

جنگل و فرآورده‌های چوب، مجله منابع طبیعی ایران  
دوره ۶۷، شماره ۲، پاییز ۱۳۹۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۲/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۶/۲۹

ص ۴۶۳-۴۷۴

## تهیه چندسازه سلولز - ابریشم در فاز مایع با استفاده از یک

### حلال سبز

- ❖ **علی عبدالخانی\***؛ دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ **ابراهیم حجتی مروست**؛ کارشناسی ارشد، 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 موسسه تحقیقاتی INTROP، دانشگاه پوترا، پوترا، مالزی
- ❖ **سرهیلا ایزدیار**؛ استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

### چکیده

در این مطالعه امکان ساخت چندسازه سلولز - ابریشم در فاز مایع بررسی شد. به این منظور، مایع یونی BMIMCl در آزمایشگاه سنتز شد و برای انحلال به کار رفت. پلیمرهای زیستی پس از انحلال و اختلاط در فاز مایع، درون پتری دیش ریخته و مایع یونی با متانول شست و شو داده شد. سپس، چندسازه سلولز - ابریشم به صورت فیلم تهیه شد و پس از خشک شدن، شفافیت، جذب آب، واکنشیدگی ضخامت، نفوذپذیری بخار آب، پراش پرتو ایکس، و کشش استاتیک مربوط به فیلم ثبت شد. نتایج نشان داد که هر دو پلیمر به خوبی در مایع یونی حل شدند و چندسازه سلولز - ابریشم در فاز مایع به صورت همگن تهیه شد. جذب آب و واکنشیدگی ضخامت و نفوذپذیری بخار آب چندسازه ساخته شده نسبت به فیلم سلولزی خالص افزایش و شفافیت آن اندکی کاهش یافت. سلولز I بر اثر انحلال و بازسازی به سلولز II تبدیل شد. مقاومت کششی و مدول یانگ چندسازه ساخته شده نسبت به فیلم سلولزی کاهش یافت.

**واژگان کلیدی:** ابریشم، پراش پرتو ایکس، چندسازه، سلولز، کشش استاتیک، مایع یونی.

## مقدمه

استفاده از پلیمرهای زیستی در کاربردهای زیست‌درمانی به سبب خواص منحصر به فردشان مثل غیر سمی بودن، زیست‌تخریب‌پذیری، و سازگاری بیولوژیکی در حال افزایش است [۱]. ابریشم یک نوع پلیمر پروتئینی است که شامل هجده نوع آمینواسید مانند گلیسین، آلانین، سرین، تیروزین، و امثال آن‌هاست که به‌عنوان نوعی منبع زیستی به همراه پلیمرهای دیگر بررسی شده است [۱-۳]. الیاف طبیعی ابریشم، خواص مکانیکی برجسته‌ای دارند که آن را رقیب اغلب پلیمرهای سنتزی پیشرفته کرده است [۴]. ابریشم یک ماده باارزش برای کاربردهای زیست‌درمانی مانند رهایش دارو به صورت تدریجی در بدن<sup>۱</sup> [۵] با ویژگی‌هایی ممتاز از قبیل سازگاری زیستی خوب، سازگاری با خون، نفوذپذیری مناسب در مقابل اکسیژن و آب، زیست‌تخریب‌پذیری، غیر سمی بودن، و دوام طبیعی مناسب است [۲، ۳، ۵]. ساختار ابریشم به صورت دو نوع اصلی وجود دارد: ابریشم I، با ساختار مارپیچی که حالت طبیعی دارد؛ و ابریشم II، با صفحات موازی ناهمسو و مارپیچ‌های تصادفی نامنظم که به حالت الیاف چرخشی وجود دارد [۴، ۶]. از معایب ابریشم در کاربری‌های زیست‌درمانی شکننده بودن فیلم‌های تهیه‌شده از آن‌ها در شرایط خشک است که کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند [۱]. خواص فیزیکی فیلم‌های ابریشمی از طریق مخلوط کردن با پلیمرهای طبیعی و مصنوعی دیگر مانند پلی وینیل الکل [۷]، سدیم الگینات [۸]، و غیره قابل اصلاح است [۱]. از ابریشم بازسازی شده در مطالعات گوناگون درمانی و همچنین تغذیه‌ای استفاده شده است [۷، ۹]. علاوه بر این، تلاش‌های بی‌شماری در زمینه

استفاده از منابع قابل تجدید به‌عنوان عوامل تقویت‌کننده در چندسازه صورت گرفته است [۱۰]. سلولز فراوان‌ترین پلیمر طبیعی دنیاست که ویژگی‌های منحصر به فردی از جمله زیست‌تجزیه‌پذیری، قابلیت بازیافت، و خواص مکانیکی فوق‌العاده دارد [۱۱]. به دلیل این ویژگی‌ها اختلاط سلولز با ابریشم می‌تواند سبب بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی ابریشم در قالب چندسازه سلولز - ابریشم شود. اغلب چندسازه‌ها در فاز جامد تهیه می‌شوند و به دلیل ناهمگنی، اختلاط فیزیکی ضعیف، و ناسازگاری دمایی پلیمرها با مواد لیگنوسلولزی پاسخ‌گوی برخی از نیازها نیستند [۱۲، ۱۳]. انجام چنین فرایندهایی همواره با تخریب ماده اولیه بر اثر حرارت، مصرف انرژی بالا، و مواد شیمیایی آلوده‌کننده همراه است.

اخیراً استفاده از مایعات یونی به‌عنوان «حلال‌های سبز» در فرایندهای گوناگون شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است. این حلال‌ها در واقع نمک‌های مذابی‌اند که فشار بخار آن‌ها در دمای محیط و بالاتر از آن در حد صفر است. این حلال‌ها توانایی وسیعی برای انحلال پلیمرها و مونومرهای طبیعی و مصنوعی در دمای محیط دارند [۱۴، ۱۵]. انحلال سلولز و ابریشم در مایعات یونی، مصرف همه‌جانبه این مواد را با ترکیب کردن دو اصل مهم شیمی سبز، یعنی با استفاده از حلال‌های سازگار با محیط زیست و بهره‌برداری از منابع تجدیدپذیر، فراهم می‌کند. توانایی انحلال مواد سلولزی و پلیمرها در مایع یونی، به‌خصوص تحت شرایط ملایم، ساختار این مواد را در دسترس قرار می‌دهد و امکان ساخت چندسازه جدید را فراهم می‌کند. متأسفانه، فرایند بازسازی پلیمرهای زیستی حل‌شده در انواع حلال‌ها اغلب به تخریب چشمگیری از خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها نسبت به ساختار اصلی منجر می‌شود. استفاده از

قیف جداکننده ریخته شد و به اندازه نصف حجم مایع، به آن اتیل استات اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه با دست هم زده شد (تکان داده شد). عملیات استخراج به وسیله اتیل استات سه مرتبه تکرار شد و پس از مرحله نهایی مابقی اتیل استات به وسیله خلأ و دمای ۷۰ درجه سلسیوس از محلول تبخیر شد. مایع برجمانده محلول زردرنگی است که ۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید (BMIMCl) نام دارد.

### انحلال

برای جلوگیری از اثر رطوبت بر روی قدرت انحلال مایع یونی تمامی مواد در آن  $3 \pm 10.2$  درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و فرایند انحلال در ظروف دردار شیشه‌ای انجام گرفت.

لیتر پنبه به نسبت وزنی ۱:۲۵ (حلال: لیتر) با مایع 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 میزان دور همزن همراه با گذشت زمان به دلیل ویسکوز شدن محلول به علت حل شدن سلولز در مایع یونی بود. ابریشم به نسبت وزنی ۱:۱۰ (حلال: ابریشم) با مایع یونی مخلوط شد و به مدت یک ساعت در دمای ۷۰-۹۰ درجه سلسیوس با سرعت متوسط ۵۰۰ دور بر دقیقه توسط همزن مغناطیسی حل شد.

### ساخت چندسازه

پس از انحلال، سلولز و ابریشم به نسبت وزنی ۵۰:۵۰ پلیمرها با هم مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سلسیوس با همزن مغناطیسی به‌طور یکنواخت و همگن با یکدیگر مخلوط شدند. سپس،

مایعات یونی در انحلال الیاف طبیعی (مانند سلولز، انواع همی سلولزها، ابریشم، و غیره) به حفظ ساختار طبیعی پلیمر منجر می‌شود [۱۵-۱۸].

در این تحقیق برای مقابله با این معایب، از روشی که نیاز به دمای بالا ندارد، یعنی انحلال پلیمرها در مایع یونی و ساخت چندسازه در فاز مایع، استفاده شد. هدف این تحقیق بررسی امکان تهیه چندسازه سلولز ابریشم در فاز مایع از طریق انحلال پلیمرها در یک نوع حلال دوست‌دار محیط زیست و اندازه‌گیری خواص فیزیکی و مکانیکی آن است.

### روش‌شناسی (مواد و روش‌ها)

لیتر پنبه به‌عنوان سلولز خالص از کارخانه لیتر پاک واقع در بهشهر (مازندران) تهیه شد و در آسیاب تیغه‌ای آسیاب شد. همچنین، ابریشم ضایعاتی از کارگاه قالبی واقع در قم تهیه شد و با پراستیک در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه رنگ‌زدایی شد. ۱-متیل ایمیدازول با درصد خلوص  $\geq 99$ ، ۱-کلرو بوتان با درصد خلوص  $\geq 99$  از شرکت Merk، و متانول با درصد خلوص  $\geq 95$  از شرکت قطران شیمی تهیه شد.

### مایع یونی

تهیه مایع یونی بر اساس روش به‌کار برده‌شده در مطالعه قبلی [۱۹] انجام شد. مقدار مولی برابر از ۱-کلرو بوتان و ۱-متیل ایمیدازول (d6) (۱ مول: ۱ مول) / کلرو بوتان: متیل ایمیدازول) در بالون ته‌گرد قرار داده شد و پس از متصل کردن بالون به کندانسور، مجموعه به مدت سه روز در دمای ۷۰ درجه سلسیوس با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلول دوفازی تشکیل بشود. فاز فوقانی شامل ترکیبات واکنش داده نشده از محلول خارج و با کمک اتیل استات استخراج شد. بدین صورت که مایع تهیه‌شده درون

### نفوذپذیری بخار آب (WVP)<sup>۱</sup>

نفوذپذیری در برابر بخار آب بر طبق استاندارد ASTM E96-90 انجام شد. از نمک کلرید کلسیم ( $\text{CaCl}_2$ ) برای ایجاد اختلاف رطوبت نسبی استفاده شد. فنجان‌های شیشه‌ای با قطر دهانه ۱۷/۴ میلی‌متر تا نزدیک به لبه (حدود یک میلی‌متر) از نمک کلرید کلسیم کاملاً خشک پر شدند و نمونه‌ها در دهانه فنجان گذاشته شدند و با پارافیلیم طوری ثابت شدند که نمونه تنها راه عبور رطوبت باشد. فنجان‌ها به داخل اتاق کلیما با دمای ۲۰ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی  $65 \pm 5\%$  منتقل شدند و هر ۶ ساعت افزایش وزن نمونه‌ها که نماد جذب رطوبت یا همان عبور بخار آب از سطح فیلم‌هاست اندازه‌گیری شد. اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در این شرایط، فشار بخاری معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال ایجاد می‌کند [۲۰]. تغییرات وزن فنجان‌ها طی زمان با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم اندازه‌گیری و منحنی تغییرات وزن رسم شد. نرخ انتقال بخار آب از تقسیم شیب خط تغییرات وزن نسبت به زمان (g/s) بر سطح فیلم طبق رابطه ۲ به دست آمد [۲۰، ۲۳، ۲۴].

(۲)

مساحت فیلم / شیب خط تغییرات وزن نسبت به زمان = WVTR  
با ضرب کردن ضخامت فیلم و تقسیم بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی درون فنجان‌ها و رطوبت نسبی کلیما، نفوذپذیری به بخار آب به دست آمد.

(۳)

اختلاف فشار / (ضخامت فیلم  $\times$  WVTR) = WVP

مخلوط سلولز و ابریشم داخل پتری دیش ریخته شد. برای از بین بردن حباب‌های هوای موجود در فیلم تشکیل شده، پتری دیش حاوی محلول سلولز - ابریشم و مایع یونی به مدت ۳۰ دقیقه تحت تیمار خلأ قرار گرفت. در پایان، مایع یونی با استفاده از متانول شست‌وشو شد و فیلم‌های تهیه شده بین ورقه‌های کاغذ صافی قرار داده شد و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۷۲ ساعت خشک شدند. برای جلوگیری از چروکیدگی شدن فیلم‌ها در حین خشک شدن، نمونه‌ها (که بین صفحات کاغذ صافی بودند) بین دو صفحه فلزی قرار داده شدند و یک وزنه یک کیلوگرمی روی آن‌ها قرار داده شد.

### شفافیت

شفافیت نمونه‌ها با استفاده از دستگاه لوکسومتر مدل Testo 540 pocket sized lux meter, UK با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد. برای اندازه‌گیری شفافیت از نمونه‌های سالم (برش نخورده) به تعداد حداقل پنج تکرار برای هر تیمار انجام شد [۲۰].

(۱)

$100 \times (\text{مقدار لوکس اولیه} / \text{مقدار لوکس نور عبوری}) = \text{شفافیت}$

### جذب آب و واکنشیدگی ضخامت

برای اندازه‌گیری میزان جذب آب و واکنشیدگی ضخامت از هر تیمار سه نمونه با ابعاد  $1/5 \times 1$  سانتی‌متر تهیه شد و پس از خشک کردن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر غوطه‌ور شدند و میزان جذب آب در زمان‌های متفاوت اندازه‌گیری شد. تغییر ابعاد نمونه‌ها نیز برای واکنشیدگی ضخامت اندازه‌گیری شد [۲۱، ۲۲].

## پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۱</sup>

برای بررسی ساختار کریستالی نمونه‌ها از آزمون پراش پرتو ایکس استفاده شد. برای تهیه طیف پراش پرتو ایکس، نمونه‌ها در جهت عمود با تابش اشعه ایکس قرار گرفتند. بدین سبب، از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل SIEMENS Diffraktometer D5000 با تنظیم ولتاژ ۳۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر استفاده شد. دامنه زاویه پراش ۲ تا ۴۰ درجه (۲θ=۲۰-۴۰) استفاده شد.

درجه کریستالی (CI)<sup>۲</sup> با استفاده از فرمول سگال، با روش برازش منحنی و جداکردن پیک‌ها توسط نرم افزار Spectrum Viewer تعیین شده است [۲۷-۲۵].

$$CI = [(I_{22.5} - I_{18}) / I_{22.5}] \times 100 \quad (4)$$

## خواص مکانیکی

آزمون کشش<sup>۳</sup> با استفاده از دستگاه کشش استاتیکی مدل Testometric M350-10CT در دمای اتاق بر طبق استاندارد ASTM D882-83 انجام شد. قبل از آزمون، نمونه‌ها به مدت دو روز در داخل اتاق کلیما با دمای ۲۰ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۵±۶۵٪ قرار داده شدند. نمونه‌ها دارای طول ۲۰ و پهنای ۵ میلی متر بودند. فاصله دهانه فک‌های دستگاه یک سانتی متر تنظیم شد. بار با سرعت ۵ میلی متر بر دقیقه اعمال شد و سلول بار دستگاه ۵۰۰ نیوتن بود. مقدار متوسط مقاومت کششی، مدول یانگ، و کرنش در نقطه شکست پنج نمونه از هر تیمار اندازه‌گیری شد.

## نتایج و بحث

### شفافیت

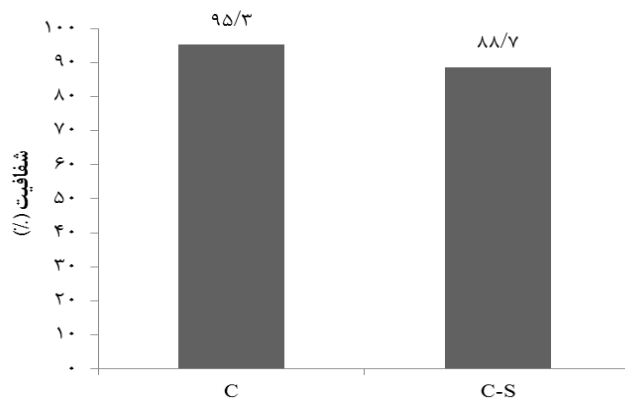
درصد عبور نور از نمونه‌ها به‌عنوان شاخصی از

شفافیت بررسی شد و نتایج آن برای چندسازه‌های سلولزی گوناگون در شکل ۱ آمده است. شفافیت معیاری مفید برای بررسی اختلاط و سازگاری عناصر چندسازه است [۱۹، ۲۸]. شفافیت نمونه‌ها بر اثر اضافه‌شدن پلیمر کاهش یافت که ناشی از رنگ پلیمر ابریشم بود، چون برای جلوگیری از تخریب ابریشم ضایعاتی از تیمار رنگ‌بری ملایم استفاده شد. شکل ۲ ابریشم بازیافتی را قبل و بعد از رنگ‌بری نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، پس از تیمار رنگ‌بری، هنوز اندکی رنگ در ابریشم مانده است که موجب کاهش شفافیت فیلم سلولز - ابریشم شده است. اما درکل چندسازه سلولز - ابریشم شفافیت مناسبی دارد که نشان‌دهنده اختلاط خوب و مناسب سلولز و ابریشم در این چندسازه است.

### جذب آب

شکل ۳ روند جذب آب چندسازه‌های سلولزی را در طی ۷۲ ساعت نشان می‌دهد. بیشترین جذب آب در یک ساعت اولیه رخ داد. در فیلم‌های تهیه‌شده از سلولز جذب آب در یک ساعت ابتدایی ۳۲/۳۸ درصد، در ۶ ساعت ۴۱ درصد، در ۲۴ ساعت ۴۲/۱۴ درصد بود و بعد از آن تغییری در جذب آب دیده نشد. چندسازه سلولز - ابریشم در مقایسه با فیلم سلولزی جذب آب بیشتری داشت که بیشترین مقدار جذب آب آن (۶۱/۶۷ درصد) در یک ساعت آغازین اتفاق افتاده است؛ در حالی که این میزان در ۶ ساعت به ۸۰/۵۶ درصد و در ۲۴ ساعت به ۸۶/۶۷ درصد رسیده و بعد از آن ثابت شده است. علت بیشتربودن جذب آب چندسازه سلولز - ابریشم مربوط به کاهش درجه کریستالی و در دسترس قرار گرفتن ساختارهای آب‌دوست، به‌خصوص قسمت‌های آمورف، است.

1. X-Ray Diffraction
2. Crystallinity Index
3. Tensile

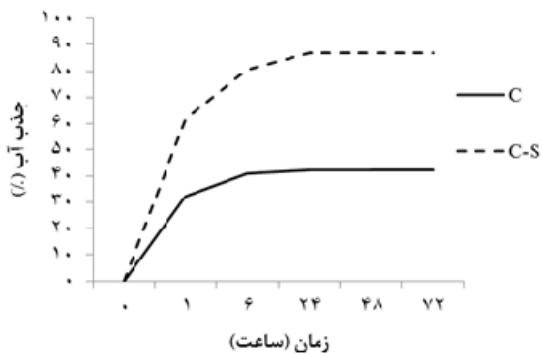


شکل ۱. شفافیت بایوفیلیم‌های سلولزی؛ C: فیلم سلولزی خالص؛ C-S: فیلم سلولز - ابریشم



شکل ۲. ابریشم بازیافتی قبل و بعد از رنگبری

جذب آب چندسازه سلولز - ابریشم مربوط به کاهش درجه کریستالی و در دسترس قرار گرفتن ساختارهای آب‌دوست، به‌خصوص قسمت‌های آمورف، است.

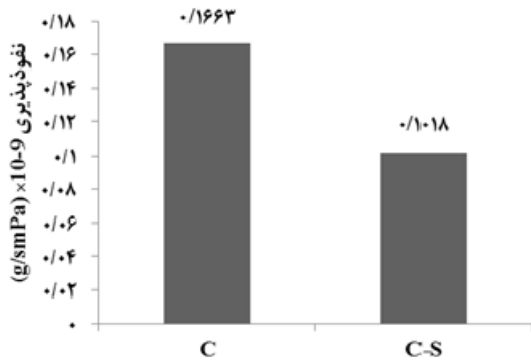


شکل ۳. جذب آب بایوفیلیم‌های سلولزی؛ C: فیلم سلولزی خالص؛ C-S: فیلم سلولز - ابریشم

### جذب آب

شکل ۳ روند جذب آب چندسازه‌های سلولزی را در طی ۷۲ ساعت نشان می‌دهد. بیشترین جذب آب در یک ساعت اولیه رخ داد. در فیلم‌های تهیه‌شده از سلولز جذب آب در یک ساعت ابتدایی ۳۲/۳۸ درصد، در ۶ ساعت ۴۱ درصد، در ۲۴ ساعت ۴۲/۱۴ درصد بود و بعد از آن تغییری در جذب آب دیده نشد. چندسازه سلولز - ابریشم در مقایسه با فیلم سلولزی جذب آب بیشتری داشت که بیشترین مقدار جذب آب آن (۶۱/۶۷ درصد) در یک ساعت آغازین اتفاق افتاده است؛ در حالی که این میزان در ۶ ساعت به ۸۰/۵۶ درصد و در ۲۴ ساعت به ۸۶/۶۷ درصد رسیده و بعد از آن ثابت شده است. علت بیشتر بودن

پلیمر می‌شود و در نتیجه، موجب کاهش میزان انتشار مولکول‌های آب از طریق فیلم می‌شود [۲۴].



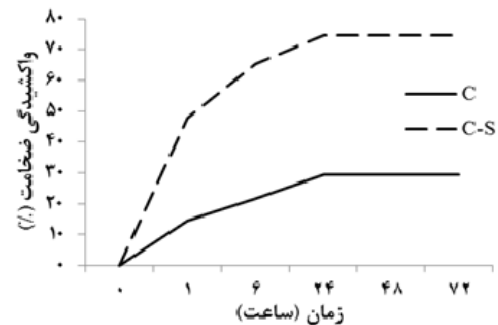
شکل ۵. نفوذپذیری بخار آب با یوفیلیم‌های سلولزی؛ C: فیلم سلولزی خالص؛ C-S: فیلم سلولز - ابریشم

### پراش پرتو ایکس

شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس سلولز خام (لینتر پنبه) و سلولز بازیابی شده پس از انحلال با مایع یونی و چندسازه سلولز - ابریشم است. سلولز خام در حالت طبیعی بیشتر از نوع سلولز I است. در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به سلولز خام پیک‌های  $2\theta = 14/6^\circ$ ،  $2\theta = 15/2^\circ$ ،  $2\theta = 16/2^\circ$ ، و  $2\theta = 22/7^\circ$  دیده می‌شوند که مربوط به سلولز I هستند [۳۲-۳۴]. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، پیک پراش پرتو ایکس در سلولز بازیابی شده نسبت به سلولز خام پهن‌تر شده و به سمت چپ جابجایی پیدا کرده که منجر به پیدایش پیک‌های  $2\theta = 21/9^\circ$ ،  $2\theta = 20^\circ$ ، و  $2\theta = 12/1^\circ$  شده است. جابجایی پیک کریستالی سلولز I به سمت چپ (تبدیل به سلولز II) و پهن‌شدگی آن را می‌توان به افزایش نسبت سلولز غیرکریستالی، وجود کریستال‌های سلولز II، و نیز کاهش ضخامت نانو کریستال‌ها نسبت داد. همچنین، پیک  $2\theta = 15/2^\circ$  و پیک ضعیف  $2\theta = 35^\circ$  نیز تقریباً ناپدید شده‌اند [۳۵، ۳۶].  $2\theta = 12/1^\circ$ ،  $2\theta = 19/6^\circ$ ،  $2\theta = 20^\circ$ ،  $2\theta = 21^\circ$ ، و  $2\theta = 21/6^\circ$  مربوط به سلولز II هستند [۲۱، ۲۶، ۳۲، ۳۷].

### واکشیدگی ضخامت

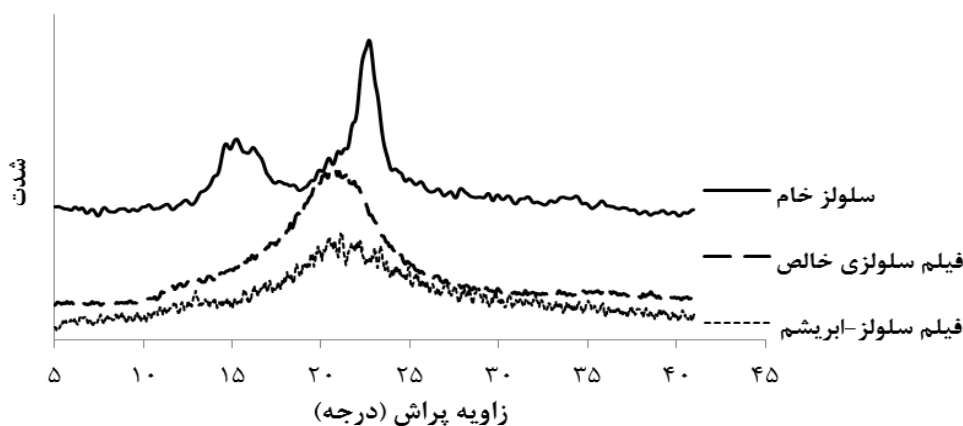
شکل ۴ واکشیدگی ضخامت چندسازه‌های سلولزی بر اثر جذب آب تا ۷۲ ساعت را نشان می‌دهد. بیشترین مقدار واکشیدگی ضخامت در یک ساعت ابتدایی رخ داد. در فیلم سلولزی در یک ساعت آغازین ۱۵ درصد، در ۶ ساعت ۲۲ درصد، و نهایتاً در ۲۴ ساعت تا ۲۴ درصد افزایش یافت و پس از آن ثابت شد. میزان واکشیدگی ضخامت در نمونه سلولز - ابریشم در مقایسه با فیلم سلولزی خالص بیشتر بود. در یک ساعت آغازین ۴۸ درصد، در ۶ ساعت ۶۵ درصد، در ۲۴ ساعت ۷۴/۵ درصد و پس از آن ثابت شد که علت آن ناشی از افزایش میزان جذب آب است.



شکل ۴. واکشیدگی ضخامت با یوفیلیم‌های سلولزی؛ C: فیلم سلولزی خالص؛ C-S: فیلم سلولز - ابریشم

### نفوذپذیری بخار آب

نفوذپذیری بخار آب فیلم‌ها اندازه‌گیری شد. نفوذپذیری بخار آب به کمک عواملی چون میزان نفوذ و قابلیت حل شدن آب در ماتریس فیلم کنترل می‌شود [۲۹-۳۱]. نفوذپذیری بخار آب چندسازه سلولز - ابریشم  $0.1017 \times 10^{-9}$  g/smPa است که نسبت به سلولز  $(0.1663 \times 10^{-9}$  g/smPa) کاهش یافته است (شکل ۵) که می‌تواند ناشی از ارتباط متقابل (از نوع پیوند هیدروژنی) بین مولکول‌های ابریشم و سلولز باشد که باعث کاهش فضای بینابینی در ماتریکس



شکل ۶. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به سلولز خام و بایوفیلم‌های سلولزی

سلولز - ابریشم، خواص مکانیکی نسبت به فیلم ابریشم خالص به‌طور چشمگیری افزایش یافته که دلیل آن وجود سلولز به‌عنوان تقویت‌کننده است. سلولز به‌دلیل پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی که تشکیل می‌دهد می‌تواند باعث افزایش خواص مکانیکی شود. از طرفی، کامپوزیت سلولز - ابریشم در مقایسه با فیلم سلولزی خالص خواص مکانیکی پایین‌تری داشت. بر اثر ترکیب سلولز با ابریشم، مولکول‌های ابریشم بینابین زنجیره‌های سلولزی قرار می‌گیرد و مانع از ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی و منظم در ساختار سلولز می‌شود. همچنین، به‌دلیل کاهش کریستالیتی و ناهمگنی اجزای ساختمانی که موجب کاهش درهم‌رفتگی و در نتیجه کاهش خواص مکانیکی می‌شود [۳۹]. نویسیکی و همکاران ابریشم را با LiSCN حل کردند و مقاومت کششی فیلم ابریشم خالص را حدود ۲۵ MPa و کرنش در نقطه شکست را یک درصد گزارش کردند [۶]. کوین و همکاران مقاومت کششی فیلم ابریشم خالص را ۴/۵ MPa و کرنش در نقطه شکست را حدود ۵ درصد گزارش کردند [۱]. با توجه به اینکه ابریشم مورد استفاده در این تحقیق ابریشم ضایعاتی است، افزایش مقاومت کششی فیلم ابریشم در مقایسه با سایر مطالعات - که در بالا اشاره شد - به‌دلیل عدم تأثیر تخریبی حلال (مایع یونی) بر روی ابریشم است.

شدت پیک‌های مربوط به چندسازه سلولز - ابریشم در مقایسه با فیلم سلولزی خالص کاهش یافته و پهنای آن‌ها افزایش یافته است. همچنین پیک‌ها جابجا شده‌اند. پیک‌های چندسازه سلولز - ابریشم نیز مانند فیلم سلولزی خالص مربوط به سلولز II هستند. پیک  $2\theta = 12/7$  و  $2\theta = 19/5$  مربوط به کریستال‌های ابریشم I است [۶]. پیک‌های  $2\theta = 20/5$  و  $2\theta = 25/5$  نیز مربوط به کریستال‌های ابریشم II هستند [۳۷]. درصد کریستالی با استفاده از رابطه سگال محاسبه شد. بر اثر انحلال و بازسازی سلولز در مایع یونی، درصد کریستالی از ۹۳/۱ به ۸۲/۵۳ کاهش یافت که دلیل آن انحلال سلولز و آرایش جدید زنجیره‌های سلولزی است [۳۵، ۳۶، ۳۸]. همچنین، درصد کریستالی فیلم سلولز ابریشم (۵۸/۷ درصد) در مقایسه با فیلم سلولز خالص کاهش یافت که این کاهش به‌دلیل قرار گرفتن مولکول‌های ابریشم بینابین مولکول‌های سلولز است.

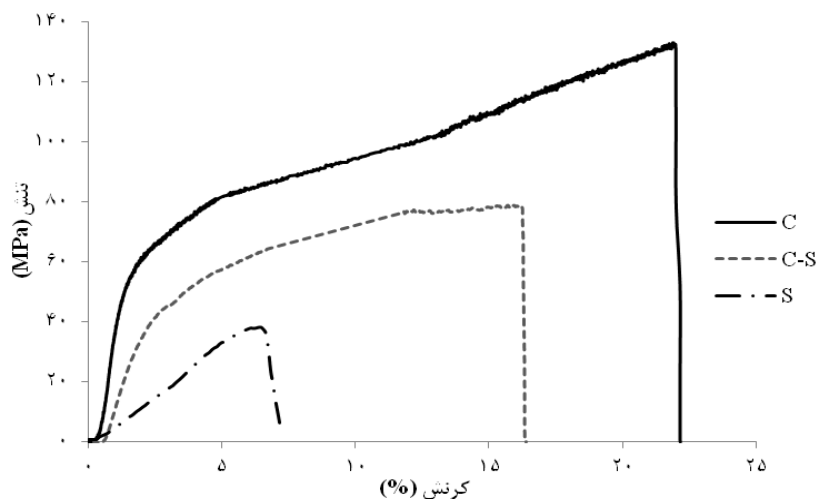
### خواص مکانیکی

جدول ۱ و شکل ۷ خواص مکانیکی فیلم‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهند. مقاومت کششی، مدول یانگ، و کرنش در نقطه شکست فیلم‌ها به‌ترتیب از بیشتر به کمتر مربوط به سلولز خالص، سلولز - ابریشم، و ابریشم است. بر اثر ساخت کامپوزیت



جدول ۱. خواص مکانیکی چندسازه‌های سلولزی

مقاومت کششی	مدول یانگ	کرنش در نقطه شکست	
MPa	MPa	%	
۱۲۹/۶۸	۱۱۵/۵۷	۲۴/۷	فیلم سلولزی
۸۲/۷۷	۶۰/۵	۱۷/۴۹	فیلم سلولز - ابریشم
۳۸/۳	۸/۳۲	۶/۴	فیلم ابریشم



شکل ۷. رفتار مقاومت کششی بایوفیلیم‌های سلولزی؛ C: فیلم سلولزی خالص؛ C-S: فیلم سلولز - ابریشم؛ S: فیلم ابریشم خالص

## نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده، هر دو پلیمر زیستی در مایع یونی حل شدند و امکان تهیه چندسازه سلولز - ابریشم در فاز مایع از طریق انحلال پلیمرها در مایع یونی به وقوع پیوست. در طی فرایند انحلال، ساختار کریستالی سلولز دچار تغییراتی شد و سلولز I به سلولز II تبدیل شد و همچنین درصد کریستالی بایوفیلیم‌ها کاهش یافت. انحلال زنجیره‌های سلولزی و آزادی حرکت آن‌ها درون حلال، فرصت درگیری آن‌ها را بیشتر می‌کند و با خروج حلال و فرایند خشک شدن، پدیده خودچسبندگی بین زنجیره‌های سلولزی رخ می‌دهد که سبب آرایش جدید زنجیره‌های سلولزی نسبت به یکدیگر می‌شود. در چندسازه سلولز - ابریشم نیز ساختار سلولز از نوع

سلولز II بود. شفافیت چندسازه سلولز - ابریشم نسبت به سلولز خالص کاهش داشت که ناشی از رنگ پلیمر ابریشم بود. جذب آب و واکنشیدگی ضخامت چندسازه سلولز - ابریشم نسبت به سلولز خالص افزایش یافت. نفوذپذیری بخار آب چندسازه سلولز - ابریشم نسبت به سلولز خالص بررسی خواص مکانیکی فیلم‌های تهیه شده نشان داد که مقاومت کششی و مدول یانگ چندسازه سلولز - ابریشم نسبت به فیلم سلولز خالص کاهش نشان داد. کاهش بلورینگی، ناهمگنی اجزای ساختمانی، و ابعاد و شکل پلیمرهای گوناگون موجب کاهش مکانیکی درمرفتگی و درنهایت کاهش خواص مکانیکی می‌شود.

## References

- [1].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.
- [2]. Zhou, W., He, J., Du, S., Cui, S., and Gao, W. (2011). Electrospun silk fibroin/cellulose acetate blend nanofibres: structure and properties. *Iran Polymer Journal*, 20(5): 389-397.
- [3].Vepari, C., and Kaplan, D.L. (2007). Silk as a biomaterial. *Progress In Polymer Science*, 32(8): 991-1007.
- [4].McGrath, K., and Kaplan, D. (1997). *Protein-Based Materials*: Birkhauser.
- [5].Wang, X., Yucel, T., Lu, Q., Hu, X., and Kaplan, D.L. (2010). Silk nanospheres and microspheres from silk/pva blend films for drug delivery. *Biomaterials*, 31(6): 1025-1035.
- [6].Noishiki, Y., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S., and Magoshi, J. (2002). Mechanical properties of silk fibroin-microcrystalline cellulose composite films. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(13): 3425-3429.
- [7]. Yamaura, K., Kuranuki, N., Suzuki, M., Tanigami, T., and Matsuzawa, S. (1990). Properties of mixtures of silk fibroin/syndiotactic-rich poly (vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 41(9-10): 2409-2425.
- [8].Liang, C.X., and Hirabayashi, K. (1992). Improvements of the physical properties of fibroin membranes with sodium alginate. *Journal of Applied Polymer Science*, 45(11): 1943-1937
- [9].Minoura, N., Tsukada, M., and Nagura, M. (1990). Fine structure and oxygen permeability of silk fibroin membrane treated with methanol. *Polymer*, 31(2): 265-269.
- [10].Peresin, M.S., Habibi, Y., Zoppe, J.O., Pawlak, J.J., and Rojas, O.J. (2010). Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization. *Biomacromolecules*, 11(3): 674-681.
- [11].Medeiros, E.S., Mattoso, L.H., Ito, E.N., Gregorski, K.S., Robertson, G.H., Offeman, R.D., Wood, D.F., Orts, W.J., and Imami, S.H. (2008). Electrospun nanofibers of poly (vinyl alcohol) reinforced with cellulose nanofibrils. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2(3): 231-242.
- [12].Klyosov, A.A. (2007). *Wood-Plastic Composites*: Wiley-Interscience.
- [13].Tajvidi, M., Feizm and, M., Falk, R.H., and Felton, C. (2009). Effect of cellulose fiber reinforcement on the temperature dependent mechanical performance of nylon 6. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 28(22): 2781-2790.
- [14].Argyropoulos, D., and Xie, H. (2008). Polymer derivatives and composites from the dissolution of lignocellulosics in ionic liquids. *Google Patents*.
- [15].Haverhals, L.M., Reichert, W.M., De Long, H.C., and Trulove, P.C. (2010). Natural fiber welding. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295(5): 425-430.
- [16].Ha, S.-W., Tonelli, A.E., and Hudson, S.M. (2005). Structural studies of bombyx mori silk fibroin during regeneration from solutions and wet fiber spinning. *Biomacromolecules*, 6(3): 1722-1731.
- [17].Jiang, C., Wang, X., Gunawidjaja, R., Lin, Y.H., Gupta, M.K., Kaplan, D.L., Naik, R.R., and Tsukruk, V.V. (2007). Mechanical properties of robust ultrathin silk fibroin films. *Advanced Functional Materials*, 17(13): 2229-2237.
- [18].Kadokawa, J.-i., Murakami, M.-a., and Kaneko, Y. (2008). A facile preparation of gel materials from a solution of cellulose in ionic liquid. *Carbohydrate Research*, 343(4): 769-772.
- [19].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.

- [20]. 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.
- [21]. 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.
- [22]. 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(1):1-8.
- [23]. 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 chitosan/cellulose blends. *Carbohydrate Polymers*, 57(4): 435-440.
- [24]. Su, J.-F., Huang, Z., Liu, K., Fu, L.-L., and Liu, H.-R. (2007). Mechanical properties, biodegradation and water vapor permeability of blend films of soy protein isolate and poly (vinyl alcohol) compatibilized by glycerol. *Polymer Bulletin*, 58. 6(5) 913-921.
- [25]. Lee, S.-Y., Mohan, D.J., Kang, I.-A., Doh, G.-H., Lee, S., and Han, S.O. (2009). Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers*, 10(1): 77-82.
- [26]. Cai, Z., and Kim, J. (2008). Characterization and electromechanical performance of cellulose-chitosan blend electro-active paper. *Smart Materials and Structures*, 17(3): 035028.
- [27]. 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.
- [28]. Li, W., Sun, N., Stoner, B., Jiang, X., Lu, X., and Rogers, R.D. (2011). Rapid dissolution of lignocellulosic biomass in ionic liquids using temperatures above the glass transition of lignin. *Green Chemistry*, 13(8): 2038-2047.
- [29]. De Moura, M., Avena-Bustillos, R., McHugh, T., Krochta, J., and Mattoso, L. (2008). Properties of novel hydroxypropyl methylcellulose films containing chitosan nanoparticles. *Journal of Food Science*, 73(7): 31-37.
- [30]. Morillon, V., Debeaufort, F., Blond, G., Capelle, M., and Voilley, A. (2002). Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42(1): 67-89.
- [31]. Yakimets, I., Paes, S.S., Wellner, N., Smith, A.C., Wilson, R.H., and Mitchell, J.R. (2007). Effect of water content on the structural reorganization and elastic properties of biopolymer films: a comparative study. *Biomacromolecules*, 8(5): 1710-1722.
- [32]. Zhao, Q., Yam, R.C., Zhang, B., Yang, Y., Cheng, X., and Li, R.K. (2009). Novel all-cellulose eco-composites prepared in ionic liquids. *Cellulose*, 16(2): 217-226.
- [33]. 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.
- [34]. Lu, J., Kim, S.-G., Lee, S., and Oh, I.-K. (2008). Fabrication and actuation of electro-active polymer actuator based on PSMI-incorporated PVDF. *Smart Materials and Structures*, 17(4): 045002.
- [35]. 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.
- [36]. 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.

- [37]. 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.
- [38]. 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.
- [39]. Nadhan, A.V., Rajulu, A.V., Li, R., Cai, J., and Zhang, L. (2012). Properties of waste silk short fiber/cellulose green composite films. *Journal of Composite Materials*, 46(1): 123-127.