استفاده کامل از منابع سلولزی به منظور «توسعه سبز»، از بین روش‌های استخراج سلولز، روش‌های انحلال سلولز مناسب‌ترند. از دید زیست‌محیطی برای فرایندهای شیمیایی به حلال‌هایی نیاز است که با محیط زیست سازگار باشند، آلودگی ایجاد نکنند، قابل بازیابی باشند، کارایی و بازده بالایی داشته باشند، دوست‌دار محیط زیست باشند، و نیز فرآورده حاصل قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری داشته باشد؛ در ضمن، فرایند تبدیل به پیش‌عمل‌آوری نیاز نداشته باشد. با توجه به این موارد، حلال‌های یونی گزینه‌ای مناسب برای تبدیل شیمیایی مواد لیگنوسلولزی‌اند که مزایای دیگری چون فشار بخار نزدیک به صفر در دمای محیط و قابلیت انحلال طیف وسیعی از پلیمرهای مصنوعی و طبیعی را دارند [۶-۸]. انحلال سلولز در حلال‌های یونی مصرف‌همه‌جانبه سلولز را با ترکیب کردن دو اصل مهم شیمی سبز، یعنی استفاده از حلال‌های سازگار با محیط زیست و بهره‌برداری از منابع تجدیدپذیر، فراهم می‌کند. ژو و همکاران انحلال سلولز و کاربرد آن‌ها را مطالعه و گزارش کردند که سلولز بدون اشتقاق به وسیله حلال‌های یونی مانند BMIMCl و AMIMCl قابل حل است و گرمادهی با ماکروویو فرایند انحلال را تسریع می‌کند. تجزیه مواد لیگنوسلولزی و آماده‌سازی مشتقات سلولزی و چندسازه‌ها دو کاربرد عمده آن است [۹]. جیانگ و همکاران سلولز باگاس و سلولز چوب را در حلال BMIMCl حل کردند و از آب برای

گرم‌آزاد بودن شدید واکنش در وان یخ انجام شد. برای تکمیل فرایند، سنتز حلال تهیه شده به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس تولوئن که به صورت یک فاز جداگانه در روی حلال قرار گرفته بود از سطح حلال خارج و به کمک دستگاه تبخیرکن چرخشی به طور کامل از حلال خارج شد [۱۲].

### فرایند انحلال

لیتر پنبه به نسبت ۱:۲۵ [حلال (cc): لیتر (g)] با حلال یونی مخلوط شد. سپس 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، در ۱۰ دقیقه دوم rpm ۲۵۰، و در ۱۰ دقیقه سوم rpm ۱۰۰ بود. در این شرایط دما هم به ترتیب ۷۰، ۸۰، و ۹۰ درجه سلسیوس تنظیم شد. کاهش دور همزن و افزایش دما به دلیل افزایش ویسکوزیته محلول بر اثر انحلال سلولز بود.

### بازسازی سلولز و تشکیل فیلم

سلولز حل شده در حلال یونی داخل پتری دیش ریخته شد. برای از بین بردن حباب های هوای موجود در فیلم تشکیل شده، پتری دیش حاوی محلول سلولز و حلال یونی به مدت ۳۰ دقیقه داخل اتوو با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. برای تشکیل لایه فیلم از دو روش بازسازی استفاده شد. در روش اول، پس از تشکیل فیلم در پتری دیش و صاف کردن سطح آن با افزایش دما تا ۱۰۰ درجه سلسیوس، بلافاصله فیلم تشکیل شده با آب مقطر شست و شو داده شد. در روش دوم، پس از تشکیل فیلم در پتری دیش و صاف کردن سطح و خروج حباب ها با افزایش دما تا ۱۰۰ درجه سلسیوس، دما طی ۱ ساعت به آرامی تا صفر درجه کاهش یافت و سپس

بازسازی فیلم های سلولزی استفاده و گزارش کردند که درجه کریستالی سلولز باگاس بیشتر از سلولز چوب کاهش یافت. درجه کریستالی و مدول ذخیره نیز کاهش یافت [۱۰]. چنگ و همکاران با انحلال سلولز در حلال یونی ([C2MIM][OAc]) درصد کریستالی و ویژگی های ساختاری سلولز را بررسی کردند [۵]. در این تحقیق دو نوع حلال یونی سنتز و قابلیت انحلال سلولز در آنها و همچنین تغییر ساختار سلولز بر اثر تیمار با آنها بررسی شد.

### مواد و روش ها

در این مطالعه لیتر پنبه به عنوان سلولز خالص استفاده شد. مواد شیمیایی مورد نیاز برای تهیه حلال ها از شرکت Merck با درجه خلوص آزمایشگاهی تهیه شد.

### حلال های یونی

#### ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید

<sup>۱</sup>(BMIMCl)

از واکنش ۱-کلرو بوتان و ۱-متیل ایمیدازول، با نسبت مولی برابر در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۷۲ ساعت، بر روی همزن مغناطیسی تهیه شد. سپس سه مرحله به وسیله اتیل استات خالص سازی شد و بعد از جداسازی اتیل استات به کمک تبخیرکن چرخشی، اتیل استات به طور کامل تبخیر شد [۱۱].

#### ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم متیل سولفات

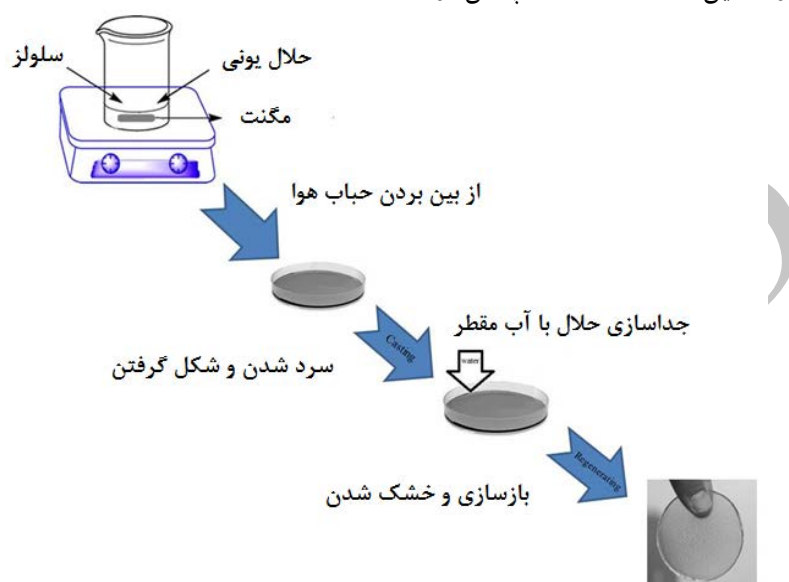
<sup>۲</sup>([BMIM][MeSO<sub>4</sub>])

از واکنش ۱-متیل ایمیدازول با دی متیل سولفات، با نسبت مولی برابر، در محیط تولوئن (به عنوان رقیق کننده بستر واکنش) به دست آمد و به علت

- 1- butyl-3-methyl imidazolium chloride
- 2- 1-butyl-3-methyl imidazolium methyl sulfate

قراردادن فیلم در لابه‌لای کاغذ صافی، آن‌ها بین دو صفحه صاف و مسطح قرار داده شدند و یک وزنه یک کیلوگرمی بر روی آن قرار داده شد (شکل‌های ۱ و ۲).

با آب مقطر حلال از سطح فیلم شست‌وشو داده شد. در انتها، فیلم‌های تهیه‌شده بین ورقه‌های کاغذ صافی قرار داده شد و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند. برای جلوگیری از چروکیدگی در حین خشک‌شدن، پس از



شکل ۱. فرایند ساخت چندسازه



مخلوط حلال یونی و سلولز



سلولز حل شده در حلال یونی



سلولز بازسازی شده از حلال یونی

شکل ۲. روند انحلال و بازسازی سلولز

### پراش پرتو ایکس

برای بررسی ساختار کریستالی نمونه‌ها از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. برای تهیه طیف پراش پرتو ایکس، نمونه‌ها در جهت عمود با تابش اشعه

### میکروسکوپ نوری

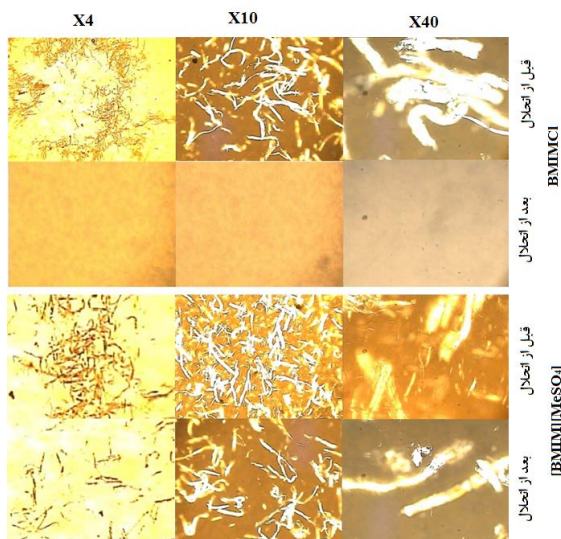
برای بررسی اولیه انحلال سلولز، با استفاده از میکروسکوپ نوری، نگاره‌هایی با سه بزرگ‌نمایی X4، X10 و X40 در ابتدا و انتهای فرایند انحلال تهیه شدند.

$$Cr.R_2 = A_{1430}/A_{893} \quad (5)$$

### نتایج و بحث

#### بررسی انحلال

همان طور که در شکل ۳ مشخص است، BMIMCl توانست سلولز را به خوبی در خود حل کند. انحلال سلولز در BMIMCl با افزایش ویسکوزیته و شفاف شدن محلول همراه بود. شفاف شدن یکی از نشانه‌های تبدیل ساختار کریستالی به ساختار آمورف در ترکیبات کریستالی است. حلال [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] در انحلال سلولز توانایی نداشت. حتی با افزایش زمان و دما نیز نتوانست سلولز را در خود حل کند. پس از گذشت ۳۰ دقیقه، حلال BMIMCl سلولز را به صورت کامل در خود حل کرد که نتایج با سایر تحقیقات مطابقت داشت [۹، ۱۰، ۱۴، ۱۷]. اما حلال یونی [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] حتی با افزایش زمان و دمای تیمار نتوانست سلولز را در خود حل کند.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ نوری روند انحلال سلولز

#### اثر انحلال بر درجه بلورینگی سلولز

شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس سلولز خام و سلولز

ایکس قرار گرفتند. بدین منظور، از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Siemens D5000 X-Ray Diffractometer با تنظیم ولتاژ ۳۰ کیلو ولت و ۳۰ میلی آمپر استفاده شد. از دامنه زاویه پراش ۲ تا ۴۰ درجه استفاده شد. درصد کریستالی (CI) با استفاده از فرمول سگال، با روش برازش منحنی و جدا کردن پیک‌ها به کمک نرم افزار Viewer Spectrum تعیین شده است [۱۳، ۱۴].

$$CI = [(I_{22.5} - I_{18}) / I_{22.5}] \times 100 \quad (1)$$

ضخامت نانوکریستال‌ها با استفاده از معادله شرر محاسبه شد [۱۵].

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

D: ضخامت نانوکریستال‌ها (نانومتر)،  $\lambda$ : طول موج اشعه X (۱/۵۴۰۵۶ nm)،  $\beta$ : پهنای پیک در نصف ارتفاع آن (radian)،  $\theta$ : زاویه پراش، و K: ثابت شرر (۰/۸۹ < K < ۱) (shape factor) است که به طور عمده مقدار ۰/۹ دارد.

#### طیف سنجی مادون قرمز

انرژی پیوندهای هیدروژنی و نرخ کریستالی با استفاده از مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۲</sup> با دستگاه اسپکترومتر مادون قرمز مدل Perkin Elmer Spectrum RXI تعیین شد. انرژی پیوندهای هیدروژنی با رابطه زیر محاسبه شد [۲، ۱۶].

$$E_H = 1/k [(v_0 - v) / (v_0)] \quad (3)$$

$E_H$ : فرکانس استاندارد،  $K = 1/68 \times 10^{-2} \text{ Kcal}^{-1}$ ،  $v_0$ : فرکانس استاندارد OH آزاد ( $3600 \text{ cm}^{-1}$ )، و  $v$ : فرکانس OH موجود است.

همچنین، نرخ کریستالی با دو روش محاسبه شد

$$[2, 16]$$

$$Cr.R_1 = A_{1372}/A_{2900} \quad (4)$$

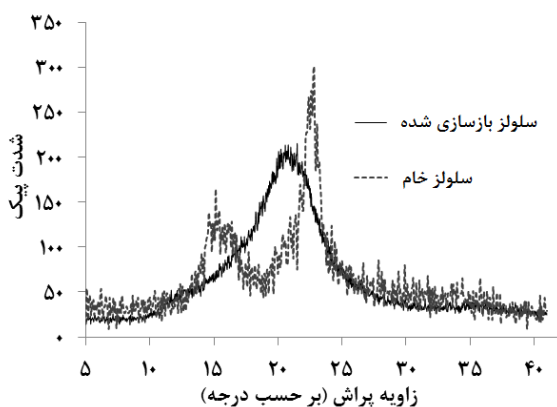
1. Crystallinity Index

2. FTIR

جدید زنجیره‌های سلولزی است [۱۰، ۱۴، ۱۷] (جدول ۱).

جدول ۱. درصد کریستالی و ضخامت نانوکریستال‌ها

ضخامت نانوکریستال (nm)	کریستالیتی (%)	
۴۵/۷۱	۹۳/۱	سلولز خام
۱۴/۹۲	۸۲/۵۳	سلولز بازسازی/تدریجی



شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس سلولز خام (لینتر پنبه) و سلولز بازسازی شده

### ضخامت نانوکریستال‌ها

برازش الگوی پراش پرتو ایکس به کمک نرم‌افزار Spectrum Viewer برای تعیین ضخامت نانوکریستال‌ها انجام شد. نتایج نشان داد انحلال ضخامت نانوکریستال‌های سلولز بازسازی شده از حلال یونی (۱۴/۹ nm) را به نسبت سلولز خام (۴۵/۷۱ nm) کاهش داده است [۱۰، ۱۴، ۱۷] (جدول ۱).

### اثر سردکردن ناگهانی و تدریجی فیلم

#### تهیه شده بر کریستالیتی

الگوی پراش پرتو ایکس فیلم سلولزی تشکیل شده با دو روش سردکردن ناگهانی و تدریجی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، هر دو شکل الگوی یکسانی دارند و ساختار کریستالی هر دو از نوع سلولز II است، ولی در شدت و پهنای پیک‌ها تفاوت‌هایی وجود دارد. درصد

بازسازی شده را نشان می‌دهد. در الگوی پراش پرتو ایکس سلولز خام (لینتر پنبه) پیک‌های ۲۲/۷، ۱۵/۲، و پیک ضعیف ۳۵ دیده می‌شود که مربوط به سلولز I هستند [۱، ۱۸، ۱۹]. بر اثر انحلال و بازسازی سلولز در حلال یونی، پیک پراش پرتو ایکس در سلولز بازسازی شده در مقایسه با سلولز خام پهن‌تر شده و به سمت چپ جابه‌جایی پیدا کرده است. این جابه‌جایی به پیدایش پیک‌هایی در ۱۸/۵ و ۲۱/۹ و ۱۲/۱ منجر شده است. این پیک‌ها مربوط به سلولز II هستند [۱، ۴، ۱۳، ۱۵، ۲۰]. پیک ۱۵/۲ و پیک ضعیف ۳۵ نیز تقریباً ناپدید شده‌اند. جابه‌جایی پیک به سمت چپ و پهن‌شدگی آن را به افزایش نسبت سلولز غیرکریستالی، وجود کریستال‌های سلولز II، و نیز کاهش ضخامت نانوکریستال‌ها نسبت داده‌اند [۱۴، ۱۷]. بنابراین، بر اثر انحلال سلولز در BMIMCl و بازسازی آن، ساختار کریستالی سلولز دچار بازآرایی شد، یعنی از سلولز I به سلولز II تبدیل شد. انحلال زنجیره‌های سلولزی و آزادی حرکت آن‌ها درون حلال، فرصت درگیری آن‌ها را بیشتر می‌کند و با خروج حلال و فرایند خشک‌شدن، پدیده خودچسبندگی بین زنجیره‌های سلولزی رخ می‌دهد که سبب آرایش جدید زنجیره‌های سلولزی نسبت به یکدیگر شده است [۱۰، ۱۴، ۱۷]. در سلولز I زنجیره‌ها با هم موازی‌اند و در واحد گلوکزی زنجیر سلولز دو پیوند هیدروژنی داخلی وجود دارد، ولی در سلولز II زنجیره‌ها ناموازی‌اند و علاوه بر پیوند هیدروژنی داخلی، دو پیوند هیدروژنی بین زنجیره کناری و یک زنجیره مرکزی وجود دارد. درصد کریستالی سلولز با استفاده از فرمول سگال برای سلولز خام و سلولز بازسازی شده از حلال یونی BMIMCl محاسبه شد. بر اثر بازسازی سلولز در حلال یونی، درصد کریستالی از ۹۳/۱ به ۸۲/۵۳ کاهش یافت که دلیل آن انحلال سلولز و آرایش

نیز بر اثر سرد شدن تدریجی افزایش یافت که علت این امر را می‌توان چنین توجیه کرد که بر اثر انحلال کامل، تمامی ساختارهای کریستالی در حلال یونی حل می‌شوند و یک ساختار آمورف از سلولز به وجود می‌آید. و هرچه دمای محلول سلولز و حلال یونی بیشتر باشد آزادی حرکت زنجیره‌های سلولزی بیشتر می‌شود. بر اثر خروج حلال از فیلم سلولزی، زنجیره‌های سلولزی دچار بازآرایی و تشکیل نانوکریستال‌ها می‌شوند. حال اگر دما به آرامی کاهش یابد و زنجیره‌ها فرصت بیشتری برای درگیری با یکدیگر داشته باشند و نانوکریستال‌های ضخیم‌تری را تشکیل دهند، کریستالیتی نیز افزایش می‌یابد.

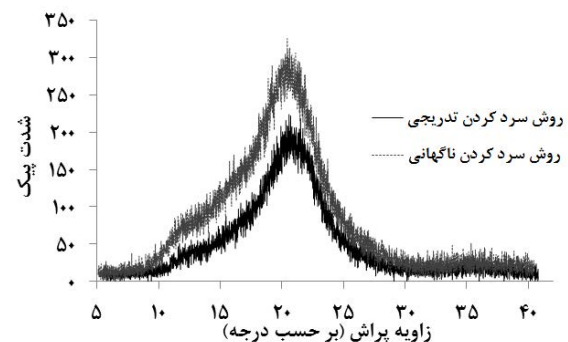
### اثر انحلال بر انرژی پیوند هیدروژنی و شاخص کریستالی

طیف مادون قرمز نمونه‌های سلولزی مختلف تهیه شده، در شکل ۶ نشان داده شده است. الگوی پیوندهای هیدروژنی از عوامل قوی در تعیین ساختار و مشخصات مواد لیگنوسلولزی است. باند پهن بین ناحیه  $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ ، که ناشی از ارتعاش OH کششی است، اطلاعات صحیحی در مورد پیوندهای هیدروژنی می‌دهد [۲، ۱۶]. هرچه پهنای پیک OH کمتر باشد بدین معناست که پیوندهای هیدروژنی رفتار یکسانی (شبه OH الکلی) دارند [۲۱]. در نتیجه، سلولز خام مورد استفاده در این مطالعه ساختار کریستالی سلولز I و سلولز بازسازی شده ساختار سلولز II را دارد. پیک  $2900\text{ cm}^{-1}$  به عنوان یک استاندارد درونی انتخاب شد که مربوط به C-H کششی است. کاهش شدت و جابه‌جایی پیک  $2900\text{ cm}^{-1}$  به عدد موجی بالاتر ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ) در طیف مادون قرمز سلولز بازسازی شده تأیید محکمی بر وجود سلولز آمورف است [۲]. پیک  $1372\text{ cm}^{-1}$  و  $1430\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به C-H کششی نامتقارن و

کریستالی و ضخامت نانوکریستال‌ها بر اثر سرد کردن تدریجی محلول در مرحله بازسازی در مقایسه با سرد کردن ناگهانی افزایش یافتند. اما سلولز در هر دو روش از سلولز I به سلولز II تبدیل شد. افزایش درصد کریستالی در فرایند سرد کردن تدریجی ممکن است به علت افزایش فرصت درگیری زنجیره‌های سلولزی باشد. با کاهش دمای محلول سلولز حلال یونی، ویسکوزیته افزایش می‌یابد و متعاقباً آزادی حرکت زنجیره‌های سلولزی کاهش می‌یابد و جنبش زنجیره‌ها کمتر و به هم نزدیک‌تر می‌شوند.

جدول ۲. درصد کریستالی و ضخامت نانوکریستال سلولز بازسازی شده

ضخامت نانو کریستالیته	کریستالیته (%)	کریستال (mm)
سلولز بازسازی/تدریجی	۸۲/۵۳	۱۴/۹۲
سلولز بازسازی/ناگهانی	۷۴/۴۳	۱۲/۹۷



شکل ۵. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به فیلم سلولزی تشکیل شده با دو روش سرد کردن تدریجی و ناگهانی

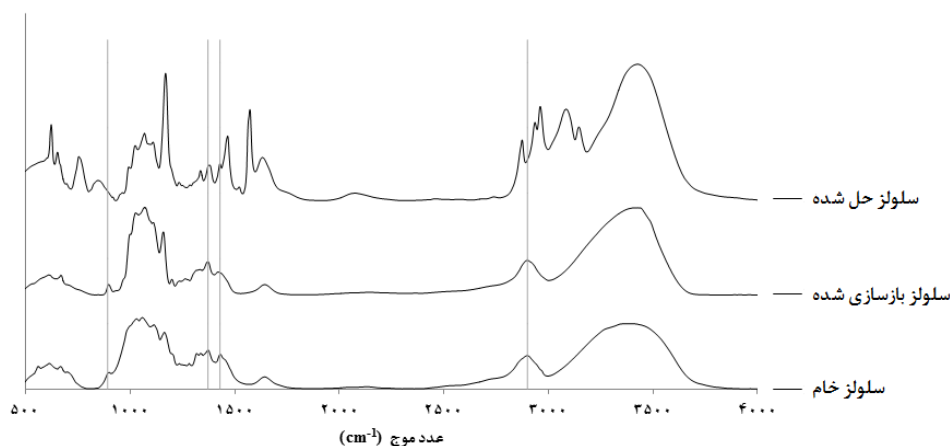
بر اثر سرد کردن ناگهانی یک‌دفعه و آزادی حرکت زنجیره‌های سلولزی کاهش می‌یابد و فرصت آن‌ها برای منظم چیده شدن در کنار یکدیگر، که منجر به افزایش کریستالیتی می‌شود، از دست می‌رود. البته سرعت خروج حلال یونی از فیلم تشکیل شده نیز بر کریستالیتی تأثیرگذار است. ضخامت نانوکریستال‌ها

یونی انرژی پیوند هیدروژنی کاهش یافته است که احتمالاً به دلیل کاهش درصد کریستالی و ساختار جدید سلولز پس از انحلال (سلولز II) است [۲]، [۱۶]. در مورد سلولز حل شده دیده می‌شود که انرژی پیوند هیدروژنی افزایش یافته است که به دلیل آزاد بودن ساختار گروه‌های هیدروکسیل زنجیره سلولزی است. نرخ کریستالی به دست آمده از برآزش دو طیف کریستالی و آمورف سلولز در طیف مادون قرمز نشان داد که سلولز تیمارشده با BMIMCl ساختار کریستالی ندارد. نرخ کریستالی سلولز بازسازی شده نسبت به سلولز خام کاهش یافت. همچنین پیک‌های کریستالی ۲۹۰۰ و ۸۹۳ دیده نشد که نشان از ساختار کاملاً آمورف سلولز در حالت حل شده در حلال یونی است (شکل ۶).

ارتعاش خمشی  $\text{CH}_2$  متقارن است و به عنوان پیک کریستالی و پیک  $898 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-O-C کششی در پیوند  $\beta$  - glycosidic (1→4) می‌باشد نیز متعلق به جذب آمورف است. پیک  $898 \text{ cm}^{-1}$  در سلولز بازسازی شده ناگهانی تر از سلولز خام است و اندکی به سمت عدد موجی بالاتر انتقال می‌یابد که می‌تواند به دلیل جدا شدن پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی باشد و نیز دلیل بر کاهش درصد کریستالی است [۲، ۱۶]. پیک  $1080 \text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به C-O-C کششی پیرانوز حلقوی است [۳، ۴]. با توجه به نتایج حاصل از تحلیل طیف FTIR، انرژی پیوندهای هیدروژنی و شاخص کریستالی با برآزش دو نوع پیک کریستالی در طیف مادون قرمز محاسبه شد (جدول ۳). همان‌طور که مشاهده می‌شود، بر اثر انحلال و بازسازی سلولز در حلال

جدول ۳. انرژی پیوندهای هیدروژنی و شاخص کریستالی

نمونه‌ها	انرژی پیوند هیدروژنی (کیلوژول)	شاخص کریستالی ۱	شاخص کریستالی ۲
سلولز خام	۳/۸۷	۱/۱۷	۴۱۳۶۶
سلولز بازسازی شده	۲/۸۴	۰/۹۶	۴۱۳۶۶
سلولز حل شده	۲/۸۷	-	-



شکل ۶. طیف جذب مادون قرمز سلولز خام، بازسازی شده، و حل شده



## نتیجه گیری

انحلال سلولز در دو حلال یونی BMIMCl و [DiMIM][MeSO<sub>4</sub>] بررسی شد. بررسی‌ها نشان داد که حلال یونی BMIMCl برخلاف حلال [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] توانایی حل کردن سلولز خام در مدت زمان کوتاهی را دارد. نتایج نشان داد که ساختار سلولز بر اثر انحلال تا حد زیادی متورم می‌شود. بر اثر انحلال و آزادی حرکت زنجیره‌های سلولز در BMIMCl و بازسازی آن، ساختار کریستالی سلولز دچار بازآرایی می‌شود. بر اثر بازسازی سلولز I به سلولز II تبدیل می‌شود. همچنین، بر اثر بازسازی سلولز، مقدار واحدهای کریستالی از ۹۳/۱ درصد به ۴۵/۵۳ درصد و ضخامت نانوکریستال‌ها از ۱۴/۹۲ نانومتر کاهش می‌یابد. همچنین، درصد کریستالی و ضخامت نانوکریستال‌ها بر اثر سرد کردن تدریجی محلول در مرحله بازسازی نسبت به سرد کردن ناگهانی افزایش یافتند. اما سلولز در هر دو روش از سلولز I به سلولز II تبدیل شد. نرخ کریستالی به دست آمده از برازش دو طیف کریستالی و آمورف سلولز در طیف مادون قرمز نشان داد که سلولز تیمارشده با BMIMCl ساختار کریستالی ندارد. نرخ کریستالی سلولز بازسازی شده نسبت به سلولز خام کاهش یافت. همچنین، انرژی پیوند هیدروژنی در سلولز بازسازی شده نسبت به سلولز خام کاهش یافت که به بهبود زیست تخریب پذیری سلولز بازسازی شده منجر می‌شود.

نتیجه گیری

Archive of SID

## References

- [1]. Zhao, Q., Yam, R.C., Zhang, B., Yang, Y., Cheng, X., and Li, R.K. (2009). Novel all-cellulose ecocomposites prepared in ionic liquids. *Cellulose*, 16(2): 217-226.
- [2]. Ciolacu, D., Ciolacu, F., and Popa, V.I. (2011). Amorphous cellulose-Structure and characterization. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(1): 13.
- [3]. Ma, M.-G., Jia, N., Li, S.-M., and Sun, R.-C. (2011). Nanocomposites of cellulose/carbonated hydroxyapatite by microwave-assisted fabrication in ionic liquid: characterization and thermal stability. *Iranian Polymer Journal*, 20(5): 413-421.
- [4]. Cai, Z., and Kim, J. (2008). Characterization and electromechanical performance of cellulose-chitosan blend electro-active paper. *Smart Materials and Structures*, 17(3): 035028.
- [5]. Cheng, G., Varanasi, P., Li, C., Liu, H., Melnichenko, Y.B., Simmons, B.A., Kent, M.S., and Singh, S. (2011). Transition of cellulose crystalline structure and surface morphology of biomass as a function of ionic liquid pretreatment and its relation to enzymatic hydrolysis. *Biomacromolecules*, 12(4): 933-941.
- [6]. Binnemans, K. (2005). Ionic liquid crystals. *Chemical Reviews*, 105(11): 4148-4204.
- [7]. Dupont, J., de Souza, R.F., and Suarez, P.A. (2002). Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews*, 102(10): 3667-3692.
- [8]. Smiglak, M., Metlen, A., and Rogers, R.D. (2007). The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook. *Accounts of Chemical Research*, 40(11): 1182-1192.
- [9]. 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.
- [10]. 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.
- [11]. 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.
- [12]. Pereira, 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 and Engineering Data*, 52(2): 377-380.
- [13]. Yang, G., Zhang, L., Cao, X., and Liu, Y. (2002). Structure and microporous formation of cellulose/silk fibroin blend membranes: Part II. Effect of post-treatment by alkali. *Journal of Membrane Science*, 210(2): 379-387.
- [14]. Yousefi, H., Faezipour, M., Nishino, T., Shakeri, A., and Ebrahimi, G. (2011). All-cellulose composite and nanocomposite made from partially dissolved micro-and nanofibers of canola straw. *Polymer Journal*, 43(6): 559-564.
- [15]. Kweon, H., Ha, H.C., Um, I.C., and Park, Y.H. (2001). Physical properties of silk fibroin/chitosan blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, 80(7): 928-934.
- [16]. Ciolacu, D., Kovac, J. and Kokol, V. (2010). The effect of the cellulose-binding domain from *Clostridium cellulovorans* on the supramolecular structure of cellulose fibers. *Carbohydrate Research*, 345(5): 621-630.
- [17]. 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.

- [18]. Lu, J., Wang, T., and Drzal, L.T. (2008). Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(5): 738-746.
- [19]. Qua, E., Hornsby, P., Sharma, H., Lyons, G., and McCall, R. (2009). Preparation and characterization of poly (vinyl alcohol) nanocomposites made from cellulose nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(4): 2238-2247.
- [20]. Cai, Z., and Kim, J. (2009). Cellulose–chitosan interpenetrating polymer network for electro-active paper actuator. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(1): 288-297.
- [21]. Ilharco, L.M., Garcia, A.R., Lopes da Silva, J., and Vieira Ferreira, L. (1997). Infrared approach to the study of adsorption on cellulose: influence of cellulose crystallinity on the adsorption of benzophenone. *Langmuir*, 13(15): 4126-4132.

Archive of SID