نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل
جلد بیست و پنجم، شماره سوم، ۱۳۹۷
http://jwfst.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/jwfst.2018.15021.1747

مقایسه خواص نانوکاغذ تهیه شده از نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین

صدیقه ایزی[۱]، *حسین یوسفی[۲]، مهدی مشکور[۲] و داود رسولی[۲]

[۱]دانشجوی کارشناسی‌ارشد گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران،
[۲]استادیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۱٤؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۰٦

چکیده

سابقه و هدف: در دو دهه گذشته، نانومواد زیستی پایدار نظیر نانوسلولز و نانوکیتین مورد توجه زیاد محققان جهت تولید محصولات در زمینه‌های مختلف قرار گرفته است. از جمله خواص بسیار مهم این نانومواد زیستی می‌توان به زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، تجدیدشوندگی، در دسترس بودن ماده اولیه ارزان و فراوان، خواص مکانیکی بالا و همچنین ایمن بودن آن‌ها اشاره کرد. براساس این خواص کاربردهای متعدد برای این دو نانوپلیمر زیستی ایجاد شده است. یکی از این محصولات، نانوکاغذ است که از طریق ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین نانوالیاف‌های سلولز یا کیتین تشکیل شده و در تولید آن از مواد افزودنی یا چسب استفاده نمی‌گردد. در سال‌های اخیر تمرکز بر تولید نانوکاغذ، بهینه‌سازی ویژگی‌های آن و استفاده از آن در ساخت محصولات با تکنولوژی بالا رو به افزایش است. با عنایت به اهمیت فنی و کاربردی نانوسلولز و نانوکیتین و نانوکاغذ تهیه شده از آن‌ها و نیز لزوم بررسی و ارزیابی هر چه بیش‌تر این محصولات جهت انجام تحقیقات کاربردی آتی، در این مطالعه در نظر است تا نانوکاغذ نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین تشکیل شده و خواص فیزیکی و مکانیکی آن‌ها با هم مقایسه گردند.

مواد و روش‌ها: برای انجام این مطالعه ژل نانوالیاف سلولز و ژل نانوالیاف کیتین از شرکت نانونوین پلیمر تهیه شد. بعد از تعیین درصد غلظت ژل‌ها، جهت ساخت نانوکاغذ از ژل نانوالیاف کیتین و ژل نانوالیاف سلولز ابتدا با دستگاه دست‌ساز فیلتراسیون خلأ نمد اولیه فیلم‌ها تشکیل شده و سپس با دستگاه آون خلأ به‌مدت ۲٤ ساعت با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. به‌منظور بررسی ویژگی‌های نانوکاغذهای حاصل، از آزمون‌های مختلف مانند میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)[۱]، شفافیت کیفی و کمی، پراش پرتو ایکس (XRD)[۲]، کشش استاتیک و نفوذپذیری به هوا استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد متوسط قطر نانوسلولز و نانوکیتین به‌ترتیب ۳۵ و ۲٦ نانومتر بوده است. نانوکاغذ تهیه شده از هر دو نانوساختار کاملا نسبت به عبور هوا نفوذناپذیر بودند. پیک‌های XRD نانوسلولز و نانوکیتین کاملا با یکدیگر

*مسئول مکاتبه: hyousefi@gau.ac.ir

1- Atomic Force Microscopy (AFM)
2- X-ray diffraction (XRD)

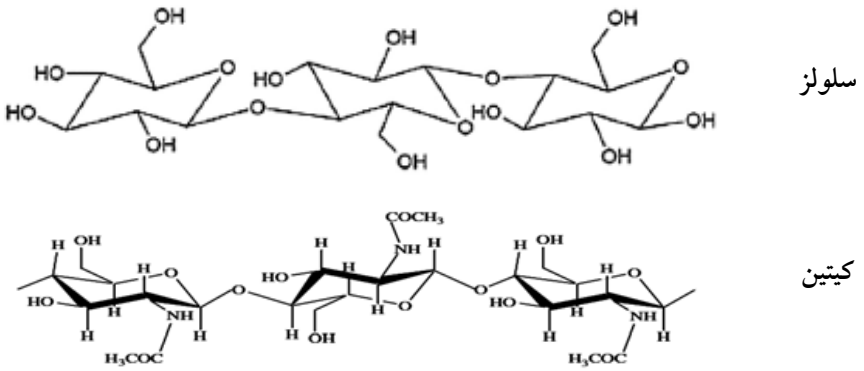
متفاوت بوده و درجه کریستالی آن‌ها به‌ترتیب ۹۰ و ٦٨ درصد محاسبه شد. مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش نانوکاغذ تهیه شده از نانوکیتین از مقادیر متناظر نانوکاغذ تهیه شده از نانوسلولز بیشتر بودند.

نتیجه‌گیری: نانوسلولز و نانوکیتین از جمله نانومواد هستند که اغلب ویژگی‌های مناسب فنی، محیط‌زیستی و اقتصادی را به‌طور یک‌جا در خود دارند. نانوکاغذ تهیه شده از آن‌ها نیز ویژگی‌های مناسب فیزیکی و مکانیکی نظیر نفوذناپذیری به هوا، شفافیت و مقاومت بالا از خود نشان داده است لذا بر مبنای این ویژگی‌ها و روند رو به رشد تحقیقات مرتبط، انتظار می‌رود در آینده نزدیک کاربردهای وسیع‌تری در زمینه‌های پزشکی، مهندسی پزشکی، صنایع غذایی، کاغذسازی، الکترونیک و مغناطیس و ... پیدا نماید.

واژه‌های کلیدی: نانوالیاف سلولز، نانوالیاف کیتین، نانوکاغذ، خواص فیزیکی، خواص مکانیکی

مقدمه

نانومواد به‌عنوان یکی از مهم‌ترین محصولات نانوفناوری در کاربردهای وسیعی در مقیاس آزمایشگاهی، نیمه‌صنعتی و صنعتی به‌کار گرفته شده‌اند و پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۲۰ نانومواد همچون سایر موادی که روزمره با آن‌ها سر و کار داریم به‌طور مؤثری وارد چرخه‌ی زندگی جوامع بشری شوند. گروهی از نانومواد معروف به نانومواد زیستی، منشأ زیستی دارند یعنی توسط گیاهان و موجودات زنده موجود در طبیعت ساخته می‌شوند و قابل برگشت به طبیعت هستند بنابراین می‌توان گفت این دسته از مواد زیست‌سازگار، زیست‌تخریب‌پذیر و تجدیدپذیرند (۷). از جمله مهم‌ترین نانومواد زیستی نانوسلولز و نانوکیتین می‌باشند که به‌دلیل ویژگی‌های ذاتی جالب، از جمله سطح ویژه زیاد، نسبت طول به قطر زیاد، فراوانی منابع، دانسیته کم، مقاومت مکانیکی بالا، قابلیت تجدیدپذیری و زیست‌تخریب‌پذیری مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (۳). سلولز و کیتین از جمله پلی‌ساکاریدهایی هستند که نقش حفاظتی و مقاومتی را به‌ترتیب برای گیاهان و جانوران ایفا می‌کنند به‌طوری‌که گیاهان سلولز را در دیواره سلولی و حشرات و سخت‌پوستان کیتین را در پوسته خود تولید می‌کنند. شکل ۱ ساختار شیمیایی سلولز و کیتین را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، ساختارهای سلولز و کیتین شباهت زیادی با یکدیگر دارند به‌طوری‌که تنها تفاوت آن‌ها این است که در سلولز گروه‌های هیدروکسیل در موقعیت کربن شماره دو با گروه‌های استیل جایگزین شده‌اند (۵).



شکل ۱- مقایسه ساختار شیمیایی سلولز و کیتین (۵-۱۰).

Figure 1. Comparison of chemical structure of cellulose and chitin (5-10).

سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر زیستی طبیعی (۱۰۰ میلیارد تن تولید در سال توسط طبیعت) از واحدهای انیدرو-D- گلوکوز تشکیل شده است که با پیوندهای گلیکوزیدی (٤ ⟵ ۱- β) به یکدیگر متصل شده‌اند و دارای درجه پلیمریزاسیونی در حدود ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ برای زنجیره سلولزی می‌باشد. هر واحد انیدروگلوکز یک زنجیر سلولز دارای سه گروه هیدروکسیل در موقعیت کربن دو، کربن سه و کربن شش می‌باشد که می‌تواند باعث تشکیل پیوندهای هیدروژنی شود. در اثر تشکیل این پیوندهای هیدروژنی ساختارهای نانومتری مختلفی به نام نانوفیبریل، فیبریل نخستین و نانوکریستال تشکیل می‌گردد (۵). نانوسلولز از طیف وسیعی از مواد اولیه مختلف نظیر چوب (صنوبر، راش، ممرز، پالونیا و ...)، ضایعات چوبی (خاک اره، ضایعات شرکت‌های نئوپان و ام‌دی‌اف و ...)، ضایعات کشاورزی (کلش برنج، گندم، کلزا، سویا و ...) و سایر منابع (لینتر پنبه، نی، کنف و ...) قابل تولید است. نانوالیاف‌های سلولز یکی از انواع نانومواد سلولزی است که برای نخستین بار در دهه ۱۹۸۰ توربک[1] و همکاران آن را از الیاف چوب تولید کردند (۱). کیتین از فراوان‌ترین بیوپلیمرها بعد از سلولز می‌باشد. کیتین یک پلی‌ساکارید طبیعی است و به‌طور برجسته در پوسته سخت‌پوستانی مثل خرچنگ و میگو، کوتیکول حشرات و دیواره سلولی قارچ‌ها یافت می‌شود. سالانه 10^{10} تا 10^{12} تن کیتین، بیوسنتز می‌شوند. تاریخچه کیتین به قرن ۱۹ برمی‌گردد که برای اولین بار در سال ۱۸۱۱ یک دانشمند فرانسوی به نام براکونوت[2] کیتین را از قارچ استخراج کرد و ساختار آن در سال ۱۹۵۰ به‌طور کامل کشف شد. کیتین با فرمول شیمیایی $(C_8H_{13}O_5N)n$ و با نام علمی $D-$ گلوکوپیرانوز $\beta-(1\leftarrow 4)-2-$ استامید و $2-$ داکسی می‌باشد. کیتین نیز نانوساختارهایی مشابه سلولز دارد. این نانوساختارها را با فرآیندهای مختلف بالا به پایین[3] نظیر هیدرولیز اسیدی، همگن‌سازی، سوپرآسیاب و غیره می‌توان استحصال نمود (۹). یکی از محصولاتی که از این نانوساختارها ساخته می‌شود نانوکاغذ است. با توجه به ویژگی‌های ذاتی نانوسلولز و نانوکیتین، می‌توان نانوکاغذهای نانوسلولزی یا نانوکیتینی با قابلیت‌های همچون شفافیت نوری زیاد، زیست‌سازگاری، تجدیدپذیری، انعطاف‌پذیری و خواص مکانیکی بالا تولید کرد که در کاربردهای متعددی نظیر بسته‌بندی، الکترونیک، مغناطیس، پزشکی، مهندسی، خودروسازی و ... قابل استفاده هستند. با توجه به این موضوع و کاربردهای مهم و متنوع نانوکاغذها، هدف از انجام این مقاله تولید نانوکاغذ از نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین و بررسی و مقایسه خواص فیزیکی و مکانیکی آن‌ها است.

مواد و و روش‌ها

در این پژوهش مواد اولیه مورد استفاده، ژل نانوالیاف کیتین و ژل نانوالیاف سلولز بوده که از شرکت دانش بنیان نانونوین پلیمر (ایران) تهیه گردید. در تهیه این نانوالیاف‌ها عمدتا از روش مکانیکی (سوپر آسیاب دیسکی) استفاده گردید.

$$\text{درصد غلظت ژل} = \frac{\text{وزن خشک}}{\text{وزن تر}} \times 100$$

برای تولید نانوکاغذ از ژل نانوالیاف کیتین و ژل نانوالیاف سلولز، ابتدا با دستگاه دست‌ساز فیلتراسیون خلأ نمد اولیه فیلم تشکیل شده و سپس نمدهای تهیه شده با آون خلأ خشک شدند. جهت تولید نمونه‌های فیلم نانوکاغذ متناسب با وزن پایه نمونه (۶۰ گرم بر

1- Turbak
2- Braconnot
3- Top-down

مترمربع)، مقدار مناسب از ژل نانوالیاف کیتین و ژل نانوالیاف سلولز توزین شده و به‌طور جداگانه درون ظرف بشر، روی هم‌زن مغناطیسی بدون دما با دور ۳۵۰ در دقیقه قرار داده شد. سپس محلول آماده شده در دستگاه فیلتراسیون خلأ با قطر ۱۲ سانتی‌متر روی صافی پلی‌استر (مش ۳۵۰) ریخته شد. در این حالت با توجه به خلأ ایجاد شده (۰/۵ مگاپاسکال) آب سوسپانسیون از دستگاه خارج شده و نمد اولیه فیلم تشکیل شد. پس از پایان آب‌گیری، نمونه‌ها آماده شده با دستگاه آون خلأ به‌مدت ٢٤ ساعت با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند و به‌این ترتیب نمونه‌های نانوکاغذ از نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین تولید و با آزمون‌های مختلف ارزیابی گردید که در این مقاله جهت اختصار به آن‌ها نانوکاغذ- نانوسلولز و نانوکاغذ- نانوکیتین گفته می‌شود. جهت تعیین غلظت ژل نانوسلولز و نانوکیتین، ابتدا مقداری از ژل‌ها (در حدود ۱۸ گرم) را درون آونی با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت هفت ساعت قرار داده سپس طبق فرمول زیر درصد غلظت ژل نانوکیتین و ژل نانوسلولز محاسبه می‌شود. جهت تعیین غلظت ژل نانوسلولز و نانوکیتین، ابتدا مقداری از ژل‌ها (در حدود ۱۸ گرم) را درون آونی با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت هفت ساعت قرار داده و سپس طبق فرمول زیر، درصد غلظت ژل نانو کیتین و ژل نانو سلولز محاسبه شد.

$$\text{درصد غلظت ژل} = \frac{\text{وزن خشک}}{\text{وزن تر}} \times 100 \qquad \text{فرمول (۱)}$$

به‌منظور انجام آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی AFM ساخت شرکت Seiko ژاپن (مدل SII Nanonavi E-sweep) در حالت غیرتماسی استفاده گردید. نمونه‌های نانوالیاف ابتدا روی صفحات سیلیکون خشک شده و سپس جهت تهیه تصاویر به میکروسکوپ منتقل گردید. برای اندازه‌گیری قطر نانوالیاف‌ها ۳۰ عدد نانوالیاف در ریزنگاره‌های الکترونی با نرم‌افزار Digimizer (شرکت MedCalc Software)، مورد بررسی قرار گرفتند. شفافیت کیفی نانوکاغذها با قطر ۱۲ سانتی‌متر و ضخامت ۵۰ میکرومتر با دوربین دیجیتال بررسی شدند.

آزمون پراش پرتو ایکس با دستگاه XRD مدل STOE-STADI P ساخت شرکت STOE انجام شد. ناحیه اسکن از دو تتای (2θ) ۱۰ تا ٤٠ درجه با سرعت ۰/۳ درصد درجه بر ثانیه بود. درجه کریستالی نمونه‌ها طبق فرمول زیر محاسبه گردید:

$$\mathrm{CrI} = 100 \times (\mathrm{I} - \mathrm{Ia})/\mathrm{I} \qquad \text{فرمول (۲)}$$

که در آن، CrI: درجه کریستالی (درصد)، I: شدت پیک در دو تتای ۲۲/۵ درجه (۸) برای نانوسلولز و ۲۰ درجه (۱) برای نانوکیتین، Ia: شدت پیک مربوط به سلولز آمورف در دو تتای ۱۸ درجه (۸) و کیتین آمورف در دو تتای ١٦ درجه (۱) می‌باشد.

جهت آزمون کشش استاتیک نمونه‌های نوارمانند با ابعاد ٦٠ در ۵ میلی‌متر با طول مؤثر ۳۰ میلی‌متر تهیه گردید و سرعت بارگذاری پنج میلی‌متر بر دقیقه تنظیم شد. برای انجام تست از دستگاه تست کشش مدل ۲۰ MP48A ساخت شرکت سنتام (ایران) استفاده گردید.

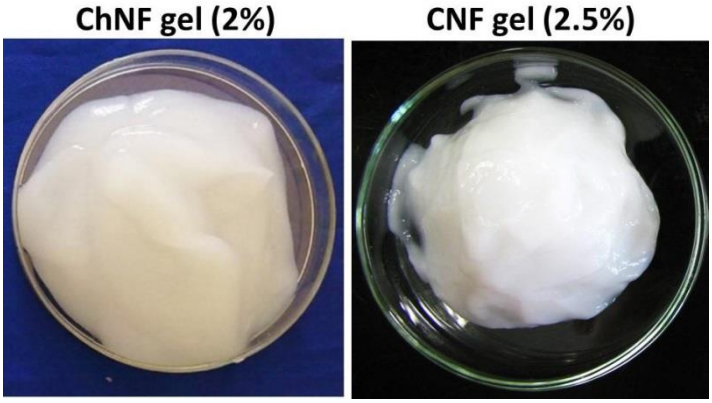
آزمون نفوذپذیری به هوای نمونه‌ها براساس استاندارد SCAN P ۱۹:۷۸ (روش گرلی) و با دستگاه اندازه‌گیر مقاومت به جریان هوا صورت گرفت. مدت زمان خروج ۱۰۰ میلی‌لیتر هوا از سطح ٦/٤٥ سانتی‌متر مربع آزمونه و با اختلاف فشار ۱/۲۲ کیلوپاسکال، سرعت عبور هوا از آزمونه را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری مقدار نفوذپذیری از فرمول ۳ استفاده می‌گردد:

$$\mathrm{P} = 128 / \mathrm{S} \qquad \text{فرمول (۳)}$$

که در آن، P: نفوذپذیری به هوا و S: زمان عبور ۱۰۰ میلی‌لیتر هوا می‌باشد.

نتایج و بحث

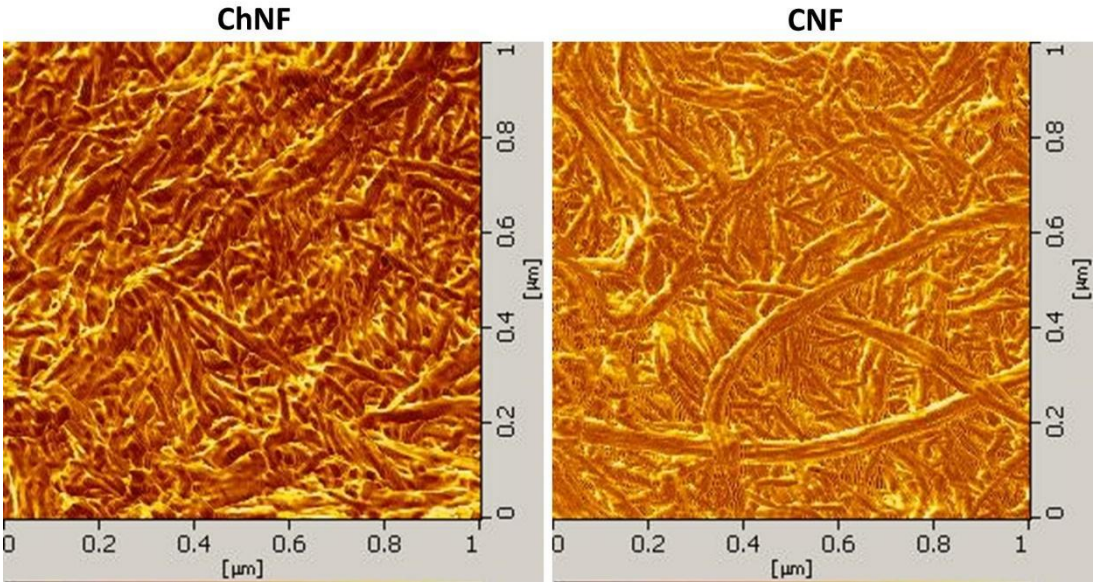
شکل ۲، تصویر ژل‌های نانوسلولز و نانوکیتین به‌همراه مقادیر غلظت هر یک را نشان می‌دهد. نتایج تعیین غلظت برای ژل نانوالیاف سلولز و ژل نانوالیاف کیتین به ترتیب مقادیر ۲/۵ و ۲ درصد نشان داد. علی‌رغم این‌که حدود ۹۸ درصد ژل‌ها از آب تشکیل شده بود منتهی آب این ژل‌ها با چشم دیده نمی‌شود که دلیل آن به سطح ویژه بسیار زیاد این نانوساختارها و سوپرجاذب بودن آن‌ها مرتبط است. با افزایش سطح ویژه، تعداد گروه‌های هیدروکسیل که محل‌های جذب مولکول‌های آب هستند به‌شدت افزایش می‌یابد. به‌علاوه از آن‌جایی که نانوسلولز و نانوکیتین با روش مکانیکی تهیه شدند ساختار شبکه‌ای داشته لذا نیروی موئینگی زیادی هم جهت جذب آب ایجاد می‌کنند. بنابراین مکانیسم جذب آب در این ژل‌ها هم شیمیایی (گروه‌های هیدروکسیل) و هم فیزیکی (نیروهای موئینگی) است.



شکل ۲- تصاویر ژل‌های نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین.

Figure 2. Photos of CNF and ChNF gels.

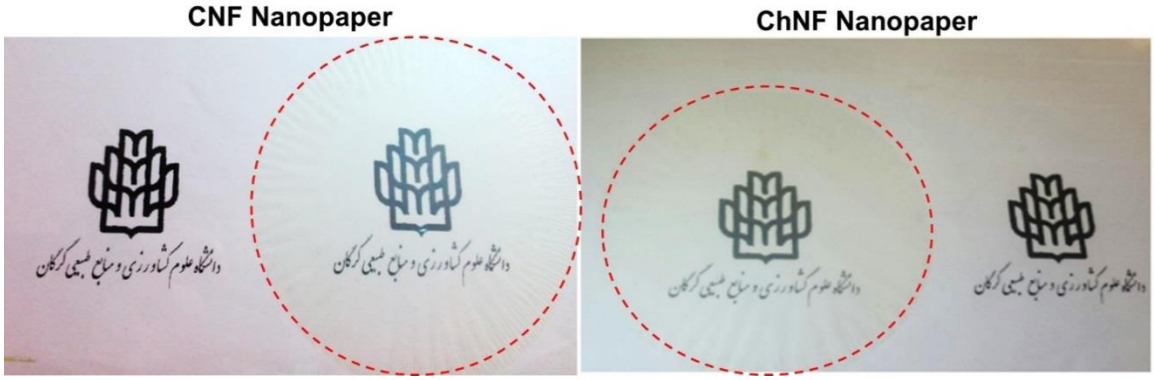
شکل ۳، ریزنگاره‌های AFM نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین مورد استفاده را نشان می‌دهد. متوسط قطر نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین به‌ترتیب ۳۵ و ۲۶ نانومتر به‌دست آمد. این تصاویر نشان می‌دهند که مرفولوژی نانوساختارهای مورد استفاده به‌صورت الیاف بوده، لذا از جمله نانوساختارهای تک بعدی هستند؛ یعنی دو بعد آن‌ها در مقیاس نانو و یک بعد آن‌ها (طول) در مقیاس غیرنانومتری (بیش از پنج میکرومتر) قرار دارد.



شکل ۳- ریزنگاره‌های AFM نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین.

Figure 3. AFM micrographs of CNF and ChNF.

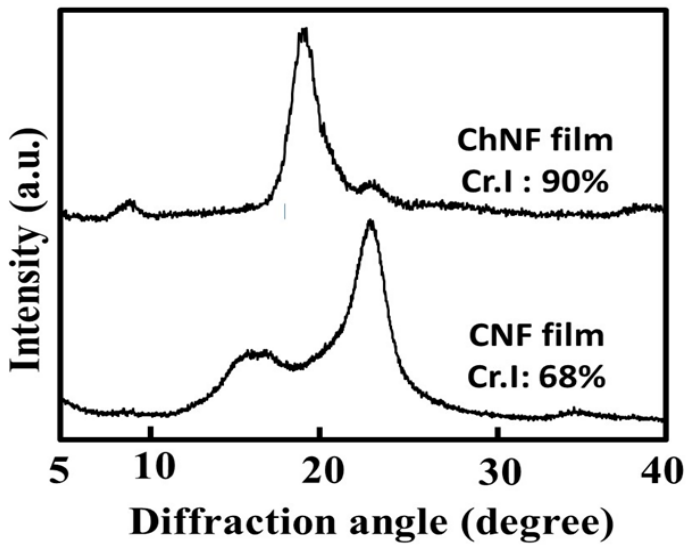
شکل ٤، شفافیت کیفی نانوکاغذ نانوسلولز و نانوکاغذ نانوکیتین را نشان می‌دهد. در هر دو شکل وضوح تصویر یک نمونه آرم و اسم دانشگاه با استفاده از نانوکاغذهای نانوالیاف و بدون آن‌ها ارزیابی و مقایسه شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود هر دو نانوکاغذ تصویر زیر خودشان را به وضوح نشان می‌دهند. البته شفافیت آن‌ها کمتر از شفافیت شیشه معمولی است. دلیل شفافیت زیاد نانوکاغذهای تولید شده را می‌توان در ابعاد نانومتری نانوالیاف‌های موجود در نانوکاغذ، ناهمواری سطح در مقیاس نانو، دانسیته زیاد و مقدار زیاد پیوندهای هیدروژنی در واحد حجم نسبت داد. از آن‌جایی که ابعاد نانوالیاف‌ها کم‌تر از طول موج نورمرئی (۸۰۰-٤۰۰ نانومتر) است بنابراین مانعی در برابر عبور نور ایجاد نمی‌کند و میزان شفافیت افزایش می‌یابد. هرچه ناهمواری سطح نانوکاغذ کم‌تر باشد تأثیر بیش‌تری برکاهش پراش نور می‌گذارد و نور کم‌تری را پراکنده می‌کند. نانوکاغذها به‌دلیل دانسیته زیاد (حدود یک گرم بر سانتی‌مترمکعب) و منافذ کمتر نسبت به کاغذ معمولی توانایی عبور نور بیشتر دارند (٤-۹). همچنین به‌دلیل وجود سطح پیوند بسیار زیاد هیدروژنی، محیط یکنواخت‌تر و پیوسته‌تری در نانوکاغذها ایجاد می‌شود لذا این مسأله موجب کاهش بی‌نظمی در عبور نورمرئی می‌شود. به این ترتیب، نانوکاغذهای تولید شده دارای ضریب انکسار نور و انحراف پرتو کم‌تری بوده و با عبور درصد بیش‌تری از پرتوهای موازی نور، نانوکاغذها شفاف‌تر به‌نظر می‌رسد (۲).



شکل ٤- عکس دوربین دیجیتال از شفافیت کیفی نانوکاغذ تهیه شده از نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین.

Figure 4. Images of qualitative transparency of CNF and ChNF nanopapers.

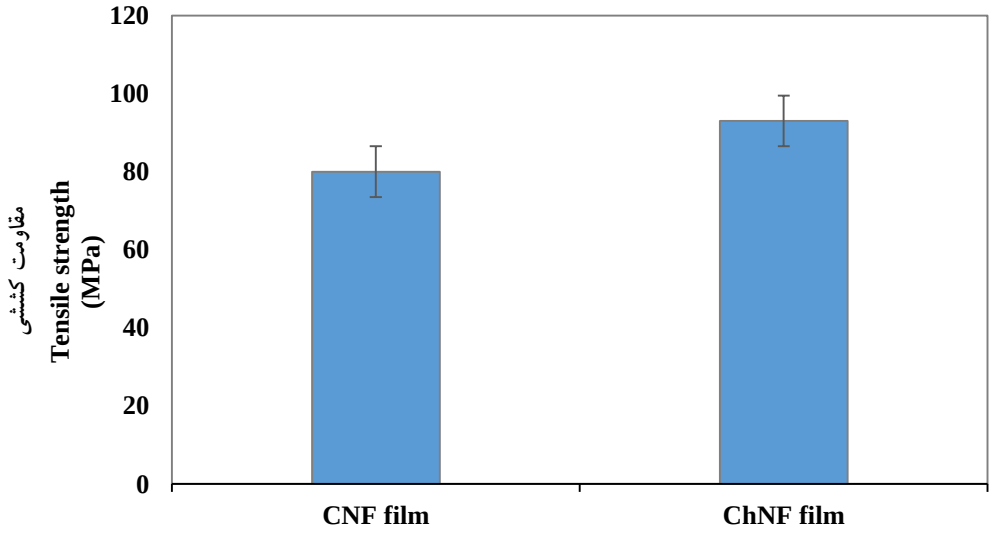
شکل ٥، منحنی XRD نانوکاغذ نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین و درجه کریستالی آن‌ها را نشان می‌دهد. نانوسلولز دارای چهار پیک در زوایه دوتتای ١٥، ١٦، ٢٢/٥ و ٣٥ و نانوکیتین دارای سه پیک در دوتتای ٩، ٢٠ و ٢٢/٥ درجه می‌باشد. علی‌رغم اینکه سلولز و کیتین از نظر شیمیایی صرفا در گروه عاملی متصل به کربن شماره دو حلقه پیرانوزی با هم اختلاف دارند ولی ساختار کریستالی آن‌ها با هم کاملا متفاوت بوده و موقعیت و نسبت پیک‌های کریستالی آن‌ها با هم فرق دارد. درجه کریستالی نانوسلولز و نانوکیتین به‌ترتیب ٦٨ و ٩٠ درصد بوده است که نشان می‌دهد نانوکیتین نسبت به نانوسلولز سهم بیش‌تری از بخش کریستالی دارد. افزایش سهم ناحیه کریستال در سلولز و کیتین می‌تواند نقش مؤثری بر خواص فیزیکی و مکانیکی محصولات ساخته شده با این نانوپلیمرهای زیستی داشته باشد (٩).



شکل ٥- منحنی XRD نانوسلولز و نانوکیتین و مقادیر درجه کریستالی آن‌ها.

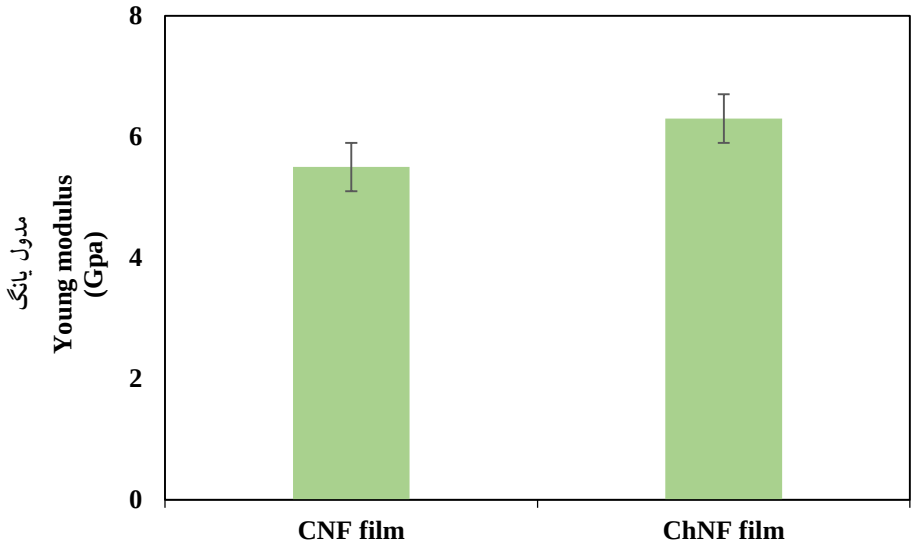
Figure 5. XRD curves of CNF and ChNF nanopapers together with their crystallinity index.

شکل‌های ٦، ۷ و ۸ به‌ترتیب مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش نانوکاغذهای ساخته شده از نانوسلولز و نانوکیتین را نشان می‌دهد. مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش نانوکاغذ نانوسلولز به ترتیب ۸۰ مگاپاسکال، ۵/۵ گیگاپاسکال و ٤/٥ درصد به‌دست آمد. برای نانوکاغذ نانوکیتین، این داده‌ها به‌ترتیب برابر با ۹۳ مگاپاسکال، ٦/۳ گیگاپاسکال و ٦/٤ درصد می‌باشد. نانوکاغذ تهیه شده از نانوالیاف‌های کیتین استحکام بیشتری نسبت به نانوکاغذ تهیه شده از نانوالیاف‌های سلولز نشان دادند. یکی از دلایل این مسأله را می‌توان به کوچک‌تر بودن قطر نانوالیاف کیتین نسبت به نانوالیاف سلولز نسبت داد. در مقیاس نانو (زیر ۱۰۰ نانومتر)، با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات، سطح ویژه به‌طور تصاعدی افزایش یافته و این به‌معنای حضور گروه‌های هیدروکسیل بیشتری در سطح ذره و مشارکت آن‌ها در تشکیل پیوندهای هیدروژنی بیش‌تر می‌باشد که نهایتا منجر به افزایش مقاومت‌های مکانیکی شده است (۹) یکی دیگر از دلایل بیشتربودن مقاومت‌های نانوکاغذ نانوکیتین، بیشتر بودن درجه کریستالی آن نسبت به درجه کریستالی نانوسلولز است. به‌طور کلی و با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها نظیر نسبت شکلی، افزایش درجه کریستالی سبب افزایش مقاومت‌ها می‌گردد (٤-۹) چرا که در نواحی کریستالی زنجیرها به‌طور منظم در کنار هم قرار گرفته و از حداکثر ظرفیت تشکیل پیوند هیدروژنی استفاده شده است.



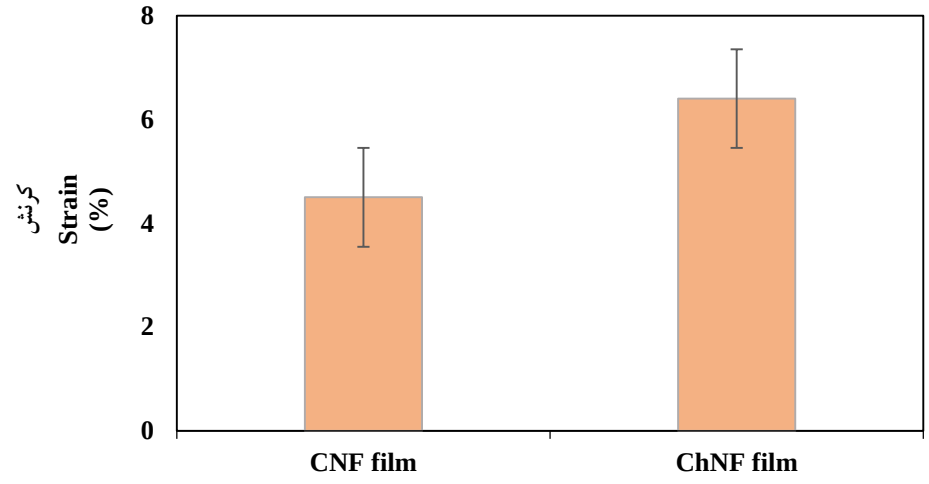
شکل ٦- مقاومت کششی نانوکاغذهای تهیه شده از نانوسلولز و نانوکیتین.

Figure 5. Tensile strength of nanopapers prepared from CNF and ChNF.



شکل ۷- مدول یانگ نانوکاغذهای تهیه شده از نانوسلولز و نانوکیتین.

Figure 5. Young's modulus of nanopapers prepared from CNF and ChNF.



شکل ۸- کرنش نانوکاغذهای تهیه شده از نانوسلولز و نانوکیتین.

Figure 5. Strain of nanopapers prepared from CNF.

جدول ۱، نتایج آزمون نفوذپذیری نانوکاغذها به هوا را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که نانوکاغذهای تهیه شده از نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین نسبتا به هوا کاملا نفوذناپذیرند چون نفوذپذیری آن‌ها که با تست نفوذپذیری گرلی ارزیابی گردید، هیچ هوایی از این نانوکاغذها عبور نکرده و لذا میزان نفوذپذیری آن‌ها صفر به‌دست آمد. نفوذناپذیری نانوکاغذها را می‌توان این طورتحلیل کرد که در اثر فرآیند تبدیل میکروساختارهای سلولز و کیتین به واحدهای نانومتری (نانوالیاف‌ها) سطح ویژه به‌شدت افزایش می‌یابد. کاهش قطری و افزایش سطح ویژه سبب تشکیل ساختاری چگال‌تر در زیر پرس و ایجاد سطح

پیوند بسیار گسترده‌تری در ساختار نانوکاغذ نانوالیاف‌ها می‌گردد. اجزای اصلی در نانوکاغذ نانوالیاف عمدتا شامل نانوکریستال‌های نفوذناپذیرند که مولکول‌های هوا برای عبور از بین آن‌ها باید مسیر پیچ‌درپیچ و طولانی‌تری را طی کنند اما به‌دلیل ساختار متراکم نانوالیاف‌ها، جریان حرکت مولکول‌های هوا در این مسیر زیگزاگی متوقف می‌شود (٦).

جدول ۱- نفوذپذیری به هوا نانوکاغذهای نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین.

Table 1. Air permeability of CNF and ChNF nanopapers.

نمونه Sample	نفوذپذیری به هوا ($\mu mPa^{-1}s^{-1}$) Air permeability
نانوکاغذ نانوالیاف سلولز Cellulose nanofiber nanopaper	0
نانوکاغذ نانوالیاف کیتین Chitin nanofiber nanopaper	0

نتیجه‌گیری

در این پژوهش دو نوع نانوکاغذ از نانوالیاف سلولز و نانوالیاف کیتین با روش فیلتراسیون خلأ ساخته شد. قطر نانوالیاف کیتین اندکی کمتر از قطر نانوالیاف سلولز به‌دست آمد. ژل نانوسلولز و نانوکیتین قابلیت جذب آب زیادی دارند به‌طوری که علی‌رغم دارا بودن حدود دو درصد ماده جامد، آب آزاد آن‌ها با چشم دیده نمی‌شد. مقاومت کششی نانوکاغذ نانوالیاف کیتین به‌دلیل کوچک‌تر بودن ابعاد نانوکیتین و نیز به‌دلیل بیشتر بودن درجه کریستالی آن، بیشتر از مقاومت کششی نانوکاغذ نانوالیاف سلولز به‌دست آمده است. هر دو نوع نانوکاغذ تقریبا شفاف بوده به‌طوری که می‌توان متن و شکل پشت آن‌ها را زمانی که کاملا به آن چسبیده باشند رؤیت کرد. با عنایت به ویژگی‌های فنی که نانوسلولز و نانوکیتین دارند، کاربردهای متعددی را می‌توان برای آن‌ها در نظر گرفت؛ لذا انتظار می‌رود در آینده نزدیک شاهد ورود محصولات این نانوساختارهای زیست‌پایه به چرخه زندگی بشر باشیم.

منابع

1. Al Sagheer, F.A., Al-Sughayer, M.A., Muslim, S., and Elsabee, M.Z. 2009. Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. Carbohydrate Polymers, 77(2): 410-419.
2. Hadilam, M.M., Afra, A., Ghasemian, A., and Yousefi, H. 2014. Preparation and evaluation of nanoclayer cellulose properties prepared by milling method. Forest and Wood Science and Technology Researches, 20(2): 139-149.
3. Irimia-Vladu, M. 2014. "Green" electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. Chemical Society Reviews, 43(2): 588-610.
4. Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., and Yano, H. 2007. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. Applied Physics A, 89(2): 461-466.
5. Izze, S., Yousefi, H., Meshkor M., Rasouli, D. 2018. Production and Applications of Transparent Nanofilms with Nanocellulose and Nanochitin. National Conference on Technology Development. Islamic Azad University, Ali Abad Katoul Branch. 8.
6. Izze, S., Yousefi, H., Meshkor M., and Rasouli, D. 2018. Production and

examination of properties of nanofilms prepared from chitin nanofibers. National Conference on Technology Development. Islamic Azad University, Ali Abad Katoul Branch. 7.

7. Rezaei, Z., and Yousefi, H. 2014. Applications of nano-chitin and nano-chitosan. Nano Science and Technology Conference. Payame Noor University of Gorgan.10.
8. Nam, S., French, A.D., Condon, B.D., and Concha, M. 2016. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose Iβ and cellulose II. Carbohydrate polymers, 135, 1-9.
9. Yousefi, H., Faezipour, M., Hedjazi, S., Mousavi, M.M., Azusa, Y., and Heidari, A.H. 2013. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. Industrial Crops and Products, 43: 732-737.
10. Zhang, K., Zong, L., Tan, Y., Ji, Q., Yun, W., Shi, R., and Xia, Y. 2016. Improve the flame retardancy of cellulose fibers by grafting zinc ion. Carbohydrate polymers, 136: 121-127.

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources
J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 25 (3), 2018
http://jwfst.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/jwfst.2018.15021.1747

Comparative study on the properties of nanopapers prepared from cellulose and chitin nanofibers

S. Izee[1], *H. Yousefi[2], M. Mashkour[2] and D. Rasouli[2]
[1]M.Sc. Student, Dept., of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, [2]Assistant Prof., Dept, of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran
Received: 05/04/2018; Accepted: 11/27/2018

Abstract

Background and objective: During last two decades, nano-biomaterials like cellulose nanofiber (CNF) and chitin nanofiber (ChNF) have attracted the attention of many researchers to make different products. The most important properties of these nanomaterials are bio-compatibility, bio-degradability, renewability, owning cheap available raw materials, owning high mechanical properties and safety. Based on these promising properties, a wide variety of applications has been created for these nanomaterials. One of these products is transparent and tough nanopaper in which hydrogen bounds are created among nanofibers with no adhesive or additives. In recent years, many researchers have been focused on the production, optimization of properties and utilization of CNF and ChNF nanopapers in different applications. Based on the technical and functional properties of CNF and ChNF and nanopapers, as well as the necessity of doing more investigation and evaluation on these nano-materials and nano-products for the future researches and applications, it was aimed to compare the properties of CNF and ChNF nanopapers in this study.

Materials and methods: To do this research, CNF and ChNF gels were prepared from Nano Novin Polymer Co. (Iran). To make nanopapers, the gels were first converted to mat using vacuum filtration process and then the mats dried in a vacuum oven at 70 °C for 24h. The fabricated CNF and ChNF nanopapers were characterized using atomic force microscope (AFM), qualitative transparency, X-ray diffraction (XRD), tensile, and air permeability tests.

Results: The results showed that the average diameter of CNF and ChNF was 35 and 26 nm, respectively. The nanopapers prepared from both CNF and ChNF showed complete barrier properties against air. The XRD curves of CNF and ChNF nanopapers were completely different. The crystallinity index of CNF and ChNF nanopapers obtained were 68% and 90%, respectively. The tensile strength, Young's modulus and strain of ChNF nanopaper were higher than those of CNF nanopaper.

Conclusions: CNF and ChNF are both nanomaterials simultaneously owning the most important technical, economic and environmental properties. Also, the nanopapers made from these nanofibers showed promising physical and mechanical properties including complete barrier properties to air, high transparency, and mechanical properties; hence, based on these promising properties and ongoing intensive researches on this product, CNF and ChNF expect to be used in a wide variety of applications including medicine, papermaking, electronic, magnetic, food packaging, etc.

Keywords: Cellulose nanofiber, Chitin nanofiber, Nanocellulose nanopaper, Physical properties, Mechanical properties

*Corresponding author: hyousefi@gau.ac.ir