

سنتز و تعیین مشخصات فیلم‌های نانوکامپوزیت متشکل از نانوسلولز تمپو اکسید شده و اکسید گرافن

هیرسا جويا اردکاني، محمد طلائی پور*، امیرهومن حمصی، بهزاد بازیار

گروه مهندسی صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

آلا دوفرسنه

گروه کاغذ، چاپ سه بعدی و مواد زیستی، انستیتو پلی تکنیک LGP۲، گرنوبل، فرانسه

چکیده: در این پژوهش، فیلم‌های متشکل از نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده تهیه شده از خمیر کرافت سفیدسازی شده‌ی اکالیپتوس و اکسید گرافن با روش قالب‌گیری محلول تولید شدند. ساختار ریخت‌شناسی، پایداری حرارتی و ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیت نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده و اکسید گرافن (TOCNF/GO) با پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تحلیل گرمایی وزن‌سنجی (TGA) و آزمون مقاومت کششی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده از طیف XRD، طیف FTIR و مشاهده‌های SEM نشان دادند که نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده و اکسید گرافن قادر به تشکیل فیلم‌های نانوکامپوزیت با ساختار همگن در درصد‌های وزنی کم اکسید گرافن هستند. در مقایسه با فیلم‌های نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده (TOCNF/GO0%)، میانگین مقاومت کششی فیلم‌های نانوکامپوزیت نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده و ۱/۵ درصد وزنی اکسید گرافن (TOCNF/GO1.5%)، ۱۹ درصد افزایش یافت که از نظر آماری معنی‌دار نبود. همچنین میانگین مقاومت کششی فیلم‌های نانوکامپوزیت نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده و ۳ درصد وزنی اکسید گرافن (TOCNF/GO3%)، ۱۴/۵ درصد کاهش یافت که از نظر آماری معنی‌دار نبود. نتایج تحلیل گرمایی وزن‌سنجی نشان داد که دمای تخریب حرارتی فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO0.5%، TOCNF/GO1.5% و TOCNF/GO3% در مقایسه با فیلم TOCNF/GO0% کمی به سمت دمای پایین‌تر تغییر کرد.

کلمات کلیدی: نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده، خمیر اکالیپتوس، اکسید گرافن، فیلم نانوکامپوزیت

KEYWORDS: TEMPO-oxidized cellulose nanofibers; Eucalyptus pulp; Graphene oxide; Composite film

مقدمه

قابل توجه، از نظر علمی و صنعتی مورد توجه هستند [۱]. نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر از پلیمرهای زیستی مانند

نانوکامپوزیت‌ها یا نانوهیبریدهای بر پایه‌ی پلیمر زیستی و پرکننده در مقیاس نانو، به علت کارآمدی زیستی و بهبود عملکرد

*E-mail: m.talaeipoor@srbiau.ac.ir

*عهدہ‌دار مکاتبات

خواص مکانیکی ضعیف آنها است. بنابراین، پژوهش‌های متعددی برای بهبود خواص مکانیکی فیلم‌های بر پایه‌ی پلی ساکارید انجام شده است [۱۲-۱۶]. اصلاح پلیمرها با مواد معدنی، روشی برای بهبود خواص پلیمر از جمله استحکام مکانیکی آنها است [۱۷-۱۹]. از طرف دیگر، در حال حاضر، استفاده از گرافن و اکسید گرافن در پژوهش‌های مواد، توجه فوق العاده‌ای را در زمینه‌های مختلف از جمله زیست پزشکی به خود جلب کرده است [۲۰-۲۲]. گرافن، صفحه‌ای دو بعدی از کربن هیبرید شده SP^2 که در یک شبکه شش ضلعی چیده شده است، دارای خواص مکانیکی و الکتریکی مختلفی است که آن را برای تقویت ماده زمینه پلیمری مناسب می‌کند. در پژوهش‌های متعددی از نانوصفحه‌های اکسید گرافن یا اکسید گرافن احیاشده^۷ به منظور تقویت پلیمرها از نظر مکانیکی یا الکتریکی استفاده شده است [۲۳-۲۶]. نتایج این پژوهش‌ها نشان داده است که برای به دست آوردن بهترین ویژگی‌ها، توزیع یکنواخت گرافن در ماده زمینه پلیمری ضروری است. سطح ویژه وسیع اکسید گرافن دارای گروه‌های عاملی $-OH$ ، $-COOH$ ، $-$ و $-C=O$ است که آن را آبدوست کرده و به راحتی در آب و همچنین برخی از حلال‌های آلی قابل پخش می‌کند [۲۷] و در نتیجه ساخت آسان فیلم‌های شامل اکسید گرافن با روش قالب گیری محلول را امکان پذیر می‌سازد. بر اساس پژوهش‌های انجام شده [۲۸-۳۰] اکسید گرافن می‌تواند در ماده زمینه‌ی پلیمری انتخابی، به منظور ساخت نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی اکسید گرافن با خواص مکانیکی و حرارتی عالی، به طور یکنواخت پراکنده شود. از آنجائی که اکسید گرافن از گرافیت ارزان قیمت تهیه می‌شود، مزیت قیمتی فوق العاده‌ای نسبت به نانولوله‌های کربنی^۸ دارد، که باعث تشویق انجام پژوهش روی کامپوزیت‌های پلیمری/اکسید گرافن شده است [۳۱-۳۳]. فنگ^۹ و همکاران [۲۰] فیلم‌های نانوکامپوزیت انعطاف پذیر متشکل از اکسید گرافن و سلولز باکتری تولید کردند. آنها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه X نشان دادند که نانوصفحه‌های اکسید گرافن در ماده زمینه سلولز باکتری به طور یکنواخت پراکنده شده‌اند. همچنین نتایج این پژوهش افزایش ۱۰ درصدی مدول یانگ^{۱۰} و افزایش ۲۰ درصدی مقاومت کششی را در فیلم‌های شامل سلولز

پلی ساکاریدها، پروتئین‌ها و چربی‌ها ساخته می‌شوند. سلولز به عنوان یک ماده تجدیدپذیر، زیست تخریب پذیر و غیرسمی، فراوان ترین پلیمر طبیعی روی زمین است که از طریق فتوسنتز به میزان 10^{11} - 10^{12} تن در سال تولید می‌شود [۲] و منبعی بزرگ برای تولید محصولات دوست‌دار محیط زیست است. در دهه ۱۹۸۰، تورباک^۱ و همکاران نانوماده‌ای به نام نانوسلولز از سلولز استخراج کردند [۳]. از سال ۲۰۰۸ میلادی، نانوفیبرهای سلولزی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند و در حال حاضر در کشورهای اروپایی، با توجه به مسائل محیط زیستی، تولید مقرون به صرفه آنها در اولویت است. نانوفیبرهای سلولزی نسبت به فیبرهای سلولزی چند ویژگی بیشتر دارند که آنها را برای کاربردهایی مانند بسته بندی [۴، ۵]، الکترونیک چاپی [۶]، کاغذ سازی [۷، ۸]، کامپوزیت‌ها [۹، ۱۰] و داروسازی [۱۱] مفید می‌سازند. از آنجائی که نانوفیبرهای سلولزی حداقل یک بعد در مقیاس نانو دارند، سطح ویژه‌ی بالایی داشته، در آب رفتار ژل ماندنی دارند. همچنین شفاف و سازگار با محیط زیست هستند و ویژگی‌های مکانیکی و سدکنندگی^۲ منحصربفردی را نشان می‌دهند. با وجود شناخت این ویژگی‌ها، تولید نانوفیبرهای سلولزی در مقیاس صنعتی به علت کشف روش‌های کاهش مصرف انرژی طی تیمار مکانیکی امکان پذیر شده است. تولید نانوفیبرهای سلولزی با استفاده از هموزنایزر^۳، میکروفلوئیدایزر^۴ و گریندر^۵، به دلیل وجود تعداد زیادی گروه‌های هیدروکسیل سطحی که بر هم کنش‌های پیوند هیدروژنی وسیعی را بین نانوفیبرها ایجاد می‌کنند، مقدار چشمگیری انرژی مصرف می‌کند. در دهه‌ی گذشته، پژوهش‌های متعددی منجر به کاهش مصرف انرژی و تسهیل نانوفیبریلاسیون شده است. در پنج سال گذشته، دو روش برای این منظور پیشنهاد شده است: فرآیندهای مکانیکی جدید و / یا اصلاح شیمیایی الیاف سلولزی. متداول ترین روش پیش تیمار مورد استفاده برای تهیه‌ی میکروفیبرهای سلولزی، تیمپواکسیداسیون الیاف سلولزی است. این نوع نانوسلولز، گاهی نانوفیبرهای سلولزی اکسید شده^۶ نیز نامیده می‌شود. اکسیداسیون با استفاده از ماده‌ی واسطه تمپو، شامل تبدیل گروه‌های هیدروکسیل به گروه‌های عاملی آلدئیدی و کربوکسیل در محیط آبی و دمای اتاق است. نقطه ضعف اصلی فیلم‌های پلیمری زیستی

(۱) Turbak

(۳) Homogenizer

(۵) Grinder

(۷) Reduced Graphene Oxide (RGO)

(۹) Feng

(۲) Barrier properties

(۴) Microfluidizer

(۶) Tempo oxidized cellulose nanofibrillated (TOCNF)

(۸) Carbon Nanotubes (CNTs)

(۱۰) Young's modulus

نانوکامپوزیت‌های کیتوزان و گرافن نسبت به دانه‌های کیتوزان به میزان ۲۰ درصد افزایش می‌یابد. همچنین اثر عامل‌های pH، مدت زمان تماس، مقدار جاذب و مقدار یون کادمیم بر روی رفتار جذب این نانوکامپوزیت بررسی شد و نتیجه‌ها نشان داد که بهینه میزان جذب یون کادمیم در محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با pH برابر ۷ و مدت زمان تماس ۲ ساعت و میزان جاذب ۲۵ میلی‌گرم اتفاق می‌افتد. بر اساس آنچه در بالا به آن اشاره شد، هر چند در برخی پژوهش‌ها، از اکسید گرافن به عنوان تقویت کننده در ماده زمینه پلی‌ساکاریدی مانند سدیم کربوکسی‌متیل سلولز، سلولز باکتری، کیتوزان، سلولز میکروکریستالین و نانوفیبرهای سلولزی استخراج شده از الیاف دمبرگ موز استفاده شده است، ولی با توجه به بررسی‌های مؤلفین تاکنون هیچ گزارشی پیرامون استفاده از این ماده برای تقویت ماده زمینه نانوفیبرهای سلولزی اصلاح شده ارائه نشده است. همچنین از آنجائی‌که از بین روش‌های اصلاح شیمیایی فیبرهای سلولزی، رایج‌ترین روش، که منجر به تولید نانوفیبرهای سلولزی با کیفیت بهتر می‌شود و قابلیت صنعتی شدن نیز دارد، روش تمپواکسیداسیون است، از این رو در این پژوهش از پیش تیمار شیمیایی تمپواکسیداسیون و فرایند تیمار مکانیکی گریندینگ، برای استخراج نانوفیبرهای سلولزی از خمیر کرافت سفیدسازی شده‌ی اکالیپتوس، استفاده شد و از نانوفیبرهای سلولزی تمپواکسید شده به عنوان ماده زمینه برای تولید فیلم‌های نانوکامپوزیت در درصدهای وزنی ۰/۵، ۱/۵ و ۳ اکسید گرافن استفاده شدند. واکنش بین نانوفیبرهای سلولزی تمپواکسید شده و اکسید گرافن با استفاده از طیف سنجی FTIR نشان داده شد. ویژگی‌های مکانیکی و پایداری حرارتی فیلم‌ها به ترتیب با استفاده از آزمون مقاومت کششی و آزمون تحلیل پایداری حرارتی مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی (مواد، دستگاه‌ها و روش‌ها)

مواد

در این پژوهش از خمیر کرافت اکالیپتوس سفیدسازی شده، تهیه شده از چوب اکالیپتوس (برزیل) به عنوان ماده اولیه سلولزی استفاده شد. ۲،۲،۶-تترا متیل پیریدین -N- اکسیل (تمپو)، برمید سدیم، محلول هیپوکلریت سدیم (۱۵ درصد)، اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم از شرکت سیگما آلدیج خریداری شدند و بدون هیچ خالص سازی بیشتری، استفاده شدند. صفحه‌های خشک اکسید گرافن

باکتری و ۵ درصد وزنی اکسید گرافن نسبت به فیلم سلولز باکتری نشان دادند. ^۱ هان^۱ و همکاران [۱۸] فیلم‌های کامپوزیت متشکل از کیتوزان و اکسید گرافن تهیه کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که کیتوزان و اکسید گرافن می‌توانند به صورت یکنواخت در هم مخلوط شوند و ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های کامپوزیت تهیه شده، به ویژه در حالت مرطوب، به طور معنی‌داری نسبت به فیلم کیتوزان افزایش یافتند. همچنین فیلم‌های کامپوزیت، مدول ذخیره بالا تا ۲۰۰ درجه سلسیوس را نشان دادند. وانگ^۲ و همکاران [۳۴] رابطه‌ی بین حالت پراکندگی و اثر تقویت‌کنندگی اکسید گرافن در فیلم‌های کامپوزیت اکسید گرافن و میکروکریستال سلولز را بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های کامپوزیت به طور قابل توجهی نسبت به فیلم میکروکریستال سلولز بهبود یافت و رابطه‌ی نزدیکی بین حالت پراکندگی و اثر تقویت‌کنندگی اکسید گرافن وجود دارد. یادو^۳ و همکاران [۳۵] فیلم‌های نانوکامپوزیت متشکل از سدیم کربوکسی‌متیل سلولز و اکسید گرافن تولید کردند. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که در مقاسه با فیلم سدیم کربوکسی‌متیل سلولز، مقاومت کششی و مدول یانگ فیلم‌های نانوکامپوزیت متشکل از سدیم کربوکسی‌متیل سلولز و ۱ درصد وزنی اکسید گرافن به طور معنی‌داری افزایش یافتند. همچنین فیلم‌های نانوکامپوزیت، مدول ذخیره تا ۲۵۰ درجه سلسیوس را نشان دادند. زو^۴ و همکاران [۳۶] اثر اکسید گرافن روی ویژگی‌های نانوفیبرهای سلولزی استخراج شده از الیاف دمبرگ موز بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که ویژگی‌های کششی و حرارتی فیلم‌های نانوکامپوزیت هنگامی که میزان اکسید گرافن تا کمتر از ۴/۴ درصد وزنی بود، بهبود یافت. تقی‌زاده و همکاران [۳۷] هیبرید نانوکامپوزیت کایرال نیکل‌دار بر پایه‌ی اکسید گرافن، نانولوله کربنی تک‌دیواره و پلی‌آنیلین تولید کردند. مطالعه جذب امواج مایکروویو روی این کامپوزیت نشان داد که نانوکامپوزیت دارای خاصیت جذب بسیار خوبی در فرکانس حدود ۱۰/۵ گیگا هرتز است و با توجه به اینکه اتلاف بازتابی در آن دیده شد، می‌تواند به عنوان گزینه خوبی برای اهداف رادارگریزی مورد استفاده قرار گیرد. اسلامی و همکاران [۳۸] نانوکامپوزیت بر پایه‌ی کیتوزان و نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده با گروه‌های عاملی آمینی، تولید کردند و به بررسی جذب یون‌های فلزی کادمیم از محلول‌های آبی توسط این نانوکامپوزیت پرداختند. نتایج این پژوهش نشان داد که میزان جذب یون کادمیم توسط

(۱) Han
(۳) Yadav

(۲) Wang
(۴) Xu

به ترتیب توسط FEG SEM و FEI ESEM QUANTA 200 گرفته شدند. سطح شکست فیلم‌ها برای مشاهده بهتر با طلا پوشیده شدند. یک قطره از سوسپانسیون نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده با مقدار ماده خشک^۲ بسیار کم، در حدود ۱۰^{-۵} درصد، روی یک شبکه پوشش داده شده با کربن گذاشته شد و با لایه نازک طلا پوشیده شد.

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

از میکروسکوپ نیروی اتمی AFM, Nanoscope MultiMode IIIA برای بررسی نانوصفحه‌های اکسید گرافن استفاده شد. نمونه‌ها با ته‌نشین شدن مخلوط رقیق اکسید گرافن روی سطح میکا تهیه شدند.

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM, Philips Tecnai G2 F20 operating at 200 kV برای بررسی نانوصفحه‌های اکسید گرافن استفاده شد. نمونه‌ی TEM با فرو بردن یک شبکه کربن در مخلوط رقیق اکسید گرافن تهیه شد.

تست کشش

آزمون مقاومت کششی روی فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO با استفاده از دستگاه تست کشش SANTAM, STM-50 در سرعت ۱ میلی‌متر بر دقیقه و نیروی ۱۰۰ نیوتن انجام شد. نمونه‌های مستطیلی به ابعاد ۵ و ۱۵ میلی‌متر با ضخامت اسمی ۴۰ میکرومتر برای آزمون کشش استفاده شد. قبل از آزمون، تمام نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای 5 ± 23 درجه سلسیوس و رطوبت نسبی $1 \pm 50\%$ قرار گرفتند. سه اندازه‌گیری برای هر نمونه‌ی آزمایش انجام شد و مقدار میانگین ثبت شد.

تحلیل گرمایی وزن سنجی (TGA)

تحلیل گرمایی وزن سنجی (TGA) با استفاده از دستگاه STA 449 C Jupiter simultaneous TG-DSC analyzer، ساخت کشور آلمان، انجام شد. دما، با نرخ ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه، در اتمسفر نیتروژن، از دمای اتاق به حدود ۹۰۰ درجه سلسیوس افزایش یافت. برای هر بار اجرا از نمونه ۱۰ میلی‌گرمی استفاده شد.

روش‌ها

تمپو اکسیداسیون الیاف سلولزی

به منظور تمپو اکسیداسیون الیاف سلولزی از روش سایتو^۳ استفاده شد [۴۰]. ۲۰۰ گرم خمیر کرافت اکالیپتوس سفید سازی شده

(اندازه ذرات: ۲-۰/۲ میکرون) از شرکت Graphene laboratories, USA خریداری شد. در این پژوهش، در تمام آزمایش‌ها از آب دیونیزه^۱ استفاده شد.

دستگاه‌ها

طیف سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

به منظور گردآوری اطلاعات دقیق از گروه‌های عاملی خمیر بکر، نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده، فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO و اکسید گرافن، از دستگاه Bruker spectrometer مدل Vertex 80 مجهز به سیستم بازتاب کلی ضعیف شده، استفاده شد. تمام طیف‌های نمونه از طریق تجمع ۳۲ اسکن از ۴۰۰۰-۵۰۰ بر سانتی‌متر گردآوری شدند. برای هر نمونه طیف پس زمینه، گردآوری و از طیف اولیه کم شد.

پراش پرتو ایکس (XRD)

اثر پیش تیمار تمپو اکسیداسیون و تیمار مکانیکی گریندینگ بر شاخص بلورینگی فیبرهای سلولزی توسط XRD بررسی شد. به این منظور، نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده به مدت ۲۴ ساعت، داخل اتوو، در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شدند و از آنها پودر تهیه شد. همچنین از خمیر کرافت اکالیپتوس سفیدسازی شده، به همین روش، پودر تهیه و به عنوان نمونه مرجع استفاده شد. فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO و اکسید گرافن نیز توسط XRD بررسی شدند. طیف‌های پراش اشعه ایکس با استفاده از پراش سنج XPERT-MDP با تابش Cu-K α در ۴۰ کیلوولت و ۳۰ میلی‌آمپر در نرخ اسکن ۰/۰۲ درجه بر ثانیه، اسکن ۲۵ و محدوده زاویه ۱۰ تا ۶۰ درجه تهیه شدند. شاخص بلورینگی (C.I.) برای خمیر بکر و نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده بر اساس روش تجربی سگال محاسبه شد [۳۹]:

$$CI = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100 \quad (1)$$

در این فرمول، I_{002} ، حداکثر شدت پراش ۰۰۰۲، در ۲۵ بین ۲۲ و ۲۳ درجه است. I_{AM} ، مقدار حداقل در ۲۵ بین ۱۸ و ۱۹ درجه است که به فاز آمورف مربوط می‌شود.

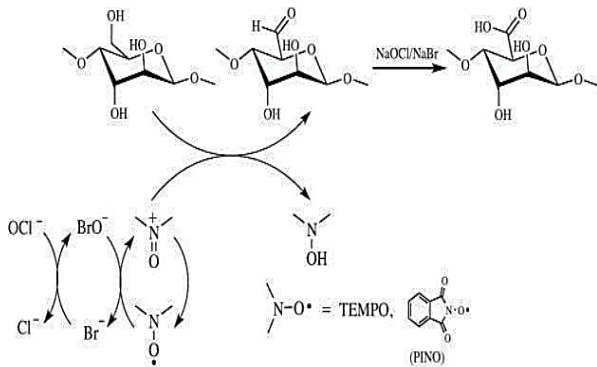
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوفیبرهای تمپو اکسید شده و مقاطع شکست فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO

(۱) Deionized water

(۳) Saito

(۲) Solid content



شکل ۱- شماتیک کلی واکنش تمپواکسیداسیون

$$X = \frac{C \times (V_2 - V_1)}{w} \quad (2)$$

در این فرمول، X میزان گروه اسیدی کلی (میکرومول بر گرم)، C غلظت محلول هیدروکسید سدیم (میکرومول بر لیتر)، V_2 و V_1 مقدار هیدروکسید سدیم (لیتر) و w وزن خشک نمونه (گرم) است.

تولید نانوفیبرهای سلولزی

بعد از پیش تیمار تمپواکسیداسیون، سوسپانسیون الیاف تمپو شده در آب با غلظت ۲ درصد، جهت انجام عملیات گریندینگ در دستگاه ماسکو^۲ ساخت کشور ژاپن ریخته شدند. این عملیات در ۱۵۰۰ دور بر دقیقه و ۳۲ بار عبور از گریندر (به ترتیب ۱۰، ۱۰، ۱۰ و ۲ عبور، زمانی که فاصله دو دیسک بین "۰"، "۵"، "۱۰" و "۲۰" تنظیم شده است) انجام شد. این دستگاه شامل دو دیسک سنگی است که روی هم قرار دارند. دیسک پایین می‌چرخد در حالی که دیسک بالا ثابت است. فاصله بین دو دیسک پس از بارگیری خمیر، از موقعیت صفر حرکت تا ۱۰۰- میکرومتر تنظیم شد. موقعیت صفر حرکت، دقیقاً در موقعیت تماس بین دو دیسک گریندر قبل از بارگذاری خمیر تعیین می‌شود. به دلیل وجود خمیر، حتی در تنظیم منفی موقعیت دیسک نیز تماس مستقیمی بین دو سنگ آسیاب وجود ندارد. سوسپانسیون نانوفیبرهای سلولزی حاصل در شکل ۲- الف نشان داده شده است.

آماده سازی فیلم‌های نانوکامپوزیت نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده و اکسید گرافن

فیلم‌های نانوکامپوزیت نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده شامل ۰/۵، ۱/۵ و ۳ درصد اکسید گرافن با روش قالب‌گیری محلول تولید شدند [۴۲]. مقدار مناسب سوسپانسیون نانوفیبرهای سلولزی

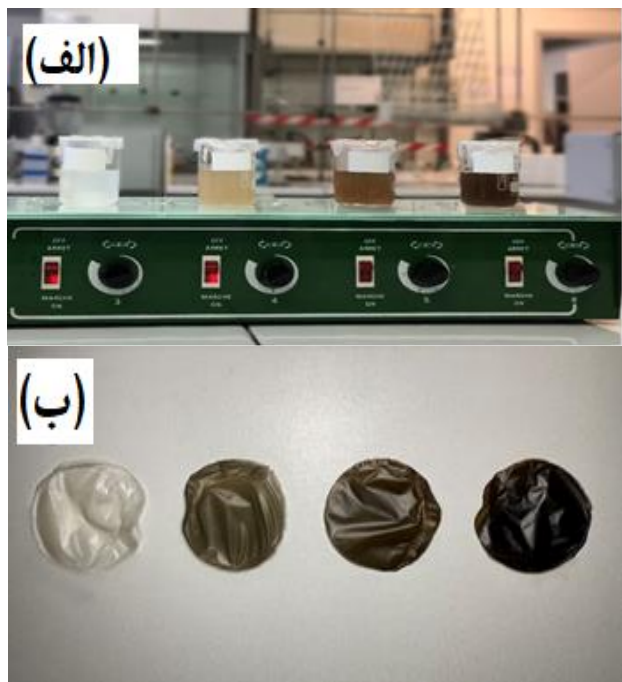
(بر مبنای وزن خشک) در ۱۰ لیتر آب به مدت ۴ ساعت خیسانده شد و سپس به مدت ۵ دقیقه با یک همزن برقی به هم زده شد (غلظت سوسپانسیون ۰/۰۲ گرم بر میلی‌لیتر). ۱/۶ گرم ماده تمپو (با خلوص ۹۸ درصد) وزن و با هاون نرم شد. ۱۰/۳ گرم برمید سدیم (با خلوص ۹۹/۵ درصد) وزن شد. ماده تمپو و برمید سدیم به صورت جداگانه در آب دیونیزه حل شدند. ۲۸۶/۳ گرم هیپوکلریت سدیم (۱۵-۱۰ درصد) وزن شد و pH آن با اسیدکلریدریک روی ۱۰ تنظیم شد. سوسپانسیون خمیر آماده شده داخل یک بالن ریخته شده و دما و دور هم زدن به ترتیب روی ۲۵ درجه سلسیوس و ۲۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. ماده تمپو و برمید سدیم به سوسپانسیون داخل بالن اضافه گردید و سوسپانسیون ۵ دقیقه به هم زده شد. هیپوکلریت سدیم داخل سوسپانسیون ریخته شد و غلظت سوسپانسیون با اضافه کردن ۱۰ لیتر آب دیونیزه به ۰/۰۱ گرم بر میلی‌لیتر رسانده شد. pH پایدار سوسپانسیون، با اضافه کردن هیدروکسید سدیم به صورت قطره‌ای با استفاده از قطره‌چکان، روی ۱۰ حفظ شد به نحوی که هیچ کاهشی در آن مشاهده نشود و این بیانگر این است که دیگر گروه کربوکسیلی تشکیل نمی‌شود و هیپوکلریت سدیم به طور کامل مصرف شده است. واکنش با کاهش pH به ۷ با استفاده از اسید کلریدریک فرونشانده شد. سوسپانسیون روی یک قیف بوخنر^۱ و مش نایلونی با قطر سوراخ ۰/۶۵ میکرومتر، با آب دیونیزه شسته شد. در شکل ۱ شماتیک کلی واکنش تمپواکسیداسیون نشان داده شده است. به منظور تولید نانوفیبرهای سلولزی، غلظت سوسپانسیون با استفاده از آب دیونیزه به ۰/۰۲ گرم بر میلی‌لیتر رسانده شد. سوسپانسیون در تعداد دفعات مشخص و زوایای معین بین صفحه‌های دیسک، از دستگاه گریندینگ عبور داده شد.

تیتراسیون هدایت الکتریکی

میزان گروه‌های کربوکسیل فیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده از طریق تیتراسیون هدایت الکتریکی تعیین شد. ۱۵ میلی‌گرم فیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده در ۲۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه شده، داخل یک بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری، به مدت ۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک مخلوط شدند. pH سوسپانسیون با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار (جایگزین کردن یون‌های سدیم با پروتون‌ها) روی ۳ تنظیم شد. سوسپانسیون با افزایش ۰/۲ میلی‌لیتری محلول هیدروکسید سدیم ۰/۰۱ مولار تیترا شد. میزان پیوند بر حسب میکرومول بر گرم با فرمول زیر محاسبه شد [۴۱]:

(۱) Büchner funnel

(۲) Masuko



شکل ۲- (الف) تصاویر سوسپانسیون TOCNF و سوسپانسیون‌های TOCNF/GO، (ب) فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO0%، TOCNF/GO0.5%، TOCNF/GO1.5% و TOCNF/GO3% (از چپ به راست).

به دست آوردن ژل نانوفیبرهای سلولزی ضروری است [۴۳، ۴۴]. در اینجا، با استفاده از معادله ۲، میزان گروه کربوکسیلیک برای خمیر بکر، خمیر تمپو اکسید شده و نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده، به ترتیب، ۱۷۶، ۱۳۸۰ و ۱۲۱۰ میکرومول بر گرم محاسبه شدند، که افزایش میزان گروه‌های کربوکسیل خمیر تمپو اکسید شده نسبت به خمیر بکر، اکسیداسیون فیبرهای سلولزی را تأیید کرد.

طیف FTIR برای خمیر بکر، فیلم TOCNF /GO0% ، فیلم TOCNF/GO3% و اکسید گرافن

اندازه‌گیری‌های FTIR برای تأیید کیفی سطح اکسیداسیون نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده و بررسی واکنش بین نانوفیبرهای تمپو اکسید شده و اکسید گرافن انجام شد. شکل ۴، طیف FTIR را برای خمیر بکر، فیلم TOCNF/GO0%، فیلم نانوکامپوزیت TOCNF/GO3% و اکسید گرافن نشان می‌دهد. پیک جذب نزدیک به ۱۶۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش کششی از آنجائی که میزان گروه‌های COO⁻ در خمیر بکر بسیار کم بود،

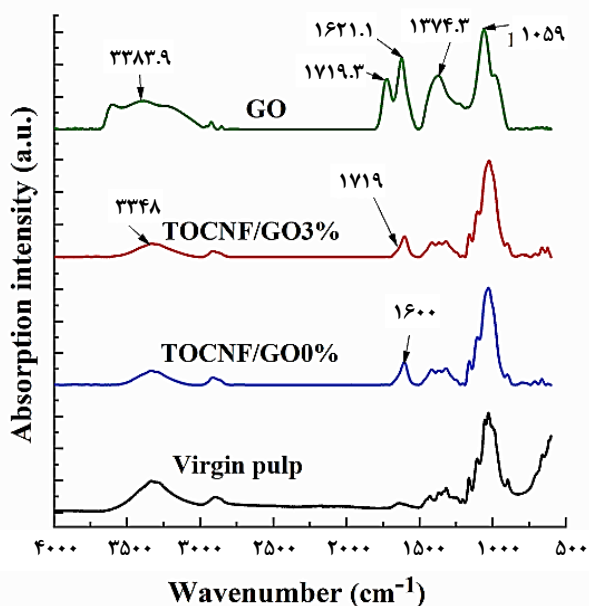
مورد نیاز برای بدست آوردن ۰/۲۵ گرم نانوفیبرهای سلولزی (بر مبنای وزن خشک) وزن شده و در آب دیونیزه، رقیق شد. سپس، به ترتیب، ۰/۰۰۱۲۵، ۰/۰۰۳۷۵ و ۰/۰۰۷۵ گرم اکسید گرافن برای تهیه فیلم‌هایی شامل ۰/۵، ۱/۵ و ۳ درصد اکسید گرافن، در آب دیونیزه مخلوط شدند و در یک حمام اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج فراصوتی قرار گرفتند. سپس سوسپانسیون اکسید گرافن به سوسپانسیون نانوفیبرهای سلولزی اضافه شد و به منظور رساندن حجم سوسپانسیون به ۵۰ میلی‌لیتر، به سوسپانسیون آب دیونیزه اضافه شد. سوسپانسیون حاصل ابتدا به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۷۲۰۰ دور بر دقیقه توسط اولترا تورا کس^۱ و سپس به مدت ۱۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی به هم زده شد. pH سوسپانسیون با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار تا ۷ تنظیم شد. سپس سوسپانسیون توسط همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت به هم زده شد. در ادامه به منظور حذف حباب‌ها، سوسپانسیون به مدت ۳ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. سوسپانسیون داخل ظرف پتری ریخته شد و ۲۴ ساعت داخل اتوو در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد. در آخر فیلم‌های نازک نانوکامپوزیت نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده و اکسید گرافن با متوسط ضخامت ۴۰ میکرومتر از داخل ظروف پتری برداشته شدند (شکل ۲-ب).

نتایج و بحث

منحنی‌های تیتراسیون هدایت الکتریکی برای خمیر بکر، خمیر تمپو اکسید شده و نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده

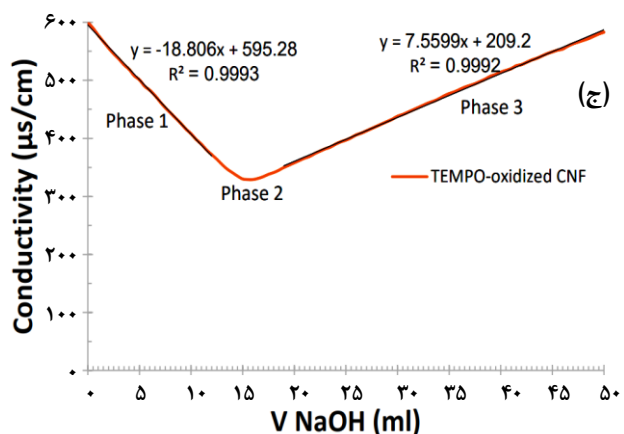
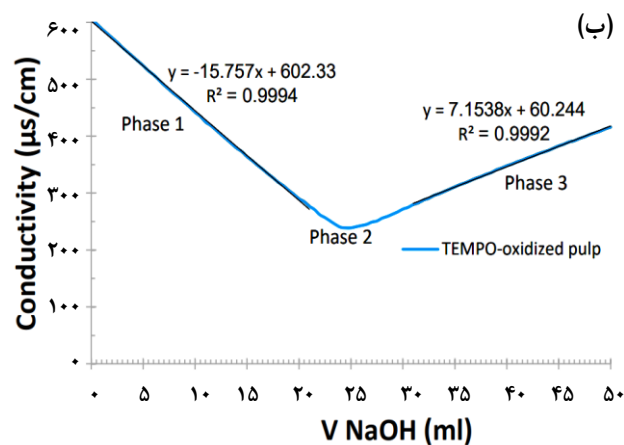
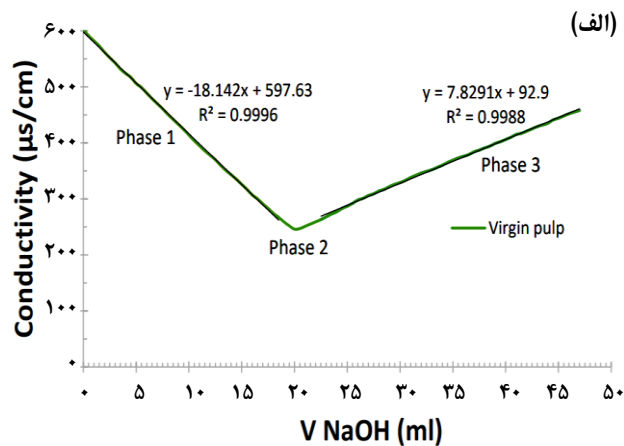
شکل ۳، منحنی‌های تیتراسیون هدایت الکتریکی را برای خمیر بکر، خمیر تمپو اکسید شده و نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده نشان می‌دهد. تیتراسیون با سه فاز مجزا مشخص می‌شود که در منحنی‌های تیتراسیون نشان داده شده است. فاز اول: هدایت الکتریکی سوسپانسیون به علت خنثی شدن پروتون‌های (H⁺) توسط یون‌های هیدروکسیل (OH⁻) و افزایش یون‌های (Na⁺) که تحرک کمی دارند کاهش می‌یابد. فاز دوم: خنثی‌سازی گروه‌های کربوکسیلیک که طی آن هدایت الکتریکی اساساً بدون تغییر باقی می‌ماند. یون‌های سدیم (Na⁺) توسط گروه‌های اسیدی کربوکسیلیک جذب می‌شوند و پروتون‌های (H⁺) نیز توسط یون‌های هیدروکسیل (OH⁻) خنثی می‌شوند. فاز سوم: تجمع بیش از حد هیدروکسید سدیم منجر به افزایش هدایت الکتریکی می‌شود. میزان گروه کربوکسیل در حدود ۳۰۰ میکرومول بر گرم برای کاهش قابل توجه تعداد دفعه‌های تیمار مکانیکی جهت

(۱) Ultra Turrax



شکل ۴- طیف FTIR برای خمیر بکر، فیلم TOCNF/GO0%، فیلم TOCNF/GO3% و اکسید گرافن

یا لبه‌ی صفحه‌های اکسید گرافن وجود دارند و نقش مهمی در بهبود سازگاری بین اکسید گرافن و نانوفیبرهای سلولزی ایفا می‌کنند [۳۵]. در طیف اکسید گرافن، پیک‌های ۱۰۵۹، ۱۳۷۴/۳، ۱۷۱۹/۳، ۳۳۸۳/۹ و ۱۶۲۱/۱ بر سانتی‌متر، به ترتیب، به C-O (گروه عاملی اپوکسی یا آلکوکسی)، O-H (از گروه عاملی کربوکسیل)، O-H (گروه عاملی کربوکسیل و کربونیل)، O-H (گروه عاملی هیدروکسیل) و گروه عاملی C=C - نسبت داده می‌شوند [۳۵]. تعداد زیاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، صفحه‌های اکسید گرافن را به شدت آبدوست می‌کند و قابلیت مخلوط شدن آن‌ها را در آب بهبود می‌بخشد. بین طیف‌های FTIR برای فیلم نانوکامپوزیت TOCNF/GO3% و فیلم TOCNF/GO0% تفاوت کمی مشاهده شد. پیک پهن شده در ۳۳۴۸ بر سانتی‌متر و تغییرهای شدت نسبی ارتعاش‌های کششی C-O در فیلم نانوکامپوزیت TOCNF/GO3% نشان می‌دهد که پیوندهای هیدروژنی در فیلم TOCNF/GO3% مختل شده است. همچنین وجود پیک جذب در ۱۷۱۹ بر سانتی‌متر نشان دهنده وجود اکسید گرافن در فیلم نانوکامپوزیت TOCNF/GO3% است. این مشاهدات با نتایج زو و همکاران [۳۶] که اثر اکسید گرافن را روی ویژگی‌های نانوفیبرهای سلولزی استخراج شده از الیاف دمبرگ موز بررسی کردند، مطابقت دارد. آنها پیک جذب حاصل از ارتعاش کششی C=O در ۱۷۲۵ بر سانتی‌متر را در طیف‌های FTIR اکسید گرافن و فیلم نانوکامپوزیت متشکل از ۴/۴ درصد وزنی اکسید گرافن مشاهده کردند. زو و همکاران [۳۶]



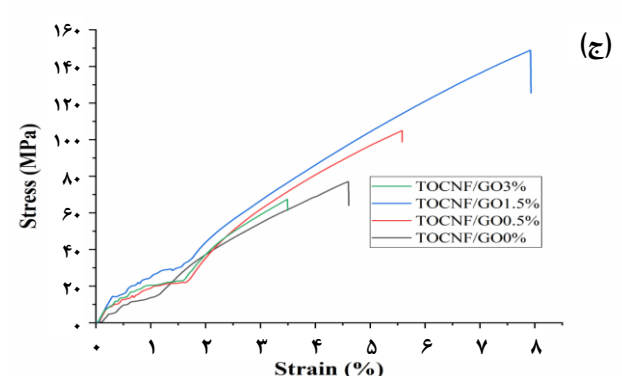
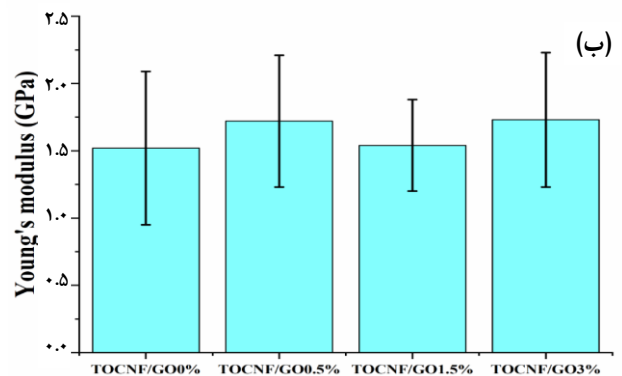
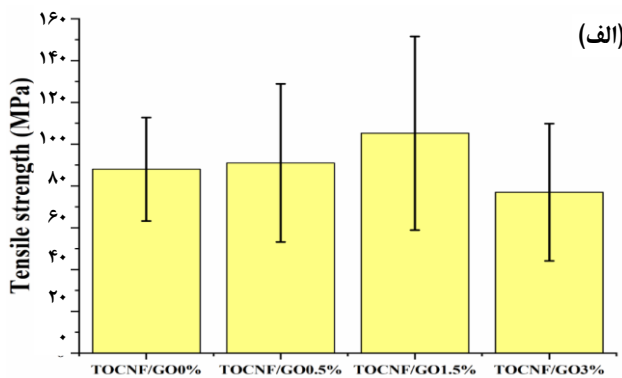
شکل ۳- منحنی‌های تیتراسیون هدایت الکتریکی برای (الف) خمیر بکر، (ب) خمیر تمپو اکسید شده و (ج) نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده

پیک جذب ۱۶۰۰ بر سانتی‌متر برای خمیر بکر یافت نشد. پس از تمپو اکسیداسیون فیبرهای سلولزی این پیک برای نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده مشاهده شد و اکسیداسیون فیبرهای سلولزی را تأیید کرد. اتم‌های اکسیژن در اکسید گرافن به صورت گروه‌های -COOH، -C=O، -OH، -C-O-C و -C-O-C روی سطح

جدول ۱- ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO با درصد‌های مختلف اکسید گرافن.

درصد وزنی اکسید گرافن (GO)	مدول یانگ (گیگا پاسکال)	مقاومت کششی (مگا پاسکال)	تغییر طول هنگام شکست ^۱
۰	۱/۵۲ (۰/۵۷)*	۸۸ (۲۴/۸)	۶/۱۴ (۲/۲۲)
۰/۵	۱/۷۲ (۰/۴۹)	۹۱ (۳۷/۸)	۵/۱۳ (۰/۸۶)
۱/۵	۱/۵۴ (۰/۳۴)	۱۰۵/۲ (۴۶/۳)	۵/۸ (۳)
۳	۱/۷۳ (۰/۵)	۷۷ (۳۲/۹)	۴/۴ (۰/۹۴)

*مقادیر داخل پرانتز انحراف استاندارد برای سه تکرار هستند.



شکل ۵- منحنی‌های تنش- کرنش برای فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO

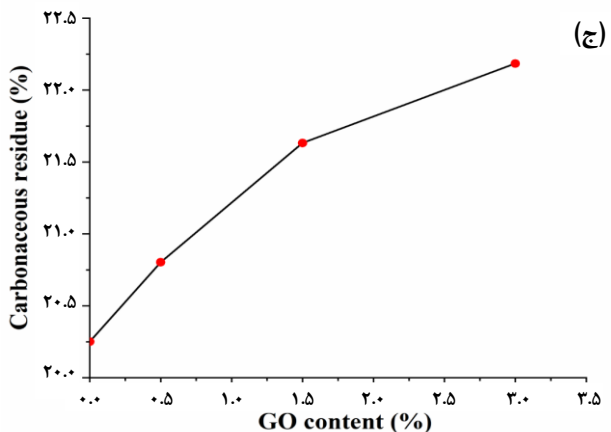
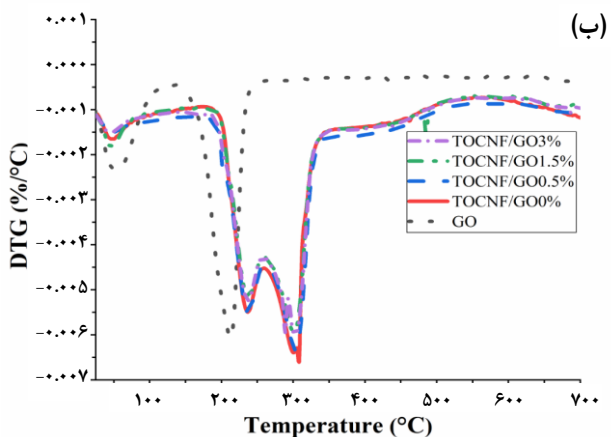
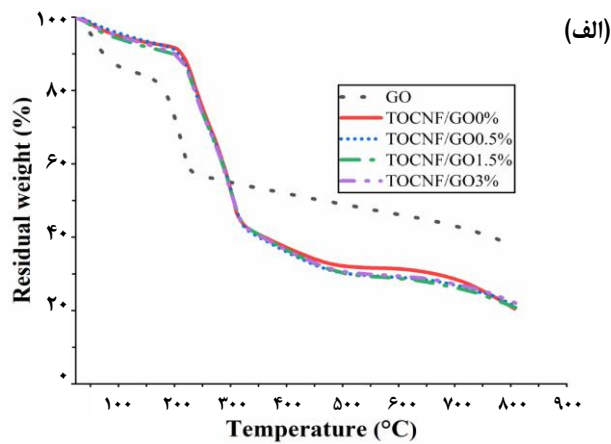
همچنین پیک پهن شده در 3340 بر سانتی‌متر را نشانه‌ای از مختل شدن پیوندهای هیدرونی در فیلم نانوکامپوزیت دانستند.

ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO

ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO به توزیع یکنواخت اکسید گرافن در ماده زمینه نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده و میزان واکنش بین اکسید گرافن و نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده بستگی دارد. در شکل ۵، منحنی‌های تنش - کرنش برای فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO نشان داده شده است. ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO در جدول ۱ خلاصه شده است.

همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، میانگین مدول یانگ و میانگین مقاومت کششی فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO0.5% و TOCNF/GO1.5% در مقایسه با فیلم TOCNF/GO0% افزایش یافت. میانگین مدول یانگ و میانگین مقاومت کششی فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO1.5% به ترتیب $1/54$ گیگاپاسکال و $105/2$ مگاپاسکال محاسبه شدند. این مقادیر به ترتیب ۱۳ و ۱۹ درصد بیشتر از مقادیر به دست آمده برای فیلم TOCNF/GO0% است، که نشان می‌دهد توزیع مناسب اکسید گرافن در ماده زمینه نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده و سازگاری بین TOCNF و GO در افزایش مقاومت فیلم سهم دارد. گروه‌های شامل اکسیژن در اکسید گرافن می‌توانند از طریق پیوند هیدروژنی با نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده وارد واکنش شوند. نسبت ظاهری بالای صفحه‌های های اکسید گرافن نیز برای انتقال تنش مطلوب است [۲۰]. برای تحلیل داده‌های حاصل، از آزمون تجزیه واریانس استفاده شد و مقایسه میانگین‌ها از طریق آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد که نشان داد این افزایش در مدول یانگ و مقاومت کششی معنی‌دار نیست. میانگین مقاومت کششی برای فیلم TOCNF/GO3%، 77 مگاپاسکال محاسبه شد. این مقدار $14/5$ درصد کمتر از مقدار به دست آمده برای فیلم TOCNF/GO0% بود که ممکن است ناشی از تجمع صفحه‌های اکسید گرافن در مقیاس نانو در داخل فیلم کامپوزیت باشد [۳۶]. این کاهش در مقاومت کششی نیز معنی‌دار نبود. میزان تغییر طول در هنگام شکست از $6/14$ درصد برای فیلم TOCNF/GO0% به $4/4$ درصد برای فیلم TOCNF/GO3%، به دلیل ماهیت شکننده صفحه‌های اکسید گرافن کاهش یافت. این مشاهده با نتایج فنگ و همکاران [۲۰]، در تولید فیلم نانوکامپوزیت انعطاف‌پذیر

(۱) Elongation at break



شکل ۶- منحنی‌های TGA (الف) و DTG (ب) برای فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO و (ج) خاکستر باقیمانده در ۸۰۰ درجه سلسیوس در درصد‌های وزنی اکسید گرافن

شاخص بلورینگی نانوفیبرهای تمپو اکسید شده از ۸۱ درصد به ۶۸ درصد کاهش یافت که نشان می‌دهد لیفی شدن مکانیکی از طریق اثر شکستن یا مکانیسم لایه برداری زنجیره های سلولزی به کریستال‌ها آسیب می‌رساند [۴۵]. شکل ۷-ب طیف‌های XRD را برای اکسید گرافن،

متشکل از سلولز باکتری و اکسید گرافن (در درصد‌های وزنی ۱ و ۵)، مطابقت دارد. نتایج تحقیق آنها نشان داد که تغییر طول در هنگام شکست از ۶/۴ درصد برای فیلم سلولز باکتری به ۵/۴ درصد برای فیلم‌های متشکل از سلولز باکتری و ۵ درصد وزنی اکسید گرافن کاهش یافت.

تحلیل وزن سنجی حرارتی

رفتار تخریب حرارتی برای اکسید گرافن و فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO در اتمسفر نیتروژن در شکل ۶- الف و ب ترسیم شده است. اختلاط اکسید گرافن تأثیر جزئی بر دمای تخریب حرارتی نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده داشت. فیلم TOCNF/GO0%، کاهش وزن زیادی را در محدوده دمایی ۲۰۵ تا ۳۲۰ درجه سلسیوس و وزن باقیمانده حدود ۲۰/۵ درصد، در ۸۰۰ درجه سلسیوس نشان داد. در حالی که اکسید گرافن کاهش وزن شدیدی را به دلیل تجزیه گروه‌های اکسیژن، بین ۱۵۰ تا ۲۴۰ درجه سلسیوس با وزن باقیمانده ۳۷/۲ درصد در ۸۰۰ درجه سلسیوس نشان داد. خواص حرارتی فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO3% و TOCNF/GO1.5%، TOCNF/GO0.5% اثری ترکیبی از خواص حرارتی فیلم TOCNF/GO0% و اکسید گرافن نشان دادند، یعنی دمای تخریب حرارتی فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO0.5%، TOCNF/GO1.5% و TOCNF/GO3% کمی به سمت دماهای پایین‌تر تغییر کرد و وزن باقیمانده در ۸۰۰ درجه سلسیوس برای آنها در مقایسه با TOCNF/GO0% افزایش یافت. همان‌طور که در شکل ۶-ج نشان داده شده است، خاکستر باقیمانده پس از تخریب حرارتی در ۸۰۰ درجه سلسیوس برای فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO0.5%، TOCNF/GO0%، TOCNF/GO1.5% و TOCNF/GO3%، به ترتیب، ۲۰/۸، ۲۱/۶۳ و ۲۲/۱۹ درصد است. این مشاهده‌ها با نتایج وانگ و همکاران [۳۴]، در تولید فیلم‌های کامپوزیت متشکل از میکروکریستال سلولز و اکسید گرافن، مطابقت دارد. نتایج آزمون حرارتی نشان داد که دمای تخریب حرارتی برای فیلم‌های شامل اکسید گرافن به دمای پایین‌تر تغییر یافت. همچنین وزن خاکستر باقی مانده در ۷۰۰ درجه سلسیوس نسبت به فیلم میکروکریستال سلولز افزایش یافت.

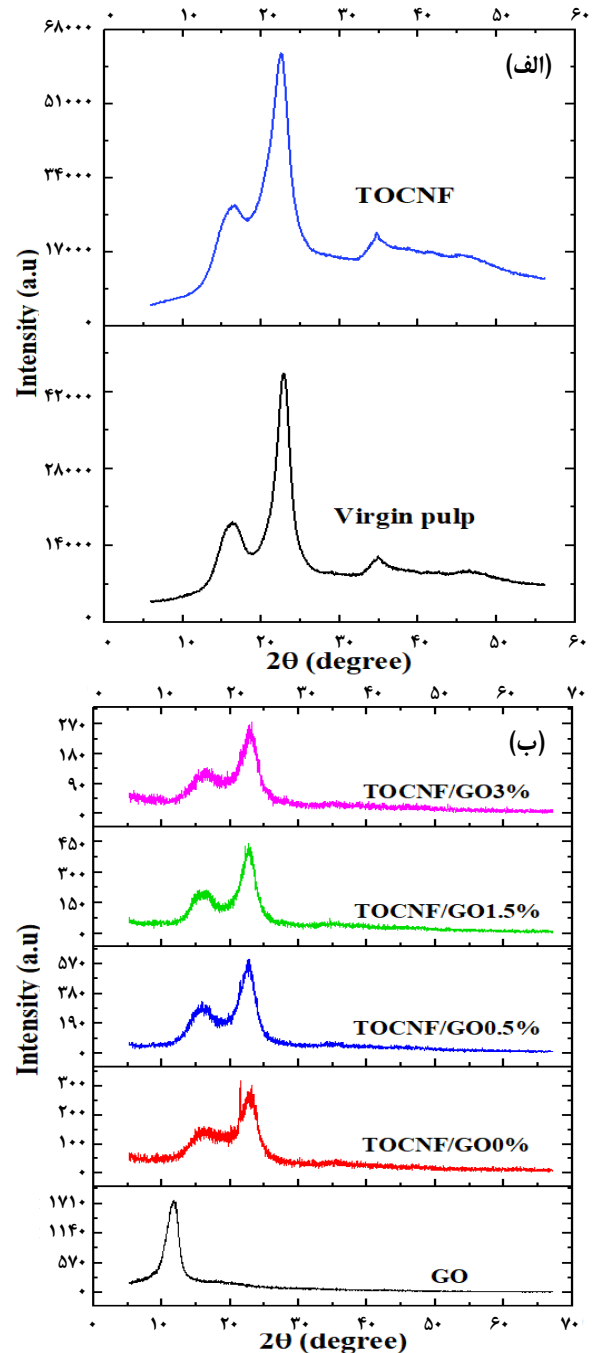
تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) برای خمیر بکر، نانوفیبرهای تمپو اکسید شده و فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO

طیف XRD برای خمیر بکر و نانوفیبرهای تمپو اکسید شده در شکل ۷-الف نشان داده شده است. در مقایسه با خمیر بکر، مقدار

نانوکامپوزیت TOCNF/GO سه پیک متمایز در 2θ برابر با $15/8$ ، $22/74$ و 35 درجه را نشان دادند که به ترتیب به صفحه‌های کریستالی (110) ، (200) و (003) سلولز I نسبت داده شدند. طیف XRD برای فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO0.5%، TOCNF/GO1.5%، TOCNF/GO3% و در آنها پیک پراش مربوط به اکسید گرافن به علت مقدار کم آن یا لایه لایه شدن مؤثر احتمالی آن هنگام ساخت کامپوزیت‌های TOCNF/GO مشاهده نشد.

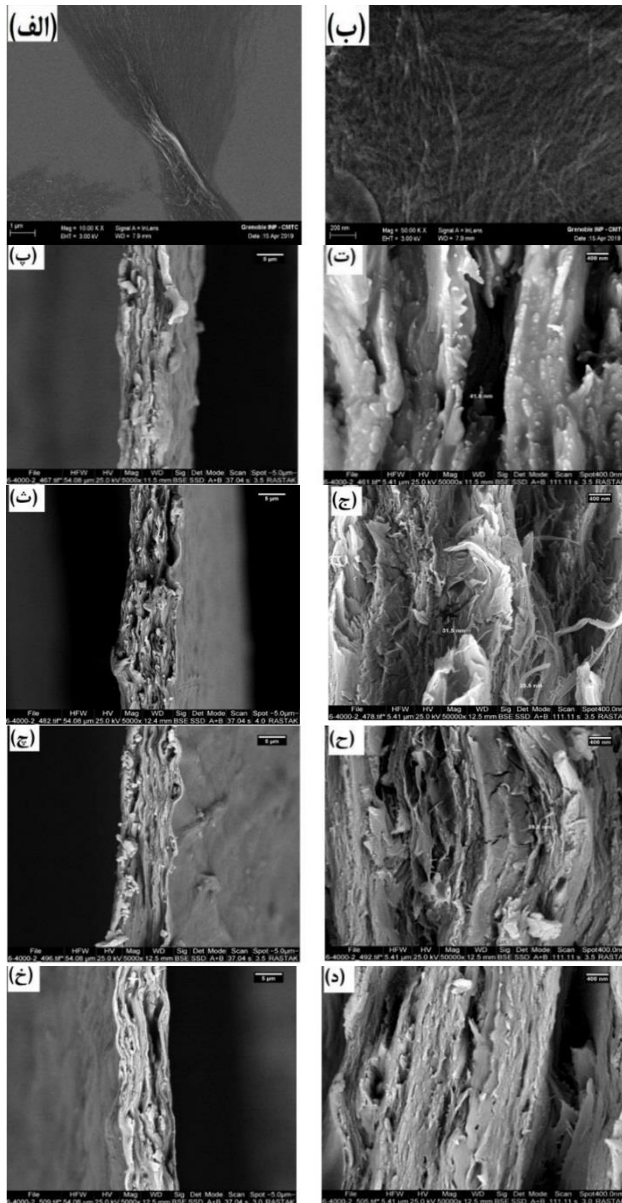
تحلیل ریخت شناسی

تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکوپ الکترونی عبوری گرفته شده از محلول اکسید گرافن تأیید می‌کنند که اکسید گرافن خریداری شده تقریباً به طور کامل به صورت صفحه‌های منفرد در سوسپانسیون آبی درآمده است. شکل ۸-الف، تصویر AFM از اکسید گرافن و مشخصات ارتفاع متناظر آن روی یک بستر میکا است و صفحه‌های اکسید گرافن منفرد با ضخامت $0.2 \pm 1/1$ نانومتر و ابعاد چند صد نانومتر را نشان می‌دهد. نمونه‌ی TEM با فرو بردن یک شبکه کربنی در محلول آبی اکسید گرافن تهیه شد. شکل ۸-ب، تصویر TEM از صفحه‌های اکسید گرافن منفرد چروکیده است. وجود صفحه‌های منفرد اکسید گرافن برای یکنواختی مکنواخت در ماده زمینه‌ی نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده اهمیت دارد. شکل ۹- (الف و ب) تصاویر FEG-SEM نانوفیبرهای تمپو اکسید شده که با فرایند تمپو اکسیداسیون و به دنبال آن تیمار مکانیکی گریندینگ تولید شدند را نشان می‌دهند. تصاویر SEM از مقطع عرضی فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO در شکل‌های ۹- (پ-د) نشان داده شده است. تصاویر SEM از سطح شکسته نمونه‌ها پس از آزمون مقاومت کشش گرفته شد. سطح شکست فیلم TOCNF/GO0% (شکل ۹- پ و ت) یکنواختی را از داخل به سطح نشان می‌دهد که بیانگر بافت متراکم و همگن است. ولی سطح شکست برای فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO0.5% و TOCNF/GO1.5% (به ترتیب شکل‌های ۹- (ث و ج) و ۹- (چ و ح)) زبرتر و بدون هیچ‌گونه تجمع اکسید گرافن است که نشان می‌دهد اکسید گرافن به طور یکنواخت در ماتریس سلولزی توزیع شده است و پیوند بین صفحه‌های اکسید گرافن و نانوفیبرهای سلولزی به اندازه کافی قوی است که برای انتقال تنش بین هر دو جزء مطلوب باشد. همچنین، از آنجائی که صفحه‌های اکسید گرافن و نانوفیبرهای سلولزی هر یک به صورت جداگانه دارای خواص مکانیکی مناسبی هستند، تشکیل پیوند بین



شکل ۷- (الف) طیف XRD برای خمیر بکر و TOCNF (ب) طیف XRD برای TOCNF/GO0.5%، TOCNF/GO0%، GO، TOCNF/GO1.5% و TOCNF/GO3%.

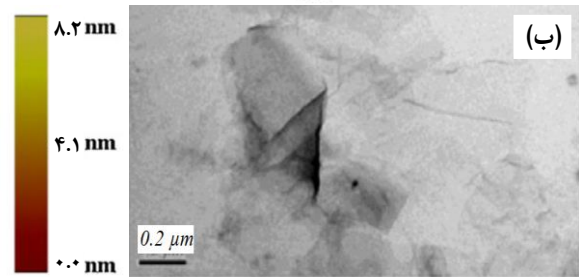
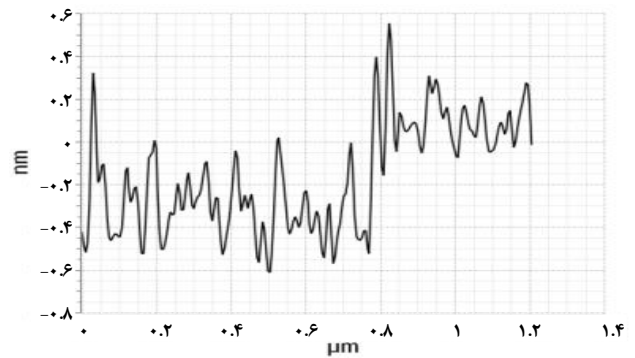
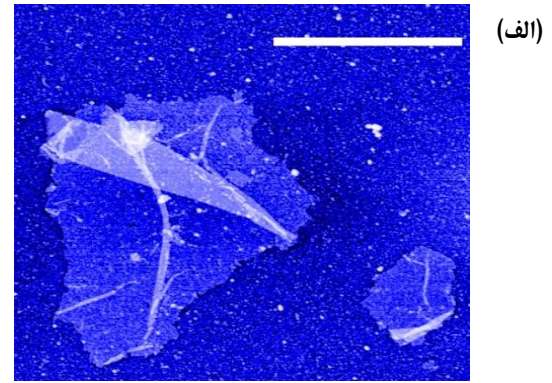
نانوفیبرهای تمپو اکسید شده و فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO نشان می‌دهد. تحلیل طیف XRD برای اکسید گرافن فاصله بین لایه‌ای 0.7565 نانومتر را نشان داد که در محدوده مقادیری است که قبلاً گزارش شده است [۴۵-۴۷]. تمام طیف‌های XRD برای فیلم‌های



شکل ۹- تصاویر FEG-SEM با بزرگنمایی کم (چپ) و بزرگنمایی زیاد (راست) برای نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده (الف و ب) و تصاویر SEM از مقطع عرضی برای فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO0% (پ و ت)، TOCNF/GO0.5% (ث و ج)، TOCNF/GO1.5% (چ و ح) و TOCNF/GO3% (خ و د).

نتیجه گیری

فیلم‌های نانوکامپوزیت متشکل از نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده و اکسید گرافن با روش قالب‌گیری محلول تولید شدند. میزان مصرف اکسید گرافن در فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO، ویژگی‌های فیلم‌ها را به شدت تحت تأثیر قرار داد. مقاومت کششی فیلم‌ها با مصرف اکسید گرافن تا ۱/۵ درصد وزنی، افزایش یافت.



شکل ۸- (الف) تصویر صفحه‌های اکسید گرافن گرفته شده توسط AFM با مقیاس ۱/۴ میکرومتر و مشخصات ارتفاع مربوطه (ب) تصویر TEM صفحه‌های GO در مقیاس ۰/۲ میکرومتر.

آن‌ها باعث بهبود خواص کامپوزیت حاصل شد [۴۷]. در فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO0.5% و TOCNF/GO1.5%، صفحه‌های اکسید گرافن و نانوفیبرهای سلولزی به صورت یکنواخت در یکدیگر مخلوط شدند و تشکیل پیوند هیدروژنی قوی بین آنها توسط طیف FTIR تأیید شد. این پیوند منجر به بهبود خواص مکانیکی فیلم‌ها شد. از طرف دیگر، فیلم TOCNF/GO3% (شکل ۹- (خ و د)) تجمع زیاد اکسید گرافن و پیوند ضعیف بین اکسید گرافن و نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده را نشان داد. چنین تجمعی منجر به لغزش صفحه‌های اکسید گرافن شد و عدم انتقال تنش از ماتریس سلولز به صفحه‌های اکسید گرافن را به دنبال داشت و در نتیجه، این امر، قابلیت تقویت اکسید گرافن را به طور قابل توجهی کاهش داد [۳۴-۳۶].

TOCNF/GO0% نشان دادند. این پژوهش نشان داد که اکسید گرافن در درصدهای وزنی پائین تقویت‌کننده مناسبی برای فیلم نانوسولز اصلاح شده است.

قدردانی

نگارندگان مایلند از انستیتو پلی تکنیک گرنوبل فرانسه و آقای ناصر بلگسام، مدیر انستیتو، به خاطر در اختیار گذاشتن تجهیزات آزمایشگاهی جهت ساخت فیلم‌های نانوکامپوزیت قدردانی نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۱۳

مصرف ۳ درصد وزنی اکسید گرافن باعث کاهش مقاومت کششی فیلم شد. تصاویر SEM، طیف FTIR و طیف XRD تأیید کردند اکسید گرافن به طور یکنواخت در ماده زمینه توزیع شده است و از طریق پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی با نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده واکنش داده است که باعث افزایش مقاومت کششی فیلم‌های TOCNF/GO0.5% و TOCNF/GO1.5% شد. اما افزایش میزان مصرف اکسید گرافن به ۳ درصد وزنی، تأثیر منفی بر مقاومت کششی داشت که در اثر تجمع اکسید گرافن و ناهمگنی در ماده زمینه نانوفیبرهای سلولزی تمپو اکسید شده یا ناپیوستگی در ساختار فیلم TOCNF/GO3% بود. نتایج TGA، کاهش اندک دمای تخریب حرارتی و افزایش درصد خاکستر باقی‌مانده پس از تخریب حرارتی را برای فیلم‌های نانوکامپوزیت TOCNF/GO0.5%، TOCNF/GO1.5% و TOCNF/GO3% در مقایسه با فیلم

مراجع

- [1] Sellinger A., et al., Continuous Self-Assembly of Organic-Inorganic Nanocomposite Coatings That Mimic Nacre. *Nature*, **394(6690)**: 256-260 (1998).
- [2] Klemm D., et al., Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes. *Biopolymers*, **6**: (Wiley-VCH Weinheim): 275-319 (2004).
- [3] Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R., Microfibrillated Cellulose, A New Cellulose Product: Properties, Uses, and Commercial Potential. *Appl Polym Sci Appl Polym Symp.* (1983).
- [4] Lavoine N., et al., Microfibrillated Cellulose—Its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review. *Carbohydrate polymers*, **90(2)**: 735-764 (2012).
- [5] Saini S., et al., Surface Cationized Cellulose Nanofibrils for the Production of Contact Active Antimicrobial Surfaces. *Carbohydrate polymers*, **135**: 239-247 (2016).
- [6] Hoeng F., Denneulin A., Bras J., Use of Nanocellulose in Printed Electronics: A Review. *Nanoscale*, **8(27)**: 13131-13154 (2016).
- [7] Brodin F.W., Gregersen Ø.W., Syverud K., Cellulose Nanofibrils: Challenges and Possibilities as a Paper Additive or Coating Material—A Review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, **29(1)**: 156-166 (2014).
- [8] Bardet R., et al., Metod for Making Paper. WO 2014118466 (A1) (2014).
- [9] Oksman K., et al., Review of the Recent Developments in Cellulose Nanocomposite Processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **83**: 2-18 (2016).

- [10] Mariano M., El Kissi N., Dufresne A., [Cellulose Nanocrystals and Related Nanocomposites: Review of Some Properties and Challenges](#). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **52(12)**: 791-806 (2014).
- [11] Jorfi M. Foster E.J., [Recent Advances in Nanocellulose for Biomedical Applications](#). *Journal of Applied Polymer Science*, **132(14)**: شماره صفحه اول و آخر (2015).
- [12] Gontard N., Guilbert S., CUQ J.L., [Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film](#). *Journal of food science*, **58(1)**: 206-211 (1993).
- [13] Hagenmaier R.D. Shaw P.E., [Moisture Permeability of Edible Films Made with Fatty Acid and Hydroxypropyl Methyl Cellulose](#). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **38(9)**: 1799-1803 (1990).
- [14] Maftoonazad N., Ramaswamy H.S., Marcotte M., [Shelf-Life Extension of Peaches Through Sodium Alginate and Methyl Cellulose Edible Coatings](#). *International journal of food science & technology*, **43(6)**: 951-957 (2008).
- [15] Park H.J., [et al.](#), [Permeability and Mechanical Properties of Cellulose-Based Edible Films](#). *Journal of Food Science*, **58(6)**: 136-1364 (1993).
- [16] Yang L., Paulson A., [Effects of Lipids on Mechanical and Moisture Barrier Properties of Edible Gellan Film](#). *Food research international*, **33(7)**: 571-578 (2000).
- [17] Coleman J.N., [et al.](#), [Small But Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites](#). *Carbon*, **44(9)**: 1624-1652 (2006).
- [18] Han D., [et al.](#), [Preparation of Chitosan/Graphene Oxide Composite Film with Enhanced Mechanical Strength in the Wet State](#). *Carbohydrate Polymers*, **83(2)**: 653-658 (2011).
- [19] Han D., [et al.](#), [Cellulose/Graphite Oxide Composite Films with Improved Mechanical Properties Over a Wide Range of Temperature](#). *Carbohydrate Polymers*, **83(2)**: 966-972 (2011).
- [20] Feng Y., [et al.](#), [A Mechanically Strong, Flexible and Conductive Film Based on Bacterial Cellulose/Graphene Nanocomposite](#). *Carbohydrate Polymers*, **87(1)**: 644-649 (2012).
- [21] Li D., [et al.](#), [Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets](#). *Nature nanotechnology*, **3(2)**: 101-105 (2008).
- [22] Li R., Liu C., Ma J., [Studies on the Properties of Graphene Oxide-Reinforced Starch Biocomposites](#). *Carbohydrate Polymers*, **84(1)**: 631-637 (2011).
- [23] Salavagione H.J., Gomez M.A., Martinez G., [Polymeric Modification of Graphene Through Esterification of Graphite Oxide and Poly \(Vinyl Alcohol\)](#). *Macromolecules*, **42(17)**: 6331-6334 (2009).
- [24] Steurer P., [et al.](#), [Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based Upon Expanded Graphite Oxide](#). *Macromolecular rapid communications*, **30(4-5)**: 316-327 (2009).
- [25] Wu X. Liu P., [Facile Preparation and Characterization of Graphene Nanosheets/Polystyrene Composites](#). *Macromolecular Research*, **18(10)**: 1008-1012 (2010).

- [26] Xu J., et al., Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on Graphene Oxide Sheets with Synergistic Effect for Energy Storage. *ACS nano*, **4(9)**: 5019-5026 (2010).
- [27] Paredes J., et al., Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir*, **24(19)**: 10560-10564 (2008).
- [28] Fang M., et al., Covalent Polymer Functionalization of Graphene Nanosheets and Mechanical Properties of Composites. *Journal of Materials Chemistry*, **19(38)**: 7098-7105 (2009).
- [29] Liang J., et al., Molecular-Level Dispersion of Graphene Into Poly (Vinyl Alcohol) and Effective Reinforcement of Their Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, **19(14)**: 2297-2302 (2009).
- [30] Villar-Rodil S., et al., Preparation of Graphene Dispersions and Graphene-Polymer Composites in Organic Media. *Journal of Materials Chemistry*, **19(22)**: 3591-3593 (2009).
- [31] Rana V.K., et al., Synthesis and Drug-Delivery Behavior of Chitosan-Functionalized Graphene Oxide Hybrid Nanosheets. *Macromolecular Materials and Engineering*, **296(2)**: 131-140 (2011).
- [32] Yang X., et al., Well-Dispersed Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposites. *ACS applied materials & interfaces*, **2(6)**: 1707-1713 (2010).
- [33] He Y., et al., Alginate/Graphene Oxide Fibers with Enhanced Mechanical Strength Prepared by Wet Spinning. *Carbohydrate Polymers*, **88(3)**: 1100-1108 (2012).
- [34] Wang B., et al., Relationship Between Dispersion State and Reinforcement Effect of Graphene Oxide in Microcrystalline Cellulose-Graphene Oxide Composite Films. *Journal of Materials Chemistry*, **22(25)**: 12859-12866 (2012).
- [35] Yadav M., et al., Eco-Friendly Synthesis, Characterization and Properties of a Sodium Carboxymethyl Cellulose/Graphene Oxide Nanocomposite Film. *Cellulose*, **20(2)**: 687-698 (2013).
- [36] Xu C., et al., Effect of Graphene Oxide Treatment on the Properties of Cellulose Nanofibril Films Made of Banana Petiole Fibers. *BioResources*, **10(2)**: 2809-2822 (2015).
- [۳۷] تقی زاده، محمد جواد؛ سید افقهی، سید سلمان؛ امیرپور، کیوان؛ سنتز هیبرید نانوکامپوزیت کایرال نیکل دار بر پایه ی گرافن اکسید، نانولوله ی کربنی تک دیواره و پلی آنیلین: شناسایی، بررسی ساختار نانوکامپوزیت و مطالعه ی خاصیت جذب امواج رادار، تشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۲)**: ۱ تا ۱۲ (۱۳۹۷).
- [۳۸] اسلامی، بهنام؛ احسانی نمین، پروین؛ قاسمی، اسماعیل؛ عزیزی، حامد؛ کرابی، محمد؛ بررسی جذب یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت بر پایه کیتوزان/ نانو صفحه های گرافن اصلاح شده با تری اتیل آمین، تشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶(۲)**: ۱۱۵ تا ۱۲۵ (۱۳۹۶).
- [39] Segal L., et al., An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile research journal*, **29(10)**: 786-794 (1959).
- [40] Saito T., et al., Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, **8(8)**: 2485-2491 (2007).

- [41] da Silva Perez D., Montanari S., Vignon M.R., [TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. *Biomacromolecules*, **4\(5\)**: 1417-1425 \(2003\).](#)
- [42] Wang S.-F., [et al.](#), [Preparation and Mechanical Properties of Chitosan/Carbon Nanotubes Composites. *Biomacromolecules*, **6\(6\)**: 3067-3072 \(2005\).](#)
- [43] Besbes I., S. Alila, and S. Boufi, [Nanofibrillated Cellulose from TEMPO-Oxidized Eucalyptus Fibres: Effect of the Carboxyl Content. *Carbohydrate Polymers*, **84\(3\)**: 975-983 \(2011\).](#)
- [44] Besbes I., M.R. Vilar, and S. Boufi, [Nanofibrillated Cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine Fibres: Preparation, Characteristics and Reinforcing Potential. *Carbohydrate Polymers*, **86\(3\)**: 1198-1206 \(2011\).](#)
- [45] Liao K.-H., [et al.](#), [Aqueous Only Route Toward Graphene from Graphite Oxide. *ACS nano*, **5\(2\)**: 1253-1258 \(2011\).](#)
- [46] Dubin S., et al., [A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS nano*, **4\(7\)**: 3845-3852 \(2010\).](#)
- [47] Luong N.D., [et al.](#), [Graphene/Cellulose Nanocomposite Paper with High Electrical and Mechanical Performances. *Journal of Materials Chemistry*, **21\(36\)**: 13991-13998 \(2011\).](#)