

## اصلاح سطح نانوبلورهای سلولز با استفاده از پلاسمای رادیو فرکانسی

## چکیده

در این تحقیق تأثیر پلاسمای رادیو فرکانسی هگزامتیل دی سیلوکسان (HMDSO) روی خواص فیزیکی و آب‌گریزی نانوبلور سلولز (CNC) بررسی شده است. از این رو شاخص بلورینگی، تغییرات در گروه‌های عاملی، توپوگرافی سطح فیلم‌ها، پایداری حرارتی CNC و نانوبلور سلولز بعد از تیمار پلاسما (mCNC)، پراکنش در حلال‌های قطبی و غیر قطبی و زاویه تماس استاتیک بررسی شدند. طیف‌بینی XRD، عدم تغییر شاخص بلورینگی CNC را در اثر تیمار پلاسما نشان داد. جایگزینی بخشی از گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های Si به وسیله طیف‌سنجی FTIR تأیید شد. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، افزایش ناهمواری سطح فیلم mCNC را نشان داد و آنالیز حرارتی TGA، افزایش میزان پایداری حرارتی mCNC را نسبت به CNC به اثبات رساند. بهبود خواص آب‌گریزی mCNC به وسیله اندازه‌گیری زاویه تماس نشان داده شد. همچنین بررسی پراکنندگی mCNC در استون نشان داد که تیمار پلاسمای HMDSO روشی مناسب برای پراکنش بهتر و پایدارتر mCNC در حلال‌های غیر قطبی است.

**واژگان کلیدی:** تیمار پلاسما، هگزامتیل دی سیلوکسان، نانوبلور سلولز، پراکنندگی.

مجید محمدپور کلیجی<sup>۱</sup>

محمد آزاد فلاح<sup>۲\*</sup>

مجید عزیزی<sup>۳</sup>

محمد مهدی فائزی پور<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۳</sup> استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۴</sup> استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

[adfalah@ut.ac.ir](mailto:adfalah@ut.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۱۵

## مقدمه

به دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی ناشی از آلاینده‌های پلیمرهای سنتزی و عدم وجود زیرساخت‌های کافی برای بازیافت ضایعات بسیاری، تأکید بر گسترش استفاده از بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر افزایش یافته است. اما عملکرد نسبی ضعیف بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر از نظر پایداری گرمایی، استحکام مکانیکی و نفوذناپذیری در برابر عبور گاز دارای محدودیت‌هایی است. برای غلبه بر این مشکلات می‌توان به راهکارهایی همچون استفاده از نرم‌کننده‌های مناسب، ترکیب با سایر بسپارها، بهینه‌سازی شرایط تبلور و استفاده از افزودنی‌های مناسب اشاره کرد. علاوه بر این، استفاده از تقویت‌کننده‌های نانومتری و

تولید نانو کامپوزیت‌ها از جمله روش‌های مؤثری است که برای بهبود خواص کاربردی فیلم‌های زیست‌بسپاری طی سال‌های اخیر رواج یافته است [۱]. نانوبلور سلولز (CNC) از جمله زیست پلیمرهای نانو ابعادی استخراج شده از منابع سلولزی است که به جهت خواص ویژه نظیر سازگاری زیستی، خواص مکانیکی خوب، ضریب ظاهری بالا و همچنین قابلیت تولید از منابع آلی و تجدید پذیری مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. بدیهی است به منظور دستیابی به ویژگی‌های مطلوب و عملکرد باثبات در مواد کامپوزیتی، پراکنش ذرات سلولز در ماتریس

<sup>۱</sup> Cellulose nanocrystal

<sup>۲</sup> Dispersion

فرآیند (ترکیب گاز پلاسما، نوع تخلیه، فشار، جریان گازی، مدت‌زمان تیمار) و سطح لایه بستگی دارد [۷ و ۸]. هدف از این تحقیق، ارزیابی عملکرد اصلاح سطحی و بهبود خواص آب‌گریزی نانوبلورهای سلولز (CNC) با استفاده از پلاسمای رادیو فرکانسی HMDSO است. بر این اساس، تیمارهای متفاوتی شامل توان و زمان مختلف پلاسما استفاده شده است. به‌منظور دستیابی به ویژگی‌های مطلوب و عملکرد باثبات در مواد کامپوزیتی پراکنش ذرات سلولز در ماتریس بسپاری یک ضرورت است. بنابراین در این تحقیق سعی شده است با توسعه تجهیزات مناسب تولید پلاسمای رادیو فرکانسی (RF)<sup>۴</sup> نسبت به اصلاح نانوبلور سلولز به‌عنوان فاز تقویت‌کننده به‌طور مناسبی اقدام و سپس ویژگی‌های فیزیکی و آب‌گریزی نانوبلور سلولز تیمار شده ارزیابی شود.

### مواد و روش‌ها

از CNC اهدایی از طرف آزمایشگاه فرآورده‌های جنگل (FPL)<sup>۵</sup> ایالات‌متحده (تولیدشده به روش هیدرولیز اسید با سولفوریک اسید) برای مطالعات استفاده شد. هگزامتیل دی‌سیلوکسان (C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>, HMDSO) از شرکت مرک آلمان با جرم مولکولی ۱۶۲/۳۸ g/mol، چگالی ۰/۷۶۴ g/cm<sup>3</sup> و دمای جوش ۱۰۱ درجه سانتی‌گراد با خلوص ۹۸ درصد تهیه شد. استون به‌عنوان حلال از شرکت مرک آلمان با درجه خلوص ۹۸ درصد تهیه شد. گاز آرگون هم با گرید ۶ و خلوص ۹۹/۹۹ درصد از شرکت سپهر گاز کاویان تهیه گردید.

### طراحی و ساخت دستگاه تیمار پلاسمای RF

برای انجام این تحقیق، دستگاه تیمار پلاسمای رادیو فرکانسی، مطابق شکل ۱ با مشاوره شرکت هورتاش سپهر آریا طراحی و ساخته شد. منبع تغذیه رادیو فرکانسی با فرکانس ۵۵۰ مگاهرتز و ولتاژ ۲۵۰۰ ولت، پلاسمای لازم برای تیمار CNC را فراهم ساخت. برای کنترل فرآیند پلاسما، با تغییر ولتاژ ورودی منبع پلاسما، مقدار ولتاژ خروجی تنظیم شد. راکتور پلاسما از جنس شیشه کوارتز

بسپاری یک ضرورت است. درواقع تشکیل دلمه<sup>۱</sup> در فاز پراکنده (تقویت‌کننده) به دلیل اثرات مخرب ناشی از تمرکز تنش، تأثیر نامطلوبی بر کامپوزیت نهایی خواهد گذاشت [۲]. از این‌رو جلوگیری از دلمه شدن ذرات سلولز و بهبود پراکنش آن به‌ویژه در ماتریس‌های غیر قطبی از طریق اصلاح سطوح سلولز رویکرد مهمی تلقی می‌شود [۳]. پلاسما چهارمین حالت مواد بعد از جامد، مایع و گاز است و این امکان وجود دارد که به‌صورت مصنوعی از گاز نسبتاً یونیزه شده شامل ترکیبی از یون‌ها، الکترون‌ها، اتم‌ها، رادیکال‌ها و غیره تعریف کرد [۴]. در این خصوص، تیمار پلاسما به‌واسطه خواص ویژه شامل عدم نیاز به حلال، کنترل خوب واکنش و دوره کوتاه تیمار به‌عنوان روشی مطمئن جهت تیمار سطح مواد با سرعت بالا موردتوجه قرار گرفته است. در این روش، ذرات شیمیایی فعال مختلف با تغییر نوع گاز تغذیه به سطح مواد اتصال می‌یابند. مهم‌ترین هدف تیمار سطحی الیاف توسط پلاسما در مواد کامپوزیتی، اصلاح ساختار فیزیکی و شیمیایی لایه سطحی آنها و بهبود مقاومت اتصال الیاف - ماتریس است. پلاسما می‌تواند سبب برانگیختگی، یونیزاسیون یا شکست مولکول‌های واکنش‌دهنده نظیر هگزامتیل‌دی‌سیلوکسان (HMDSO)<sup>۲</sup> شود. همچنین پلاسما، می‌تواند ناهم‌واری، بسپارش، تشکیل پیوند عرضی و دیگر تأثیرات فیزیکی و شیمیایی روی سطح CNC ایجاد نماید [۵]. همچنین از پلاسما جهت کمک به رسوب بخار مواد شیمیایی<sup>۳</sup> یا واکنش‌های پلیمریزاسیون استفاده می‌شود [۶]. پلیمرهای تولیدی با پلیمریزاسیون پلاسما نسبت به پلیمرهای متداول حتی در حالت به‌کارگیری از مونومر یکسان خیلی تفاوت دارند. این ویژگی‌های منحصربه‌فرد پلیمرهای پلاسما به خاطر مکانیسم واکنشی ویژه است که شامل شکست مونومر، شکل‌گیری موقعیت‌های فعال و بازترکیب ذرات فعال می‌شود؛ بنابراین پلیمرهای پلاسما دارای پیوندهای عرضی بالا، مقاوم به نفوذ آب و دارای اتصال خوب با بیشتر لایه‌ها خواهند بود. ترکیبات شیمیایی و خواص سطحی فیلم‌های پلیمری به‌شدت به پارامترهای

<sup>1</sup> Aggregation

<sup>2</sup> Hexamethyldisiloxane

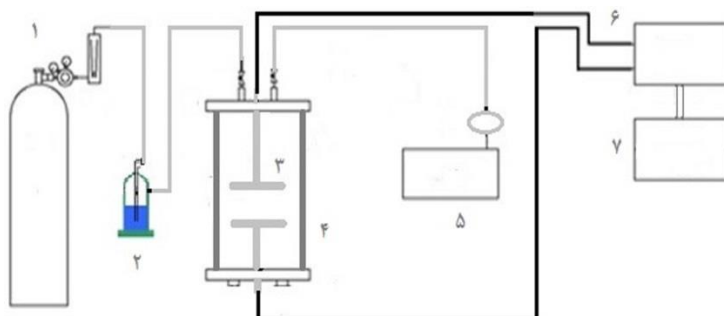
<sup>3</sup> Chemical vapor deposition

<sup>4</sup> Radio frequency

<sup>5</sup> Forest Products Laboratory in Madison, WI., USA,

برای تزریق HMDSO به راکتور پلاسما از گاز شور مطابق شکل ۱ با استفاده از گاز آرگون استفاده شد.

ساخته شد. در این راکتور دو الکتروود برای ایجاد پلاسما و همچنین قرارگیری نمونه نصب شد. خلاء لازم برای ایجاد شرایط پلاسما توسط پمپ ولنو VE-115N فراهم شد.



شکل ۱- طرح شما تیک از دستگاه تیمار پلاسمای رادیو فرکانسی و اجزاء مربوطه: ۱- مخزن گاز و تجهیزات کنترل فشار، ۲- مخزن تزریق مونومر (گاز شوی)، ۳- الکتروود القاء پلاسما، ۴- راکتور استوانه‌ای از جنس شیشه کوارتز، ۵- پمپ مکشی، ۶- منبع پلاسمای رادیو فرکانسی ۷- ترانس تغذیه

از روش شستشو با استون استفاده شد. در این روش بعد از افزودن CNC به حلال استون، توسط همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شدند. سپس برای جداسازی CNC از استون، سوسپانسیون به مدت ۱۰ دقیقه در دور ۸۵۰۰ سانتریفوژ شد. به منظور تعیین بهترین تیمار پلاسما از نظر زمان و توان از CNC تیمار شده به روش ریخته‌گری فیلم ساخته شد.

### تیمار CNC با پلاسمای RF

برای کاهش آب‌دوستی CNC و پراکنش بهتر در ماتریس بسپاری آب‌گریز، تیمارهای پلاسمای HMDSO مطابق جدول ۱ طراحی و اجرا شد. در این روش، مقدار مشخصی CNC داخل ظرف پتری دیش پخش و سپس داخل راکتور پلاسما روی الکتروود قرار داده شد. پس از تیمار پلاسما، برای جداسازی ناخالصی و ذرات پیوند نداده

جدول ۱- طراحی آزمایش‌های مربوط به تیمار CNC با پلاسمای گاز آرگون/HMDSO

شماره تیمار	توان پلاسما (وات)	زمان تیمار (ثانیه)
۴-۱	۹۰	۱۲۰، ۲۴۰، ۳۶۰ و ۴۲۰
۸-۵	۱۱۰	۱۲۰، ۲۴۰، ۳۶۰ و ۴۲۰
۱۲-۹	۱۴۰	۱۲۰، ۲۴۰، ۳۶۰ و ۴۲۰
۱۶-۱۳	۱۷۰	۱۲۰، ۲۴۰، ۳۶۰ و ۴۲۰
۲۰-۱۷	۱۹۰	۱۲۰، ۲۴۰، ۳۶۰ و ۴۲۰

واتمن به روش لایه نشانی ایجاد شد. پس از تهیه فیلم CNC لایه نشانی شده، نمونه‌ها در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۶۵ درصد خشک شدند.

### تهیه فیلم CNC به روش قالب‌گیری

برای انجام آزمون‌های مختلف در این تحقیق فیلم‌های CNC با روش قالب‌گیری تهیه شدند (گرمای ۵ گرم بر مترمربع). برای این منظور، ابتدا مقدار مشخصی از CNC

### تهیه فیلم CNC به روش لایه نشانی

ابتدا مقدار مشخصی از CNC به آب مقطر اضافه شد. سوسپانسیون با همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد و سپس برای پراکنش بهتر CNC در آب به مدت ۱۵ دقیقه تحت تیمار فراصوت قرار داده شد. در آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس، لایه‌نازکی از CNC بکر و تیمار شده با پلاسمای هگزامتیل‌دی‌سیلوکسان (HMDSO) توسط فیلتراسیون خلاء روی کاغذ صافی

ناشی از تخریب آن با استفاده از نمودار مشتق تجزیه گرماوزن‌سنجی نسبت به دما با استفاده از نرم‌افزار دستگاه TGA محاسبه شد.

### توپوگرافی سطح فیلم‌ها با استفاده از

#### میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)<sup>۴</sup>

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل ENTEGRA توپوگرافی و اطلاعات کمی ویژگی‌های سطحی نمونه‌های تصویربرداری شده استفاده شد. مطالعات سطحی فیلم‌ها با روش غیر تماسی تحلیل شد. مجموع داده‌های حاصل از هر نمونه به تصاویر سه‌بعدی تبدیل و پارامترهای کمی مربوط به زبری ( $S_d$ ،  $S_a$ ،  $S_q$ ) به‌وسیله نرم‌افزار دستگاه و با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده از تصاویر محاسبه شد.

#### بررسی پراکنش سوسپانسیون CNC در حلال-

##### های مختلف

برای بررسی اثر تیمار پلاسما رادیو فرکانسی بر پراکندگی نانو کریستال سلولز (CNC)، سوسپانسیون ۳ درصد وزنی از CNC بکر و اصلاح‌شده (mCNC) به‌طور جداگانه آماده شد و برای اختلاط و پراکنش هر یک از مواد تیمار شده و تیمار نشده در حلال آب و استون از همزن مغناطیسی و دستگاه التراسونیک به ترتیب به مدت ۶۰ دقیقه و ۱۵ دقیقه استفاده شد. سرانجام نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری و عکس‌برداری از آنها انجام شد.

به آب مقطر اضافه شد. سپس سوسپانسیون با همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد و برای پراکندگی بهتر CNC در آب به مدت ۱۵ دقیقه در معرض تیمار فراصوت قرار داده شد. سپس سوسپانسیون داخل پتری دیش ریخته و در دمای محیط خشک شد.

#### طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR)<sup>۱</sup>

طیف‌سنجی مادون‌قرمز برای بررسی تغییرات در گروه‌های عاملی قبل و بعد از تیمار پلاسما با استفاده از دستگاه طیف‌سنج BOMEM ساخت کشور کانادا انجام شد. طول‌موج دستگاه برای آنالیز نمونه‌ها در محدوده طیفی  $4000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $600 \text{ cm}^{-1}$  تنظیم شد.

#### طیف‌بینی پراش پرتو ایکس (XRD)

برای انجام طیف‌بینی XRD از دستگاه پراش‌سنج، مدل D8 advance ساخت شرکت Bruker آلمان استفاده شد. برای انجام آزمون، مولد پرتو ایکس در  $40 \text{ کیلوولت}$  و  $40 \text{ میلی‌آمپر}$  تنظیم شد. پرتو بازتابشی از نمونه‌ها، در دمای محیط و در محدوده زاویه  $2\theta = 2^\circ - 65^\circ$  جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. مطابق روش اوج ارتفاع سگال<sup>۲</sup> [۹]، شاخص تبلور (CI) هر نمونه با توجه به رابطه ۱ محاسبه شد.

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

درحالی‌که  $I_{am}$  کمترین مقدار شدت ( $2\theta = 18/6^\circ$ ) و  $I_{002}$  بیشترین مقدار شدت ( $2\theta = 22/8^\circ$ ) است.

#### آنالیز گرماوزن‌سنجی (TGA)<sup>۳</sup>

برای بررسی خواص گرمایی و تخریب حرارتی CNC، از آزمون گرماوزن‌سنجی مدل Universal V4.5A TA Instruments استفاده شد. برای این منظور نمونه‌هایی از فیلم CNC با وزن ۶ میلی‌گرم در دستگاه TGA قرار داده شد و از دمای  $25^\circ \text{C}$  تا  $500^\circ \text{C}$  با سرعت  $10^\circ \text{C}/\text{min}$  تحت اتمسفر نیتروژن گرمادهی شدند. کاهش وزن نمونه‌ها در حین افزایش دما ثبت شد و سرعت کاهش وزن

<sup>1</sup> Fourier transform infrared spectroscopy

<sup>2</sup> Segal height peak method

<sup>3</sup> Thermogravimetric analysis

<sup>4</sup> Atomic force microscope

ناحیه  $1162-1030 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-O و C-H حلقه‌های کربوهیدراتی سلولز است. پیک مشاهده شده در  $900-895 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای گلیکوزیدی در پلی ساکاریدها است و اتصال گلیکوزیدی بین واحدهای گلوکزی در سلولز را نشان می‌دهد [۱۰]. مقایسه دو طیف نشان می‌دهد که پس از تیمار پلاسمای HMDSO سطح فیلم CNC دو پیک جذبی جدید (شکل ۲-ب) ظاهر شده‌اند که پیک ناحیه  $1261 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های  $\text{Si-CH}_3$  و پیک ناحیه  $802 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه Si-O-C است. از برخورد الکترون پلازما به ترکیب HMDSO، گروه‌های عاملی Si-O-Si شکسته شده و پیوند جدید Si-O-C در CNC تیمار شده تشکیل شده است. با توجه به همپوشانی پیک‌های بزرگ جذبی C-O مربوط به الیاف سلولزی در محدوده بین  $1000$  تا  $1100 \text{ cm}^{-1}$  با پیک جذب Si-O-Si در  $1055 \text{ cm}^{-1}$ ، پیک جذب مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند Si-O-Si در طیف دیده نمی‌شود [۱۰ و ۱۱]. همچنین طیف FT-IR نشان‌دهنده تشکیل گروه‌های Si-OH و Si-O-Si روی سطوح CNC و کاهش گروه‌های OH است که موجب افزایش خاصیت آب‌گریزی فیلم CNC شده است.

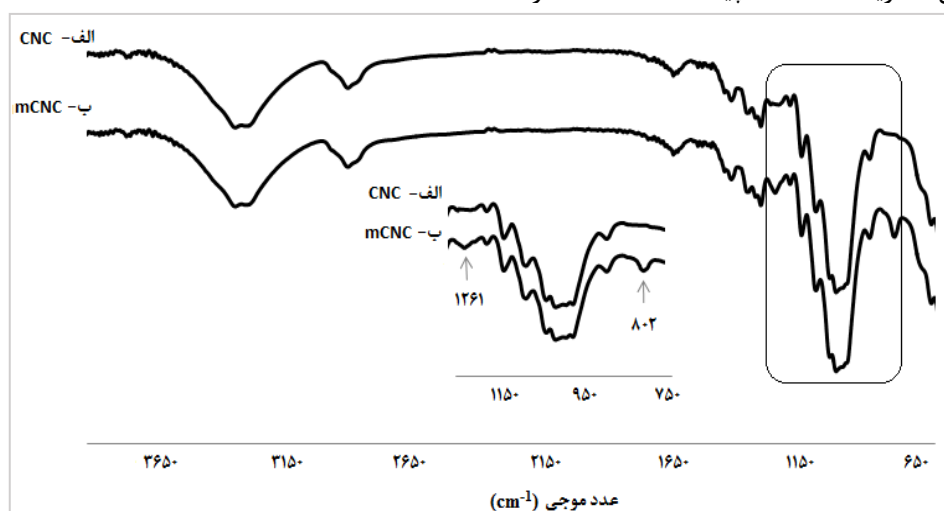
## اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک آب

برای بررسی میزان آب‌دوستی فیلم‌های نانو سلولز از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس با آب مدل G10 ساخت شرکت Kruss آلمان استفاده شد. برای اندازه‌گیری زاویه تماس، سه نقطه روی هر نمونه انتخاب و به روش قطره چسبیده آزمایش شد و میانگین زوایای به دست آمده به عنوان زاویه تماس با آب فیلم مربوطه در نظر گرفته شد.

## نتایج و بحث

### طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)

برای مطالعه ساختار شیمیایی CNC قبل و بعد از تیمار پلاسمای HMDSO از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. در شکل ۲، طیف‌های FT-IR فیلم‌های CNC بکر و mCNC نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده شده در  $3390$  و  $2900$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های عاملی هیدروکسیل آزاد و گروه‌های C-H سلولز هستند. پیک موجود در  $1640 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده آب جذب شده توسط بخش‌های بلوری سلولز است. پیک‌های موجود در  $1430$  و  $1314$  به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی متقارن و خمشی گروه‌های C-H و C-O حلقه‌ها در پلی ساکاریدها هستند. پیک مشاهده شده در



شکل ۲- طیف‌های FT-IR نمونه‌های (الف) CNC بکر و (ب) mCNC

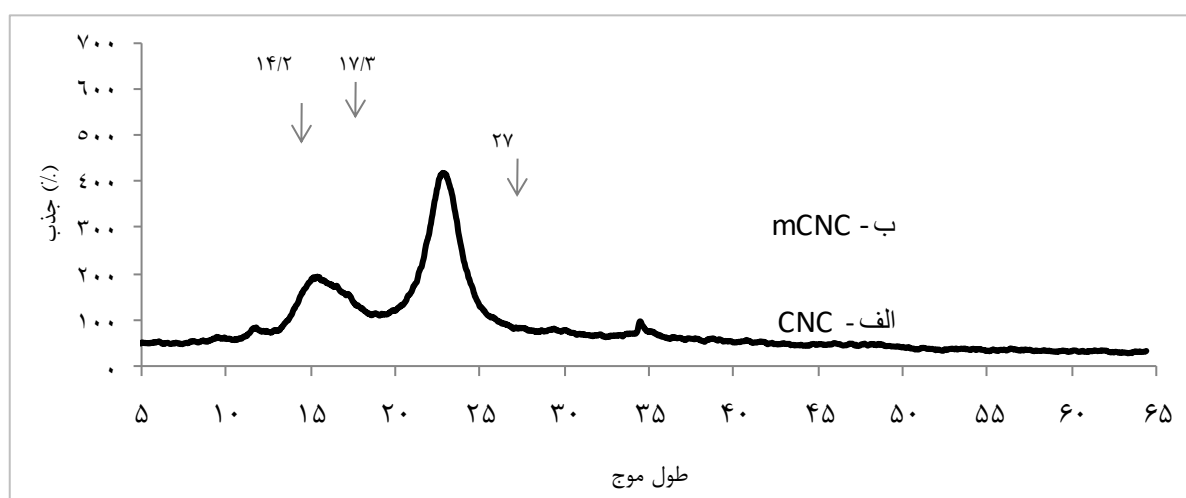
از روش محاسباتی سگال استفاده شد (۹). در این تحقیق پیک در ناحیه  $2\theta = 18/6^\circ$  که نشان‌دهنده مناطق آمورف در CNC است، با شدتی برابر ۱۰۱ اندازه‌گیری شد.

### طیف‌بینی پراش پرتو ایکس (XRD)

برای بررسی اثر تیمار پلازما HMDSO بر درصد تبلور CNC از طیف‌بینی XRD و برای تعیین درصد تبلور CNC

در جریان تیمار پلاسما، کاهش اندک در شدت پیک‌ها در ناحیه  $2\theta$  برابر  $34/6^\circ$ ،  $18/8^\circ$  و  $18/6^\circ$  در mCNC نسبت به CNC بکر دیده می‌شود که حفظ ساختار سلولز آنها را تأیید می‌کند [۱۳]. با توجه به نتایج طیف‌بینی XRD، تیمار CNC با پلاسما باعث ایجاد پیک‌های جدیدی در ناحیه  $2\theta$  برابر  $14/2^\circ$ ،  $17/3^\circ$  و پیک کوچکی در  $27^\circ$  شده است. با این وجود، روش تیمار پلاسما تأثیری بر ناحیه بلوری CNC نشان نمی‌دهد.

همچنین پیک در ناحیه  $2\theta = 22/8^\circ$  که نشان‌دهنده مناطق بلوری در CNC است، با شدتی برابر ۴۶۷ اندازه‌گیری شد. در شکل ۳، نتایج حاصل از بررسی ساختار CNC قبل و بعد از تیمار پلاسما HMDSO با استفاده از آزمون XRD نشان داده شده است. طیف XRD مربوط به CNC بکر شبیه طیف سلولز I است. در سلولز بکر پیک‌هایی در نواحی  $2\theta$  برابر با  $16/5^\circ$ ،  $22/6^\circ$  و  $34/6^\circ$  مربوط به صفحات (۱۰۱) / (۱۰۱) و (۰۰۲) و (۰۴۰) مشاهده می‌شود [۱۲]. به دلیل بروز تغییرات کوچک در ساختار CNC



شکل ۳- طیف‌های XRD فیلم‌های CNC بکر و mCNC

### نتایج بررسی مکان نگاری سطح با میکروسکوپ

#### نیروی اتمی (AFM)

برای بررسی تأثیر عوامل مختلف تأثیرگذار بر ساختار سطحی و همچنین تأثیر بر خواص فیزیکی، مکانیکی و نفوذپذیری فیلم نانو سلولز در مقیاس نانو از AFM استفاده شده است. بررسی سطح و زبری سبب شناخت بهتر مشخصات مواد می‌شود. تصاویر دوبعدی و سه‌بعدی AFM تهیه شده از سطح CNC بکر و mCNC در شکل ۴ نشان داده شده است. همچنین در جدول ۲، مقادیر کمی مکان نگاری<sup>۱</sup> به دست آمده برای متغیرهای اصلی زبری سطوح CNC بکر و mCNC شامل زبری متوسط ( $S_a$ )، ریشه میانگین مربعات زبری ( $S_q$ ) و شیب نقاط روی سطح به استثنای لبه‌ها ( $S_{dq}$ ) مقایسه شده‌اند [۱۴]. طبق نتایج

به‌طور کلی، حفظ ساختار بلوری مواد به‌ویژه برای کاربردهای خاصی مانند تولید کامپوزیت‌ها بسیار مهم است. تیمار شیمیایی CNC باعث کاهش درجه بلورینگی آن و همچنین تضعیف اثرات تقویت‌کنندگی CNC در فیلم پلیمری می‌شود. بنابراین ساختار بلوری CNC نقش مهمی در تقویت‌کنندگی آن دارد و حفظ این خواص در طی تیمار خیلی مهم است [۱۲]. با استفاده از فرمول سگال، درجه بلورگی mCNC و درجه بلورگی CNC بکر ۷۸ درصد محاسبه شد که نشان‌دهنده درجه بلورگی بیشتر CNC است. بنابراین کاهش درجه بلورگی نمونه تیمار پلاسما HMDSO مشاهده نشد. این نشان‌دهنده آن است که تیمار پلاسما، تیمار سطحی است و تغییری در ناحیه بلوری CNC ایجاد نمی‌شود.

<sup>۱</sup> Topography

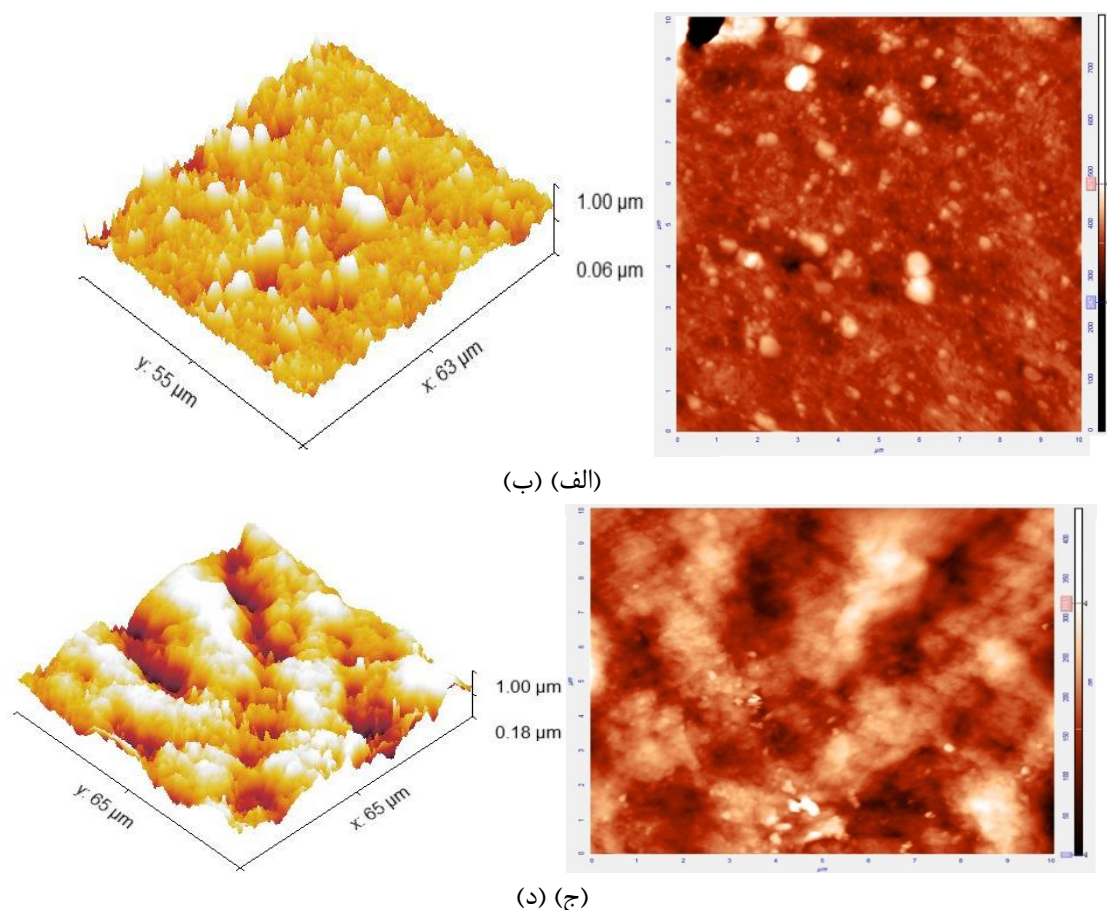
فیلم CNC بکر دارای سطح صاف و یکنواخت بوده و با تیمار پلاسما HMDSO مقدار زبری متوسط ( $S_a$ ) ۹۹/۷ درصد افزایش یافته است.

جدول ۲- متغیرهای زبری سطح فیلم CNC و mCNC

متغیرهای زبری			ترکیب
$S_q$ (nm)	$S_{dq}$	$S_a$ (nm)	
۹۲/۷	۰/۱۷۵۰	۶۶/۴	CNC
۱۶۵/۷	۰/۱۵۹۷	۱۳۲/۶	mCNC

همچنین به خاطر درگیر شدن گروه‌های هیدروکسیل با عامل سیلان، آب‌گریزی فیلم افزایش یافته است.

با توجه به نتایج بررسی AFM، ناهمواری در سطح فیلم پس از تیمار، بیشتر از نمونه تیمار نشده بود و

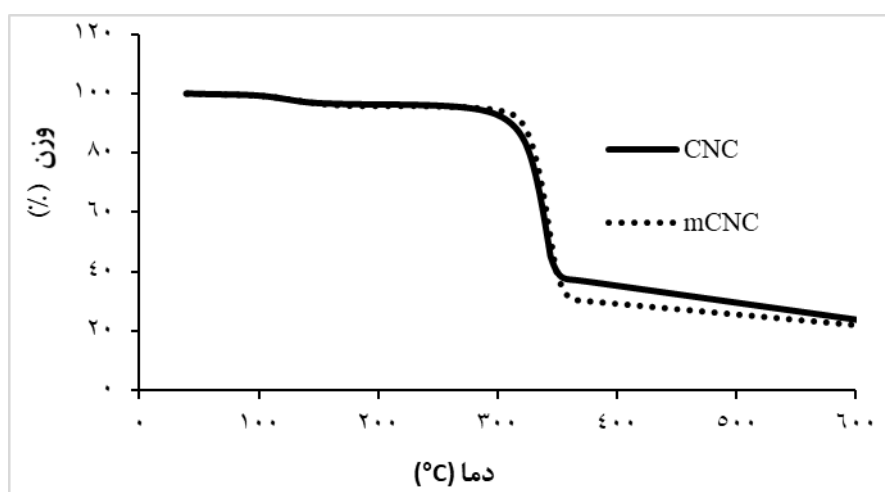


شکل ۴- تصویر AFM از سطح فیلم CNC (الف) تصویر دوبعدی CNC بکر، (ب) تصویر سه‌بعدی CNC بکر، (ج) تصویر دوبعدی mCNC (د) تصویر سه‌بعدی mCNC

دما، TGA) استفاده شد. روند تخریب حرارتی فیلم‌های CNC و mCNC در شکل ۵ مشخص شده است.

#### آنالیز گرماوزن‌سنجی (TGA)

برای بررسی پایداری حرارتی فیلم CNC بکر و mCNC از آزمون گرماوزن‌سنجی (کاهش وزن برحسب



شکل ۵- منحنی TGA فیلم‌های CNC بکر و mCNC

به علت تفاوت کاهش وزن مولکولی سلولز در طول هیدرولیز اسیدی مشاهده می‌شود. مقدار نواحی آمورف سولفات‌ها تولیدشده بین بلورهای سلولز در طی هیدرولیز اسیدی، باعث تسریع فرآیند تجزیه نانو سلولزها (تولیدشده با روش هیدرولیز اسیدی با سولفوریک اسید) می‌شود [۱۷]. در تحقیقی دیگر، تجزیه حرارتی CNC تیمار شده با پلاسما در محیط آبی و همچنین تأثیر گازهای مختلف، مدت‌زمان تیمار و مقدار جریان گاز با تجزیه و تحلیل گرما وزنی مورد بررسی قرار گرفت. برای همه نمونه‌ها افت وزن بین ۳۰ تا ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل واپسپارشی و هیدروژن زدایی مشاهده شد و مشخص شد که در مدت‌زمان ۳۰ دقیقه تیمار پلاسما و استفاده از مخلوط گازهای  $Ar/N_2$ ، بالاترین دمای تخریب ماکزیمم به دست آمد [۱۸]. طبق نتایج ارائه‌شده در شکل ۵، در mCNC نیز دو مرحله تجزیه حرارتی مانند CNC بکر مشاهده شد. دمای شروع تخریب در CNC و mCNC بکر به ترتیب  $310^{\circ}C$  و  $291^{\circ}C$  است که نشان‌دهنده ثبات حرارتی بهتر فیلم mCNC نسبت به فیلم CNC بکر است (افزایش حدود ۶/۶ درصد).

#### پراکنش سوسپانسیون CNC

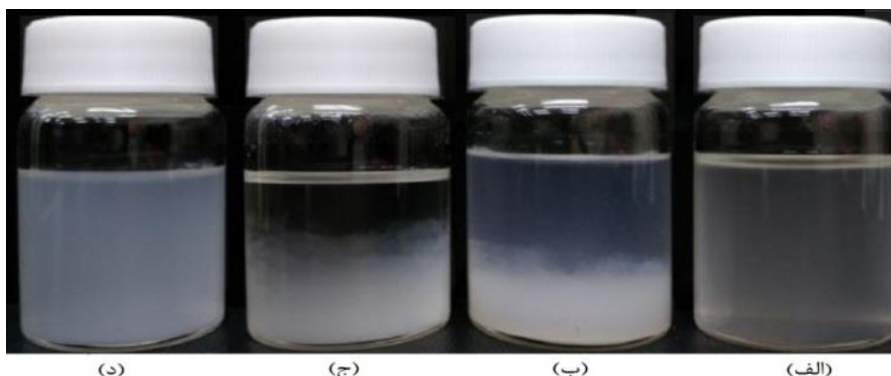
شکل ۶، پراکنش نانوبلور سلولز بکر (CNC) و تیمار شده (mCNC) با پلاسما HMDSO در آب و استون را نشان می‌دهد. به علت بالا بودن انرژی سطحی CNC بکر، پراکنش و پایداری بهتر در حلال آب نسبت به دیگر

دو مرحله تجزیه حرارتی برای CNC بکر مشاهده می‌شود. در مرحله اول، مکانیسم تخریب CNC شبیه سلولز بکر است. این نانوذرات پایداری حرارتی خوبی دارند. مرحله اول در CNC بکر بین ۲۸۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با کاهش جرم ۶۰ درصد و مرحله دوم بین ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با کاهش جرم ۱۱ درصد همراه است. مرحله اول تخریب (۲۸۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) مربوط به رویداد اصلی تجزیه حرارتی است و به تخریب زنجیره به دلیل شکست پیوندهای گلیکوزیدی و به دنبال آن تجزیه اولیه ترکیبات فرار و هیدروژن زدایی نسبت داده می‌شود. مرحله نهایی کاهش جرم (۴۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) به کربنی شدن نمونه نسبت داده می‌شود که باعث تخریب و تجزیه کامل می‌شود [۱۵]. در تحقیقی مشابه، Espino-Pérez و همکاران، تجزیه حرارتی CNC بکر را مطالعه کردند [۱۶]. آنها دو کاهش وزن اصلی را در ۲۴۶ درجه سانتی‌گراد و ۳۰۳ درجه سانتی‌گراد مشاهده کردند که به ترتیب به تخریب گروه‌های سولفات و هیدروژن زدایی واحدهای گروه‌های OH مربوط به CNC نسبت داده‌اند. دمای پایین تخریب در تحقیق فوق به شدت بالای فرآیند هیدرولیز اسیدی و حضور مقدار زیاد گروه‌های سولفات بر روی سطح CNC بکر نسبت داده شده است. هیدرولیز اسیدی باعث تغییرات عمده در وزن مولکولی، اندازه ذرات و افزایش گروه‌های سولفات می‌شود. تفاوت عمده‌ای در دمای تجزیه بین نانو سلولزها (در شدت‌های مختلف هیدرولیز اسیدسولفوریک)



حلال‌ها مشاهده می‌شود (شکل ۶ الف و ب). با تیمار پلاسما HMDSO و جایگزینی بخشی از گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های سیلیسیم، انرژی سطحی نانوبلور سلولز کاهش یافته است و پراکنش mCNC در محلول آبی به شکل توده‌ای مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تأثیر

تیمار پلاسما در اصلاح سطحی CNC است (شکل ۶ ج). پراکنش مناسب نانوبلور سلولز در محلول استون به علت تشکیل گروه‌های سیلیسیم روی سطوح تیمار شده است که افزایش خواص آب‌گریزی mCNC را به همراه داشته است (شکل ۶ د).

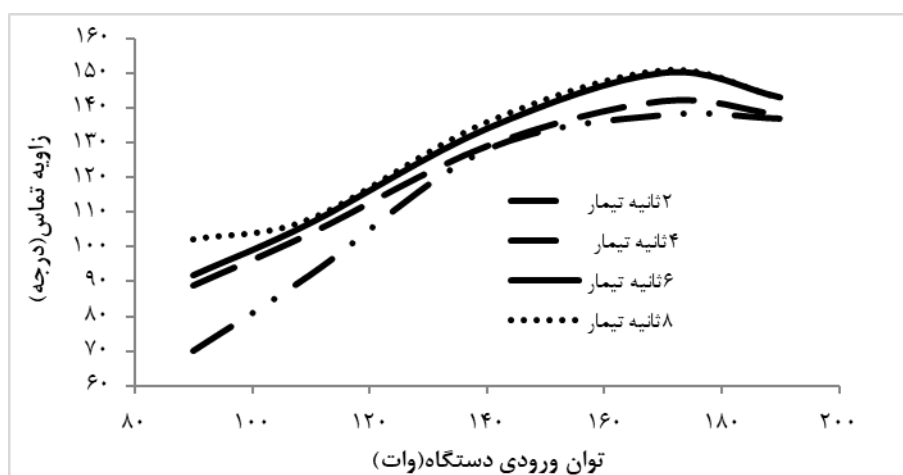


شکل ۶- تصاویر تهیه شده از پایداری سوسپانسیون و پراکنش CNC بکر و اصلاح شده با پلاسما HMDSO در حلال‌های آب و استون بعد از گذشت ۲۴ ساعت: (الف) CNC در آب، (ب) CNC در استون، (ج) mCNC در آب، (د) mCNC در استون

است. با افزایش توان دستگاه، شدت پلاسما HMDSO بیشتر شد، به طوری که در توان پلاسما ۱۷۰ وات، زاویه تماس آب به بیشترین مقدار آن ( $151^\circ$ ) افزایش یافته است. سطح ماده آب‌دوست دارای زاویه تماس بین  $10^\circ$  -  $90^\circ$  است و ماده آب‌گریز دارای زاویه تماس بین  $90^\circ$  -  $150^\circ$  است. سطح ماده دارای زاویه تماس بیش از  $150^\circ$  جزء فوق آب‌گریز طبقه‌بندی می‌شود [۱۹].

#### زاویه تماس استاتیک

در شکل ۷، میزان زاویه تماس اندازه‌گیری شده پس از ۵ ثانیه در فیلم‌های mCNC ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش توان دستگاه پلاسما، زاویه تماس بیشتر شده است. با توجه به اینکه حداقل توان لازم برای تشکیل پلاسما HMDSO، ۹۰ وات است. کمترین زاویه تماس در توان پلاسما ۹۰ وات مشاهده شد ( $70^\circ$ ). هرچه زاویه تماس به صفر نزدیک‌تر باشد، تر شونده‌گی بیشتر



شکل ۷- تغییرات زاویه تماس فیلم‌های mCNC در توان‌های مختلف تیمار پلاسما HMDSO

پلاسمای رادیو فرکانسی HMDSO مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج الگوی پراش XRD عدم تغییر در شاخص بلورینگی CNC را در اثر تیمار پلاسمای نشان داد و جایگزینی بخشی از گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های Si توسط طیف‌سنجی FTIR مشخص شد. اندازه‌گیری زاویه تماس نشان داد که با افزایش زمان و توان پلاسمای خواص آب‌گریزی mCNC افزایش پیدا می‌کند. همچنین مطالعات تصاویر AFM افزایش ناهمواری سطح فیلم mCNC بعد از تیمار پلاسمای را ثابت کرد. علاوه بر این، آنالیز TGA، بهبود خواص حرارتی CNC پس از تیمار پلاسمای و افزایش میزان پایداری حرارتی را نشان داد. به‌طور کلی، نتایج به‌دست‌آمده نشان دادند که تیمار پلاسمای HMDSO روی نانوبلور سلولز، روش مناسبی برای اصلاح خواص آب-دوستی بدون کاهش خواص فیزیکی و حرارتی آنها است و با توجه به مشکلات استفاده از نانوبلور سلولز به‌عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌های ساخته‌شده با بسپارهای غیر قطبی، تیمار پلاسمای HMDSO به‌عنوان جایگزینی برای روش‌های اصلاح شیمیایی در جهت بهبود پراکنش آنها در محیط‌های غیر قطبی پیشنهاد می‌شود.

در تحقیقی از روش تیمار سطحی سلولز نانوفیبریل با آمینو پروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان استفاده شد. نتایج تحقیق مذکور نشان داد که با افزایش تعداد گروه‌های سیلانی و واکنش با گروه‌های هیدروکسیل از طریق پیوندهای هیدروژنی، زاویه تماس آب به بیش از  $120^\circ$  افزایش یافته است [۲۰]. در تحقیق دیگری از تیمار پلاسمای HMDSO برای تیمار پارچه ابریشمی استفاده شد. نتایج نشان داد که در پارچه‌های پوشش داده‌شده با HMDSO، قطرات آب با حداکثر زاویه تماس  $140^\circ$  درجه روی سطح پارچه باقی ماند و سطح ابریشم با ترکیبات رسوب‌شده HMDSO پس از شستشو با مواد شوینده دوام بالایی نشان داده است [۲۱].

### نتیجه‌گیری

به‌طور معمول از تیمار سطحی پلاسمای در الیاف و مواد کامپوزیتی برای اصلاح ساختار فیزیکی و شیمیایی لایه سطحی و بهبود مقاومت اتصال الیاف-ماتریس استفاده می‌شود. در این تحقیق، عملکرد اصلاح سطحی و بهبود خواص آب‌گریزی نانوبلورهای سلولز (CNC) با استفاده از

### منابع

- [1] Panchal, P., Ogunsona, E., and Mekonnen, T., 2018. Trends in advanced functional material applications of nanocellulose. *Processes*, 47(7):3957-3962.
- [2] Geng, S., Wei, J., Aitomäki, Y., Noël, M., and Oksman, K., 2018. Well-dispersed cellulose nanocrystals in hydrophobic polymers by in situ polymerization for synthesizing highly reinforced bionanocomposites. *Nanoscale*, 10:11797-11807.
- [3] Thompson, L., Azadmanjiri, J., Nikzad, M., Sbarski, I., Wang, J., and Yu, A. 2019. Cellulose nanocrystals: production, functionalization and advanced applications. *Advanced Materials Science*, 58:1-16.
- [4] Hunnekens, B., Avramidis G., Ohms, G., and Militz, H., 2018. Impact of plasma treatment under atmospheric pressure on surface chemistry and surface morphology of extruded and injection-molded wood-polymer composites (WPC). *Applied Surface Science*, 441:564-574.
- [5] Lee, E., Lee, C., Chun, Y., Han, C., and Lim, D., 2017. Effect of hydrogen plasma-mediated surface modification of carbon fibers on the mechanical properties of carbon-fiber-reinforced polyetherimide composites. *Composites Part B Engineering*, 116:451-8.
- [6] Yanez-Pacios, A.J., and Martín-Martínez, J.M., 2018. Improved surface and adhesion properties of wood polyethylene composite by treatment with argon-oxygen low-pressure plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 38:871-886.

- [7] Wang, F., Sun, D.L., Hong, R.Y., and Kumar, M.R. 2017. Surface treatment of carbon nanoparticles by nitrogen/oxygen alternating current arc discharge and the application in ABS/ EPDM composites. *Composites Part B Engineering*, 129:97-106.
- [8] Ohkubo, Y., Ishihara, K., Sato, H., Shibahara, M., Nagatani, A., and Honda, K., 2017. Adhesive free adhesion between polytetrafluoroethylene (PTFE) and isobutylene-isoprene rubber (IIR): via heat assisted plasma treatment. *RSC Advances*, 7(11):6432-6438.
- [9] Segal, L., Creely, J., Martin, A., and Conrad, C. 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29:786-794.
- [10] Khanjanzadeh, H., Behrooz, R., Bahramifar, N., Gindl-Altmutter, W., Bacher, M., Edler, M., and Griesser, T., 2017. Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane. *International Journal of Biological Macromolecules*, S0141-8130(17):32178-32185.
- [11] Ommatzsch, U., and Ihde, J., 2009. Plasma polymerization of HMDSO with an atmospheric pressure plasma jet for corrosion protection of aluminum and low-adhesion surfaces. *Plasma Process. Polymer*, 6:642-648.
- [12] Lin, N., and Dufresne, A., 2014. Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees. *Nanoscale*, 6:5384-5393.
- [13] Wang, Y., 2011. The uniform Si-O coating on cotton fibers by an atmospheric pressure plasma treatment. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 50:1739-1746.
- [14] Frone, A.N., Panaitescu, D.M., Chiulan, I., Nicolae, C. A., Vuluga, Z., Vitelaru, C., and Damian, C. M., 2016. The effect of cellulose nanofibers on the crystallinity and nanostructure of poly(lactic acid) composites. *Journal of Materials Science*, 51(21):9771-9791.
- [15] Pinto, M.C.E., Silva, D.D. Gomes, A.L.A., Leite, Moraes, A.R.F., Novais, R.F., Tronto, J., and Pinto, F.G., 2019. Film based on magnesium impregnated biochar/cellulose acetate for phosphorus adsorption from aqueous solution. *RSC Advances*, 9(10):5620-5627.
- [16] Espino-Pérez, E., Domenek, S., Belgacem, N., Sillard, C., and Bras, J., 2014. Green process for chemical functionalization of nanocellulose with carboxylic acids. *Biomacromolecules*, 15(12):4551-4560.
- [17] Kim, D.-Y., Lee, B.-M., Koo, D.H., Kang, P.-H., and Jeun, J.-P., 2016. Preparation of nanocellulose from a kenaf core using E-beam irradiation and acid hydrolysis. *Cellulose*, 23(5), 3039-3049.
- [18] Vizireanu, S., Panaitescu, D.M., Nicolae, C.A., Frone, A.N., Chiulan, I., Ionita, M.D., Satulu, V., Carpen, L.G., Petrescu, S., Birjega, R., and Dinescu, G., 2018. Cellulose defibrillation and functionalization by plasma in liquid treatment. *Scientific Reports*, 8(1):15473-15486.
- [19] Parvate, S., Dixit, P., Chattopadhyay, S., 2020. Superhydrophobic surfaces: Insights from theory and experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(8):1323-1360.
- [20] Robles, E., Kánnár, A., Labidi, J., and Csóka, L. 2018. Assessment of physical properties of self-bonded composites made of cellulose nanofibrils and poly(lactic acid) microfibrils. *Cellulose*, 25:3393-3405.
- [21] Khodaei, M., Chen, X., and Li, H., 2020. Superhydrophobic surfaces- Fabrications to practical applications: Hydrophobic surface modification of silk fabric using plasma-polymerized HMDSO. *Intechopen*, 132 p.

## Surface modification of cellulose nanocrystals using radio-frequency plasma

### Abstract

In this study, the effect of radiofrequency plasma of hexamethyl disiloxane (HMDSO) on the physical properties and hydrophobicity of cellulose nanocrystals (CNC) was examined. Hence, crystallinity index, changes in functional groups, films surface topography, thermal stability (TGA) of pure CNC and plasma modified CNC (mCNC), dispersion in polar and non-polar solvents and static contact angle were investigated. The XRD spectroscopy showed no changes in CNC crystallinity index due to plasma treatment. Partial replacement of hydroxyl groups with Si groups was demonstrated by FTIR spectroscopy. Atomic force microscopy (AFM) images showed that the roughness of the mCNC film surface increased and thermogravimetric analyses (TGA) demonstrated more thermal stability of the mCNC compared to pure CNC. Hydrophobicity improvement of mCNC was also demonstrated by contact angle measurements. Also, the study of dispersion of mCNC in acetone showed that HMDSO plasma treatment is a suitable method to prepare better and more stable dispersion of mCNC in non-polar solvents.

**Keywords:** Plasma treatment, Hexamethyldisiloxane, Cellulose nanocrystals, Dispersion.

**M. Mohammadpour Kaliji<sup>1</sup>**

**M. Azadfallah<sup>2\*</sup>**

**M. Azizi<sup>3</sup>**

**M.M. Faezipour<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Ph.D. Student, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

<sup>3</sup> Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>4</sup> Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:  
[adfallah@ut.ac.ir](mailto:adfallah@ut.ac.ir)

Received: 2022/02/15

Accepted: 2022/05/05