

اصلاح شیمیایی نانوالیاف سلولزی و تاثیرات آن بر

آب‌گریزی و پراکندگی آنها

- ❖ **مهران بابایی؛** کارشناس ارشد صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ **یحیی همزه*؛** دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ **مهدي جنوبي؛** استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ **علیرضا عشوری؛** دانشیار پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

چکیده

نانوالیاف سلولزی قابل استخراج از گیاهان چوبی و غیرچوبی شامل مزایایی زیادی همچون دانسیته کم، قابلیت دسترس پذیری بالا، زیست‌تخریب پذیری، تجدیدپذیری و ویژگی‌های مکانیکی مناسبی در مقایسه با فیبرهای مصنوعی می‌باشند و در سال‌های اخیر علاقمندی به استفاده از آنها در چندسازه‌های سبز، به‌ویژه به‌عنوان تقویت‌کننده فاز زمینه پلیمری در نانوجندسازه‌ها افزایش یافته است. حضور گروه‌های قطبی هیدروکسیل در نانوالیاف سلولزی سبب ایجاد آب‌دوستی شدید و پراکندگی غیریکنواخت آنها در محیط‌های غیرقطبی می‌شود. هدف از انجام این پژوهش، بهبود پراکندگی و خاصیت آب‌گریزی نانوالیاف سلولزی با استفاده از اصلاح شیمیایی آنها است. بدین منظور در این تحقیق، نانوالیاف سلولزی حاصل از خمیر کاغذ شیمیایی پوست کنف با انیدرید استیک استیل و اصلاح شدند و خواص آنها مطالعه شد و با نانوالیاف سلولزی بکر مقایسه شد. در بخش نتایج، اصلاح گروه‌های هیدروکسیل و جایگزینی بخشی از آنها با گروه‌های استری توسط طیف‌سنجی FT-IR تایید و درجه‌استخلاف نانوالیاف سلولزی استیل‌شده در شرایط استفاده‌شده با روش تیتراسیون ۰/۲۲ تعیین شد. همچنین، شاخص بلورینگی، زاویه تماس دینامیکی و پایداری حرارتی (TGA) نانوالیاف قبل و بعد از اصلاح بررسی و مقایسه شدند. آنالیز X-Ray کاهش شاخص بلورینگی را پس از انجام اصلاح شیمیایی نشان داد و با توجه به نتایج زاویه تماس، سطوح نانوالیاف از حالت آب‌دوستی به آب‌گریزی بیشتر تغییر حالت دادند. به‌علاوه، آزمون TGA افزایش میزان پایداری حرارتی نانوالیاف‌های اصلاح‌شده را نشان داد. نهایتاً در بررسی پراکنش نانوالیاف در حلال‌های آلی اتانول و استون نشان داد که استیلاسیون با درجه‌استخلاف ایجادشده برای ایجاد پراکندگی بهتر و ماندگارتر نانوالیاف اصلاح‌شده در محیط‌های مذکور مناسب است.

واژگان کلیدی: استیلاسیون، اصلاح شیمیایی، انیدرید استیک، پراکندگی، نانوالیاف سلولزی.

مقدمه

نگرانی‌های زیست‌محیطی و نزدیک شدن به اتمام سوخت‌های فسیلی خواست‌گاه توسعه پایدار با مواد سبز یا دوست‌دار محیط‌زیست، به‌عنوان موادی زیست‌تخریب‌پذیر از منابع تجدیدپذیر است. سلولز یکی از پلیمرهای زیستی فراوان در زمین، به‌طور غالب در اکثر گیاهان چوبی و غیرچوبی به‌عنوان تقویت‌کننده زیست‌توده است. همچنین، سلولز با استفاده از روش‌های دیگری مانند روش باکتریایی به‌طور مصنوعی قابل دستیابی است [۱]. چندسازه‌های سبز حاوی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به‌عنوان فاز زمینه و یا پرکننده و تقویت‌کننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر، برای مثال الیاف سلولزی، هستند [۲]. در سال‌های اخیر تمایل به استفاده از مواد لیگنوسلولزی مانند فیبرهای سلولزی به‌عنوان عامل تقویت‌کننده فاز زمینه پلیمری رو به افزایش است. علاوه بر جنبه‌های اقتصادی و زیست‌محیطی، بهبود مناسبی در ویژگی‌های چندسازه حاصل نیز قابل حصول می‌باشد. استفاده از فیبرهای لیگنوسلولزی به سبب پایداری، زیست‌تخریب‌پذیر بودن، و اثر غیرمخرب برای طبیعت و نیز به لحاظ فنی و امکان بازیافت مواد در مقایسه با الیاف مصنوعی کربن و شیشه به‌عنوان تقویت‌کننده رشد زیادی داشته است [۳، ۴]. ویژگی‌های مکانیکی فیبرهای سلولزی به‌ویژه الیاف کنف، کتان، سیسال بسیار مناسب هستند و از نظر استحکام و مدول قابل مقایسه با الیاف مصنوعی مانند شیشه می‌باشند و لذا از فیبرهای لیگنوسلولزی می‌توان برای کاهش هزینه‌ها در صنایع بسته‌بندی، اتومبیل‌سازی و پلیمری استفاده نمود [۵]. قطر فیبرهای سلولزی بین ۱-۵۰ نانومتر و طول آنها تا چند میکرومتر است و در نتیجه به‌عنوان نانوالیاف در نظر گرفته می‌شوند [۶]. در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی بر روی جداسازی

نانوالیاف سلولزی و استفاده از آنها به‌عنوان تقویت‌کننده در پلیمرها انجام شده است. در مطالعات قبلی انجام‌شده در این خصوص، ویژگی‌های نانو فیبرهای حاصل از منابع مختلف لیگنوسلولزی [۷] و اثر آنها بر ویژگی‌های چندسازه‌های پلیمری مانند پلی‌یورتان [۸] و پلی‌لاکتیک اسید [۹] مورد بررسی قرار گرفته است. اگرچه نانوالیاف سلولزی دارای پتانسیل‌های مناسبی برای اهداف مذکور هستند، اما به دلیل داشتن سطحی قطبی و آب‌دوست، پراکندگی آنها در فاز زمینه پلیمرهای غیرقطبی دشوار است [۱۰]. رفتار آب‌دوستی نانوالیاف سلولزی به حضور گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح الیاف سلولزی مرتبط است که روش‌های مختلف شیمیایی برای اصلاح و تغییر آنها پیشنهاد شده است [۱۱]. در میان روش‌های مختلف، استیلاسیون گروه‌های هیدروکسیل یکی از روش‌های مناسب اصلاح شیمیایی است که در آن گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های کمتر آب‌دوست استیل جایگزین می‌شوند [۱۲]. هدف اصلی در این تحقیق اصلاح شیمیایی نانوالیاف سلولزی از طریق استیلاسیون و بررسی اثر آن بر آب‌گریزی و پراکندگی آنها است. در این راستا، ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی، پایداری حرارتی، زاویه تماس دینامیکی و پراکنش نانوالیاف اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

کنف از موسسه INTROP مالزی تهیه شد و الیاف پوست آن با استفاده از روش شیمیایی سودا-آنتراکینون به خمیرکاغذ تبدیل شد و سپس با فرآیند رنگبری سه مرحله‌ای DEpD، جداسازی و استخراج شد. الیاف سلولزی حاصل بر اساس روش ارائه شده [۱۳]، به ترتیب پس از مخلوط‌کردن و همگن کردن در

درجهٔ استخلاف در نانوالیاف تیمار شده با روش تیتراسیون معکوس تعیین شد [۱۴، ۱۵]. بدین منظور، یک نمونهٔ سوسپانسیون حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم از نانوالیاف سلولزی تیمار شده، در یک تبخیرکنندهٔ دوار^۲ تا حد امکان تغلیظ شد و سپس همراه با ۴۰ میلی‌لیتر اتانول ۷۵٪ در یک ظرف شیشه‌ای قرار گرفت. برای تورم هرچه بهتر نانوالیاف، ظرف شیشه‌ای در دمای ۶۰-۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد و مدت ۳۰ دقیقه گرم شد. سپس ۴۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۵ نرمال هیدروکسید سدیم به نمونه اضافه شد و در دمای ۶۰-۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. سپس ظرف نمونه به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد و پس از آن هیدروکسید سدیم مازاد توسط اسید کلریدریک ۰/۵ نرمال با استفاده از معرف فنل‌فتالین سنجیده شد. این آزمون یک بار نیز بدون استفاده از نمونهٔ نانوالیاف سلولزی انجام شد. به‌طور کلی، در این آزمون گروه استیل ایجاد شده بر روی نانوالیاف سلولز در اثر واکنش با سود (به‌صورت یک به یک) هیدرولیز می‌شود و باقیماندهٔ هیدروکسید سدیم اضافه‌شده با اسید کلریدریک سنجش می‌شود. درصد گروه‌های استیل و درجهٔ استخلاف نانوالیاف اصلاح‌شده به ترتیب با استفاده از رابطه (۱) و رابطه (۲) محاسبه شد.

رابطه (۱)

$$\% \text{Acetyl} = \frac{[(A - B) - (C - D)] \times 2.15}{W}$$

$$DS = \frac{(3.86 \times \% \text{Acetyl})}{(102.4 - \% \text{Acetyl})} \quad \text{رابطه (۲)}$$

در این روابط، A؛ حجم هیدروکسید سدیم مصرف‌شده (ml) در آزمون با نمونه، B؛ حجم هیدروکسید مصرف‌شده در آزمون بدون نمونه (ml)، C؛ حجم اسید کلریدریک در آزمون با نمونه (ml)، D؛ حجم اسید کلریدریک بدون نمونه (ml) و W وزن نمونهٔ نانوالیاف سلولزی (g) است.

یک مخلوط‌کن، پالایش شدید در یک پالایندهٔ آزمایشگاهی، غوطه‌وری الیاف پالایش شده در نیتروژن مایع و یخ‌زدن آنها و سپس خردکردن آنها با تیمار مکانیکی شدید و در نهایت جداسازی کامل نانوالیاف موجود در دیوارهٔ سلولی با استفاده از یک دستگاه یکنواخت‌ساز تحت فشار زیاد^۱ آزمایشگاهی (۵۰۰ بار) از نوع AVP-۱۰۰۰ به نانوالیاف سلولزی تبدیل شدند.

به‌منظور اصلاح شیمیایی نانوالیاف سلولزی، اسید استیک، انیدرید استیک و پیریدین از شرکت صنایع شیمیایی مرک آلمان تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. در این تحقیق از آب تقطیر شده استفاده شد. به‌منظور حذف آب، پیش از انجام استیل‌اسیون ۵۰ گرم از سوسپانسیون نانوالیاف سلولزی (با درصد خشکی ۲٪) با ۱۰۰ میلی‌لیتر استیک اسید هم‌زده شد و پس از ۱۰ دقیقه هم‌زدن آرام، نانوالیاف با استفاده از سانتریفیوژ از محلول اسید استیک جداسازی شدند. برای حصول اطمینان از خروج آب این عمل دو بار تکرار شد. نانوالیاف باقیمانده به بالن منتقل شدند و ابتدا ۴۰ میلی‌لیتر استیک اسید و ۵۰ میلی‌لیتر انیدرید استیک در یک مرحله به آنها اضافه شد و سپس پیریدین به‌عنوان کاتالیزور به میزان ۵٪ وزنی نانوالیاف به مخلوط حاصل افزوده شد. سوسپانسیون حاصل توسط همزن مغناطیسی، در دمای ۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت هم‌زده شد. پس از انجام واکنش در مدت زمان تعیین شده، سوسپانسیون نانوالیاف تا رسیدن به دمای اتاق خنک شد و سپس توسط دستگاه سانتریفیوژ، به‌منظور خارج ساختن محصولات جانبی حاصل از واکنش شیمیایی و اسید باقی‌مانده با آب مقطر جایگزین شد و سوسپانسیون نانوالیاف جهت مطالعات بعدی در داخل ظروف در بسته در یخچال نگهداری شد.

1. High pressure homogenizer

2. Rotary evaporator

و θ زاویه براگ^۳ (برحسب رادیان) در پیک حداکثر است.

به منظور مقایسه میزان پایداری حرارتی نانوالیاف سلولزی قبل و بعد از اصلاح، آنالیز حرارتی آنها با استفاده از دستگاه TGA Q50 V6. 3 Build 189 تحت شرایط حرارت‌دهی خطی انجام شد. این آنالیز در محیط نیتروژن، در دامنه حرارتی ۳۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و میزان افزایش حرارت به میزان ۲۰ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه برای نمونه‌هایی به وزن ۴ میلی‌گرم انجام شد.

به منظور بررسی اثر استیلایسیون بر پراکنش نانوالیاف سلولزی در محیط‌های غیرقطبی، ابتدا سوسپانسیون ۱٪ درصد وزنی نانوالیاف سلولزی اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده آماده شد و سپس جابه‌جایی محلول آب به اتانول و استون با استفاده از سانتریفیوژ انجام شد. سوسپانسیون نانوالیاف برای دست‌یابی به پراکنش کامل التراسونیک شدند و به مدت ۲ هفته در دمای اتاق نگهداری شدند و سپس از آنها عکس‌برداری انجام شد.

در آزمون جذب دینامیکی آب^۴ و به منظور اندازه‌گیری زاویه تماس، دو لایه نازک از نانوالیاف سلولزی اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده، توسط فیلتراسیون خلاء با استفاده از کاغذ صافی واتمن ایجاد شد. هر دو نمونه در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند. اندازه‌گیری زاویه تماس در فضای آزمایشگاهی با دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و ۵۰٪ رطوبت نسبی با استفاده از زاویه تماس‌سنج OCA 15 (PLUS) انجام شد. زاویه تماس در زمان‌های ۱، ۱۰ و ۳۰ ثانیه بعد از چکاندن یک قطره ۵ میکرولیتری آب اندازه‌گیری شد. این اندازه‌گیری ۳ بار در نقاط مختلف سطح لایه ایجاد شده تکرار شد و میانگین عددی آنها محاسبه شد.

به منظور بررسی تغییرات گروه‌های عاملی موجود در نانوالیاف، از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. بدین منظور، طیف FT-IR نانوالیاف سلولزی قبل و بعد از تیمار شیمیایی در محدوده عدد موج cm^{-1} ۴۰۰۰-۱۵۰۰ با استفاده از طیف‌سنج زیرقرمز FTIR Perkin Elmer مدل Spectrometer RXI تهیه شد.

بررسی ساختار بلورینگی و نیز درجه بلورینگی نانوالیاف سلولزی، با دستگاه پراش سنج اشعه ایکس مدل Hitachi S-4160 Japan انجام گرفت. اسکن حاصله از دستگاه در محدوده 2θ از ۵ تا ۵۰ درجه ثبت شد و برای تعیین درصد بلورینگی سلولز موجود در نانوالیاف از رابطه (۳) ارائه شده توسط روش سگال و همکاران (۱۹۵۹) استفاده شد [۱۶].

$$X_{Cr}(\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \quad \text{رابطه (۳)}$$

که در آن، X_{Cr} درجه بلورینگی، I_{200} حداکثر شدت پراش مرتبط با سطح نواحی کریستالین سلولز با شاخص‌های میلر ۲۰۰ است که در ناحیه $2\theta = 22.6^\circ$ ثبت می‌شود و I_{am} شدت پراش مربوط به ناحیه آمورف سلولز با شاخص‌های میلر ۱۱۰ است که در ناحیه $2\theta = 18.7^\circ$ ثبت می‌شود.

برای بررسی اثر تیمار شیمیایی بر ابعاد ضخامت نانوکریستال‌های سلولز، ضخامت آنها با استفاده از رابطه (۴) معروف به رابطه شریر^۱ محاسبه شد [۱۷].

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B_{hkl} \cos \theta} \quad \text{رابطه (۴)}$$

که در آن، D_{hkl} اندازه کریستال در جهت عمود بر سطح شبکه بلورین (بر حسب نانومتر)، K ثابت ضریب شکل (۰/۹۴)، λ لاندا طول موج اشعه X (۰/۱۵۴۲ نانومتر)، B_{hkl} پهنای (پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک حداکثر)^۲ پیک پراش (بر حسب گرادینان)

3. Bragg angle

4. Dynamic water sorption (DVS)

1. Scherrer

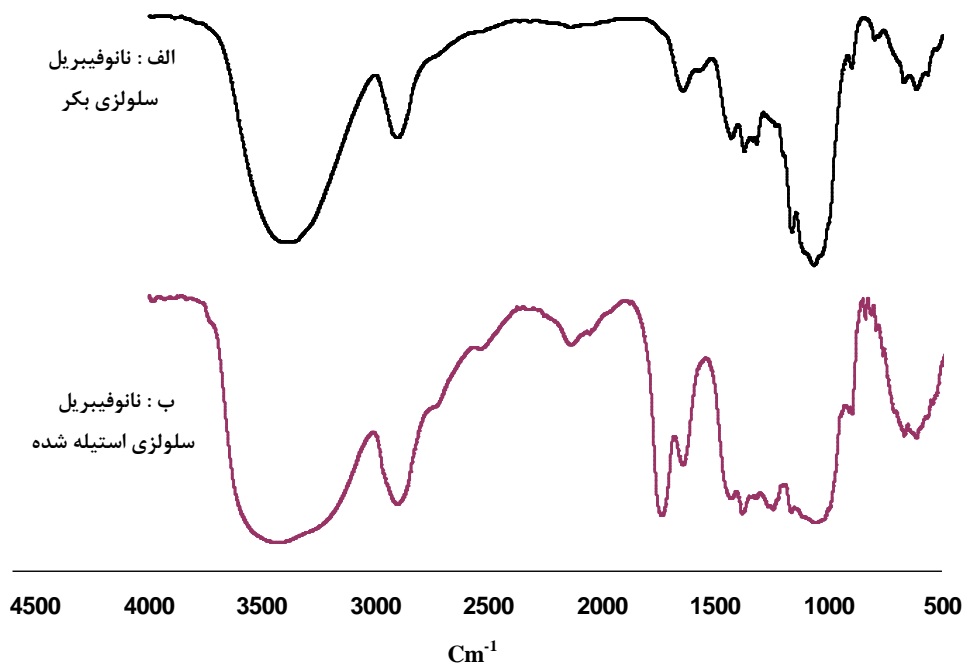
2. Full width at half maximum (FWHM)

نتایج و بحث

طیف‌سنجی مادون قرمز و تیتراسیون

برای مطالعه ساختار شیمیایی نانوالیاف پس از اصلاح شیمیایی از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. شکل ۱-الف نشان‌دهنده طیف IR نانوالیاف استیل-نشده است که در آن پیک جذب‌شده در 3390 و 2900 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل آزاد مولکول سلولز و کشش گروه‌های C-H سلولز می‌باشد. پیک موجود در محدوده 1640 cm^{-1} احتمالاً مربوط به آب جذب‌شده توسط بخش‌های بلورین سلولز است [۱۸] و پیک‌های جذب‌شده در ناحیه 1162 و 612 cm^{-1} به ترتیب مربوط به کشش غیرمتقارن C-O-C و

گروه‌های هیدروکسیل الکی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود طیفی در محدوده 2400 و 1730 cm^{-1} در نانوالیاف استیل‌نشده دیده نشد، اما در طیف IR نانوالیاف سلولزی اصلاح‌شده (شکل ۱-ب) وجود گروه‌های استیل پیوندیافته کاملاً مشهود است. برای مثال کشش مربوط به گروه‌های کربونیل C=O در ناحیه 1737 cm^{-1} و گروه‌های متیل (C=O)-CH₃ پیوندیافته در ناحیه 1383 cm^{-1} و کشش مربوط به گروه‌های استیل C-O در ناحیه 1244 cm^{-1} بیانگر ایجاد گروه‌های استیل در الیاف است [۱۹]. عدم حضور پیک جذبی در ناحیه 1700 cm^{-1} که مربوط به گروه‌های کربوکسیل می‌باشد، بیانگر تهی‌بودن نانوالیاف استیل‌شده از استیک اسید به‌عنوان فرآورده جانبی است [۲۰].



شکل ۱. طیف‌سنجی FTIR نانوالیاف سلولزی بکر (الف) و نانوالیاف سلولزی استیل‌شده (ب)

بیان‌گر انجام موفقیت‌آمیز استیل‌اسیون نانوالیاف سلولزی است. با توجه به وجود مقدار کمی از همی‌سلولزها (۵ درصد وزنی) و لیگنین (۵/۵ درصد

درجه استخلاف گروه‌های استیل نانوالیاف سلولزی اصلاح‌شده با استفاده از روش تیتراسیون معکوس به ازای هر واحد مونومر سلولزی ۰/۲۲ تعیین شد که

و بکر متفاوت است که به دلیل تغییر ساختار نانوالیاف اصلاح شده در جریان تیمار استیلاسیون می‌باشد. همچنین، در اثر استیلاسیون پهنای پیک در ناحیه 2θ برابر با $22/6$ افزایش یافته است. این موضوع ناشی از کاهش اندازه کریستال‌های سلولز در اثر تیمار شیمیایی است (جدول ۱).

با استفاده از فرمول ۳، درجه بلورینگی نانوالیاف سلولزی بکر (67%) و برای نانوالیاف سلولزی اصلاح شده (62%) محاسبه شد. این کاهش به سبب جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های استیل است که منجر به شکست پیوندهای هیدروژنی درونی و بیرونی سلولز می‌گردد [۲۱]. درجه استخلاف گروه‌های هیدروکسیل سلولز با انیدرید استیک و اثر آن بر ساختار بلورینگی نانوالیاف سلولزی بستگی به شرایط واکنش از جمله مقدار غلظت انیدرید استیک، نوع و غلظت کاتالیزور، دما و مدت زمان واکنش دارد [۲۲، ۲۳]. در این خصوص، تعیین مقدار استیلاسیون بهینه برای ایجاد خواص سطحی مناسب، مقرون به صرفه، آلودگی کمتر محیط زیست و بدون تخریب شدید ساختار بلورین سلولز اهمیت زیادی دارد. بر این اساس، مقدار استیل کمتر از $4/5$ درصد، بیشتر به استیلاسیون گروه‌های هیدروکسیل سطحی سلولز با دسترسی پذیری بیشتر مرتبط است که سبب تغییر در ساختار بلورین سلولز نمی‌شود [۲۴].

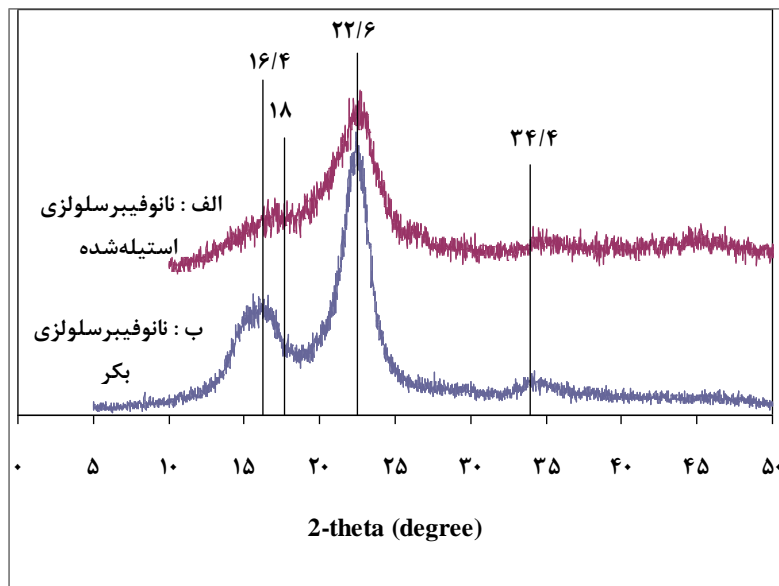
وزنی) در نانوالیاف سلولزی مورد استفاده [۱۳] و انحلال بخش مهمی از همی سلولزها در حین انجام واکنش استیلاسیون [۱۸]، می‌توان گفت که واکنش استیلاسیون عمدتاً بر روی ساختارهای سلولز انجام شده است. مقدار درصد (درصد وزنی) استیل ایجاد شده در نانوالیاف سلولزی اصلاح شده طبق فرمول ۱، $5/52$ درصد محاسبه شد.

آنالیز اشعه ایکس

برای بررسی اثر تیمار استیلاسیون بر درصد بلورینگی ساختار سلولزی نانوالیاف از اشعه ایکس استفاده شد و به منظور تعیین و محاسبه درصد بلورینگی نانوالیاف، از روش پیشنهاد شده توسط سگال و همکاران (۱۹۵۹) استفاده شد [۱۶]. براساس این روش، پیک موجود در ناحیه 2θ حدوداً برابر با 18 درجه، نشان دهنده مناطق آمورف و پیک موجود در ناحیه 2θ برابر با $22-24$ درجه، نشان دهنده مناطق بلورین سلولز هستند. نتایج حاصل از بررسی ساختار بلورینگی نانوالیاف با استفاده از اشعه ایکس در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، طیف XRD نانوالیاف سلولزی بکر شبیه به طیف ساختاری سلولزی تغییر نیافته (سلولز I) است و پیک‌هایی در نواحی 2θ برابر با $16/4$ ، $22/6$ و $34/4$ درجه دارد. به غیر از عدم تغییر شدت پیک در ناحیه 2θ برابر با $34/45$ درجه، مشاهده می‌شود که شدت پیک‌ها در سایر نواحی در نانوالیاف اصلاح شده

جدول ۱. نتایج حاصل از آنالیز اشعه ایکس نانو الیاف مورد بررسی

نوع ذرات	2θ (درجه)	FWHM (درجه)	D_{hkl} (نانو)	درجه بلورینگی (روش سگال)
نانوالیاف بکر	$22/6$	$3/16$	$4/04$	$0/67$
نانوالیاف اصلاح شده	$22/6$	$2/12$	$2/68$	$0/62$



شکل ۲. آنالیز اشعه ایکس نانوالیاف سلولزی استیله‌شده (الف) و نانوالیاف سلولزی بکر (ب)

جریان آن ابتدا پلیمر سلولز و همزمان با آن ساختار بلورینگی آن به تدریج تجزیه شده و به ساختار آمورف تبدیل می‌شوند که حاصل آن کاهش درجه پلیمریزاسیون سلولز است. با رسیدن دما به ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، تخریب ساختار بلورینگی سلولز شروع شده و در دمای ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار بلورین سلولز به مقدار زیادی تخریب شده و به واحدهای مونومری تبدیل می‌شود. مرحله سوم، در ناحیه دمایی ۳۹۰ تا ۶۰۰ است که در جریان آن تخریب نواحی بلورین کامل شده و پلیمر سلولز در اثر تجزیه به مونومر دی-گلوکوپیرانوز کاهش می‌یابد [۲۵].

بر اساس شکل ۳، شروع تخریب حرارتی^۱ نانوالیاف سلولزی بکر و استیله‌شده به ترتیب در ۲۹۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد است. این نتایج در دامنه نتایج گزارش شده برابر با ۲۹۰ و ۳۴۵ درجه سانتیگراد برای نانوالیاف سلولزی بکر و استیله‌شده تا میزان ۱۰/۵ درصد استیل است [۲۴]. دمای تخریب اصلی^۲ نانوالیاف سلولزی بکر و استیله‌شده نیز در

باتوجه به درصد استیل محاسبه شده (۵/۵ درصد)، به نظر می‌رسد که کاربرد کاتالیزور پیریدین باعث تورم و ایجاد فضای بیشتر در بین الیاف سلولزی شده که نتیجه آن افزایش دسترسی پذیری گروه‌های هیدروکسیل موجود در توده داخلی نانوالیاف سلولزی و انجام استیلاسیون همگن‌تر (گروه‌های هیدروکسیل سطحی و بخشی از گروه‌های هیدروکسیل درونی‌تر نواحی بلورین) است که اندکی ساختار بلورین نانوالیاف سلولزی را کاهش داده است.

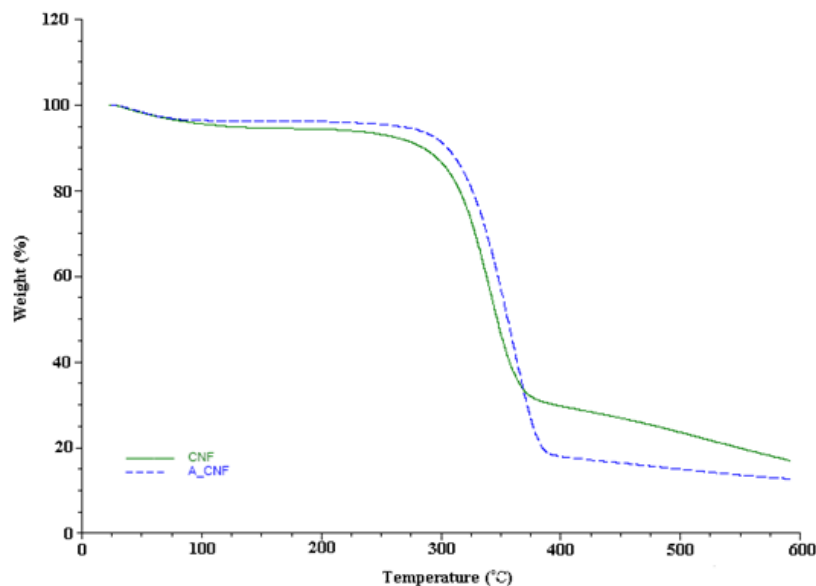
آنالیز حرارتی

آنالیز حرارتی معمولاً به منظور بررسی میزان پایداری در برابر حرارت انجام می‌شود. ویژگی‌های حرارتی نانوالیاف سلولزی و نانوالیاف سلولزی بکر در شکل ۳ نشان داده شده است. منحنی آنالیز حرارتی نمونه‌ها به وضوح می‌تواند به سه مرحله تقسیم شود. مرحله ابتدایی از دمای اتاق آغاز می‌شود و تا دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد ادامه دارد. مقدار کاهش وزن در این مرحله کمتر از ۱۰ درصد است که ناشی از تبخیر آب و سایر حلال‌ها است. مرحله دوم، در ناحیه دمایی ۲۲۰ تا ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد ادامه می‌یابد که در

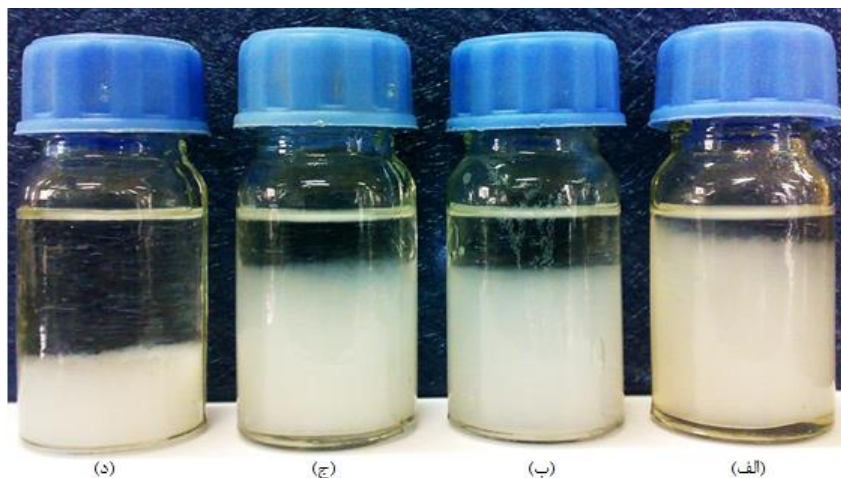
1. Onset degradation temperature
2. Main degradation temperature

پایداری حرارتی نانوالیاف سلولزی شده و استیلاسیون بیشتر از آن سبب کاهش پایداری حرارتی می‌گردد که علت آن تخریب شدید نواحی بلورین سلولز است [۲۴]. این نتیجه می‌تواند از یک طرف ناشی از تاثیر استیلاسیون انجام‌شده بر ساختار بلورین نانوالیاف سلولزی (حذف برخی از نواحی آمورف و افزایش سلولزی درجه بلورین سلولز)، تخریب و خروج مقداری از همی سلولزها (با ساختار آمورف و دمای تخریب کمتر) در جریان استیلاسیون در اثر اسید استیک تشکیل شده در محیط باشد [۱۱، ۲۷].

ناحیه ۳۴۰ و ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد است. به‌طور کلی، پایداری حرارتی ساختارهای سلولزی بکر به درجه بلورینگی آنها بستگی دارد، طوری که با کاهش درجه بلورینگی سلولز، پایداری حرارتی آن کمتر می‌شود [۲۶]. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، استیلاسیون جزئی انجام‌شده باعث بهبود کمی در پایداری حرارتی نانوالیاف سلولزی شده است. به عبارت دیگر، پایداری حرارتی نانوالیاف سلولزی بستگی به میزان استیلاسیون آنها دارد، طوری که افزایش میزان استیل تا ۱۰/۵ درصد سبب افزایش



شکل ۳. آنالیز حرارتی نانوالیاف سلولزی بکر (CNF) و نانوالیاف سلولزی استیله‌شده (A-CNF)



شکل ۴. سوسپانسیون نانوالیاف سلولزی استیله‌شده در اتانول (الف) - سوسپانسیون نانوالیاف سلولزی در اتانول (ب) - سوسپانسیون نانوالیاف سلولزی استیله‌شده در استون (ج) - سوسپانسیون نانوالیاف سلولزی در استون (د)

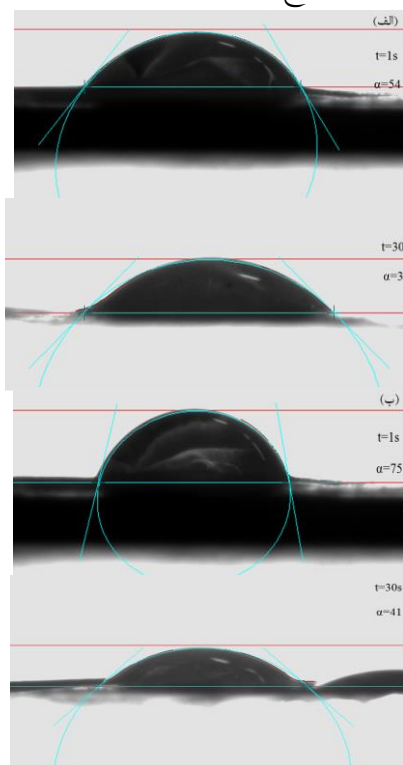
ویژگی پراکنش

شکل ۴ نشان‌دهنده پراکنش نانوالیاف سلولزی اصلاح شده و اصلاح نشده در استون و اتانول به عنوان حلال‌های نیمه‌قطبی است. به‌طور کلی پراکنش و پایداری پراکنش نانوالیاف سلولزی در حلال‌های قطبی بهتر از حلال‌های غیرقطبی است. شکل ۴ (الف) و (ج) نشان‌دهنده پراکنش بهتر و پایدارتر نانوالیاف سلولزی اصلاح شده در هر دو حلال استون (با) و قطبیت نسبی ۰/۳۵۵ و ثابت دی‌الکتریک (۲۱) ^۱ و اتانول (با) قطبیت نسبی ۰/۶۵۴ و ثابت دی‌الکتریک (۲۵) پس از گذشت ۲ هفته است که نشان‌دهنده بهبود پراکنش نانوالیاف سلولزی در محیط‌های غیر آبی در اثر استیلاسیون است. این نتایج منطبق بر مشاهدات ستین و همکاران در سال ۲۰۰۹ در مورد نانو و یسکر سلولزی اصلاح شده است [۱۸]. پایداری پراکنش نانوالیاف در سوسپانسیون آبی و حلال‌های آلی بستگی به اندازه، ویژگی سطحی و غلظت نانوالیاف دارد [۲۷]. پراکنش و پایداری بهتر نانوالیاف اصلاح شده مربوط به گروه‌های استیل ایجاد شده در سطح نانوالیاف سلولزی است که منجر به آب‌دوستی کمتر و پراکنش بهتر آنها در حلال‌های آلی مانند الکل و استن می‌گردد. با افزایش درجه استخلاف در نانوالیاف سلولزی استیله شده، پایداری پراکنش بیشتر شده و تولید سوسپانسیون‌های پایدار میکروفیبریل-های سلولزی خشک شده در کلروفرم با درجه استخلاف بیشتر از ۰/۱۸ گزارش شده است [۲۸].

ویژگی ترشوندگی

زاویه تماس نمونه‌ها پس از اعمال قطره در بازه زمانی ۱ تا ۳۰ ثانیه مورد بررسی قرار گرفت. زاویه تماس شبکه نانوالیاف سلولزی استیله شده و بکر در ثانیه ۱ به ترتیب ۷۵ و ۵۴ درجه ثبت شد و پس از

گذشت ۳۰ ثانیه این مقادیر به ترتیب به ۴۱ و ۳۷ درجه برای نمونه استیله شده و بکر کاهش یافت (شکل ۵-). به عبارت دیگر، در ابتدای تماس، اختلاف بین زاویه تماس نمونه‌ها معنی‌دار بود و با افزایش زمان، اختلاف آنها غیرمعنی‌دار شد. این نتایج حاکی از انجام اصلاح شیمیایی سطوح نانوالیاف سلولزی و تغییر ویژگی‌های سطوح نانوالیاف سلولزی از آب‌دوستی زیاد به آب‌دوستی کم در اثر استیله کردن و استقرار گروه‌های آب‌گریز و غیرقطبی COCH_3 - در سطح یاف است [۲۹].



شکل ۵. زاویه تماس قطره آب بر روی شبکه نانوالیاف سلولزی بکر بعد از یک و ۳۰ ثانیه (الف) و شبکه نانوالیاف سلولزی استیله شده بعد از یک و ۳۰ ثانیه (ب)

نتیجه‌گیری

هدف اصلی این تحقیق بهبود ویژگی پراکنش و کاهش آب‌دوستی نانوالیاف سلولزی در فاز زمینه پلیمری غیرقطبی بود. انجام اصلاح شیمیایی توسط طیف‌سنجی اشعه مادون قرمز تایید شد و نشان داد که استفاده از انیدریداستیک در تیمار استیلاسیون موثر

۱. قطبیت نسبی آب ۱ و ثابت دی‌الکتریک آن ۷۹ است.

نشان داد. بررسی ویژگی‌های سطحی نانوالیاف نیز حاکی از کاهش اثر تجمع نانوالیاف و تورم نسبی نانوالیاف استیله شده بود. بنابراین، می‌توان بیان داشت که تیمار استیلاسیون با انیدریداستیک در حضور کاتالیزور پیریدین برای بهبود پراکنش در محیط‌های غیرقطبی و اصلاح آب‌دوستی آن موثر واقع شده و روش مناسبی برای حل مشکلات بکارگیری نانوالیاف در چندسازه‌ها با پلیمرهای غیرقطبی به‌عنوان تقویت‌کننده است.

واقع شده است. نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو اشعه ایکس نشان داد که تیمار استیلاسیون منجر به کاهش درجه بلورینگی نانوالیاف سلولزی می‌گردد و آنالیز حرارتی، بهبود ویژگی‌های حرارتی نانوالیاف سلولزی پس از انجام تیمار استیلاسیون را نشان داد. بررسی اثر اصلاح شیمیایی بر پراکنش نانوالیاف سلولزی در محیط‌های تر (استن) افزایش پایداری نانوالیاف استیله شده را تایید نمود و آزمون زاویه تماس دینامیکی نیز افزایش زاویه تماس قطره را در نمونه‌های استیله شده و کاهش آب‌دوستی آنها را

References

- [1]. Habibi, Y., Lucia, L.A., and Rojas, O.J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemistry Review*, 110: 3479–3500.
- [2]. Siró, I., and Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17: 459-494.
- [3]. Abdul Khalil, H., Bhat, A., and Ireana Yusra A. (2102). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, 87: 963-979.
- [4]. Tserki, V., Zafeiropoulos, N., Simon, F., and Panayiotou, C A. (2005). Study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36: 1110-1118.
- [5]. Li, X., Tabil, LG., and Panigrahi, S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15: 25-33.
- [6]. Stenstad, P., Andresen, M., Tanem, BS., and Stenius, P. (2008). Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 15: 35-45.
- [7]. Zimmermann, T., Bordeanu, N., and Strub, E. (2010). Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*, 79: 1086-1093.
- [8]. Özgür Seydibeyoğlu, M., and Oksman, K. (2008). Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. *Composites Science and Technology*, 68: 908-914.
- [9]. Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, AP., and Oksman, K. (2010). Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70: 1742-1747.
- [10]. Bismarck, A., Aranberri Askargorta, I., Springer, J., Lampke, T., and Wielage, B., Stamboulis, A., Shenderovich, I., and Limbach, H.H. (2002). Surface characterization of flax., hemp and cellulose fibers; surface properties and the water uptake behavior. *Polymer Composites*, 23: 872-894.
- [11]. Hu, W., Chen, S., Xu, Q., and Wang, H. (2011). Solvent-free acetylation of bacterial cellulose under moderate conditions. *Carbohydrate Polymers*, 83: 1575-1581.
- [12]. Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F., Ifuku, S., and Yano, H. (2006). Property enhancement of optically transparent bionanofiber composites by acetylation. *Applied Physics Letters*, 89: 233123.
- [13]. Jonoobi, M., Harun, J., Shakeri, A., Misra, M., and Oksman K. (2009). Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. *BioResources*, 4(2) : 626-639.
- [14]. Bulota, M., Kreitsmann, K., Hughes, M., and Paltakari, J. (2012). Acetylated microfibrillated cellulose as a toughening agent in poly (lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 126: E449-E458.
- [15]. Luo, J., and Sun, Y. (2006). Acetylation of cellulose using recyclable polymeric catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 3288-3296.
- [16]. Segal, L., Creely, J., Martin, A., and Conrad, C. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29: 786-794.
- [17]. Holzwarth, U., and Gibson, N. (2011). The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology*, 6(9):534-534.
- [18]. Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, AP., Hussein, MZB., and Oksman, K. (2010). Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics. *Cellulose* 17: 299-307.

- [19]. Cetin, NS., Tingaut, P., Özmen, N., Henry, N., Harper, D., Dadmun, M., and Sebe, G. (2009). Acetylation of cellulose nanowhiskers with vinyl acetate under moderate conditions. *Macromolecular Bioscience*, 9: 997-1003.
- [20]. Adebajo, MO., and Frost, RL. (2004). Infrared and ^{13}C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60: 449-453.
- [21]. Ifuku, S., Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F., and Yano, H. (2007). Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS. *Biomacromolecules*, 8(6): 1973-1978.
- [22]. Hu, W., Chen, S., Xu, Q., and Wang, H. (2011). Solvent-free acetylation of bacterial cellulose under moderate conditions. *Carbohydrate Polymers*, 83: 1575-1581.
- [23]. Kim, D-Y., Nishiyama, Y., and Kuga, S. (2002). Surface acetylation of bacterial cellulose. *Cellulose*, 9: 361-367.
- [24]. Tingaut, P., Zimmermann, T., and Lopez-Suevos F. (2009). Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly (lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose. *Biomacromolecules*, 11: 454-464.
- [25]. Yang, Z., Xu, S., Ma, X., and Wang, S. (2008). Characterization and acetylation behavior of bamboo pulp. *Wood Science and Technology*, 42: 621-632.
- [26]. Nada, A-A., Kamel, S., and El-Sakhawy, M. (2000). Thermal behaviour and infrared spectroscopy of cellulose carbamates. *Polymer Degradation and Stability*, 70: 347-355.
- [27]. Lin, N., Huang, J., Chang, P.R., Feng, J., and Yu, J. (2011). Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid). *Carbohydrate Polymers*, 83, 4(1): 1834-1842.
- [28]. Tingaut, Ph., Eyholzer, Ch., and Zimmermann, T. (2011). Functional Polymer Nanocomposite Materials from Microfibrillated Cellulose, *Advances in Nanocomposite Technology*, Hashim A. (Ed.), 2011, DOI: 10.5772/20817.
- [29]. Zhang, W., Zhang, X., Liang, M., and Lu, C. (2008). Mechanochemical preparation of surface-acetylated cellulose powder to enhance mechanical properties of cellulose-filler-reinforced NR vulcanizates. *Composites Science and Technology*, 68: 2479-2484.