

نشریه پژوهش های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد بیست و ششم، شماره سوم، ۱۳۹۸ ۱۵–۲۷ http://jwfst.gau.ac.ir DOI: 10.22069/iwfst.2019.16086.1793

اثر پلاسمای سرد بر خصوصیات فیزیکی و مکانیکی نانوکاغذ تهیهشده از نانوفیبرهای سلولز و کیتین

حسام الدین جنت امانی ^۱، ^{*}علی معتمدزادگان^۲، محمد فارسی ^۳ و حسین یوسفی^{*} ^۱دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی، واحد ساری، دانشگاه آزاد اسلامی، ساری، ایران، ^۲دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران، ^۴استادیار گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران تاریخ دریافت: ۱/۱۰۱/۱۳۹۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۲٤

چکیدہ

سابقه و هدف: نانوفیبرهای سلولز چوب سنتز مکانیکی (MCNF)، نانوفیبرهای سلولز باکتری (BCNF) و نانوفیبرکیتین (MCNF) از جمله نانوپلیساکاریدهایی هستند که بهدلیل سازگاری زیستی، خواص ممانعتی (ممانعت از نفوذ بخار آب، اکسیژن و ...)، خواص مکانیکی بالا و هزینه کم ماده اولیه در دو دهه گذشته مورد توجه و استفاده پژوهشگران قرار گرفتند. تیمار غیرحرارتی پلاسما (پلاسمای سرد)، یک روش مؤثر برای اصلاح سطوح بسیاری از مواد است. در این مطالعه تأثیر پلاسمای سرد بر روی سه نوع نانوکاغذ تهیهشده از نانوفیبرسلولز چوب سنتز مکانیکی، نانوفیبرسلولز سنتز باکتریایی و نانوفیبرکیتین مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روشها: جهت بررسی اثر پلاسمای سرد بر نانوکاغذهای ذکرشده، چهار زمان مختلف ۰، ۳، ۲ و ۹ دقیقه بهعنوان زمان تیمار انتخاب شد. نانوفیبر سلولز چوب، نانوفیبر سلولز باکتری و نانوفیبر کیتین بهصورت ژل از شرکت نانو نوین پلیمر تهیه گردید. برای تولید نانوکاغذها از روش وکیوم فیلتراسیون استفاده شد. خواص مورفولوژیکی نانوکاغذها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) تعیین گردید. نفوذ بخار آب، حلالیت در آب، رنگ سطحی کاغذها، میزان شفافیت و خواص مکانیکی نانوکاغذها در این مطالعه نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

یافتهها: عکسهای میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشان داد که متوسط قطری نانوکاغذهای BCNF ،MCNF و BCNF ت قطری نانوکاغذهای F ، MCNF و BCNF و PNA به ترتیب برابر با ۳۵، ۶۸ و ۲۱ نانومتر بود. تیمار پلاسما در کل سبب روشن تر شدن رنگ نمونه ها گردید. در اثر تیمار پلاسمای سرد، نفوذپذیری به بخار در نمونه های با تیمار دارای زمان های کم، کاهش و در تیمارهای با زمان های بیش تر اغلب افزایش یافت. تیمار پلاسمای سرد، نفوذپذیری به بخار در نمونه های با تیمار دارای زمان های کم، کاهش و در تیمارهای با زمان های بیش تر اغلب افزایش یافت. تیمار پلاسمای سرد، نفوذپذیری به بخار در نمونه های با تیمار دارای زمان های کم، کاهش و در تیمارهای با زمان های بیش تر اغلب افزایش یافت. تیمار پلاسمای سرد منونه های با تیمار بیش تر اغلب افزایش تعنی تیمار پلاسمای سرد میزان شفافیت مربوط به نمونه های با تیمار تیمار پلاسمای سرد میزان شفافیت مربوط به نمونه های با تیمار تیمار پلاسمای سرد میزان شافیت مربوط به نمونه های با تیمار تیمار پلاسمای سرد میزان شفافیت مربوط به نمونه های با تیمار تعنی تیمار پلاسمای سرد میزان شفافیت مربوط به نمونه های با تیمار تیمار با ۳ در آن تیمار پلاسمای سرد سبب افزایش تعنیار پلاسمای با زمان های بیش تر تیمار پلاسمای با تیمار با تیمار با تیمار نمونه ها تأثیر معنی داری نداشت. بیش ترین میزان شفافیت مربوط به نمونه های با تیمار پلاسمای سرد سبب افت مقاومت ها و کرنش گردید.

نتیجهگیری: بهطورکلی در زمانهای کم تیمار با پلاسمای سرد خواص نمونهها بهبود یافت منتهی با افزایش زمان تیمار در اکثر موارد ویژگیهای نمونهها افت کردند.

واژەھاى كليدى: پلاسماى سرد، نانوسلولز باكترى، نانوسلولز سنتز مكانيكى، نانوكاغذ، نانوكيتين

^{*} مسئول مكاتبه: amotgan@yahoo.com *

بر آن در دیواره سلولی حشرات نیز وجود دارد. این یلیمر شامل ۲- استامید-۲ داُکسی-D- گلوکز بوده و با پیوندهای (β (1-4) به یکدیگر متصل می شوند. كيتين بەعلت عدم سمّيت، زيست تخريب پذيرى، زیستسازگاری، خواص ضدمیکروبی و آنتی اکسیدانی، کاربرد گستردهای در نساجی، پزشکی، داروسازی، غذا و کشاورزی دارد (۱۲ و ۱۵). تاکنون روشهای مؤثر کمی برای اصلاح سطوح مواد پلیمری مورد استفاده قرار گرفته است، بهعنوان مثال اشعه دهی UV، ازندهی، پاسخهای برگشتی و روشهای بر پایه پلاسما. در میان این روشها، تیمار غیرحرارتی پلاسما (پلاسمای سرد)، یک روش مؤثر و گسترده برای اصلاح سطوح بسیاری از مواد است (۲٦). تیمار پلاسمای سرد بیخطر بوده و دارای آینده روشنی برای استفاده در زمینههای مختلف است چون سهولت در تولید و کنترل و همچنین قابلیت استفاده از آن در فشار اتمسفری، آن را به روشی مناسب تبدیل کرده است. این روش یک نوآوری عالی با کاربرد گسترده در پاکسازی، ضدعفونی و اصلاح سطح است. این روش بهطوركلي براي تغيير خواص سطحي مواد مختلف مورد استفاده قرار میگیرد و این روش می تواند ماهیت قطبی و خواص مرطوب پلیمرهای هیدروفیل را افزایش دهد (۷ و ۹). در فشار اتمسفری، پلاسمای سرد را میتوان با در معرض قرار دادن یک گاز یا ترکیب گازها در یک میدان الکتریکی، بهدست آورد. این فنآوری غیرحرارتی عموماً بهعنوان یک روش جهت افزايش رطوبت سطح و اتصال پليمر بدون آسیب رساندن به ساختار آن محسوب میگردد. مكانيسم اصلى اصلاح توسط پلاسما مىتواند

به شرح زیر باشد: پلاسما شامل فوتونهای اشعه ماوراء بنفش، الکترونها، یونهای مثبت و منفی، رادیکالهای آزاد، اتمها و مولکولهای دارای انرژی و بدون انرژی است و این اجزاء دارای انرژی تقریباً یکسانی هستند تا بیشترین انرژی کووالانسی با امنیت

مقدمه

در دو دهه اخیر، استفاده از محصولات زیستی افزایش یافته است و آن را جایگزین محصولات بر پایه نفتی کرده است که میتواند مصرف سوخت را کاهش داده و همچنین موادی تولید کند که بر محیط زیست اثر تخریبی کمتری داشته باشد (۲ و ۲۷). توليد و سنتز پليمرها با استفاده از مونومرهايي كه از منابع زیستی و طبیعی بهدست میآیند مسیر جدیدی را جهت توسعه پلیمرهای زیستتخریبپذیر از منابع تجدیدپذیر فراهم آورده است (۲٤). بیوپلیمرهایی که از پلیساکاریدها بهدست میآیند بهعلت مزایایی که در محیط زیست دارند و تجزیه زیستی آنها، بهطور گستردهای مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفتهاند (۱۷ و ۳۱). مهمترین ویژگی نانومواد، سطح ویژه بسیار بالای آنهاست که می تواند سطح واکنش پذیری، خواص شیمیایی و ویژگیهای دیگر نانومواد را تعیین كند. يكى از منابع اصلى نانوالياف سلولز (CNF)، چوب و مواد لیگنوسلولزی هستند که معمولاً پس از فرآیندهای مکانیکی، شیمیایی و یا آنزیمی، از آنها بهدست می آید (۱۳، ۱۸، ۲۲، ۲۵، ۳۵ و ۳۵). سلولز یک هموپلیساکارید خطی است که از واحدهای D- گلوکز با پیوندهای $(1{\rightarrow}4)$ به واحدهای $(1{\rightarrow}4)$ یکدیگر متصل شدهاند و توسط پیوندهای گلیکوزیدی (Cell-O-Cell) به یکدیگر متصل گشتهاند (۱٦). نانوفيبر سلولز بهطور متوسط داراي اندازه بين محدوده ۳ تا ۵۰ نانومتر است، در حالی که طول آن در حد میکرومتر قرار دارد. مواد سلولزی بهطورکلی بەدلىل سازگارى زىستى، شكلپذيرى، فراوانى در طبيعت، خواص ممانعتي بالا و هزينه كم، بهميزان فراوان مورد استفاده قرار می گیرند (۳، ۳٤ و ۳۵). منبع دیگر مهم نانوفیبر سلولز روش سنتز باکتری است که از طریق کشت باکتری در محیط مغذی تولید میگردد. کیتین دومین پلیمر طبیعی بعد از سلولز است، عمدتاً در پوسته خارجی سخت پوستان و علاوه وزنی از شرکت نانو نوین پلیمر تهیه شدند که در این

مطالعه جهت اختصار بهترتيب BCNF ،MCNF و

تولید نانو کاغذ: برای تولید نمد نانو کاغذها از روش

فيلتراسيون خلأ (Vacuum filtration) استفاده

گردید. گراماژ (نسبت وزن به سطح) اسمی و قطر

نانوکاغذها بهترتیب برابر با ۲۰gr/m² و ۱۲ سانتیمتر

در نظر گرفته شد. جهت عدم عبور نانوفیبرها از توری

یلی استر با مش ۳۵۰ استفاده شد. نمدهای ساخته شده

در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد آون بهمدت ۸ ساعت

پلاسمای سرد: منبع تولید پلاسما شامل دو ورق

الكترود دايرهاي آلومينيومي (قطر بيروني=١٥٨ ميليمتر)

بود. ولتاژ اعمالشده به الکترود از یک ترانسفورماتور

Step-up تأمين شد. ولتاژ ورودی به سيمپيچ اوليه

برابر با ۲۲۰ ولت و فرکانس برابر با ۵۰ هرتز بود.

فاصله بین الکترودها ۲۲ میلیمتر تنظیم گردید. هوای

ورودی در حین انجام تیمار دارای شرایطی مانند

رطوبت نسبی برابر با ۵۰ درصد و دمای ۱۷ درجه سانتی گراد بود. نمونهها در ولتاژ ۲۵ ولت و جریان

۱ آمپر و برای مدت زمان ۰، ۳، ۲ و ۹ دقیقه تحت

تیمار یلاسمای سرد قرار گرفتند (۲۳).

به نانوکاغذهای خشک تبدیل شدند.

ChNF نام گذاری می شوند.

بالا را روی سطح مواد داشته باشند ازاینرو می توان پیوندهای کووالانسی را شکست و پیوندها را به یکدیگر متصل کرد. از سوی دیگر، ذرات پلاسما با انرژی بالا، سطح جامد را در طول تخلیه بار، بمباران میکند و بهشدت مورفولوژی و میکروساختارها را در حد نانومتر تغيير مىدهد (٧). تيمار پلاسماى سرد می تواند رطوبت، گروههای قطبی، انرژی سطحی را افزایش داده و خاصیت چاپپذیری، مکانیکی و ممانعتی کاغذهای پلیمری را بهبود بخشد. از طرف دیگر، شرایط مطلوب و خاصی در کاغذهای تحت تيمار پلاسما به وجود مي آيد كه در برنامههاي بستهبندی مطلوب است، چون از نشتی جلوگیری میکند، خطر آلودگی میکروبی را کاهش داده و همچنین یکیارچگی بستهبندی را افزایش میدهد (١٤). این مطالعه با هدف بررسی و مقایسه اثرات پلاسمای سرد بر خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکاغذهای تهیهشده از نانوفیبرهای سلولز چوب، نانوفيبرسلولز سنتز باكترى و همچنين نانوفيبركيتين انجام شده است.

مواد و روش ها

نانوفیبر: نانوفیبرسلولز چوب، نانوفیبرسلولز سنتز باکتریایی و نانوفیبرکیتین بهصورت ژل ۲/۵ درصد



شکل ۱– شماتیک سیستم DBD پلاسما.

Figure 1. Schematic view of DBD plasma system.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): ارزیابی مورفولوژیکی بیونانوکاغذها توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) انجام گرفت. ابتدا نانوکاغذها در نیتروژن مایع منجمد شده و سپس شکسته شدند تا سطح مقطع شکست آنها بعد از پوشش طلا عکسبرداری شوند (۱۹).

رنگ سطحی کاغذها: اندازه گیری رنگ نمونهها با استفاده از دستگاه رنگسنج (, IMG-Pardazesh صورت می گیرد. CAM-System XI و در مد RGB صورت می گیرد. دادههای بهدست آمده با استفاده از نرمافزار asyRGB به سیستم به سیستم CIE و به پارامترهای *L، *a و *d تبدیل شدند. اختلاف رنگ کاغذها از رابطه زیر محاسبه می شود (۱۰):

$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$

ویژگیهای مکانیکی: یک دستگاه تست کشش مجهز به یک سلول بارگذاری ۲۰ نیوتنی برای اندازهگیری قدرت کشش (TS) مورد استفاده قرار گرفت. میزان کشیدگی در نقطه شکست (EAB) و مدول الاستیک (EM) مورد بررسی قرار گرفت. نوارهای ۲۰×۱۱۰ میلیمتری از کاغذ در دمای ۲۳±۲ درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی ۲±۵۳ درصد در محفظه قبل از آزمایش قرار داده شد. سرعت بارگذاری در ۵ میلیمتر در دقیقه تنظیم شده و در هر نوع کاغذ حداقل ۵ تکرار وجود داشت (۱۰).

نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP): نفوذپذیری نسبت به بخار آب با اندازه گیری اختلاف وزن و با استفاده از روش بطری مرطوب انجام گرفت. یک ظرف ۱۶ میلی لیتری پنی سیلین با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر تا جایی که فاصله آن تا بالای ظرف ۱۲ میلی متر بوده، پرشده و با استفاده از نانو کاغذ مورد آزمایش، خوب پوشانده شد. ظرف خوب مهر و موم

شده و وزن شده و سپس در محفظه دارای سیلیکاژل و همچنین دارای دما و رطوبت نسبی ثابت نگهداری شد. وزن بطری در فاصله زمانی ۲۶ ساعت بهمدت ۳ روز با استفاده از ترازوی دیجیتال توزین گردید.

WVP (g m⁻¹Pa⁻¹s⁻¹) = (W×X)/ (A×t× Δ P)

که در آن، W وزن بطری، X ضخامت (متر)، A مساحت کاغذ مورد آزمایش (مترمربع) و ΔP اختلاف فشار جزئی بخار در اتمسفر به همراه سیلیکاژل و آب خالص است (۳۲).

حلالیت در آب: ۳ قطعه (٤×۱ سانتی مترمربع) از نانوکاغذ وزن شدند (۲۰۰۱،± گرم) و پس از آن در آون خشک در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد بهمدت ۲۲ ساعت قرار داده شد. بعد از این زمان کاغذها بازیابی شده و برای تعیین وزن خشک اولیه (WI) دوباره توزین گردید (۲۰۰۱،± گرم). پس از آن نمونه در ۳۰ میلیلیتر آب مقطر غوطهور شده و سیستم حاصله بهآرامی (۲۰۱ دور در دقیقه) و بهمدت ۲۶ ساعت و در دمای اتاق (۲۰–۲۲ درجه سانتیگراد) هم زده شد. کاغذ فیلتر به همراه بخشهایی که حل نشدهاند در آون (۱۰۵ درجه، ۲۶ ساعت) خشک و توزین شدند (wf). حلالیت کاغذ (FS%) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد.

 $FS\% = \frac{Wi - Wf}{Wi} \times 100$

که در آن، W_i وزن اولیه کاغذ خشک و W_f وزن نهایی کاغذ خشک (۱۰).

شفافیت: خواص ممانعتی نانوکاغذها در برابر اشعه ماوراءبنفش (uv) و نور مرئی در طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر با استفاده از اسپکتروفوتومتر 1650-uv (ساخت کشور تایوان) انجام گرفت. نوارهای ٤٠×١٠ میلیمتری در یک سلول آزمون اسپکتروفوتومتر قرار نتایج و بحث میکروسکوپ الکترونی (SEM): شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) با بزرگنمایی میکروسکوپ الکترونی (SEM) با بزرگنمایی (MCNF) مربوط به نانوکاغذهای سلولز باکتریایی کیتین (MCNF) مسلولز چوب سنتز مکانیکی (MCNF) و کیتین (ChNF) است که تحت تأثیر چهار تیمار پلاسمای سرد با زمانهای (۰، ۳، ٦ و ۹ دقیقه) قرار گرفتهاند. BCNF و ChNF دارای ساختار یکنواخت تر و همگن تر نسبت به MCNF بودند و همچنین ساختار BCNF، یکنواختی بیش تری نسبت به ACNF داشت. میانگین قطر MCNF، ابودند و به Thy داشت. میانگین قطر ACNF، تابومتر بهدست مدی انومتر بهدست آمد. ساختار کاغذها عمدتاً با قرار گرفتن طولانی مدت در معرض پلاسمای سرد دچار تغییرات ظاهری شدند. داده شد و یک سلول خالی آزمون بهعنوان مرجع مورد استفاده قرار گرفت. اندازه گیری در ۳ تکرار و بهطور متوسط در ۳ طیف انجام شد. شفافیت کاغذها از طریق رابطه زیر محاسبه می شود:

Transparency = A_{600}/x

که در آن، ۸۰۰۰ جذب در ۲۰۰ نانومتر را نشان می دهد و x ضخامت نانو کاغذ را نشان می دهد. ارزش شفافیت بیش تر نشان دهنده شفافیت پایین است (۳۲). آ**نالیز آماری**: در این پژوهش از طرح آماری کاملاً تصادفی استفاده شد. تجزیه و تحلیل آماری نتایج با استفاده از آنالیز واریانس ANOVA و مقایسه میانگینها با استفاده از آزمون حداقل میزان معنی داری در ۰۵/۰≥P محاسبه گردید. برای تجزیه و تحلیل نتایج از نرمافزار sPSS v 23.0 for Windows) و برای رسم نمودارها از نرمافزار اکسل ۲۰۱۳ استفاده شد.



شکل ۲- تصاویر SEM (۱۵۰۰۰ برابر) از نانوکاغذهای MCNF ، BCNF و ChNF که تحت تیمارهای مختلف پلاسمای سرد با ٤ زمان (۰، ۳، ٦ و ۹ دقیقه) قرار گرفتهاند.

Figure 2. SEM pictures (15000x) of BCNF, MCNF and ChNF treated by cold plasma at 4 times (0, 3, 6 and 9 minutes).

باکتریایی دارای کمترین مقدار در پارامتر *a است. بیشترین میانگین پارامتر *a مربوط به نانوکاغذهایی است که بهمدت ۲ دقیقه تحت تأثیر پلاسمای سرد قرار گرفتهاند. نانوکاغذهایی که بهمدت ۹ دقیقه تحت تأثير يلاسماي سرد قرار داشتند كمترين مقدار میانگین پارامتر *a را دارا بودند. پارامتر *b شاخصی است که از مقادیر منفی برای ته رنگ آبی تا مقادیر مثبت برای ته رنگ زرد متغیر است. نانوکاغذ سلولز سنتز مکانیکی میانگین پارامتر *b را دارد، میانگین این پارامتر در این نانوکاغذ منفی است و کمترین مقدار ميانگين اين پارامتر را نيز نانوكاغذ سلولز باكتريايي دارد. تیمارهای پلاسمای سرد ۲ دقیقه، دارای میانگین یارامتر *b بیشتری بودند در حالی که کمترین میانگین مربوط به نانو کاغذهای با تیمار پلاسمای سرد • دقیقه (شاهد) بود. افزایش زردی در رنگ نانوکاغذها نتیجه فرآيند اكسيداسيون ماتريكس يليمري توسط راديكال اکسیژن است. چون پلاسمای سرد، الکترونهای پرانرژی تولید میکند که مولکولهای اکسیژن را جدا کرده و آنها را به رادیکالهای فعال تبدیل میکند $(\Lambda \gamma)$

اندازه گیری رنگ سطحی نانو کاغذها: رنگ و شفافیت کاغذهای مورد استفاده در بستهبندی نقش مهمی در ظاهر و در نتیجه رضایت مصرفکنندگان دارند. پارامتر *L میزان روشنی یا تیره بودن را نشان میدهد. نانوکاغذهای کیتین دارای مقدار میانگین پارامتر *L بالاتری نسبت به سایر نانوکاغذها است و همچنین رنگ روشن تری نسبت به سایر نانو کاغذها داشتند. روشنایی نانوکاغذ سلولز سنتز باکتریایی کمتر از ۲ نوع نانوکاغذ دیگر بود. نوع نانوفیبرهای مورد استفاده در نانوکاغذها روی روشنی یا تیرگی آنها مؤثر بود. نانوکاغذهایی که ۹ دقیقه تحت پلاسمای سرد قرار گرفتهاند، دارای بیشترین میانگین پارامتر *L در بین سایر نانوکاغذها هستند و نمونههای شاهد دارای مقدار میانگین کمتری هستند. هرچه کاغذها بیشتر تحت تأثیر پلاسمای سرد قرار گیرد، رنگ آن روشن تر میشود. متغیر *a شاخصی است که مقادیر آن از منفی برای تهرنگ سبز تا مثبت برای تهرنگ سرخ متغير است. نانوكاغذ سلولز چوب سنتز مكانيكي دارای بیشترین میانگین پارامتر *a در سیستم رنگسنجی است در حالی که در سایر نانو کاغذها این متغير كاهش يافته است. نانوكاغذهاي سلولز سنتز



شکل ۳- تأثیر نوع نانوفیبر و تکنولوژی پلاسمای سرد بر فاکتورهای *L، *a و*d. Figure 3. Effect of nano-fiber type and cold plasma on nano-films color factor (L* a* b*).

نفوذیذیری به بخار آب (WVP): فیلمها و یوشش ها از این جهت برای بستهبندی مواد غذایی مورد استفاده قرار می گیرند که مانع تبادل رطوبت بین مواد غذا و محيط شوند. اندازهگيري نفوذيذيري نسبت به بخار آب (WVP) جهت بررسی خواص ممانعتی کاغذهای بستهبندی نسبت به بخار آب مورد استفاده قرار مي گيرد (١٢). ميزان نفوذ بخار آب نانو کاغذها بهميزان تخلخل نانوکاغذ و همچنین میزان پراکندگی خلل و فرج در محیط بستگی دارد (۷). شکل ٤ میزان نفوذ بخار آب در سه نوع نانوکاغذ همراه با تیمارهای مختلف پلاسمای سرد را نشان میدهد. بهخاطر آبدوست بودن، خصوصيات ممانعتي نسبت به بخار آب در نانوفیبرهای سلولز کم است (۷). نفوذیذیری كاغذها تحت تأثير ساختار، شكل شناسي و همگني ماده زمینهای قرار دارد (۱۰). کمترین نفوذیذیری نسبت به بخار آب در نمونههایی وجود دارد که ۳ دقیقه تحت

پلاسمای سرد بودند و بیشترین نفوذ بخار آب نیز در نانوکاغذهایی مشاهده میشود که ۲ دقیقه تحت تیمار پلاسما قرار گرفتهاند، پس میتوان نتیجه گرفت که در ابتدا زمانی که نانوکاغذها تحت تیمار پلاسمای سرد قرار میگیرند نفوذپذیری آنها نسبت به بخار آب کاهش مییابد اما هرچه بیشتر تحت تکنولوژی پلاسمای سرد قرار میگیرد به نفوذپذیری نسبت به بخار آب در نانوکاغذها افزوده میشود. هنگامیکه نانوکاغذها مدتزمان بیشتری در معرض پلاسمای سرد قرار میگیرند، ساختار شیمیایی سطح آنها تغییر میکند (۲۸). تیمار پلاسمای سرد قطبیت سطح نانوکاغذهای سلولز را با واکنش اکسیداسیون که منجر به تشکیل گروههای قطبی میشود، افزایش میدهد که ابدوستی آن میشود (۱).



شکل ٤- تأثیر نوع نانوفیبرها و تیمار پلاسمای سرد بر نفوذپذیری به بخار آب (WVP). وجود حروف مختلف در شکل وجود اختلاف معنیداری را در نوع نانوفیبر (....A, B, C) (۵۰/۰≥P) و تیمار پلاسمای سرد (....a, b, c) (۵۰/۰≥P) را نشان میدهد.



بیشترین میزان کاهش وزن در نانوکاغذهای سلولز سنتز باکتریایی مشاهده شد و کمترین میزان حل شدن در آب نیز در نانوکاغذ کیتین مشاهده شد. بیشترین میزان حلالیت در آب مربوط به نانوکاغذ تیمارهایی بود که ۳ دقیقه تحت پلاسمای سرد بودند. کمترین میزان حلالیت مربوط به نانوکاغذهایی بود که ۲ دقیقه تحت پلاسمای سرد قرار گرفته بود. **حلالیت در آب**: حلالیت در آب بهعنوان یک شاخص برای ارزیابی مقاومت کاغذ نسبت به آب در نظر گرفته شده است (۱۲). حلالیت یک ویژگی مهم از کاغذها است چون آنها بهعنوان یک لایه دفاعی بر روی غذا مورد استفاده قرار می گیرند. بسیاری از فرآیندها شاید به عدم حل شدن در آب برای کسب اطمینان از سلامت محصول و مقاومت به آب نیاز داشته باشد (٥ و ۱۰). شکل ٥ نشان می دهد که



وجود حروف مختلف در شکل وجود اختلاف معنیداری را در نوع نانوفیبرها (....A, B, C) (۵۰/۰≥P) و تیمار پلاسمای سرد (....) (a,b, c) را نشان میدهد.

Figure 5. Effect of nanofiber type and cold plasma treatment on solubility in water. The different letters on each bar have a significant difference in the type of nanogel (P \leq 0.05) (A, B, C ...) and cold plasma treatment (P \leq 0.05) (a, b, c ...).

نزدیک به هم بودند. بیش ترین میانگین پارامتر شفافیت مربوط به نانو کاغذهای با تیمار پلاسمای سرد ۳ دقیقه بود. کم ترین میانگین پارامتر شفافیت در نانو کاغذهای با تیمار پلاسمای • دقیقه (شاهد) مشاهده شد. نانو کاغذهایی که مدتزمان کمی تحت تیمار پلاسمای سرد قرار گرفته بودند نسبت به نانو کاغذهایی که مدتزمان بیش تری را تحت تیمار پلاسمای سرد قرار گرفتند، شفاف تر بودند.

شفافیت: شفافیت فیلمها بهدلیل این که می تواند با عبور نور بر کیفیت مواد غذایی تأثیر بگذارد و یا این که امکان مشاهده محتوی بستهبندی از بیرون آن بدون باز کردن بسته ایجاد کند، می تواند سودمند باشد (۱۰). نانو کاغذهای سلولز باکتریایی دارای بیش ترین میانگین شفافیت در بین نانو کاغذها بود که احتمالاً بود. شفافیت نانو کاغذهای سلولز سنتز مکانیکی و نانو کاغذهای کیتین دارای میانگین تقریباً برابر و جدول ۱– نتایج مربوط به تأثیر نوع نانوفیبر و تیمار پلاسمای سرد بر پارامتر شفافیت بر نانوکاغذهای سلولز سنتز مکانیکی و باکتری و نانوكاغذ كيتين.

Table 1. Results of nanofiber type and cold plasma treatments effect on transparency parameter of bacterial/ mechanical cellulose and chitin nano-films.

min // شاهد	۹/۹ min دقيقه	√6 min دقيقه	۳/3 min دقيقه	پلاسما Plasma نانوکاغذ Nanofilm	متغیر parameter
14.371 ± 0.549 ^{Aa}	$13.52 \pm 0.549 \ ^{\text{Aa}}$	$14.375\pm 0.549\ ^{\text{Aa}}$	$13.325\pm 0.549\ ^{\rm Aa}$	سلولز سنتز مكانيكي	
$14.486 \pm 2.571 \ ^{Bb}$	$17.133 \pm 2.571 \ ^{Bb}$	$17.509 \pm 2.571 \ ^{Bb}$	$30.76 \pm 2.571 \ ^{Bb}$	سلولز سنتز باكترى	شفافیت Trongnoronou
$11.857 \pm 1.424 \ ^{\rm Ac}$	$13.8 \pm 1.424 \ ^{Ac}$	$11.507 \pm 1.424 \ ^{Ac}$	$14.4 \pm 1.424 \ ^{\rm Ac}$	كيتين	Transparency

همه اعداد بر حسب درصد بیان شده است (میانگین ± انحراف از معیار).

۲) اعداد در هر ستون مربوط به هر متغیر با حروف متفاوت اختلاف معنی دار دارند (...,P<۰/٥) (A, B, C).

۳) اعداد در هر سطر با حروف متفاوت اختلاف معنی دار دارند (...P<٠/٥) (۵, ۰/۰٥).

قرار گرفت از میزان مقاومت آن در برابر یاره شدن، **آزمون کشش**: شکل ۲ نمودارهای تنش- کرنش کاسته شد. شکل c8 نشان میدهد که نمونه نانوکاغذ کیتین که در معرض پلاسما قرار نگرفته است (ChNFp0) دارای بیش ترین مقدار تنش قابل تحمل (حدود ١٤٥ مگاپاسکال) و همچنين بيشترين کرنش (حدود ۲/۸ درصد) در بین سایر نمونه نانوکاغذ کیتین را دارا بود. در مقایسه بین سه نوع نانوکاغذ می توان دريافت نانوكاغذ سلولز چوب سنتز مكانيكي بیشترین مقدار تنش و کرنش را دارا بود و نانوکاغذ سلولز سنتز باکتری دارای کمترین مقدار بود. زمانی که نانوکاغذها تحت تیمار پلاسمای سرد قرار گیرند از استحکام و قدرت تحمل نیروی آنها کاسته میشود. نانوکاغذهایی که تحت پلاسمای سرد قرار گرفتند دارای میانگین نیروی قابلتحمل تقریباً برابری از نظر آماری بودند. در مورد کرنش نیز می توان گفت که در نانوكاغذهايي كه تحت تيمار يلاسما قرار نگرفتهاند (شاهد)، بیشترین مقدار کرنش مشاهده شد و پس از آن نانوکاغذهای با تیمار پلاسمای سرد ۳ دقیقه قرار داشتند. زمانیکه نانوکاغذها تحت پلاسمای سرد قرار می گیرند از مقاومت آنها در برابر کشش کاسته می شود که به این دلیل در نانوکاغذهای با تیمار پلاسمای سرد ٦ و ٩ دقیقه، کمترین مقدار کرنش مشاهده شد.

نمونهها را نشان میدهد. در تمام موارد نمونههایی که در معرض پلاسمای سرد قرار نگرفتند بهترین ویژگیهای مکانیکی را نشان دادند. شکل ۸a نشان میدهد که نمونه نانوکاغذ سلولز سنتز باکتری که در معرض پلاسمای سرد قرار نگرفته است (BCNFp0)، بیشترین تنش را در بین تیمارهای این نانوکاغذ تحمل میکند (حدود ۱۳۶ مگاپاسکال) و همچنین کرنش بیشتری نیز در آن رخ میدهد (حدود ۲ درصد). در حالی که نمونههای نانو کاغذ که به مدت ٦ دقیقه در معرض پلاسمای سرد قرار گرفتهاند (BCNFp6) دارای کمترین مقدار تنش و کرنش بودند و بافت آنها در مقدار تنش حدود ۸۰ مگاپاسکال و کرنش حدود ۱/۲ درصد گسسته شده و نمونه پاره می شود. شکل Ab نشاندهنده این موضوع هست که نمونههای نانوکاغذ سلولز چوب سنتز مکانیکی که در معرض یلاسمای سرد قرار نگرفته است (MCNFp0)، بیشترین مقدار تنش (حدود ۱۳۸ مگاپاسکال) را تحمل کرده و در مقابل، دارای کرنش بالاتری (حدود ۳/٦ درصد) نيز مي باشد؛ بدين معنى كه براى پاره كردن بافت اين نمونه نانوكاغذ نياز به تنش بالاترى است و زمانی که نانوکاغذ در معرض پلاسمای سرد

نشریه پژوهشهای علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲٦)، شماره (۳) ۱۳۹۸



شکل ٦- نمودارهای تنش و کرنش نانوکاغذهای a) سلولز سنتز باکتری b) سلولز چوب (سنتز مکانیکی) و c) کیتین با تیمارهای مختلف پلاسمای سرد.

Figure 6. The stress to strain graphs Of, a) bacterial cellulose (BCNF), b) wood (mechanical synthesized) cellulose (MCNF) and c) chitin (ChNF) nano-films with different cold plasma treatments.

بهتری بودند. اعمال تیمار پلاسمای سرد اتمسفری منجر به افزایش مقاومت به نفوذ بخار آب و تولید ترکیبات قطبی میشود و همچنین باعث به وجود آمدن اتصالات عرضی در سطح کاغذ میشود. در کل اعمال پلاسمای سرد باعث بهبود برخی از پارامترهای نانوکاغذ بهویژه در مدتزمانهای کم گردید. بسیاری از نتایجی که در اثر اعمال تیمار پلاسمای سرد حاصل شد در مقالات دیگر نیز گزارش گردید (۱ و ۲۸). **نتیجه گیری کلی** در این مقاله به بررسی اثر پلاسمای سرد بر نانوکاغذهای تولیدشده از سه نوع نانوفیبر سلولز چوب، سلولز باکتریایی و کیتین پرداخته شد.

پرسبا سور بعرییی رسییلی پرماید می اور پلاسمای سرد می تواند حلالیت کاغذها در آب را کاهش دهد. زمانی که نانو کاغذ برای مدت کو تاهی در معرض پلاسما قرار گرفت شفافیت آن افزایش یافت ولی در زمانهای بیش تر تیمار پلاسمای سرد، از شفافیت نانو کاغذ کاسته شد. کاغذهای با تیمار پلاسمای • دقیقه (شاهد)، دارای مقاومت مکانیکی

منابع

- 1.Bigan, M., and Mutel, B. 2018. Cold remote plasma modification of wood: Optimization process using experimental design. Applied Surface Science. 453: 423-435.
- 2.Bozel, J.J., and Patel, M.K. 2006. Feedstocks for the future, chemicals and materials. Renewables for the production

of chemicals and materials. American Chemical Society Symposium Series 921, Washington, DC.

3.Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., and Kenny, J.M. 2013. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. Carbohydrate Polymers. 94: 154-169.

- 4.Davarpanah, Z., Keramat, J., Hamdami, N., Shahedi, M., and Behzad, T. 2015. Mechanical, barrier and thermal properties of zein, montmorillonite nanocomposite. J. of Agricultural Engineering Research. 16: 3. 79-92.
- 5.De Moura, M.R., Lorevice, M.V., Mattoso, L.H., and Zucolotto, V. 2011. Highly stable, edible cellulose films incorporating chitosan nanoparticles. J. of Food Science. 76: 2. 25-9.
- 6.Dogan, N., and Mchugh, T. 2007. Effects of microcrystalline cellulose on functional properties of hydroxy propyl methyl cellulose microcomposite films. J. of Food Science. 72: 1. 16-22.
- 7.Dong, S., Guo, P., Chen, Y., Chen, G., Ji, H., Ran, Y., Li, S., and Chen, Y. 2018. Surface modification via atmospheric cold plasma (ACP): Improved functional properties and characterization of zein film. Industrial Crops and Products. 115: 124-133.
- 8. Habibi, Y., Lucia, L.A., and Rojas, O.J. 2010. Cellulose nanocrystals: chemistry, self assembly and applications. Chemical Reviews. 110: 6. 3479-3500.
- 9.Honarvar, Z., Farhoodi, M., Rezakhani, M., Mohammadi, A., Shokri, B., Ferdowsi, R., and Shojaee-Aliabadi, S. 2017. Application of cold plasma to develop carboxymethyl cellulose-coated polypropylene films containing essential oil. Carbohydrate polymers. 176: 15. 1-10.
- Hosseini, S.H., Rezaei, M., Zandi, M. and Farahmandghavi, F. 2015. Fabrication of bio nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. Food Hydrocolloids. 44: 172-182.
- 11.Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A. and Sain, M. 2008. Cellulosic nanocomposites: a review. Bioresource Technology. 3: 929-980.
- 12.Jafari, H., Pirouzifard, M.Kh., Alizadeh Khaledabad, M., and Almasi, H. 2016. Effect of chitin nanofiber on the morphological and physicalproperties of chitosan/ silver nanoparticle bionanocomposite films. International J. of Biological Macromolecules. 92: 461-466.

- Kanmani, P., Aravind, J., Kamaraj, M., Sureshbabu, P., and Karthikeyan, S. 2017. Environmental applications of chitosan and cellulosic biopolymers: A comprehensive outlook. Bioresource Technology. 242: 295-303.
- 14.Karam, L., Casetta, M., Chihib, N.E., Bentiss, F., Maschke, U., and Jama, C. 2016. Optimization of cold nitrogen plasma surface modification process for setting up antimicrobial low density polyethylene films. J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 64: 299-305.
- 15.Kaya, M., Salaberria, A.M., Mujtaba, M., Labidi, J., Baran, T., Mulercikas, P., and Dumane, F. 2017. An inclusive physicochemical comparison of natural and syntheticchitin films. International J. of Biological Macromolecules. 106: 1062-1070.
- 16.Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., and Bohn, A. 2005. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. J. of Polymer Science. 44: 22. 3358-3393.
- 17.Kumar, A.P., and Singh, R.P. 2008. Biocomposites of cellulose reinforced starch: improvement of properties by photo-induced cross linking. Bioresource Technology. 99: 18. 8803-8809.
- 18.Lu, Z., Fan, L., Zheng, H., Lu, Q., Liao, Y., and Huang, B. 2013. Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted. Bioresource Technology. 146: 82-88.
- 19.Ma, X., Wang, R.M., Guan, F.M., and Wang, T.F. 2010. Artificial dura mater made from bacterial cellulose and polyvinyl alcohol CN Patent ZL200710015537.
- 20.Nie, S., Wang, S., Qin, C., Yao, S., Ebonka, J.F., and Song, X. 2015. Removal of hexenuronic acid by xylanase to reduce absorbable organic halides formation in chlorine dioxide bleaching of bagasse pulp. Bioresource Technology. 196: 413-417.

- 21.Nie, S., Liu, X., Wu, Z., Zhan, L., Yin, G., and Yao, S. 2014. Kinetics study of oxidation of the lignin model compounds by chlorine dioxide. Chemical Engineering J. 241: 1. 410-417.
- 22.Nie, S., Zhang, K., Lin, X., Zhang, Ch., Yan, D., Liang, H., and Wang, Sh. 2018. Enzymatic pretreatment for the improvement of dispersion and film properties of cellulose nanofibrils. Carbohydrate Polymers. 181: 1136-1142.
- 23.Pankaj, S.K., Bueno-Ferrer, C., Misra, N.N., O'Neill, L., Tiwari, B.K., Bourke, P., and Cullen, P.J. 2015. Characterization of dielectric barrier discharge atmospheric air cold plasma treated gelatin films. Food Packaging and Shelf Life. 6: 61-67.
- 24.Pappu, A., Patil, V., Jain, S., Mahindrakar, A., Haque, R., and Thakur, V.K. 2015. Advances in industrial prospective of cellulosic macromolecules enriched banana biofibre resources: a review. International J. of Biological Macromolecules. 79: 449-458.
- 25.Penttila, P.A., Varnai, A., Pere, J., Tammelin, T., Salmen, L., and Siikaaho, M. 2013. Xylan as limiting factor in enzymatic hydrolysis of nanocellulose. Bioresource Technology. 129: 135-141.
- 26.Ramkumar, M.C., Pandiyaraj, K.N., ArunKumar, A., Padmanabhan, P.V.A., UdayKumar, S., Gopinath, P., Bendavid, A., Cools, P., Geyter, N.De., Morent, R., and Deshmukh, R.R. 2018. Evaluation of mechanism of cold atmospheric pressure plasma assisted polymerization of acrylic acid on low density polyethylene (LDPE) film surfaces: Influence of various gaseous plasma pretreatment. Applied Surface Science. 439: 991-998.
- 27.Raquez, J.M., Deléglise, M., Lacrampe, M.F., and Krawczak, P. 2010. Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: a critical review. Progress in Polymer Science. 35: 4. 487-509.

- 28.Romani, V.P., Olsen, B., Collares, M. P., Oliveira, J.R.M., Hernández, C.P., and Martins, V.G. 2018. Improvement of fish protein films properties for food packaging through glow discharge plasma application. Food Hydrocolloids. 87: 970-976.
- 29.Saska, S., Barud, H.S., Gaspar, A.M.M., Marchetto, R., Ribeiro, S.J.L. and Messaddeq, Y. 2011. Bacterial cellulosehydroxyapatite nanocomposites for bone regeneration. International J. of Biomaterials. 2011: 1-8.
- 30.Song, X., Jiang, Y., Rong, X., Wei, W., Wang, S., and Nie, S. 2016. Surface characterization and chemical analysis of bamboo substrates pretreated by alkali hydrogen peroxide. Bioresource Technology. 216: 1098-1101.
- 31.Teixeira, E.M., Pasquini, D., Curvelo, A.S.S., Corradini, E., Belgacem, M.N., and Dufresne, A. 2009. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. Carbohydrate Polymers. 78: 422-31.
- 32.Wu, J., Sun, X., Guo, X., Ge, S., and Zhang, Q. 2017. Physicochemical properties, antimicrobial activity and oil release of fish gelatin films incorporated with cinnamon essential oil. Aquaculture and Fisheries Management. 2: 4. 185-192.
- 33. Yuan, F., Zhang, J., Jiang, A., Lu, W., Wang, Y., Geng, H., Wang, J., and Qin, M. 2015, Fabrication of cellulose selfassemblies and high-strength ordered cellulose films. Carbohydrate Polymers. 117: 414-420.
- 34. Yousefi, H., Azad, S., Mashkour, M., and Khazaeian, A. 2018. Cellulose nanofiber board. Carbohydrate polymers. 187: 133-139.
- 35. Yousefi, H., Azari, V., and Khazaeian, A. 2018. Direct mechanical production of wood nanofibers from raw wood micro particles with no chemical treatment. Industrial crops and products. 115: 26-31.



Graph University of Apricultured Sciences and Muture Rescurses J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 26 (3), 2019 http://jwfst.gau.ac.ir DOI: 10.22069/jwfst.2019.16086.1793

Effect of cold plasma on the physical and mechanical properties of nanopapers prepared with cellulose and chitin nanofibers

H. Jannatamani¹, *A. Motamedzadegan², M. Farsi³ and H. Yousefi⁴

¹Ph.D. Student, Dept. of Food Science and Technology Management, Sari Branch, Islamic Azad University, Sari, Iran,

²Associate Prof., Dept. of Food Science and Technology, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran,

³Associate Prof., Dept. of Food Science and Technology Management, Sari Branch, Islamic Azad University, Sari, Iran,

⁴Assistant Prof., Dept. of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: 12.31.2018; Accepted: 05.14.2019

Abstract

Background and Objectives: Mechanically isolated cellulose nanofibers (MCNF), bacterial cellulose nano-fibers (BCNF) and chitin nanofibers (ChNF), as nano-polysaccharides, have attracted much attention of researchers during two past decades due to biocompatibility, good barrier (barrier properties against water vapor, oxygen, and etc.), high mechanical properties as well as low cost of their raw materials. Non-thermal plasma treatment (cold plasma) is an effective way to modify the surfaces of a wide variety of materials. In this study, the effect of cold plasma on the physical and mechanical properties of three types of nano-papers prepared with MCNF, BCNF and ChNF were studied.

Materials and Methods: To study the effect of cold plasma on mentioned nano-papers, four plasma treatment times of 0, 3, 6, and 9 minutes have been selected as variables. WCNF, BCNF and ChNF in gel form were prepared from Nano Novin Polymer Co. (Iran). To produce nano-paper from different nano-fibers, vacuum filtration method was used. Morphological properties of nano-paper were determined by scanning electron microscopy (SEM). Water vapor permeability (WVP), solubility in water, surface color of papers, transparency and the mechanical properties of fabricated nano-papers were investigated.

Results: Scanning electron microscope (SEM) images showed that the average diameter of MCNF, BCNF, and ChNF nano-papers were 35, 48, and 26 nm, respectively. Plasma treatment increased the whiteness of specimens. As the result of plasma treatment, WVP decreased at lower treatment time (3 min), while this property increased within treatment time over 3 min. Plasma did not have considerable effect of water solubility of specimens. The specimens treated with 3 min showed the highest transparency. All treated specimens showed less mechanical properties compared to the control one.

Conclusion: In general, plasma could improve the properties of nano-papers at lower treatment time while longer treatment times had negative effect on specimens' characteristics.

Keywords: Cold plasma, Bacterial cellulose nano-fibers, Mechanically isolated cellulose nano-fibers, Nano-paper, Chitin nano-fibers

^{*}Corresponding author: amotgan@yahoo.com