

## واژه‌های کلیدی:

سلولز،  
برق‌ریسی،  
نانوالیاف،  
مشتقات سلولز،  
کاربردها

## برق‌ریسی سلولز: روش و کاربردها

زهرا خوبی آرائی<sup>۱\*</sup>، شهرزاد رحمانی<sup>۲</sup>

۱ تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر

۲ بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، دانشکده مهندسی شیمی

## چکیده ...

برق‌ریسی، روشی آسان و کارا برای تولید نانوالیاف است. مساحت سطح زیاد، تخلخل تنظیم پذیر و خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، برخی از ویژگی‌های نانوالیاف برق‌ریسی شده است. سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر طبیعی، تاریخچه طولانی در تهیه الیاف دارد. از آن‌جاکه سلولز ذوب نمی‌شود، لازم است برق‌ریسی آن به روش محلولی انجام گیرد. البته برق‌ریسی مستقیم محلول سلولز نیز با چالش‌هایی روبه‌روست؛ اما می‌توان نخست مشتقات سلولز را محلول‌ریسی و سپس سلولز اولیه را احیا کرد. زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، ماندگاری، واکنش‌پذیری، چگالی کم و آب‌دوستی، برخی از خواص برجسته نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده است که آن را در زمینه‌های مختلف مانند مهندسی بافت، سامانه‌های دارورسانی، فرایندهای جداسازی، منسوجات و صنایع غذایی، مستعد کاربرد کرده است. در این راستا، استفاده از آلیاژها و هم‌چنین نانوکامپوزیت‌های سلولزی، خواص نهایی این نانوالیاف را بهبود بخشیده، کاربرد آن‌ها را گسترش داده است.

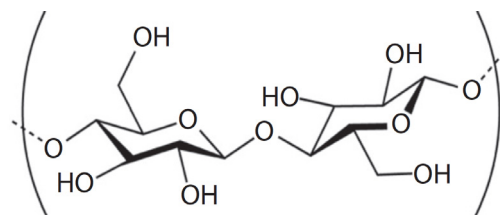
\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

khoubi@sut.ac.ir

## ۱ مقدمه

سلولز، فراوان‌ترین ماده آلی طبیعی و هم‌چنین فراوان‌ترین پلیمر در زمین است که به‌عنوان ماده اصلی ساختاری در برخی از گیاهان عمل می‌کند. سلوبیوز (Cellobiose)، واحد تکراری این پلیمر طبیعی است که از دو حلقه شش‌ضلعی ایندروگلوکز (Anhydroglucose) حاوی گروه‌های عاملی هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) تشکیل شده است (شکل ۱). پیوندهای هیدروژنی قوی درون و برون مولکولی، میان این گروه‌های عاملی و هم‌چنین بلورینگی بسیار زیاد، باعث شده است نقطه ذوب این پلی ساکارید بالا و انحلال آن در آب و در اکثر حلال‌های آلی و حتی در هیدروکسید سدیم قوی غیرممکن باشد [۱-۲].

تلفیق خواص فیزیکی و شیمیایی ذاتی مواد بر پایه سلولز مانند زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، ماندگاری و واکنش‌پذیری [۳-۴] با مشخصات برجسته نانوالیاف باعث شده است نانوالیاف سلولزی از قابلیت استفاده در زمینه‌های مختلف برخوردار باشند. تاکنون روش‌های مختلفی برای تهیه نانوالیاف سلولز مانند روش خودگردهمایی (Self-assembling) و برق‌ریسی معرفی شده‌اند که معمولاً خواص نهایی الیاف حاصل با یکدیگر متفاوت و به نوع روش به‌کاررفته بستگی دارد [۵]. علاوه بر این، با استفاده از سلولز باکتریایی نیز می‌توان الیاف سلولزی تهیه کرد. مشخصات مربوط به مورفولوژی مانند قطر متوسط الیاف و شعاع حفره، هم‌چنین خواص مکانیکی و حرارتی این نوع الیاف با انواع دیگر یکسان نیست و در نتیجه بر کاربرد نهایی الیاف مانند فرایند تصفیه و بازدهی آن اثرگذار است [۵]. در روش خودگردهمایی، نواحی بلورین سلولز بومی (Native) از منابع مختلف که به‌عنوان نانوسلولز شناخته می‌شوند، به‌وسیله واکنش‌های شیمیایی یا نیروهای مکانیکی جداسازی یا استخراج شده و سپس نانوساختارهایی مانند نانوالیاف به صورت خودبه‌خودی تشکیل می‌شوند [۱]. برق‌ریسی، روشی ساده است که با استفاده از آن می‌توان نانوالیاف سلولزی را با حفظ مشخصات ساختاری ذاتی پلیمر اولیه (سلولز) تولید کرد. اگرچه می‌توان الیافی با اندازه قابل

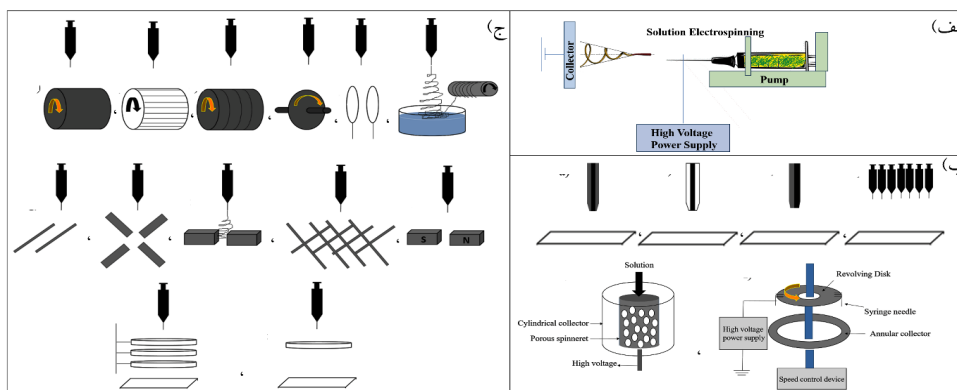


شکل ۱ ساختار واحد تکراری سلولز [۱].

مقایسه را با استفاده از هر دو روش برق‌ریسی و خودگردهمایی تحت شرایط مشخصی تهیه کرد، اما خواص فیزیکی و شیمیایی الیاف حاصل به‌صورت قابل توجهی با یکدیگر متفاوت هستند. برای مثال، شرایط خشک کردن و محیط مایع شدیداً بر اندازه نانوالیاف خودگردهمایی اثرگذار است، اما در مقابل، نانوالیاف برق‌ریسی شده معمولاً سطحی صیقلی دارند و کوچک‌تر هستند. مساحت سطح زیاد، تخلخل بالا، اندازه حفره کوچک، ممانعت کم برای انتقال جرم و عامل دار کردن ساده سطح [۳،۶] برخی از مشخصات برجسته نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده هستند.

در فرایند برق‌ریسی، محلول یا مذاب پلیمر در میدان الکتریکی با ولتاژ بالا، تحت کشش قرار می‌گیرد. پمپ، سرنگ، سوزن، منبع تغذیه با ولتاژ بالا و صفحه هدف متصل به زمین، تجهیزات این فرایند هستند (شکل ۲). در فرایند محلول‌ریسی، محلول پلیمری درون سرنگ قرار گرفته، به‌وسیله پمپی با نرخ مشخص و قابل تنظیم از سوزن خارج می‌شود. در اثر اتصال سوزن به منبع ولتاژ بالا، محلول پلیمری باردار شده، در میدان الکتریکی میان سوزن و صفحه هدف متصل به زمین به سمت صفحه هدف کشیده می‌شود. در این مسیر حلال تبخیر شده، نانوالیاف بر سطح صفحه هدف جمع می‌شود [۷]. در دهه اخیر برای بهبود فرایند برق‌ریسی و تهیه الیاف با اهداف خاص، نوآوری‌هایی در تجهیزات برق‌ریسی پیشنهاد شده و به‌کار رفته است. غالب این نوآوری‌ها متوجه صفحه هدف و سوزن بوده است [۸]. بر اساس این نوآوری‌ها، طرح‌واره‌ای از انواع سوزن و صفحه هدف در شکل ۲ نشان داده شده است.

مشخصات فرایندی (مانند نرخ جریان تنظیم‌شده در پمپ، فاصله سوزن تا صفحه هدف و میزان ولتاژ)، ویژگی‌های مواد (مانند خواص دی‌الکتریک محلول، نرخ تبخیر حلال، چگالی بار و گرانیوی محلول) و مشخصات محیطی (مانند درصد رطوبت و دمای محیط) از عوامل مؤثر بر فرایند برق‌ریسی محلولی هستند. برای مثال، افزایش ولتاژ منجر به القای بیشتر بار الکتریکی بر محلول پلیمری شده، در صورتی که نرخ جریان محلول کاهش یابد، قطر الیاف برق‌ریسی نیز کاهش می‌یابد. هم‌چنین، رفتار مشابهی به دلیل کاهش فاصله سوزن از صفحه هدف در ولتاژ ثابت مورد انتظار است. البته از آنجایی که حداقل فاصله‌ای میان سوزن تا صفحه هدف برای تبخیر کامل حلال مورد نیاز است، این فاصله غالباً بین ۱۰ تا ۱۵ سانتی‌متر تنظیم می‌شود [۷]. از میان ویژگی‌های مواد، تنظیم غلظت محلول، عامل مهمی است که در صورت عدم گره‌خوردگی کافی میان زنجیرهای پلیمری، جت برق‌ریسی به‌صورت پیوسته تشکیل نشده، در نتیجه به شکل قطرات مجزا بر صفحه هدف



شکل ۲ طرح‌واره‌هایی از فرایند برق‌ریسی (الف)، انواع سوزن (ب) و انواع صفحه هدف (ج).

است با الیاف سلولزی تهیه شده به روش خودگردهمایی در جدول ۱ مقایسه شده است [۱]. جزئیات بیش‌تری از دو روش یک‌مرحله‌ای و دو مرحله‌ای در ادامه بیان می‌شود.

## ۲-۱ روش یک‌مرحله‌ای

در این روش که برق‌ریسی مستقیم نیز نامیده می‌شود، لازم است سلولز در حلال مناسبی حل شود. از آنجایی که سامانه‌های متداول حلال قادر به انحلال سلولز نیستند، حلال‌های ویژه‌ای بدین منظور به کار می‌رود، برای مثال:

کلرید لیتیوم/N و N-دی متیل استامید (LiCl/DMAC)  
N-متیل-مورفولین-N-اکسید/آب (که به عنوان فرایند Lyocell شناخته می‌شود) (NMMO/H<sub>2</sub>O)

مایعات یونی (کاتیون‌های ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم ([BMIM]) یا ۱-اتیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم ([EMIM]) همراه

با آنیون‌هایی مانند استون، فرمات و به‌ویژه کلرید) حلال LiCl/DMAC می‌تواند غلظت‌های مختلفی از سلولز تهیه شده از منابع مختلف را بدون انجام واکنش‌های جانبی در خود حل کند. در این سامانه، مولکول‌های LiCl نقش پل‌زننده دارند و برهم‌کنش الکترواستاتیک میان سلولز و DMAC را ایجاد می‌کنند. در مقابل، NMMO/H<sub>2</sub>O می‌تواند سلولز را به روش بسیار ساده‌تری حل کند، هرچند روش تهیه آن نسبتاً پیچیده است و به دلیل دمای ذوب بالا، به محدوده بسیار باریکی از غلظت فقط در دماهای بالا (۸۰-۱۳۰ °C) می‌توان دست یافت [۱۱-۱۲]. این حلال معمولاً برای تولید صنعتی نانوالیاف سلولز استفاده می‌شود [۴]. آخرین سامانه (مایعات یونی) از چند مزیت، برای مثال پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، قطبیت زیاد، فعالیت زیستی، بازیافت آسان و ماهیت دوستدار محیط‌زیست برخوردار است [۲، ۴، ۱۳].

افشانه می‌شود. نرخ تبخیر حلال نیز از عوامل مؤثر بر قطر و ریزساختار نهایی الیاف است. حلال‌هایی با دمای جوش بیشتر، احتمال تشکیل الیافی نواری شکل و با قطر بزرگ‌تر بر صفحه هدف را افزایش می‌دهند. از میان عوامل محیطی نیز، دمای بالاتر و رطوبت کمتر غالباً منجر به الیافی با ریزساختاری همگن‌تر و قطری کوچک‌تر می‌شوند [۹-۱۰].

در این مطالعه، نخست روش‌های مختلف برق‌ریسی سلولز: یک‌مرحله‌ای و دو مرحله‌ای معرفی می‌شوند. برق‌ریسی آلیاژهای سلولز و نانوکامپوزیت‌های برپایه الیاف سلولز در ادامه بررسی و در پایان کاربردهای نانوالیاف سلولزی، آلیاژها و نانوکامپوزیت‌های برق‌ریسی شده بر پایه آن در تحقیقات اخیر مرور می‌شوند.

## ۲ برق‌ریسی سلولز

همان‌طور که بیان شد، سلولز، پلیمری بسیار بلورین است و تعداد زیادی پیوندهای هیدروژنی درون و برون‌مولکولی دارد؛ از این رو قبل از ذوب، تخریب شده، برق‌ریسی مذاب آن عملاً امکان‌پذیر نیست. اما می‌توان این پلیمر را به صورت محلولی برق‌ریسی کرد. بدین منظور، لازم است مستقیماً سلولز در حلال مناسبی حل شده یا محلول مشتقات آن مانند استات سلولز (CA) استفاده شود. این دو روش برق‌ریسی به ترتیب روش یک‌مرحله‌ای (One-step) و روش دو مرحله‌ای (Two-step) نامیده می‌شوند. روش دوم بسیار آسان‌تر و متداول‌تر است، اما لازم است الیاف تولید شده پس از برق‌ریسی به صورت شیمیایی اصلاح و گروه‌های عاملی موجود در مشتقات سلولز حذف شوند تا سلولز مجدداً احیا شود (Regeneration) [۱-۲]. برخی از خواص نانوالیاف استات سلولز استیل‌زدایی شده (Deacetylated) که با روش دو مرحله‌ای، برق‌ریسی شده

جدول ۱ مقایسه خواص نانوالیاف سلولزی تهیه شده با دو روش برقریسی و خودگردهمایی [۱].

خودگردهمایی	برقریسی	
سلولز I	سلولز II	ساختار بلورین
با استحکام بیشتر و سخت تر <sup>۱</sup>	-	خواص مکانیکی
معمولاً کوچک تر	-	اندازه لیف
هر شکلی می تواند حاصل شود که به شرایط خشک کردن بستگی دارد.	الیاف بسیار نازک که معمولاً به شکل نم (Mat) یا صفحه متراکم هستند.	شکل لیف
به صورت منحصر به فردی دوگانه دوست (Amphiphilic) هستند و با تنظیم شرایط خشک کردن و پراکنش، قابلیت افزایش آبگریزی دارند.	بسته به میزان آبکافت، مقدار متفاوتی از آبگریزی حاصل می شود.	آب دوستی و آب گریزی
-	بیشتر <sup>۲</sup>	قابلیت اصلاح شیمیایی

۱ این امر از مدول یانگ زیاد سلولز I حاصل می شود که تقریباً یک و نیم برابر مدول یانگ سلولز II است.  
۲ این امر به دلیل ساختار بلورین متفاوت است.

تری فلئورواسیداستیک (TFA) و ۲-دی کلرواتان (DCE) حل شد. TFA حلال بسیار فراری است و مخلوط آن با DCE در نسبتی خاص، حلالیت سلولز را افزایش می دهد [۱۵].  
درجه پلیمرشدن سلولز (DP)، برخلاف منبع تهیه آن، بر غلظت محلول و قابلیت برقریسی اثرگذار است. این مشخصه هم چنین یکی از عوامل مهم در کنترل قطر نانوالیاف است [۱۵].  
به طور کلی، ساختار نانوالیاف به مشخصات مختلفی مانند نوع حلال، شرایط فرایند ریسندگی و آمایش های پس از ریسندگی (Post-spinning Treatments) بستگی دارد. کیم (Kim) و همکاران [۱۱]، اثر عوامل فوق را با تهیه محلول سلولز در دو حلال LiCl/DMAC و NMMO/H<sub>2</sub>O بررسی کردند. درحالی که حلال اول عمدتاً منجر به تهیه نانوالیاف بی نظم شد، ساختارهای بلورین قابل کنترل مختلفی به وسیله حلال دوم به دست آمد.  
برخی از تحقیقات گزارش شده برای برقریسی نانوالیاف سلولز از طریق ریسندگی مستقیم محلول های سلولز در جدول ۲ خلاصه شده است.

## ۲-۲ روش دومرحله ای

مشقات سلولز، ترکیباتی بر پایه سلولز هستند که در آن ها هیدروکسیل های سلولز با گروه های عاملی مانند اترها یا استرها جایگزین شده اند. در نتیجه انرژی هم چسبی قوی میان مولکول های سخت سلولز به میزان قابل توجهی کاهش یافته، می توانند به آسانی در حلال های متداول حل شوند. برای مثال،

برقریسی مستقیم به وسیله محلول های فوق، چالش های زیادی دارد. برای مثال، برخی از حلال ها ثابت دی الکتریک بالایی دارند و هم چنین برخی از نانوالیاف حاصل قبل از جمع شدن روی الکتروود، کاملاً تخییر نمی شوند. مایعات یونی و NMMO دو دسته از این حلال ها با فراریت کم هستند. همچنین، DMAC/LiCl یک نمک غیرقطبی (LiCl) و یک جزء فرار (DMAC) دارد. در برخی موارد از حمام انعقاد مانند آب و اتانول برای غوطه ور کردن جمع کننده الیاف (Collector Fiber) استفاده می شود تا اجزای غیرفرار حذف شوند [۱۴-۲۰].  
هم چنین به منظور قابلیت بهتر ریسندگی برای محلول های گرانو با فراریت کم که با مایعات یونی تهیه می شوند، کمک حلالی (Co-solvent) مانند N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-دی متیل فرامید (DMF) یا DMAC می تواند استفاده شود. البته نوع و غلظت کمک حلال اثر مهمی بر قابلیت ریسندگی و خواص نانوالیاف سلولز دارد. علاوه بر این، سلولز می تواند با پلیمر مصنوعی آلیاژ شود تا قابلیت ریسندگی آن افزایش یابد که در بخش های بعدی به آن پرداخته می شود [۱۳].

تاکنون با استفاده از حلال های فوق نه تنها الیاف سلولزی پیوسته به روش یک مرحله ای تولید نشده اند، بلکه تولیدپذیری کم (Low Productivity) الیاف خود چالش دیگری است [۱۴-۲۰].  
اخیراً، نانوالیاف سلولزی پیوسته به سادگی به وسیله برقریسی مستقیم سلولز استخراج شده از دو منبع گیاهی و حیوانی تهیه شد. در این پژوهش، سلولز در مخلوطی از

جدول ۲ نمونه‌هایی از برخی نانوالیاف برق‌ریسی شده از محلول‌های سلولز.

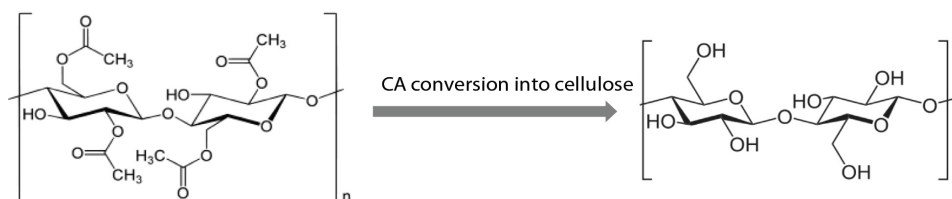
مرجع	کاربرد ویژه	قطر لیف (nm)	حلال	مشخصات سلولز	روش تهیه
[۱۱]	-	۲۵۰-۷۵۰	NMMO/H <sub>2</sub> O (w/w) ۸۵/۱۵٪ ۸ wt. % LiCl/DMAc	DP= ۲۱۰,۱۱۴۰ ۱,۳,۹ % .wt	یک مرحله‌ای
[۱۲]	-	۲۰۰-۴۰۰	۵۰ wt. % NMMO/H <sub>2</sub> O	DP= ۷۰۰, ۸۰۰ ۱,۲,۴ % .wt	
[۱۶]	-	۸۰-۱۰۰	LiCl/DMAc (w/v) ۸/۵٪	DP= ۱۲۰۰۰ ۱-۱/۳۵ % .wt	
[۱۷]	-	در حدود ۵۰۰	آب/ استون (۱۰-۱۵ %w/w)	مقدار استیل: ۳۹/۸٪ وزن مولکولی: ۳۰ kDa	دو مرحله‌ای
[۱۸]	زیست حسگرها (Biosensors)	۷۴۰	استون/DMF (۱:۲)	مقدار استیل: ۳۹/۸٪ وزن مولکولی: ۳۰ kDa	
[۱۹]	تصفیه آب	۲۰۰-۱۰۰۰	استون/ TFE/DMF (۱:۱:۳)	مقدار استیل: ۴۰٪ وزن مولکولی: ۲۹ kDa	

<sup>۱</sup> این کاربرد به ویژه برای نانوالیاف هم‌برق‌ریسی شده (Co-electrospinning) آلیاژ استات سلولز/ پلی (وینیل الکل) (PVA) گزارش شده است.

متفاوتی از قطر: از چند صد نانومتر تا چند میکرون با این روش تهیه شده‌اند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) برای نمونه‌ای از نانوالیاف استات سلولز و هم‌چنین نانوالیاف سلولزی احیاشده آن در شکل ۴ نشان داده شده است [۲۰]. این الیاف با استفاده از برق‌ریسی محلول ۲۵٪ استات سلولز در استون/DMAc (۲:۱/۵) به دست آمده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از استیل‌زدایی، تغییر کمی در قطر نانوالیاف ایجاد شده است.

صرف‌نظر از استات سلولز [۱۷]، تاکنون مشتقات دیگری از سلولز مانند اتیل سلولز (EC) و هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) نیز برق‌ریسی شده‌اند. از آنجایی که نانوالیاف فوق‌پس

استات سلولز که مهم‌ترین استر سلولزی است، با وزن مولکولی ۳۰-۶۰ kDa و مقدار گروه استیل در حدود ۴۰٪ می‌تواند در حلال‌هایی مانند DMF، DMAc، و استون حل شود. بر اساس این نوع سلولزهای اصلاح شده می‌توان نانوالیاف سلولز را با استفاده از روش برق‌ریسی دو مرحله‌ای تهیه کرد. البته آمایش‌های پس از ریسندگی برای احیای سلولز، برای مثال واکنش استیل‌زدایی (Deacetylation) برای این نانوالیاف ضروری است که این مرحله در روش برق‌ریسی یک مرحله‌ای سلولز وجود ندارد، شکل ۳. شایان‌گفتن است که در بعضی از مواقع برای دستیابی به برق‌ریسی کارآمد، مخلوطی از چند حلال استفاده می‌شود [۱۴، ۱]. تاکنون الیاف سلولز در محدوده



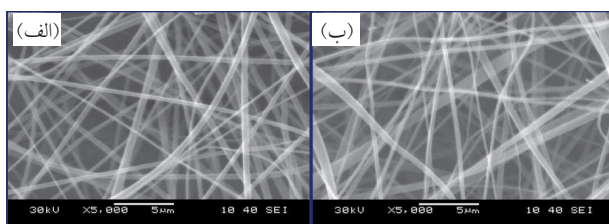
شکل ۳ تبدیل استات سلولز به سلولز در واکنش استیل‌زدایی [۲۱].

بسیار متخلخل را می توان با جمع کننده های کاغذی تولید کرد، اما ورقه آلومینیومی یا جمع کننده های جامد دیگری که رسانای الکتریسیته هستند، غشاهایی با تخلخل کم تر تولید می کنند [۲۲]. به منظور بهبود استحکام مکانیکی نانوالیاف استات سلولز برق ریزی شده نیز می توان از آمایش حرارتی در دمای بهینه ای میان دمای انتقال شیشه ای ( $T_g$ ) و دمای ذوب ( $T_m$ ) استفاده کرد که در آن الیاف برق ریزی شده بدون تغییر مورفولوژی، در یکدیگر آمیخته می شوند [۱۹].

لیو (Liu) و همکاران [۲۲]، برق ریزی محلول استات سلولز ( $DS=2/45$ ) را در سه حلال استون، اسید استیک و DMAc بررسی کردند. تشکیل الیاف پیوسته فقط از طریق مخلوط DMAc با یکی از دو حلال دیگر امکان پذیر بود. غلظت ۲۰-۱۲/۵٪ از محلول استات سلولز در استون: DMAc به نسبت ۱:۲ الیاف صیقلی با قطری در محدوده ۱۰۰-۱۰۰۰ nm ایجاد کرد و با کاهش غلظت استات سلولز، قطر لیف معمولاً کاهش داشت. جزئیات بیش تری از برخی تحقیقات گزارش شده برای تولید نانوالیاف سلولز برق ریزی شده به وسیله فرایند دومرحله ای همراه با کاربردهای پیشنهاد شده آن ها در جدول ۲ مرور شده است.

### ۳ برق ریزی آلیاژهای سلولز

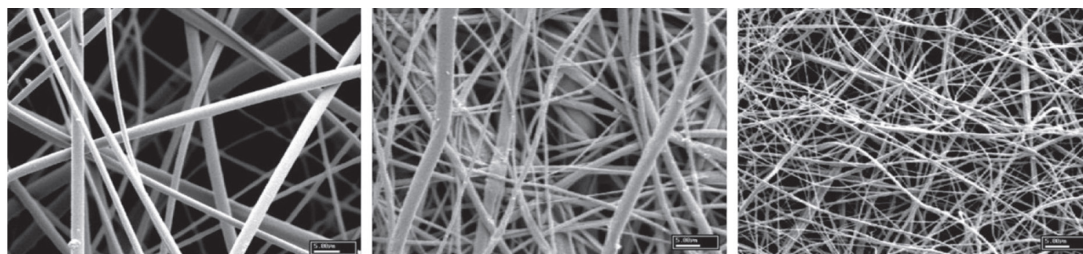
با استفاده از برق ریزی آلیاژهای پلیمری می توان نانوالیافی تهیه کرد که از ظرفیت استفاده در زمینه های مختلف برخوردارند. در این رابطه، می توان ابتدا آلیاژ پلیمری را تهیه و سپس برق ریزی کرد که نانوالیاف آلیاژی حاصل، به عنوان سامانه های هیبریدی یا حتی کامپوزیتی شناخته می شوند [۲۳]. هم چنین می توان پلیمرهای سازنده آلیاژ را به صورت هم زمان برق ریزی کرد که به این روش هم برق ریزی (Co-electrospinning) گویند [۱۸، ۲۴]. البته در روش اول، یافتن حلال مشترک ممکن است



شکل ۴ تصاویر SEM نانوالیاف CA و نانوالیاف سلولزی احیا شده آن (ب) [۲۰].

از ریسندگی به سلولز احیا نشده اند، در این مطالعه تمرکز بر استات سلولز به عنوان پیش ماده (Precursor) نانوالیاف سلولزی برق ریزی شده است.

آمایش استیل زدایی را می توان در حضور محلول های بازی (معمولاً محلول KOH یا NaOH) در اتانول یا آب انجام داد و سلولز را احیا کرد. هرچند با استفاده از هر دو (اتانول و آب) می توان به درجه جانشینی (DS) کامل دست یافت، اما در حضور اتانول در مقایسه با محلول آبی، واکنش در زمان کوتاه تری انجام می شود و اقتصادی تر است. البته زمان آمایش استیل زدایی را می توان به میزان قابل توجهی با بهره گیری از انرژی فراصوت بدون تخریب نانوالیاف کاهش داد [۲۱]. درجه استیل زدایی معمولاً می تواند مورفولوژی، ساختار بلورین و هم چنین خواص گرمایی الیاف استات سلولز برق ریزی شده را تحت تأثیر قرار دهد. البته ساختار نمادی الیاف بافته نشده ممکن است تغییر نکند [۱۷]. شرایط فرایند برق ریزی برای مثال ماهیت جمع کننده (Collector) نیز بر مورفولوژی و تراکم الیاف تولید شده اثرگذار است. جمع کننده های کاغذی معمولاً الیافی با اندازه یکنواخت تر، با نقایص کم تر و سطوح غیرزبر تولید می کنند؛ اما جمع کردن الیاف روی آب ممکن است منجر به اندازه های غیریکنواخت شود، شکل ۵. علاوه بر این، غشاهای



الف

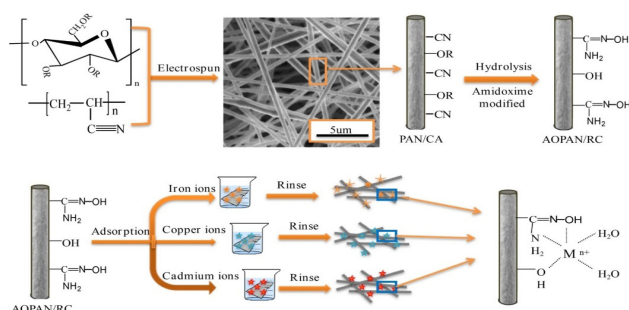
ب

ج

شکل ۵ الیاف استات سلولز برق ریزی شده  $DS = 2/45$  و وزن مولکولی (۳۰ kDa) در حلال استون/DMAc (۱:۲): با غلظت ۲۰٪ جمع شده روی کاغذ (الف) و آب (ب) و با غلظت ۱۵٪ جمع شده روی آب (ج). تراکم الیاف با ماده جمع کننده (الف و ب) و اندازه الیاف با غلظت محلول (ب و ج) اثر می پذیرد [۲۲].



به دلیل مساحت سطح زیاد، آسانی کنترل (Handling) و همچنین خواص مکانیکی برجسته [۲۸]، از کاربردهای بالقوه بسیاری برای مثال در حسگرها [۲۹]، مواد ضد میکروب [۲۰] و نانوکاتالیزورها [۲۸] برخوردارند. این نانوکامپوزیت‌ها را می‌توان با استفاده از نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده به عنوان زمینه یا تقویت‌کننده تهیه کرد. در این پژوهش فقط نوع اول: استفاده از سلولز به عنوان زمینه بررسی شده است. برای تهیه این نانوکامپوزیت‌ها یا نانوذرات مورد نظر قبل از فرایند برق‌ریسی، در محلولی از زمینه (سلولز) حل [۳۰] یا بعد از فرایند برق‌ریسی، روی سطح زمینه جذب می‌شوند [۲۹]. همان‌طور که قبلاً بیان شد، واحد تکراری سلولز یعنی ایندروگلوکز دارای گروه‌های هیدروکسیل با ماهیت غنی از الکترون است (شکل ۱). حضور این گروه‌ها، سلولز را به ماده جذابی برای آمیختگی (Incorporation) با عوامل ضد میکروبی مانند نانوذرات نقره (AgNPs) تبدیل کرده است [۲۰]. گروه‌های هیدروکسیل در حلقه‌های گلوکز سلولز، هم‌چنین می‌توانند به عنوان مکان‌های کوئوردینه برای فلزات سنگین عمل کنند که سلولز را به عنوان زیست‌ماده شروع‌کننده مطلوب برای زیست‌جاذب‌ها تبدیل می‌کند [۳۰]. از این رو، با استفاده از نانوالیاف برق‌ریسی شده کامپوزیتی بر پایه سلولز، روش ساده‌ای برای تولید جاذب بسیار کارا در حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی، برای مثال آب آلوده معرفی شد [۳۰]. در این روش، در ابتدا، مونت‌موریلونیت (MMT) به صورت آنیونی اصلاح و سپس آلیاژ محلولی آن با CA برق‌ریسی شد. در پایان، آمایش استیل‌زدایی انجام و نانوالیاف سلولز احیا شد. نانوالیاف کامپوزیتی تهیه‌شده، از انتخابگری بالایی در حذف یون‌های  $Cr_6^+$  از محلول آبی برخوردار بود. در پژوهشی دیگر،

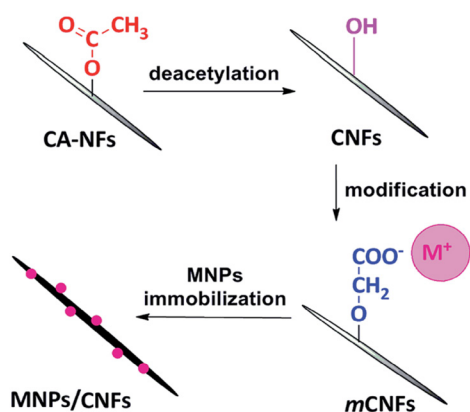


شکل ۶ طرح‌واره‌ای از ساختار آلیاژ سلولز/PAN، تصویر نانوالیاف برق‌ریسی شده و عملکرد آن در جذب یون‌های فلزات سنگین [۲۷].

چالش برانگیز باشد. برای حل این مسأله در تهیه آلیاژهای سلولزی می‌توان در صورت امکان مشتقات استری دو پلیمر را تهیه و با یکدیگر برق‌ریسی کرد. سپس با استفاده از آب‌کافت بازی، پلیمرهای اولیه را مجدداً احیا کرد. این روش آسان برای برق‌ریسی نانوالیاف هیبریدی سلولز/کیتوسان استفاده شد [۲۵]. افزودن پلیمرهای دیگر به سلولز می‌تواند فرایند برق‌ریسی را تسهیل بخشد. برای مثال، اگرچه برق‌ریسی سلولز خالص حل شده در هیدروکسید سدیم/اوره، غالباً نانوذرات کروی به جای الیاف تولید می‌کند، اما با استفاده از مقدار کمی پلی‌(اتیلن گلیکول) (PEG) با وزن مولکولی زیاد یا پلی‌(وینیل‌الکل) (PVA) با وزن مولکولی کم می‌توان الیاف سلولز را تهیه کرد. [۲۶] این دو پیونددهنده (Binder) پلی‌الی، قابلیت برق‌ریسی سلولز مشتق‌نشده را از طریق کاهش گرانیوی بهبود می‌دهند. البته هدف اصلی آلیاژسازی، معمولاً بهبود مطلوب در خواص پلیمرهای اولیه است تا ملزومات مورد نیاز برای کاربردهای خاص حاصل شود. برای مثال، در زیست‌حسگرها، تصفیه آب و هم‌چنین کاشتنی‌های (Implants) مهندسی بافت، به درجه بالایی از میزان تراوش فتیله‌ای (Wicking Rate) برای انتقال مایعی نیاز است که در تماس با نانوالیاف است. آلیاژسازی با PVA به عنوان پلیمری بسیار آب‌دوست، روشی برای بهبود این مشخصه در نانوالیاف استات سلولز از طریق برق‌ریسی با افشانک دوگانه (Double-nozzle) و سپس آمایش استیل‌زدایی برای احیای سلولز و هم‌چنین حذف جزء PVA است [۱۸]. علاوه بر این، هم‌برق‌ریسی با پلیمری که ثابت فیزیکی و مکانیکی بیش‌تری دارد، مانند پلی‌( $\epsilon$ -کاپرولاکتون) (PCL)، می‌تواند استحکام مورد نیاز را برای تصفیه‌کننده‌های زیستی (Biofilters) و باریکه‌های زیست‌حسگر (Biosensor Strips) تا حدودی فراهم کند [۲۳-۲۴]. هم‌چنین، برای بهبود عملکرد نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده در جذب یون‌های فلزات سنگین از آب، می‌توان CA را با پلی‌(آکریلونیتریل) (PAN) به صورت محلولی آلیاژ کرد، (شکل ۶) [۲۷]. در این پژوهش، نانوالیاف از طریق برق‌ریسی تولید و سپس احیا و به صورت شیمیایی اصلاح شد تا گروه‌های استیل و نیتریل به ترتیب به هیدروکسیل و آمیدوکسیل تبدیل شوند. اثر هم‌افزایی (Synergistic) این دو گروه، منجر به جذب مؤثر یون‌های فلزات سنگین آهن (III)، مس (II) و کادمیوم (II) شد که در تصفیه آب‌های آلوده می‌تواند مؤثر باشد.

## ۴ برق‌ریسی نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوالیاف سلولزی

نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده



شکل ۷ تهیه کامپوزیت نانوالیاف سلولز (CNFs) / نانوذرات فلزی بسیار فعال (MNPs) از نانوالیاف استئات سلولز (CA-NFs) پس از استیل زدایی و اصلاح آنیونی (m-CNFs) [۲۸].

گروه‌های عاملی مورد نیاز است، برای مثال زمانی که گروه‌های عاملی می‌توانند به تشکیل نانوذرات و نتیجتاً چسبندگی و پراکنش خوب آن‌ها کمک کنند. از این قابلیت تاکنون در کاتالیزورها، آمایش ضد میکروبی و محافظت در برابر اشعه فرابنفش (UV) استفاده شده است.

- نانوالیاف بر پایه سلولز برق‌ریسی شده به دلیل مزایای برجسته، گزینه‌های خوبی به عنوان تکیه‌گاه برای عدم تحرک (Immobilization) نانوذرات نورکاتالیزوری (Photocatalytic) مانند  $ZnO$  و  $Ag@AgCl$  هستند. در واقع، با بارگذاری و پراکنش نورکاتالیزورها در زیرلایه به خوبی می‌توان مشکلات مربوط به کاهش بازدهی فعالیت نورکاتالیزورها را مرتفع کرد [۳۱]. طرح‌واره‌ای از فرایند تهیه کامپوزیت سلولز- $Ag@AgCl$  و تصویر SEM نمونه‌ای از آن در شکل ۹ نشان داده شده است.
- غشاهای بافته شده نانوالیاف برق‌ریسی شده به دلیل ساختارهای بسیار متخلخل با حفرات به هم متصل، از قابلیت استفاده در مواد ترمیم زخم برخوردارند. بدیهی است خواص

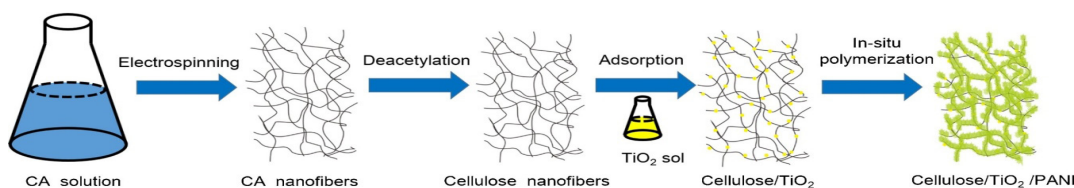
نانوالیاف برق‌ریسی شده نانوکامپوزیتی بر پایه سلولز به عنوان کاتالیزوری عالی برای خالص سازی آب از ترکیبات نیترو فنولی معرفی شد که در آن نانوالیاف CA پس از آمایش استیل زدایی و اصلاح آنیونی (شکل ۷)، به عنوان تکیه‌گاهی برای نانوذرات فلزی (Metal Nanoparticle, MNPs) طلا (Au)، نیکل (Ni) و نقره (Ag) که بسیار فعال هستند، استفاده شدند [۲۸].

پانگ (Pang) و همکاران [۲۹] بر پایه برق‌ریسی استئات سلولز، روش آسانی را برای تولید نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین  $(PANI)/TiO_2$  ارائه دادند. در این پژوهش، نانوذرات  $TiO_2$  روی سطوح نانوالیاف سلولز برق‌ریسی و احیا شده، جذب شده‌اند. کامپوزیت سلولز/ $PANI/TiO_2$  به وسیله پلیمری شدن در جای *In-situ* آنیلین تهیه و به عنوان حسگر گاز آمونیاک در دمای اتاق استفاده شد. طرح‌واره‌ای از مراحل تهیه این کامپوزیت در شکل ۸ نشان داده شده است.

## ۵ کاربردها

تلفیق مشخصات برجسته نانوالیاف برق‌ریسی شده از یک سو و خواص فیزیکی و شیمیایی ذاتی مواد بر پایه سلولز از سوی دیگر باعث شده است نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده همراه با آلیاژها و نانوکامپوزیت‌های آن از قابلیت استفاده در زمینه‌های مختلف برخوردار باشند. زمینه‌های کاربردی که عمدتاً برای این نانومواد تاکنون گزارش شده است، عبارتند از:

- مهندسی بافت
  - سامانه‌های تحویل دارو
  - صنایع غذایی
  - منسوجات و
  - فرایندهای جداسازی.
- البته کاربرد آن‌ها به زمینه‌های فوق محدود نمی‌شود و در تحقیقات جاری، کاربردهای بالقوه دیگری برای آن‌ها معرفی شده است. برای مثال:
- به دلیل سادگی اصلاح سطح، نانوالیاف سلولزی در کاربردهای ویژه‌ای استفاده می‌شوند که در آن‌ها عمدتاً ایجاد



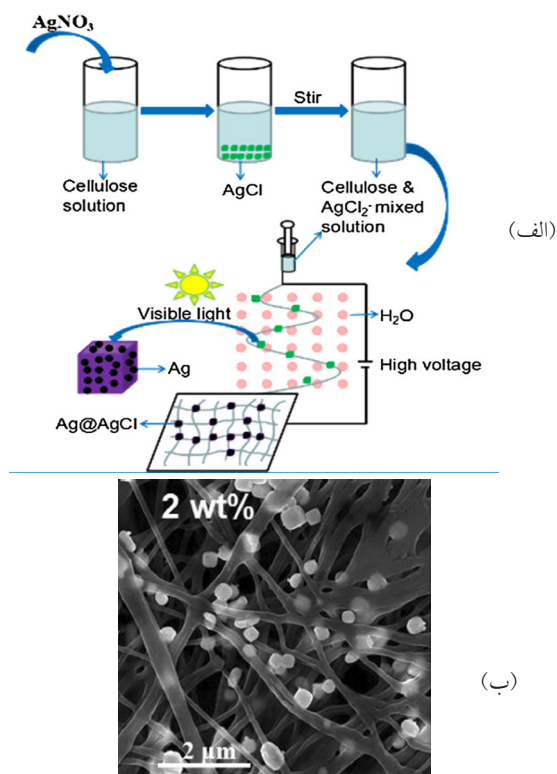
شکل ۸ طرح‌واره‌ای از مراحل تهیه کامپوزیت سلولز/ $PANI/TiO_2$  [۲۹].



مایعات دیگر از جمله خواص مناسب CA است. اما خواص مکانیکی ضعیف، استفاده مجزای آن را به عنوان ماده‌ای برای درمان در حوزه پزشکی محدود می‌کند. از این رو، آلیاژ آن با پلیمرهای مناسب مانند پلی‌استر یورتان (PEU) برای ترمیم زخم استفاده شده است [۳۲].

## ۶ نتیجه‌گیری

به دلیل ماهیت بلورین و وجود برهم‌کنش‌های قوی میان مولکول‌های سلولز، برق‌ریسی مذاب آن امکان‌پذیر نیست. اما می‌توان محلول این پلیمر یا مشتقات آن را به ترتیب با روش‌های یک مرحله‌ای (مستقیم) و دو مرحله‌ای، برق‌ریسی کرد. روش دوم بسیار آسان‌تر و متداول‌تر است؛ اما لازم است الیاف تولیدشده پس از برق‌ریسی به صورت شیمیایی اصلاح و گروه‌های عاملی موجود در مشتقات سلولز حذف شوند تا سلولز مجدداً احیا شود. تلفیق خواص فیزیکی و شیمیایی ذاتی مواد بر پایه سلولز (مانند زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، ماندگاری و واکنش‌پذیری) از یک سو و مشخصات برجسته نانوالیاف برق‌ریسی شده (مانند مساحت سطح زیاد، تخلخل بالا، اندازه حفره کوچک و ممانعت کم برای انتقال جرم) از سوی دیگر، باعث شده است نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده همراه با آلیاژها و نانوکامپوزیت‌های آن از قابلیت استفاده در زمینه‌های مختلف برخوردار باشند. مهندسی بافت، سامانه‌های تحویل دارو، صنایع غذایی، منسوجات و فرایندهای جداسازی از جمله مهم‌ترین زمینه‌های کاربرد این نانوالیاف است. انتظار می‌رود زمینه‌های کاربردی این مواد در آینده‌ای نه چندان دور به دلیل نرخ سریع تولید سلولز و قابلیت تنظیم‌پذیری نانوالیاف برق‌ریسی شده افزایش یابد.



شکل ۹ طرح‌واره‌ای از فرایند تهیه کامپوزیت سلولز-  $Ag@AgCl$  (الف) و تصویر SEM آن با ۲ wt٪ از  $Ag@AgCl$  (ب) [۳۱].

ذاتی مواد برق‌ریسی شده بر عملکرد نهایی آن‌ها اثرگذار است. در این رابطه، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و همچنین سمی نبودن، برخی از خواص مورد نیاز برای این کاربرد است که همه این ویژگی‌ها در سلولز به عنوان زیست‌پلیمر وجود دارد. البته مشتق سلولز یعنی CA به دلیل شرایط فرایندی بسیار ساده‌تر، بیش‌تر از سلولز مورد توجه قرار گرفته است. ماهیت بسیار آب‌دوست و همچنین قابلیت خوب جذب آب و انتقال

## مراجع

1. Hsieh Y.-L., Cellulose Nanofibers: Electrospinning and Nanocellulose Self-assemblies, In *Advanced Green Composites*, Netravali, A., Ed. John Wiley & Son, USA, **2018**.
2. Frey M. W., Electrospinning Cellulose and Cellulose Derivatives, *Polymer Reviews*, 48, 391-378, **2008**.
3. Thorvaldsson A., Edvinsson P., Glantz A., Rodriguez K., Walkenström P., Gatenholm P., Superhydrophobic Behaviour of Plasma Modified Electrospun Cellulose Nanofiber-Coated Microfibers, *Cellulose*, 19, 1743-1748, **2012**.
4. Santillán-Mercado J. A., Rodríguez-Avilés Y. G., Bello S. A., González-Feliciano J. A., Nicolau E., Electrospun Cellulose and Nanocellulose Composites as a Biomaterial, In *Electrospun Biomaterials and Related Technologies*, Almodovar, J., Ed. Springer, Switzerland, **2017**.
5. Jiji S., Thenmozhi S., Kadirvelu K., Comparison on Properties and Efficiency of Bacterial and Electrospun Cellulose Nanofibers, *Fibers and Polymers*, 19, 2498-2506, **2018**.
6. Gopiraman M., Bang H., Yuan G., Yin C., Song K.-H., Lee J. S., Chung I. M., Karvembu R., Kim I. S., Noble Metal/ Functionalized Cellulose Nanofiber Composites for Catalytic Applications, *Carbohydrate Polymers*, 132, 554-564, **2015**.
7. Rahmani S., Rafizadeh M., Afshar Taromi F., Statistical Analysis of Nanofibers Alignment in Magnetic-Field-Assisted Electrospinning including an Alignment Percentage Formula, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 41179, **2014**.
8. Long Y.-Z., Yan X., Wang X.-X., Zhang J., Yu M., Electrospinning: The Setup and Procedure, In *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, Ding, B.; Yu, J.; Wang, X., Eds., Elsevier, China, **2019**.
9. Rahmani S., Arefazar A., Latifi M., PMMA/PS Coaxial Electrospinning: Core-Shell Fiber Morphology as a Function of Material Parameters, *Materials Research Express*, 4, 035304, **2017**.
10. Memarian F., Rahmani S., Yousefzadeh M., Latifi M., Wearable Technologies in Sportswear, In *Materials in Sports Equipment*, Subic, A., Ed. Elsevier, Australia, **2019**.
11. Kim C.W., Kim D.-S., Kang S.Y., Marquez M., Joo Y. L., Structural Studies of Electrospun Cellulose Nanofibers, *Polymer*, 47, 5097-5107, **2006**.
12. Kulpinski P., Cellulose Nanofibers Prepared by the N-methylmorpholine-N-oxide Method, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1855-1859, **2005**.
13. Ahn Y., Hu D.-H., Hong J. H., Lee S. H., Kim H. J., Kim H., Effect of Co-solvent on the Spinnability and Properties of Electrospun Cellulose Nanofiber, *Carbohydrate Polymers*, 89, 340-345, **2012**.
14. Ohkawa K., Nanofibers of Cellulose and its Derivatives Fabricated Using Direct Electrospinning, *Molecules*, 20, 9139-9154, **2015**.
15. Otsuka I., Njinang C. N., Borsali R., Simple Fabrication of Cellulose Nanofibers via Electrospinning of Dissolving Pulp and Tunicate, *Cellulose*, 24, 3281-3288, **2017**.
16. Li C., Chen R., Zhang X., Xiong J., Zheng Y., Dong W., Fabrication and Characterization of Electrospun Nanofibers of High DP Natural Cotton Lines Cellulose, *Fibers and Polymers*, 12, 345-351, **2011**.
17. Son W. K., Youk J. H., Lee T. S., Park W. H., Electrospinning of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers: Studies of a New Solvent System and Deacetylation of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42, 5-11, **2004**.
18. Khatri Z., Wei K., Kim B.-S., Kim I.-S., Effect of Deacetylation on Wicking Behavior of Co-electrospun Cellulose Acetate/Polyvinyl Alcohol Nanofibers Blend, *Carbohydrate Polymers*, 87, 2183-2188, **2012**.
19. Ma Z., Kotaki M., Ramakrishna S., Electrospun Cellulose Nanofiber as Affinity Membrane, *Journal of Membrane Science*, 265, 115-123, **2005**.
20. Kalwar K., Shen M., Electrospun Cellulose Acetate Nanofibers and Au@AgNPs for Antimicrobial Activity-A Mini Review, *Nanotechnology Reviews*, 8, 246-257, **2019**.
21. Ahmed F., Arbab A. A., Jatoi A. W., Khatri M., Memon N., Khatri Z., Kim I. S., Ultrasonic-assisted Deacetylation of Cellulose Acetate Nanofibers: A Rapid Method to Produce Cellulose Nanofibers, *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 319-325, **2017**.
22. Liu H., Hsieh Y.-L., Ultrafine Fibrous Cellulose Membranes from Electrospinning of Cellulose Acetate, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40, 2119-2129, **2002**.
23. Ali S., Khatri Z., Oh K. W., Kim I.-S., Kim S. H., Preparation and Characterization of Hybrid Polycaprolactone/Cellulose Ultrafine Fibers via Electrospinning, *Macromolecular Research*, 22, 562-568, **2014**.
24. Ahmed F., Saleemi S., Khatri Z., Abro M. I., Kim I.S., Co-electrospun Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/Cellulose Nanofibers-Fabrication and Characterization, *Carbohydrate*

- Polymers*, 115, 388-393, **2015**.
25. Du J., Hsieh Y.-L., Cellulose/Chitosan Hybrid Nanofibers from Electrospinning of Their Ester Derivatives, *Cellulose*, 16, 247-260, **2009**.
26. Qi H., Sui X., Yuan J., Wei Y., Zhang L., Electrospinning of Cellulose-based Fibers from NaOH/Urea Aqueous System, *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, 695-700, **2010**.
27. Feng Q., Wu D., Zhao Y., Wei A., Wei Q., Fong H., Electrospun AOPAN/RC Blend Nanofiber Membrane for Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Water, *Journal of Hazardous Materials*, 344, 819-828, **2018**.
28. Gopiraman M., Deng D., Saravanamoorthy S., Chung I.-M., Kim I. S., Gold, Silver and Nickel Nanoparticle Anchored Cellulose Nanofiber Composites as Highly Active Catalysts for the Rapid and Selective Reduction of Nitrophenols in Water, *RSC Advances*, 8, 3014-3023, **2018**.
29. Pang Z., Yang Z., Chen Y., Zhang J., Wang Q., Huang F., Wei Q., A Room Temperature Ammonia Gas sensor based on Cellulose/TiO<sub>2</sub>/PANI Composite Nanofibers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 494, 248-255, **2016**.
30. Cai J., Lei M., Zhang Q., He J.-R., Chen T., Liu S., Fu S.H., Li T.-T., Liu G., Fei P., Electrospun Composite Nanofiber Mats of Cellulose@ Organically Modified Montmorillonite for Heavy Metal Ion Removal: Design, Characterization, Evaluation of Absorption Performance, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 92, 10-16, **2017**.
31. Wang S., Luo T., Zhu J., Zhang X., Su S., A Facile Way to Fabricate Cellulose-Ag@ AgCl Composites with Photocatalytic Properties, *Cellulose*, 23, 3737-3745, **2016**.
32. Liu X., Lin T., Gao Y., Xu Z., Huang C., Yao G., Jiang L., Tang Y., Wang X., Antimicrobial Electrospun Nanofibers of Cellulose Acetate and Polyester Urethane Composite for Wound Dressing, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 100, 1556-1565, **2012**.

