

## تهیه هیدروژل و آئروژل بلور نانوسلولز از پالپ پنبه و بررسی کاربرد آن به عنوان عایق حرارتی

کبری رهبر شمس کار<sup>۱\*</sup>، حنا حیدری<sup>۲</sup> و علیمراد رشیدی<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات نانو، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده شیمی فیزیک، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

۳- استاد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات نانو، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۵، بازنگری: مهر ۱۳۹۵، پذیرش: آبان ۱۳۹۵

**چکیده:** در این پژوهش هیدروژل نانوسلولز با انجام عملیات شیمیایی (آبکافت اسیدی) و مکانیکی (امواج فراصوت) بر روی پالپ پنبه تهیه شد. عامل‌های متفاوت شامل نوع و غلظت اسید، زمان آبکافت و قدرت امواج فراصوت بررسی شد. همچنین، تهیه آئروژل نانوسلولز به روش تعویض حلال و سپس خشک‌کن انجمادی انجام و تأثیر عامل‌های متفاوت شامل غلظت هیدروژل، نوع حلال و نسبت هیدروژل به حلال بررسی شد. ویژگی‌های نانوسلولز با دستگاه‌های SEM، XRD، FT-IR و TEM بررسی و پتانسیل زتا و درجه بسپارش آن‌ها اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که بازده سلولز نانوبلور (NCC) در شرایط بهینه ۶۲/۱٪ بوده است. در تصویر FE-SEM نانوسلولز ساختار شبکه‌ای از الیاف آن دیده می‌شود. در تصویر TEM آن، بلورهای سلولزی میله‌ای شکل با عرض ۲۵ تا ۵۰ nm و طول ۱۰۰ تا ۴۰۰ nm وجود دارد. درجه بسپارش سلولز نانوبلور ۸۱/۵۴ و از پایداری بالایی برخوردار است. آئروژل نانوسلولز به دست آمده در شرایط بهینه دارای سطح ویژه معادل  $92/m^2/g$  است. رسانایی حرارتی بسیار پایین آئروژل نانوسلولز،  $25 \text{ mW/m K}$ ، نشان می‌دهد که می‌توان از این ترکیب به عنوان نانوعایق حرارتی با کارایی بالا استفاده کرد.

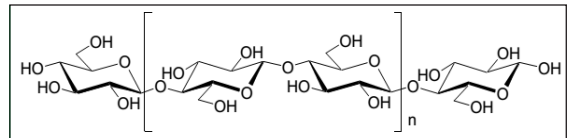
**واژه‌های کلیدی:** سلولز نانوبلور، آئروژل، امواج فراصوت، پالپ پنبه. نانوعایق حرارتی

### مقدمه

مولکول سلوبیوز می‌شود. هر ۵ مولکول سلوبیوز با آرایش فضایی مکعبی شکل، بلور سلولز را به وجود می‌آورند و از مجموعه بلورهای سلولز، رشته ابتدایی یا میسل سلولز تشکیل می‌شود. از سوی دیگر در مولکول سلولز امکان برقراری پیوندهای هیدروژنی نیز وجود دارد. از مجموعه میسل‌ها، میکروفیبریل سلولزی تشکیل می‌شود. در واقع زنجیره‌های پلی- $\beta$ -(۱-۴)-D-گلیکوسیل با پیوند هیدروژنی بین مولکولی در کنار یکدیگر پایدار شده و دسته طناب مانند میکروفیبریل را تشکیل می‌دهند که قطر آن در حدود ۲۵ نانومتر است. میکروفیبریل سلولز جزء اصلی الیاف

سلولز که جزء اصلی ساختار گیاهان به حساب می‌آید از فراوان‌ترین بسپارش‌های طبیعی است و در چوب، پنبه و سایر فراورده‌های گیاهی یافت می‌شود [۱]. سلولز یک پلی‌ساکارید خطی فضاویژه است که از واحدهای تکراری سلوبیوز تشکیل شده است. با برقراری پیوند بین دو مولکول  $\beta$ -گلوکز از OH متصل به کربن چهارم یک مولکول و OH کربن شماره اول مولکول بعدی، یک مولکول آب جدا شده و پل اکسیژنی برقرار می‌شود. پیوستن دو مولکول  $\beta$ -گلوکز منجر به تشکیل یک

سلولز را تشکیل می‌دهد [۱]. از مجموع حدود ۲۰ میکروفیبریل، ماکروفیبریل سلولزی تشکیل می‌شود.



شکل ۱ ساختار شیمیایی سلولز (تکرار واحدهای سلوبیوز) [۱]

ساختار الیاف سلولز دارای دو بخش بلوری و بی‌شکل است. بخش بی‌شکل از نظر شیمیایی ضعیف بوده و به راحتی با اسیدهای معدنی آبکافت شده و در نتیجه بخش‌های بلوری آن از یکدیگر جدا می‌شوند.

ترکیبات نانوسلولز مانند سلولز نانوفیبریل، نانوبلور، میکروفیبریل و سلولز باکتریایی مواد ارزشمندی هستند که کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند. نانوسلولز به روش‌های متفاوت شیمیایی، مکانیکی و یا تلفیقی از آن‌ها از الیاف سلولزی تهیه می‌شود. روش‌های شیمیایی شامل اکسایش با ۲،۲،۶،۶-تترامتیل پیریدین ۱-اکسید (TEMPO) [۳]، آبکافت اسیدی [۴] و روش مکانیکی شامل خرد کردن مکانیکی الیاف [۵] است. در این روش‌ها با شکسته شدن پیوند هیدروژنی بین‌رشته‌ای، نانوسلولز تولید می‌شود. ولی در روش آبکافت اسیدی، افزون بر پیوندهای هیدروژنی، نواحی بی‌شکل رشته‌های سلولزی نیز آبکافت شده ولی نواحی بلوری به دلیل مقاوم بودن بدون تغییر باقی می‌مانند. فرآورده تهیه‌شده به روش آبکافت اسیدی میله‌ای شکل بوده و سلولز نانوبلور نامیده می‌شوند [۶]. روش‌های مکانیکی، روش اکسایش و یا تلفیقی از آن‌ها منجر به تولید دسته دیگری از نانوسلولزها به نام نانو فیبریل‌ها می‌شود که حاوی هر دو بخش بی‌شکل و بلوری هستند.

نانوسلولزها خصوصیات ویژه‌ای دارند که می‌توان به قدرت و استحکام بالا، پایداری شیمیایی، وزن کم، زیست‌تخریب‌پذیری و قیمت پایین آن‌ها اشاره کرد و به همین دلایل در پژوهش‌ها و از لحاظ تجاری مورد توجه قرار می‌گیرند [۳]. آئروژل‌ها مواد

بسیار سبک و متخلخلی هستند که با خشک کردن هیدروژل نانوسلولز به روش خشک کردن در شرایط فوق بحرانی حلال و یا به روش خشک کردن انجمادی تهیه می‌شوند. آئروژل‌ها به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود، مانند دانسیته به نسبت پایین، سطح ویژه بالا و رسانایی حرارتی پایین در عایق‌های صوتی و حرارتی، کاتالیست‌ها، مواد سرامیکی متخلخل، ابر جاذب‌ها، باتری‌ها، مواد دی‌الکتریک و نیز به عنوان قالب برای رسوب‌گیری نانوذرات معدنی استفاده می‌شوند [۸]. در سال‌های اخیر آئروژل‌های سلولزی به دلیل استحکام، تولید ارزان‌تر و ماده‌ای سبز و زیست‌تخریب‌پذیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۹]. آئروژل‌ها می‌توانند برای عایق حرارتی سهم بزرگی از بازار جهانی را به خود اختصاص دهند به عنوان مثال، در صنعت نفت و گاز، صنعت ساختمان‌سازی با به کارگیری آن‌ها صرفه‌جویی خوبی در مصرف انرژی خواهد شد [۸].

ویژگی‌های نانوسلولزها شامل ریخت‌شناسی، بلورینگی، ابعاد و شیمی سطح آن‌ها به طور عمده به منبع تولید و فرایند استخراج و روش تهیه آن‌ها بستگی دارد. این ویژگی‌ها کلیدی اهمیت بسیاری در کاربرد نهایی نانوسلولز دارند. با توجه به کاربرد وسیع نانوسلولز، ارایه روشی مقرون‌به‌صرفه برای تولید نانوسلولز با ویژگی‌های کنترل‌شده و کیفیت بالا هنوز به عنوان چالشی در پژوهش‌ها باقی‌مانده است. تأثیر هم‌زمان فرایندهای شیمیایی و مکانیکی بر عامل‌های مؤثر بر فرایند تولید نانوسلولز و ویژگی‌های فرآورده نانوسلولز کمتر بررسی شده است.

پنبه یکی از فرآورده‌های کشاورزی کشور است که حاوی بیش از ۹۰٪ سلولز است. سادگی و کم بودن زمان فرایند تولید پالپ از پنبه خام که منجر به کاهش هزینه‌های تولید می‌شود و همچنین، مرغوبیت و بازده بالای فرآورده، از مزایای این منبع سلولزی است. از طرف دیگر در این پژوهش به جای روش پرهزینه همگن‌سازی، از امواج فراصوت به عنوان عملیات مکانیکی استفاده شد. هدف از این پژوهش بهینه‌سازی فرایند تولید نانوسلولز از پالپ پنبه به روش تلفیقی آبکافت اسیدی و امواج فراصوت است. از این رو، عامل‌های مؤثر بر فرایند تولید نانوسلولز شامل نوع و غلظت اسید،

شاخص بلورینگی، Cr.I،<sup>۱</sup> نانوبلورهای سلولز با استفاده از معادله ۴ محاسبه شد.

$$Cr.I = [(I_{002} - I_{am})] / I_{002} \times 100 \quad (۴)$$

$I_{002}$  هر دو مواد بلوری و بی‌شکل و  $I_{am}$  تنها مواد بی‌شکل را نشان می‌دهد [۱۰]. با مقایسه الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها، شاخص بلورینگی از ارتفاع بلندترین پیک در  $2\theta$  برابر  $26^\circ$  مربوط به صفحه 002 و ارتفاع کوتاه‌ترین پیک بین صفحات 101 و 002 در گستره  $21^\circ$  تا  $22^\circ$  محاسبه شد.

ریخت نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل FE-SEM Tescan Mira2 و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Zeiss EM 900 و سطح ویژه نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Micromeritics Tristar II 3020 بررسی شد. داده‌های پتانسیل زتا و اندازه ذرات نیز با استفاده از دستگاه Malvern Zetasizer Nano ZS اندازه‌گیری شد. رسانایی حرارتی آنروژل نانوسلولز با دستگاه KD2 Pro ساخت شرکت Decagon Devices مشخص شد.

بازده تولید نانوسلولز بر اساس معادله ۵ محاسبه شد.

$$Y = W_N / W_C \times 100 \quad (۵)$$

که در آن  $Y$  بازده تولید نانوسلولز،  $W_N$  وزن فراورده نانوسلولز و  $W_C$  وزن ماده اولیه پنبه تجارتي است.

#### تهیه هیدروژل نانوسلولز

۵ گرم پالپ پنبه تجارتي به یک واکنشگاه شیشه‌ای مجهز به همزن مکانیکی منتقل شد. ۵۰ ml سولفوریک اسید ۶.۵ M به پالپ افزوده شد. مخلوط پالپ و اسید به مدت ۵ ساعت در دمای  $50^\circ C$  با سرعت ۸۰۰ rpm هم زده شد. سپس به منظور توقف واکنش، ۵۰۰ ml آب سرد به مخلوط واکنش افزوده شد. سپس لیاف آبکافت شده به مدت ۲۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت با قدرت ۴۰۰ W قرار گرفت. بخش سلولزی با سانتریفوژ (۳۵۰۰ rpm و ۱۵ min) جدا شد. حلال دورریز و لیاف سلولزی با ۲۰۰ ml آب یون‌زدایی شده مخلوط و با همزن مکانیکی به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد. فرایند امواج فراصوت/ سانتریفوژ ۴ بار تکرار شد. در

زمان آبکافت، قدرت امواج فراصوت و تعداد دفعات قرار گرفتن در معرض امواج فراصوت بررسی شد. ویژگی‌های فراورده سلولز نانوبلور تهیه شده در شرایط بهینه مشخص شد. در نهایت آنروژل نانوسلولز به روش تعویض حلال و خشک کردن انجمادی از فراورده بهینه نانوسلولز تهیه و شرایط بهینه فرایند تهیه آنروژل تعیین شد. با توجه به کاربرد گسترده آنروژل‌ها به عنوان عایق حرارتی، امکان استفاده از آنروژل نانوسلولز بدین منظور نیز بررسی شد.

#### بخش تجربی

##### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی مصرفی در این پژوهش ساخت شرکت مرک و با درجه خلوص آزمایشگاهی بود. پنبه تجارتي مصرفی نیز از تأمین‌کننده‌های داخلی تهیه شد.

درجه بسپارش نمونه‌ها، مطابق روش‌های استاندارد TAPPI T230 om-04 و ASTM D 795-96 با اندازه‌گیری گرانروی محلول پالپ در اتیلن دی‌آمین مس II تعیین شد. برای محاسبه درجه بسپارش بر اساس استانداردهای نام برده شده، نخست گرانروی محلول پالپ در اتیلن دی‌آمین مس II با گرانروی سنج مناسب اندازه‌گیری و با معادله ۱ محاسبه شد:

$$V = C * t * d \quad (۱)$$

که در آن  $V$  گرانروی نسبی،  $C$  ضریب تصحیح گرانروی،  $t$  زمان عبور محلول از دو خط نشانه گرانروی و  $d$  دانسیته پالپ است.

سپس گرانروی ذاتی با معادله ۲ محاسبه شد.

$$[\eta] = V / 0.0721 \quad (۲)$$

که در آن  $[\eta]$  دانسیته ذاتی و  $V$  گرانروی نسبی، است. در نهایت درجه بسپارش با استفاده از معادله ۳ محاسبه شد.

$$D.I. = [\eta] / 0.42 \quad (۳)$$

که در آن  $D.I.$  درجه بسپارش و  $[\eta]$  دانسیته ذاتی است.

الگوی XRD نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Philips PW 1840 با تابش  $CuK\alpha$  در گستره  $8.0^\circ - 20^\circ$  به دست آمده است.

1. Crystallinity index

### نتیجه‌ها و بحث

برای بهینه‌سازی تولید هیدروژل نانوسولوز از پالپ پنبه تجارتي عامل‌های متفاوت شامل نوع و غلظت اسید برای آبکافت، زمان آبکافت، قدرت امواج مافوق صوت و تعداد دفعات قرارگرفتن در معرض امواج فراصوت مورد بررسی قرار گرفتند. شرایط واکنش‌های بهینه‌سازی در جدول ۱ آورده شده است. چگونگی تأثیر عامل‌های متفاوت بر فراورده آبکافت شده، بر اساس زمان پایداری تعلیقه‌های<sup>۱</sup> به‌دست آمده از آبکافت اسیدی در دوره زمانی ۶ ساعت بررسی شدند. زمان پایداری بیشتر یک فراورده تعلیقه، به‌عنوان معیاری از تأثیر مثبت آن عامل بر آبکافت اسیدی سولوز در نظر گرفته شد و برعکس. زمان پایداری تعلیقه‌های به‌دست آمده از آبکافت اسیدی پالپ پنبه با اسیدهای گوناگون

نهایت pH سوسپانسیون تهیه شده با استفاده از محلول سود تا رسیدن به pH برابر ۶٫۵ تا ۷، خنثی شد.

### تهیه آئروژل نانوسولوز

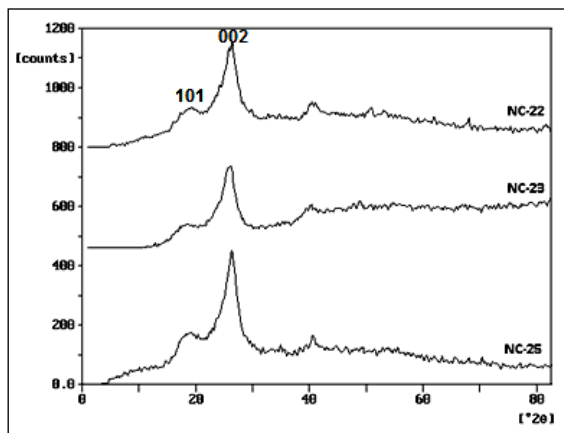
هیدروژل نانوسولوز به روش تعویض آب با ترشری بوتیل‌الکل به الکوژل تبدیل شد. سپس با استفاده از خشک‌کن انجمادی، حلال خارج و فراورده آئروژل به دست آمد. بدین منظور ۱۰ ml هیدروژل نانوسولوز ۱٪ همراه با ۲۰ ml ترشری بوتیل‌الکل، (به نسبت ۱:۲) مخلوط شد. سپس سوسپانسیون به‌دست آمده به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ شد. به نانوسولوز جداشده ۱۰ ml الکل افزوده و با همزن مکانیکی با سرعت ۶۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. در نهایت به مدت ۱۶ ساعت در خشک‌کن انجمادی خشک شد.

جدول ۱ شرایط انجام واکنش‌های بهینه‌سازی تهیه بلور نانوسولوز

نام آزمایش	نوع اسید	غلظت اسید (M)	زمان آبکافت (h)	قدرت امواج فراصوت (W)	تعداد دفعات امواج فراصوت
NCU-22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۶٫۵	۵	۲۰۰	۴
NCU-23	HCl	۴	۵	۲۰۰	۴
NCU-25	HCl:H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۴:۶٫۵	۵	۲۰۰	۴
NCU-26	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۴	۱	۱۰۰۰	۴
NCU-27	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۴	۱	۴۰۰	۱
NCU-28	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۶٫۵	۵	۴۰۰	۴
NCU-29	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۴	۱	۴۰۰	۴
NCU-30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۶٫۵	۵	۱۰۰۰	۱
NCU-31	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۶٫۵	۱	۱۰۰۰	۴
NCU-32	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۶٫۵	۵	۱۰۰۰	۴
NCU-33	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۴	۵	۴۰۰	۱
NCU-34	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۴	۵	۱۰۰۰	۴
NCU-35	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۶٫۵	۵	۴۰۰	۱
NCU-36	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۶٫۵	۱	۴۰۰	۴
NCU-37	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۴	۵	۱۰۰۰	۱
NCU-38	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۶٫۵	۱	۱۰۰۰	۱
NCU-39	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۴	۵	۴۰۰	۴
NCU-40	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۴	۱	۱۰۰۰	۱
NCU-41	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۶٫۵	۱	۴۰۰	۱

1. Suspension

در سطح سلولز می‌شوند و در نتیجه بلوری شدن افزایش می‌یابد. با استفاده از الگوی XRD (شکل ۲)، شاخص بلورینگی فرآورده‌ها، محاسبه شد (جدول ۲). نتیجه‌های مندرج در جدول ۲، نشان می‌دهد که با تغییر نوع اسید، میزان تغییرات در شاخص بلوری شدن ناچیز بوده و قابل توجه نیست.



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس نانو سلولز به دست آمده از آبکافت با اسیدهای متفاوت

در طی مراحل شست‌وشوی فرآورده، یون کلرید به راحتی از الیاف نانو سلولز جدا می‌شود. بنابراین، نیروی الکترواستاتیک ذرات به حدی نیست که باعث ایجاد دافعه بین آن‌ها شود. در نتیجه در تعلیق به دست آمده از آبکافت با هیدروکلریک اسید تجمع ذرات اتفاق می‌افتد و تعلیق پایداری به دست نمی‌آید. تعلیق به دست آمده از آبکافت با سولفوریک اسید بیشترین پایداری را دارد که به دلیل جذب یون‌های سولفات به گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی سطح سلولز است. این یون‌ها با شست‌وشوی با آب به راحتی از سلولز جدا نمی‌شوند. نیروی دافعه ایجاد شده بین یون‌های سولفات

به ترتیب  $NC-22 > NC-25 > NC-23$  بودند. در طی واکنش آبکافت اسیدی سلولز، پیوندهای گلیکوسیدیک شکسته و در نتیجه طول و قطر الیاف سلولزی کوتاه و کوتاه‌تر می‌شود. بنابراین، در طی فرایند آبکافت اسیدی، درجه بسپارش سلولز نیز کاهش می‌یافت و این کاهش در تمامی واکنش‌های آبکافت اسیدی دیده می‌شد. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود نوع اسید به‌طور عمده بر درجه بسپارش و همچنین بر بازده فرآورده تأثیر گذاشته است. آبکافت در حضور سولفوریک اسید منجر به تشکیل بلورهایی با درجه بسپارش پایین‌تر شده است. از دیدگاه ماهیت اسیدی، سولفوریک اسید قوی‌تر از هیدروکلریک اسید است که این مسئله باعث ایجاد شرایط شدیدتر آبکافت، از هم‌گسیختگی بیشتر سلولز و همچنین کاهش بیشتر درجه بسپارش شده است. از طرف دیگر یون سولفات می‌تواند به‌عنوان کاتالیست عمل کرده و واکنش آبکافت اسیدی الیاف سلولزی را تسریع کند که می‌تواند توجیه دیگری برای کاهش درجه بسپارش فرآورده آبکافت اسیدی با استفاده از اسید مذکور باشد [۱۱]. همان‌طور که انتظار می‌رود بلورهای تهیه شده از مخلوط سولفوریک و هیدروکلریک اسید، رفتار حد وسطی را از خود نشان می‌دهند و درجه بسپارش آن‌ها از بلورهای NC-22 کمتر و از بلورهای NC-23 بیشتر است. در طی فرایند آبکافت اسیدی در حضور سولفوریک اسید، به علت قدرت اسیدی بیشتر آن، مولکول‌های سلولز تمایل بیشتری به شکسته شدن به گلوکز را از خود نشان می‌دهند که این مسئله منجر به کاهش بازده با استفاده از مخلوط دو اسید و کاهش بیشتر آن در آبکافت در حضور سولفوریک اسید شده است. با آبکافت اسیدی الیاف پالپ پنبه و خروج اجزاء آمورف، تعداد گروه‌های هیدروکسیل روی زنجیره سلولز به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و سبب ایجاد پیوندهای هیدروژنی جدید

جدول ۲ ویژگی‌های نانو سلولز به دست آمده از آبکافت با اسیدهای متفاوت

نام آزمایش	عامل آبکافت	شاخص بلورینگی (%)	درجه بسپارش (%)	وزن مولکولی (g/mol)	بازده (%)
NC-22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۷۹٫۶	۶۲٫۰۷	۱۰۰۵۵٫۳۴	۶۴
NC-23	HCl	۷۷٫۱	۸۵٫۵۲	۱۳۸۵۴٫۲۴	۷۷
NC-25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HCl	۷۷٫۷	۷۱٫۶۴	۱۱۶۰۵٫۶۸	۶۹

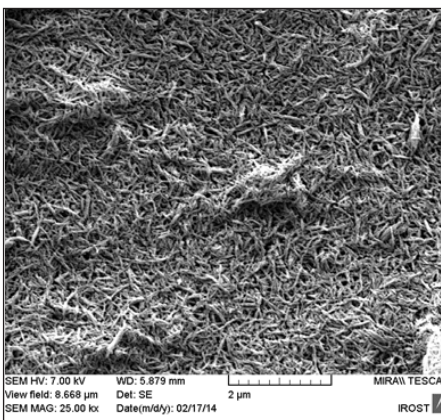
مانع از تجمع ذرات شده و منجر به پایداری بیشتر تعلیقه می‌شود. همان‌طور که انتظار می‌رود پایداری تعلیقه به‌دست آمده با استفاده از مخلوط اسیدها، حدواسط پایداری تعلیقه‌های فوق‌الذکر بوده است. نانوبلورهای تولیدشده با مخلوط دو اسید دارای بار سطحی بوده که باعث پایداری بیشتر تعلیقه و کاهش تجمع ذرات، نسبت به تعلیقه تهیه شده با هیدروکلریک اسید می‌شود با توجه به نتیجه‌های فوق سولفوریک اسید برای انجام آبکافت به کار گرفته شد.

برای سایر نمونه‌های NC-26 تا NC-41 تحت شرایط آبکافت با سولفوریک اسید، بررسی عامل‌های متفاوت در آزمایش‌های بهینه‌سازی، چگونگی پایداری تعلیقه‌های سلولزی به‌عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. درجه بسپارش و بازده فراورده نمی‌تواند به‌عنوان پاسخ به حساب آیند. به این دلیل که ممکن است که بازده و درجه بسپارش یک فراورده بالا باشد ولی فراورده از نظر اندازه ذرات و پایداری تعلیقه مناسب نباشد. از طرف دیگر تعیین اندازه ذرات نانوسولوز با استفاده از دستگاه Nanosizer به دو دلیل با خطای بسیار زیاد همراه است. اول ذرات سلولز کروی نبوده و سوزنی شکل هستند. دوم با وجود تهیه تعلیقه‌های بسیار رقیق از نانوسولوز، به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح سلولز، این ذرات تمایل زیادی به تجمع پذیری دارند. بنابراین، بررسی پایداری تعلیقه سلولز در آب می‌تواند معیار و پاسخ مناسبی برای بررسی چگونگی تأثیر عامل‌های مورد بررسی بر فراورده سلولزی باشد. بدین منظور تعلیقه‌های به‌دست آمده از آزمایش‌های بهینه‌سازی (جدول ۱)، در استوانه مدرج ریخته شد و زمان جدایش فاز جامد از مایع بررسی شد. همچنین، بازده واکنش و درجه بسپارش فراورده سلولزی اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به‌دست آمده در جدول ۳ آورده شده است.

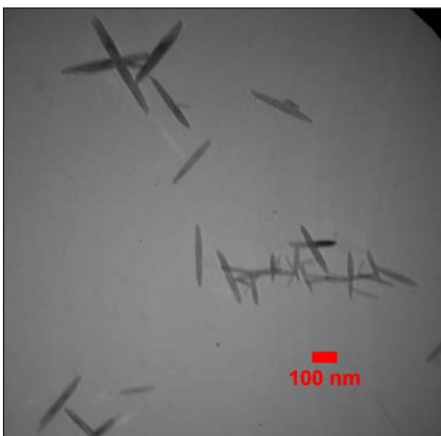
نتیجه‌ها در جدول ۳ نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌هایی که با سولفوریک اسید ۴ M و همچنین، آن‌هایی که با زمان آبکافت ۱ h تهیه شده‌اند تعلیقه ناپایداری را تشکیل می‌دهند. برای مثال، با وجودی که برای تهیه نمونه NCU-31 از سولفوریک اسید ۶/۵ M استفاده شد و ۴ بار در معرض امواج فراصوت با قدرت ۱۰۰۰ W قرار گرفت، ولی تعلیقه پایداری به دست نیامد. سولفوریک اسید ۴ M نیز قدرت موردنیاز برای آبکافت لیاف سلولز را نداشته و

افزایش زمان آبکافت به ۵ h و استفاده از حداکثر قدرت امواج فراصوت و تعداد دفعات آن، شرایط تهیه نمونه NCU-34، کمی به رفع نقص موجود نمی‌کند. از این‌رو، این دو عامل، غلظت اسید و زمان آبکافت، در تشکیل نانوسولوز نقش بسیار مؤثرتری نسبت به دو عامل قدرت امواج فراصوت و تعداد دفعات آن، دارند. از طرف دیگر تعلیقه تمامی نمونه‌هایی که با اسید سولفوریک ۶/۵ M و زمان آبکافت ۵ h تهیه شده‌اند ولی قدرت امواج فراصوت آن‌ها ۴۰۰ W و تعداد دفعاتی که در معرض امواج فراصوت قرار گرفته‌اند، یک‌بار بوده، نیز ناپایدار بوده است. از این‌رو، پس از دو عامل غلظت اسید و زمان واکنش آبکافت اسیدی، قدرت امواج فراصوت و تعداد دفعات انجام آن، بر فرایند تهیه نانوسولوز مؤثر است. فراورده‌های نانوسولوز NCU-30، NCU-28 و NCU-32 سوسپانسیون‌های پایداری را تشکیل داده‌اند. البته پایداری نمونه NCU-30 نسبت به دو نمونه NCU-32 و NCU-28 کم‌تر است به این دلیل که نمونه NCU-30 با گذشت یک هفته دو فاز شده، در صورتی که نمونه‌های NCU-32 و NCU-28 با گذشت ماه‌ها نیز هنوز پایدار باقی‌مانده‌اند. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، درجه بسپارش، بازده و اندازه ذرات سه نمونه NCU-28، NCU-30 و NCU-32 تفاوت قابل توجهی نداشته‌اند. از این‌رو، شرایط بهینه تهیه سلولز نانوبلور شرایط به‌کاربرده شده برای تهیه نمونه NCU-28 است که می‌توان با به کار بردن انرژی کمتر به فراورده با ویژگی‌های مناسب دست‌یافت. در حقیقت انرژی ۴۰۰ W برای شکستن پیوند هیدروژنی بین لیاف میکروفیبریل سلولز مناسب بوده و باعث جدا شدن آن‌ها از یکدیگر می‌شود. بازده فراورده نانوسولوز NCU-28 در حدود ۶۱/۲٪ است که قابل‌مقایسه با بازده ۶۰/۵٪ گزارش شده در منابع علمی است [۱۲]. الگو XRD فراورده نانوسولوز NCU-28 به‌دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است. بر طبق الگوی استاندارد سلولز I (JCPDS. No. 03-0226) [۱۰ a] سه پیک در زوایای ۱۷، ۱۹ و ۲۶ درجه مشاهده می‌شود که به ترتیب با صفحات بلوری (۱۰۱)، (۱۰۱) و (۰۰۲) مطابقت دارند [۱۰ b]. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که ساختار بلوری سلولز در طی فرایندهای آبکافت اسیدی و استفاده از امواج فراصوت تغییر نکرده است (شکل ۳).

پتانسیل زتای نمونه نانوسلولز NCU-28، در حدود  $-27.8$  mV - گزارش شده که بیانگر پایداری تعلیقه نمونه نانوسلولز است زیرا مقدار پتانسیل زتای آن در گستره پایدار، بزرگ‌تر از قدر مطلق  $25$  mV است [۱۳]. تصویر FE-SEM نمونه بیانگر ساختار شبکه‌ای از الیاف نانوسلولز است (شکل ۴). این نانوسلولزها متشکل از بلورهای مجزایی هستند که پراکندگی یکنواختی داشته و ساختار میله‌ای شکلی را تشکیل می‌دهند. ساختار میله‌ای شکل سلولز نانوبلور در تصویر TEM دیده می‌شود (شکل ۵). وجود بار منفی روی ذرات می‌تواند باعث تجمع چند زیر واحد شود که با داده‌های سایر منابع نیز مطابقت دارد [۱۴]. نانوبلورهای سلولز ساختارهای میله‌ای شکل با ابعاد  $25$  nm تا  $50$  nm و طول  $100$  nm تا  $400$  nm را تشکیل داده‌اند که با مشاهدات گزارش شده در مقالات با ابعاد  $15$  nm تا  $40$  nm و طول صدها نانومتر مطابقت دارد [۱۵].



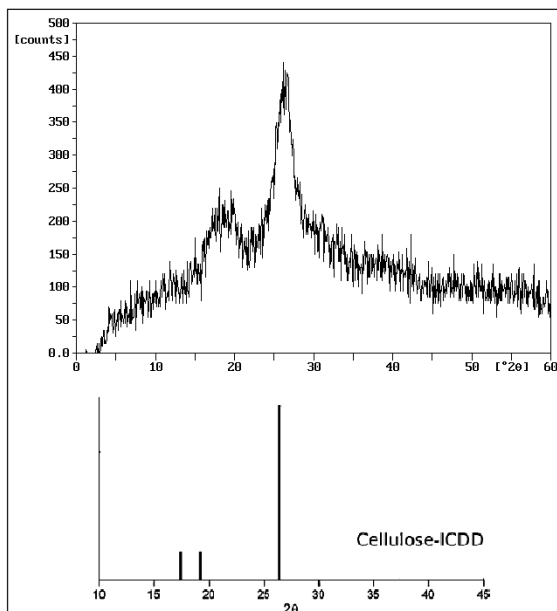
شکل ۴ تصویر FE-SEM نمونه بهینه نانوسلولز NCU-28



شکل ۵ تصویر TEM نمونه بهینه نانوسلولز NCU-28

جدول ۳ ویژگی‌های فراورده‌های نانوسلولز به دست آمده از آزمایش‌های بهینه‌سازی

نام محصول	درجه بسپارش	اندازه ذرات (nm)	بازده (%)	پایداری تعلیقه
NCU-26	۱۲۴٫۶۴	-	۸۵٫۸	ناپایدار
NCU-27	۱۲۰٫۴۶	-	۷۵٫۰	ناپایدار
NCU-28	۸۱٫۵۴	۱۴۰	۶۱٫۲	پایدار
NCU-29	۱۱۲٫۰۹	-	۸۰٫۴	ناپایدار
NCU-30	۸۰٫۹۱	۱۱۶	۶۴٫۴	پایدار
NCU-31	۷۸٫۲۸	-	۸۲٫۰	ناپایدار
NCU-32	۷۷٫۳۱	۲۳۱	۶۳٫۰	پایدار
NCU-33	۷۰٫۵۱	-	۷۰٫۸	ناپایدار
NCU-34	۸۴٫۷۴	-	۶۴٫۱	ناپایدار
NCU-35	۷۱٫۳۳	-	۶۵٫۶	ناپایدار
NCU-36	۸۳٫۲۶	-	۷۶٫۰	ناپایدار
NCU-37	۹۳٫۶۸	-	۶۸٫۲	ناپایدار
NCU-38	۸۷٫۶۲	-	۶۳٫۰	ناپایدار
NCU-39	۹۳٫۸۲	-	۷۳٫۲	ناپایدار
NCU-40	۱۲۳٫۹۹	-	۸۵٫۲	ناپایدار
NCU-41	۸۸٫۹۲	-	۸۳٫۴	ناپایدار



شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نانوسلولز NCU-28 و الگوی استاندارد سلولز I

در ادامه این پژوهش، از هیدروژل نانوسولوز، NCU-28، که در شرایط بهینه به دست آمده، آئروژل نانوسولوز تهیه شد. شرایط انجام واکنش‌های بهینه‌سازی تهیه آئروژل نانوسولوز و نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری سطح ویژه فرآورده‌های خشک شده نانوسولوز به روش BET در جدول ۴ درج شده است. در آزمایش NCE-1 بدون انجام مرحله تعویض با حلال، هیدروژل نانوسولوز ۱٪ در خشک‌کن انجمادی (۰٫۰۰۱ mbar و  $-53^{\circ}\text{C}$ ) به مدت ۱۶ ساعت خشک شد. تأثیر استفاده از الکل‌های متفاوت شامل متانول (NCE-2)، اتانول (NCE-3) و ترشری بوتیل الکل (NCE-4) بر سطح ویژه فرآورده، بررسی شد. برای نمونه NCE-5، هیدروژل و ترشری بوتیل الکل به نسبت ۱:۱ با یکدیگر مخلوط و بقیه مراحل مشابه آزمایش‌های قبل انجام شد. برای نمونه NCE-6 ابتدا تعویض حلال با اتانول و سپس تعویض حلال با ترشری بوتیل الکل به روشی که در آزمایش‌های قبل توضیح داده شد، انجام و سپس در خشک‌کن انجمادی خشک شد. برای نمونه NCE-7 به منظور تهیه آئروژل، از هیدروژل نانوسولوز ۰٫۵٪ و حلال ترشری بوتیل الکل به نسبت ۱:۲ استفاده شد.

جدول ۴ شرایط انجام واکنش‌های بهینه‌سازی با حلال‌های متفاوت برای تهیه آئروژل نانوسولوز

نمونه	حلال جایگزین	غلظت هیدروژل نانوسولوز (%)	سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
NCE-1	-	۱	<۰٫۵
NCE-2	متانول	۱	<۰٫۵
NCE-3	اتانول	۱	<۰٫۵
NCE-4	ترشری بوتیل الکل (۱:۲)	۱	$92 \pm 10$
NCE-5	ترشری بوتیل الکل (۱:۱)	۱	$53 \pm 10$
NCE-6	اتانول و ترشری بوتیل الکل در دو مرحله	۱	$78 \pm 10$
NCE-7	ترشری بوتیل الکل	۰٫۵	$40 \pm 10$

نتیجه‌ها نشان می‌دهند با خروج حلال‌های آب، متانول و اتانول از نانوسولوز تحت تأثیر کشش سطحی حلال‌های مذکور دیواره

حفرات ریزش کرده و فرآورده زیروژل نانوسولوز به دست آمده است. تنها حلالی که منجر به تهیه آئروژل شده است ترشری بوتیل الکل است که مقدار سطح ویژه آن،  $92 \text{ m}^2/\text{g}$  بوده و قابل مقایسه با مقدار گزارش شده در منابع علمی  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  است [۱۶]. ترشری بوتیل الکل به دلیل ماهیت خود دارای کشش سطحی پایینی است که این مسأله در فرایند خشک شدن نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند. با کاهش کشش سطحی، میزان تخریب دیواره حفرات در زمان خروج حلال کاهش یافته و منجر به تشکیل آئروژل با سطح ویژه بالاتر می‌شود. نتیجه‌های تجزیه نشان می‌دهد که با کاهش نسبت ترشیو بوتیل الکل به هیدروژل نانوسولوز از ۱:۲ در NCE-4 به ۱:۱ در NCE-5، سطح ویژه آئروژل از ۹۲ به  $53 \text{ m}^2/\text{g}$  کاهش یافته است. در حقیقت با کاهش نسبت حلال ترشری بوتیل الکل، تعویض آب با ترشری بوتیل الکل به خوبی انجام نشده و همچنین افزایش تراکم جامد در الکوژل منجر به کاهش تخلخل و در نتیجه کاهش سطح ویژه فرآورده آئروژل شده است. در آزمایش دیگری تعویض حلال آب با حلال‌های اتانول و ترشری بوتیل الکل در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول تعویض حلال آب با اتانول و در مرحله دوم تعویض حلال اتانول با ترشری بوتیل الکل انجام شد. سطح ویژه فرآورده NCE-6، معادل  $78 \text{ m}^2/\text{g}$ ، در مقایسه با نمونه NCE-4 و با در نظر گرفتن ۱۰٪ خطای اندازه‌گیری، تفاوت معناداری نداشته است. البته با توجه به تجزیه سطح فرآورده NCE-3 (تعویض حلال با اتانول) و NCE-1 (بدون تعویض حلال)، نتیجه به دست آمده دور از انتظار نیست. کاهش غلظت هیدروژل نانوسولوز از ۱٪ به ۰٫۵٪، منجر به کاهش سطح ویژه فرآورده آئروژل NCE-7 به حدود  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  شد. با کاهش غلظت هیدروژل میزان جامد در تعلیق کاهش یافته و در نتیجه در زمان خشک شدن فرآورده، مقدار مناسب جامد برای تشکیل ساختار آئروژل وجود ندارد.

برای بررسی کاربرد آئروژل نانوسولوز بلور به عنوان نانوعایق حرارتی، رسانایی حرارتی نمونه در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  اندازه‌گیری شد و نتیجه آن در مقایسه با آئروژل سیلیکا در جدول ۵ آورده شده است.



عملکرد سولفوریک اسید در واکنش آبکافت الیاف سلولزی بهتر بوده است که به نقش کاتالیستی آن و همچنین ایجاد نیروی دافعه الکترواستاتیک بین ذرات نانوسلولز بر می‌شود. عامل‌های مؤثر بر فرایند تهیه نانوسلولز از پالپ پنبه شامل غلظت اسید، زمان واکنش آبکافت اسیدی، قدرت امواج فراصوت و تعداد دفعات انجام آن است. در شرایط بهینه با آبکافت اسیدی پالپ پنبه با سولفوریک اسید  $6.5 M$  و در مدت‌زمان  $5 h$  و با استفاده از امواج فراصوت با انرژی  $400 W$  می‌توان سلولز بی‌شکل موجود در الیاف پالپ پنبه را آبکافت نموده و پیوند هیدروژنی بین میکروفیبریل‌های سلولزی را شکسته و از هم جدا کرد و به فراورده نانوسلولز با بازده  $61.2\%$  دست‌یافت. استفاده از امواج فراصوت هزینه تولید نانوسلولز را به میزان قابل‌توجهی کاهش می‌دهد. تصاویر SEM ساختار شبکه‌ای بلور نانو سلولز و TEM ساختار میله‌ای با ابعاد زیر  $nm$   $100$  را تأیید می‌کنند. آئروژل نانوسلولز با استفاده از فن تعویض حلال و به دنبال آن انجماد در نیتروژن مایع و خشک کردن انجمادی تهیه شد. حلال مناسب برای تهیه آئروژل، ترشری بوتیل الکل بوده که منجر به تشکیل آئروژل نانوسلولز با سطح ویژه  $92 m^2/g$  شد. رسانایی حرارتی پایین این ماده نشان می‌دهد که می‌توان از این ماده به‌عنوان نانو عایق حرارتی در دماهای کمتر از  $180^\circ C$  استفاده کرد.

### سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از پژوهشگاه صنعت نفت و ستاد فناوری نانو صمیمانه تشکر می‌کنند.

جدول ۵ رسانایی حرارتی آئروژل نانو سلولز در مقایسه با آئروژل سیلیکا

نام ماده	آئروژل سیلیکا	آئروژل نانوسلولز
رسانایی حرارتی (mW/m K)	$23 \pm 1$	$25 \pm 1$

همان‌گونه که در این جدول مشاهده می‌شود رسانایی حرارتی آئروژل نانوسلولز بلور قابل‌مقایسه با آئروژل سیلیکا و همچنین نتیجه‌های گزارش شده در منابع علمی ( $30 \pm 1 mW/m K$ ) است [۱۷]. رسانایی پایین آئروژل‌ها از بافت متخلخل آن‌ها سرچشمه می‌گیرد که از هوا پر شده است. از آن جایی که آئروژل نانوسلولز در دماهای بیش‌تر از  $180^\circ C$  تجزیه می‌شود. بنابراین، در دماهای کمتر دمای مذکور می‌توان از این ماده به‌عنوان عایق حرارتی با کارایی بسیار بالا استفاده کرد. آئروژل نانوسلولز برخلاف آئروژل سیلیکا، که مقاومت مکانیکی آن پایین و بسیار شکننده است، از انعطاف‌پذیری مناسبی برخوردار بوده و این خاصیت برای این ماده می‌تواند به‌عنوان یک مزیت در نظر گرفته شود.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش هیدروژل و آئروژل نانوسلولز تهیه شده و عامل‌های مؤثر مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نوع اسید بر پایداری تخلیه، درجه بسپارش و بازده واکنش تأثیرگذار است. استفاده از سولفوریک اسید برای آبکافت اسیدی منجر به ایجاد سلولز نانوبلورهای با اندازه کوچک‌تر، درجه بسپارش و جرم مولکولی بیشتر می‌شود. با وجود بازده پایین‌تر،

### مراجع

- [1] Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A.; *Polymers*, 2, 728-765, 2010.
- [2] Frone, A. N.; Panaitescu, D. M.; Donescu, D.; *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 73, 133-152, 2011.
- [3] Janardhnan, S.; Sain, M.; *Bioresources*. 1, 176-188, 2006
- [4] Jiang, F.; Esker, A. R.; Roman, M.; *Langmuir*, 26, 17919-17925, 2010.
- [5] Uetani, K.; Yano, H.; *Biomacromolecules*, 12, 348-353, 2010.
- [6] Lu, P.; Hsieh, Y. L.; *Carbohydr. Polym*, 87, 564-573, 2012.
- [7] Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simon-senf, J.; Youngblood, J.; *Chem. Soc. Rev.*, 40,

- 3941–3994, 2011.
- [8] Werner, M.; Barbre, I.; Brand, L.; Focus Report, Aerogels, 2010
- [9] Pierre, A.C.; Pajonk, G.M.; Chem Rev, 102, 4243–4266, 2002.
- [10] Lin, H.; Yao, L. R.; Chen, Y. Y.; Wang, H.; Fibers and Polymers, 9, 113–120, 2008.
- [11] Denoyell, T.; Degree project in solid mechanics second level, KTH Engineering Science, Stockholm, Sweden, 2011
- [12] Liu, Y.; Wang, H.; Yu, G.; Yu, Q.; Li, B.; Mu, X.; Carbohydr. Polym, 110, 415-422, 2014.
- [13] El-Sakhavi M.; Hassan, M. L.; Carbohydr. Polym, 67, 1–10, 2007.
- [14] Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J. L.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Rochas, C.; Biomacromolecules, 9, 57–65, 2008.
- [15] Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A.; Angewandte Chemie 50(24), 5438-5466, 2011.
- [16] Leung, A. C. W.; Lam, E.; Chong, J.; Hrapovic, S.; Luong, J. H. T.; J. Nanopart Res, 15 1636-1960, 2013.
- [17] Fischer, F.; Rigacci, A.; Pirard, R.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P.; Polymer, 47, 7636-7645, 2006.

## Preparation of cellulose nanocrystal hydrogel and aerogel from cotton pulp and its application as thermal insulation

K. Rahbar-Shamskar<sup>1,\*</sup>, H. Heidari<sup>2</sup> and A.M. Rashidi<sup>3</sup>

1. MSc in Nano Research Center, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran
2. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Physical Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran
3. Prof. of Chemical Engineering, Nano Research Center, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Received: September 2016, Revised: October 2016, Accepted: November 2016

**Abstract:** In this study nanocellulose hydrogel was prepared by chemical (acid hydrolysis) and mechanical treatment (ultrasonic waves) of cotton pulp. Different parameters including type and concentration of acid, hydrolysis time, and power of ultrasonic treatment were investigated. Nanocellulose aerogel was prepared using solvent exchange method followed freeze drying process. The effects of parameters including hydrogel concentration, solvent type, and solvent to hydrogel ratio were studied. Spectral properties of nanocellulose were characterized using FT-IR, XRD, SEM and TEM. Their zeta potential and degree of polymerization were analyzed. The results showed that the process yield at optimum condition was 62.1%. In FE- SEM micrograph, network structure of nanocellulose fibers can be observed. In TEM micrograph, there is rod-shaped nanocrystalline cellulose with a diameter of 25-50 nm and a length of 100-400 nm. Its degree of polymerization was 81.54 and it had good thermal stability. Specific surface area of nanocellulose aerogel prepared in optimum condition was 92.0 m<sup>2</sup>/g. The low thermal conductivity of nanocellulose aerogel, 25 mW/m K, showed that it could be used as high efficient thermal nanoinsulator.

**Keywords:** Nanocrystallin cellulose, Aerogel, Ultrasonic waves, Cotton pulp, thermal nanoinsulation