

## بررسی خواص کاغذ و نانوکاغذ آبگریز با استفاده از سیلان

حسین یوسفی<sup>۱\*</sup>، الیاس افرا<sup>۲</sup>، داود رسولی<sup>۳</sup> و مهدی مشکور<sup>۲</sup>

\*۱- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران، پست الکترونیک: hyousefi@gau.ac.ir

۲- دانشیار، گروه خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

۳- استادیار، گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۸

### چکیده

در این مطالعه، ابتدا کاغذ و نانوکاغذ سلولزی تولید شده و بعد با استفاده از روش غوطه‌وری در "دودسیل تری اتوکسی سیلان" ضدآب شدند. در نتیجه تیمار سیلان، سطح آبدوست کاغذ و نانوکاغذ به سطح آب‌گریز تبدیل شد. تصاویر FE-SEM نشان داد که نانوفیبرهای سلولزی در مقیاس نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) قرار دارند. آزمون XPS نشان داد که سطح نمونه‌های تیمار شده حاوی سیلان است. با تیمار سیلان زاویه قطره آب به ۱۰۴ درجه در نانوکاغذ و ۱۵۳ درجه در کاغذ افزایش پیدا کرد، از این رو سطح سوپر آب‌گریز برای کاغذ ایجاد گردید. آزمون TGA ثابت کرد که میزان خاکستر نمونه‌های حاوی سیلان بیشتر از نمونه‌های بدون سیلان بوده و نیز تأیید شد که تیمار سیلان بر روی سطح به صورت چند لایه‌ای اتصال برقرار کرد. نمونه‌های تیمار شده با سیلان جذب آب کمتر و مقاومت مکانیکی بیشتری نسبت به نمونه‌های تیمار نشده نشان دادند. تیمار سیلان کاغذ و نانوکاغذ سبب آب‌گریز شدن آنها شده و می‌تواند سبب توسعه کاربردهای آنها در محیط‌های مرطوب گردد.

واژه‌های کلیدی: کاغذ، نانوکاغذ، سیلان، سطح آب‌گریز

### مقدمه

"نانوکاغذ" است که به طور کامل از نانوفیبرهای سلولزی تشکیل می‌شود و دارای خواص فیزیکی و مکانیکی به مراتب بهتری نسبت به کاغذ معمولی است. با عنایت به خواص جالب توجه این محصول، امروزه مطالعات گسترده‌ای برای توسعه تولید نانوکاغذ و کاربردهای آن در صنایعی مانند بسته‌بندی، خودرو و الکترونیک در حال انجام است. با وجود ویژگی‌های منحصر به فرد نانوسلولز و نانوکاغذ، یکی از عواملی که کاربرد آنها را می‌تواند محدود کند، آبدوست بودن این نانوساختارها است که با جذب آب خواص فیزیکی و مکانیکی آن دچار افت شدیدی شده و مستعد حمله قارچ‌ها، میکروارگانیسم‌ها و تخریب بیولوژیکی قرار می‌گیرد (Mohamadi et al., 2011; Yousefi et al., 2013)؛

سلولز به عنوان فراوان‌ترین پلیمر زیستی و با خواص جالبی مانند استحکام بالا، زیست‌تخریب‌پذیری و ارزان بودن مورد توجه محققان علوم مختلف قرار گرفته است. این ماده در مقیاس نانومتری از نانوساختارهایی به نام نانوکریستال (ضخامت ۳ تا ۷ نانومتر) و نانوفیبریل (ضخامت ۳ تا ۴۰ نانومتر) تشکیل شده است. در بین نانوساختارهای سلولزی فاصله و گسستگی وجود دارد. وجود این فضاها این فرصت را ایجاد کرد تا با روش‌های مختلف بالا به پایین مانند روش‌های شیمیایی و مکانیکی نانوسلولز استخراج شود (Ajjayan et al., 2003; Yousefi et al., 2011). یکی از محصولات ساخته شده از نانوسلولز فیلم نانومتری به نام



(XPS) از دستگاه ESCA-۸۵۰ ساخت شرکت Shimadzu ژاپن استفاده شد. هدف از انجام این آزمون بررسی حضور سیلان و نسبت اتمی آن در نمونه‌ها بود. به منظور انجام آزمون جذب آب (Yousefi *et al.*, 2013) نمونه‌های تیمار شده و تیمار نشده به ابعاد ۲۰ در ۲۰ میلی‌متر برش زده شده و در آب مقطر از ۱ دقیقه تا ۱۰ ساعت قرار گرفتند و طی این مدت ۷ بار توزین نمونه‌ها انجام گردید. میزان جذب آب نمونه‌ها از فرمول زیر (فرمول ۱) به دست آمد.

$$WA\% = \frac{Wh - Wo}{Wo} \quad (1)$$

که در آن، WA: جذب آب به درصد، Wh: وزن تر نمونه، Wo: وزن خشک نمونه (در آون خلأ) می‌باشد.

رفتار تجزیه حرارتی نمونه‌ها با دستگاه تجزیه وزن‌سنجی-حرارتی ۲ با دامنه حرارت از ۵۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس (سرعت ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه) در محیط نیتروژن بررسی شد.

آزمون کشش با استفاده از دستگاه کشش استاتیکی ۳ در دمای اتاق (۲۷ درجه سانتی‌گراد) انجام شد. نمونه‌ها دارای طول ۲۰ میلی‌متر و پهنای ۴ میلی‌متر بودند. بار با سرعت ۱ میلی‌متر بر دقیقه اعمال شد. مقدار متوسط مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش در نقطه شکست ۵ نمونه از هر تیمار اندازه‌گیری شد. بازه اطمینان ۹۵ درصد روی ستون‌های نمودارها برای ارزیابی معنی‌داری اختلاف بین میانگین‌ها استفاده شد.

## نتایج

### ریزننگاره‌های میکروسکوپ FE-SEM

شکل ۲، ریزننگاره‌های میکروسکوپ FE-SEM نمونه‌ها را نشان می‌دهد. کاغذ دارای فیبرهای سلولزی

برای تولید نانوفیبر سلولز ابتدا فیبرهای سلولزی با روش سوپراسیاب دیسکی (MKCA6-2; Masuko Co., Japan) در شرکت نانونوین پلیمر به نانوفیبرهای سلولزی با گردش دیسک ۱۸۰۰ دور در دقیقه و تعداد سه عبور تبدیل شدند. سپس سوسپانسیون نانوفیبرها با روش فیلتراسیون خلأ به نمذ تر نانوفیبر و متعاقباً با آون خلأ به فیلم خشک نانوکاغذ تبدیل گردیدند. کاغذ سلولزی با فیبرهای معمولی سلولز نیز با روش فیلتراسیون خلأ و آون خلأ ساخته شد.

برای تیمار نانوکاغذ و کاغذ تولید شده با سیلان ابتدا برای هیدرولیز سیلان، این ماده در ترکیب آب مقطر (۸۰٪) و اتانول (۲۰٪) به مدت ۲ ساعت و با غلظت ۳ درصد هم‌زده شد (Yousefi *et al.*, 2013). سپس کاغذ و نانوکاغذ در این ترکیب به مدت ۱ ساعت غوطه‌ور گردید و بعد از این مدت از آن بیرون کشیده شد تا در هوای آزاد خشک گردد. کاغذ و نانوکاغذ خشک شده در هوای اتاق در مرحله بعدی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد دوباره خشک شدند. بعد از خشک‌کنی در دمای بالا، فیلم‌ها با آب مقطر چند بار شسته شدند تا اتصالات فیزیکی سیلان در سطح شسته شود. بعد از این مرحله، دوباره فیلم‌ها در آون خلأ در دمای ۴۰ درجه خشک شده و برای انجام آزمون‌ها آماده شدند.

برای عکس‌برداری میکروسکوپی، ابتدا نمونه‌ها در خلأ خشک شده و بعد با ذرات پلاتینوم/پالادیوم ۱ اندود شدند. نمونه‌های اندود شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان با ولتاژ ۲-۵ کیلوولت مشاهده شدند. برای اندازه‌گیری قطر فیبرها و نانوفیبرها ۱۰۰ عدد میکرو و نانو فیبر در ریزننگاره‌های FE-SEM با نرم‌افزار Digimizer مورد بررسی قرار گرفتند.

آزمون تعیین زاویه قطره آب در دمای اتاق با ۱۵ تکرار با دستگاه دست‌ساز تعیین زاویه قطره آب مجهز به دوربین نیکون (ژاپن) انجام گردید.

برای انجام آزمون اسپکتروسکوپی فتوالکترون پرتوایکس

3 -Autograph AGS (Shimadzu Co. Japan)

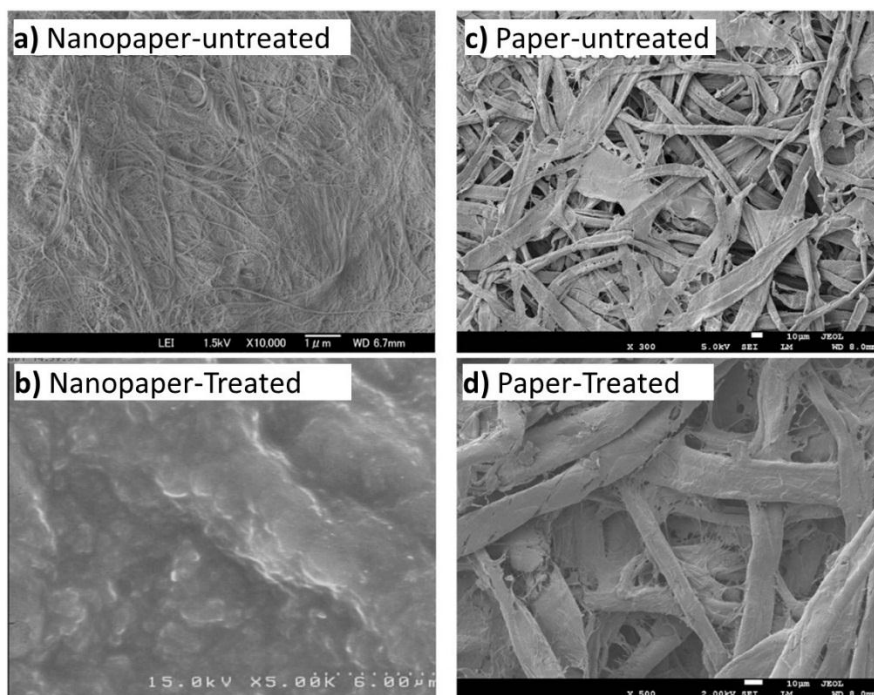
1 -Platinum/Palladium (Pt/Pd)

2 - SII TG/DTA5200 (Seiko Instruments Inc, Japan)

## زاویه قطره آب

شکل ۳، به ترتیب تصویر تشکیل زاویه قطره آب را بر سطح کاغذ و نانوکاغذ قبل و بعد از تیمار سیلان نشان می‌دهد. در مورد نانوکاغذ تیمار نشده زاویه قطره آب کم بوده (۵۰ درجه) منتهی قطره آب تشکیل شده و بر روی سطح پایدار ماند که نشان می‌دهد هرچند نانوسلولز به تنهایی سوپرجاذب است اما زمانی که نانساختارها به طور متراکم در ساختار نانوکاغذ قرار می‌گیرند به دلیل تراکم بسیار بالای پیوندهای هیدروژنی و نیز ساختارهای کریستالی فشرده شده مولکول‌های آب فرصت نفوذ پیدا نمی‌کنند (Yousefi *et al.*, 2013).

میکرومتری با قطر متوسط  $25 \pm 8$  میکرومتر بود. در اثر پوشش سیلان ابعاد فیبرها تغییری نکرده که نشان از ضخامت خیلی نازک پوشش سیلان اعمال شده دارد. در مورد نانوکاغذ متوسط قطر نانوفیبرها  $30 \pm 12$  نانومتر به دست آمد که نشان می‌دهد در طی فرایند سوپراسیاب دیسکی متوسط قطر فیبرها حدود ۸۳۰ برابر کاهش یافته و در مقیاس نانومتری (۱-۱۰۰ نانومتر) قرار گرفت. بعد از پوشش سیلان اثری از نانوفیبرها نبود که نشان می‌دهد متوسط ناهمواری سطح نانوکاغذ (۲۳ نانومتر) کمتر از ضخامت پوشش سیلان بوده، به طوری که سیلان کاملاً نانوفیبرهای سلولزی را پوشش داده و مانع مشاهده مستقیم آنها در میکروسکوپ الکترونی شده است.

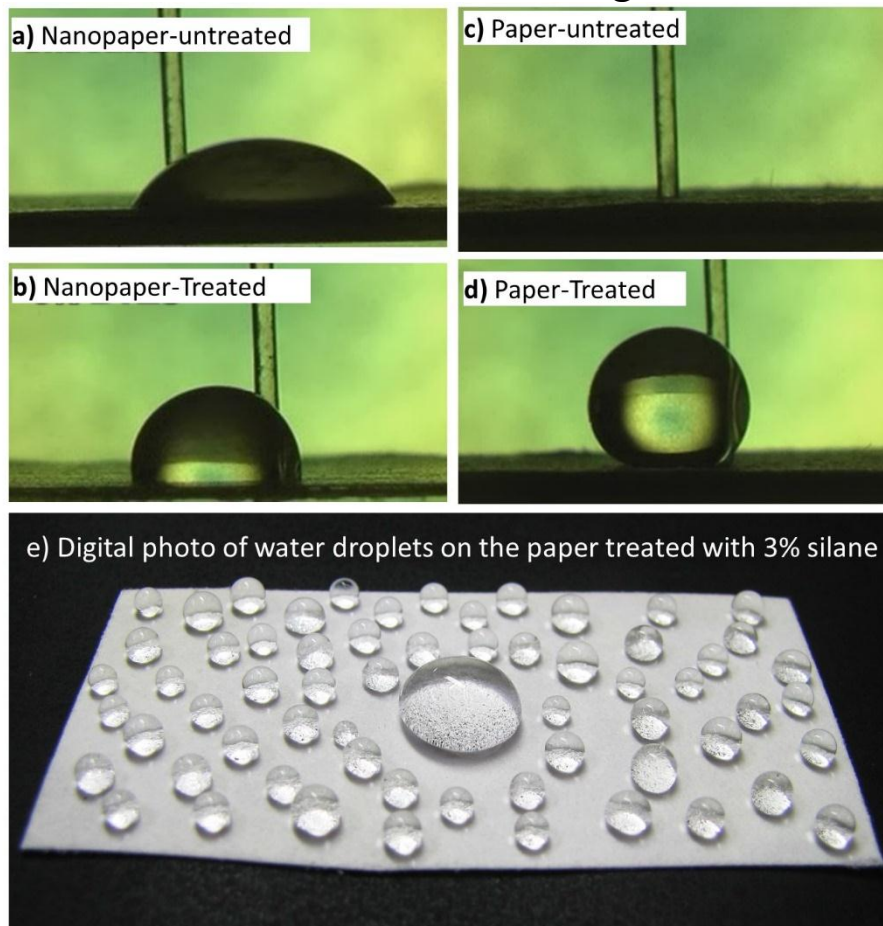


شکل ۲- ریزنگاره FE-SEM از سطح (a) نانوکاغذ تیمار نشده، (b) نانوکاغذ تیمار شده، (c) کاغذ تیمار

نشده و (d) کاغذ تیمار شده با سیلان

سوپر آبگریز اطلاق می‌شود. آنچه که سبب ایجاد خاصیت آب‌گریز بر سطح سلولز شده در واقع حضور زنجیره بلند هیدروکربنی سیلان است که آب‌گریز بوده و مانع نزدیک شدن و اتصال مولکول‌های آب با سطح سلولز می‌شود (Yousefi et al., 2018). علت سوپر آبگریز شدن سطح کاغذ عمدتاً به دلیل ناهمواری زیاد سطح کاغذ است که بعد از تیمار سیلان سبب تماس بیشتر قطره آب با هوا شده، از این رو قطره آب تمایل به تشکیل شکل کروی پیدا می‌کند (Taipina et al., 2013; Thakur et al., 2018; Yousefi et al., 2013).

ولی بعکس در کاغذ تیمار نشده قطره آب بر سطح تشکیل نشده و همه آب به سرعت جذب ساختار کاغذ شد، از این رو زاویه قطره آب آن صفر ثبت گردید. این پدیده به دلیل ساختار بسیار متخلخل کاغذ و ایجاد پدیده موئینگی است (Thakur et al., 2018; Taipina et al., 2013). در مورد نمونه‌های تیمار شده با سیلان قطره آب با زاویه بیشتری نسبت به نمونه‌های تیمار نشده تشکیل گردید، به طوری که در مورد نانوکاغذ تیمار شده اندازه زاویه قطره به ۱۰۴ درجه رسید. در مورد کاغذ تیمار شده، زاویه قطره آب ۱۵۳ درجه ثبت گردید. با عنایت به اینکه در مورد سطح کاغذ تیمار شده زاویه قطره به بیش از ۱۵۰ درجه رسید، از این رو به سطح ایجاد شده



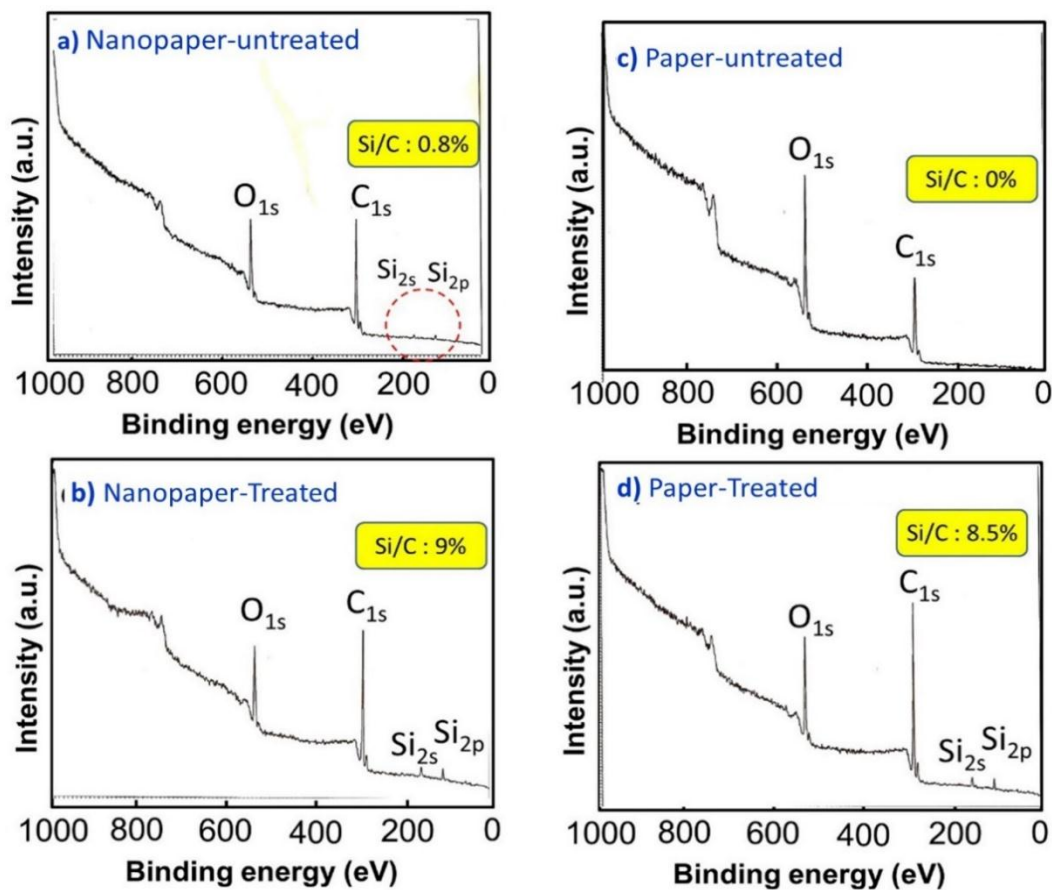
شکل ۳- زاویه قطره آب روی سطح نمونه‌های (a) نانوکاغذ تیمار نشده، (b) نانوکاغذ تیمار شده، (c) کاغذ تیمار نشده، (d) کاغذ تیمار شده با سیلان و (e) تصویر دوربین دیجیتال از قطرات تقریباً کروی آب بر روی سطح کاغذ تیمار شده با سیلان



احتمالاً مربوط به بقایای دیسک‌های سوپرآسیاب دیسکی است که از جنس کریید سیلیسیم بود. در مورد نانوکاغذ تیمار شده، پیک‌های سیلیسیم مربوط به  $Si_{2s}$  و  $Si_{2p}$  قوی‌تر دیده شده، به طوری که نسبت آنها به اتم کربن ۹٪ به دست آمد. این آزمون نشان می‌دهد با وجود شستشوی بعد از تیمار، سیلان به خوبی توانسته بر سطح کاغذ و نانوکاغذ نشسته و اتصال کوالانسی پایداری تشکیل دهد. این نتایج با نتایج Yousefi و همکاران (۲۰۱۳)، Khanjanzadeh و همکاران (۲۰۱۷) و Taipina و همکاران (۲۰۱۳) هم‌خوانی دارد.

اسپکتروسکوپی فتوالکترون پرتوایکس (XPS)

شکل ۴، نتیجه آزمون XPS نمونه‌های تیمار شده و نشده را نشان می‌دهد. در مورد کاغذ تیمار نشده قله منحنی سیلیسیم موجود در سیلان در حدفاصل انرژی ۱۰۰ تا ۲۰۰ الکترون ولت دیده نمی‌شود منتهی بعد از تیمار با ۳ درصد سیلان دو قله منحنی سیلیسیم مربوط به  $Si_{2s}$  و  $Si_{2p}$  در حدفاصل ذکر شده رؤیت شد و نسبت اتم‌های سیلیسیم به کربن در این نمونه ۸/۵ درصد محاسبه گردید. در مورد نانوکاغذ تیمار نشده نیز قله‌های منحنی سیلیسیم دیده شد که



شکل ۴- نتیجه آزمون XPS نمونه‌های (a) نانوکاغذ تیمار نشده، (b) نانوکاغذ تیمار شده، (c) کاغذ تیمار نشده و (d) کاغذ تیمار شده با سیلان

می‌دهد. تمام نمونه‌ها در ۱۵ دقیقه نخست جذب آب تصاعدی داشته و بعد از آن وزن آنها تقریباً ثابت ماند. بیشترین جذب آب در ۱ دقیقه نخست مربوط به کاغذ تیمار

آزمون جذب آب

جدول ۱، مقادیر جذب آب نمونه‌های تیمار شده و نشده را در زمان‌های مختلف از ۱ دقیقه تا ۱۰ ساعت نشان

نشده بود (۲۵۵ درصد)، یعنی کاغذ حدود ۲/۵ برابر وزن اولیه خودش آب جذب کرد که پدیده طبیعی است چون کاغذ حاوی منافذ میکرومتری زیادی است که در کنار جذب توسط گروه‌های هیدروکسیلی سلولز از طریق موئینگی آب زیادی در خود جذب می‌کند. در مقابل نانوکاغذ تیمار نشده در ۱ دقیقه نخست تنها ۳/۲ درصد جذب داشته که نشان می‌دهد آب فقط در سطح نانوکاغذ جذب شده و نفوذی به درون آن نداشته یا نفوذ بسیار کمی داشته است. نانوفیبرها قابلیت فشردگی بیشتری نسبت به میکروفیبرها داشته، از این رو دانسیته نانوکاغذ (۱/۲ گرم بر سانتی متر مکعب) بیشتر از دانسیته کاغذ (۰/۸۵ گرم بر

سانتی متر مکعب) به دست آمد. به علاوه اینکه حضور کریستال‌های نفوذناپذیر در اثر دانسیته بالای نانوکاغذ نقش زیادی در نفوذناپذیری ساختار نانوکاغذ دارند (Yousefi et al., 2013). در اثر تیمار سیلان نمونه‌ها، هم کاغذ و هم نانوکاغذ جذب آب خیلی کمی نشان دادند که حکایت از موفقیت در تیمار نمونه‌ها با سیلان و آبگریز کردن آنها دارد. در اثر تیمار سیلان و با واکنش کولانسی این ماده با سطح سلولز دم ۱۲ کربنی آن سبب دور نگهداشتن مولکول‌های آب از سطح سلولز شده و بدین ترتیب سبب آب‌گریز کردن سطح کاغذ و نانوکاغذ می‌گردد (Khanjanzadeh et al., 2017; Yousefi et al., 2013).

جدول ۱- مقادیر جذب آب (به درصد) نمونه‌های تیمار شده و تیمار نشده در زمان‌های مختلف

| ۱۰ ساعت | ۶ ساعت | ۲ ساعت | ۱ ساعت | ۳۰ دقیقه | ۱۵ دقیقه | ۱ دقیقه |                     |
|---------|--------|--------|--------|----------|----------|---------|---------------------|
| ۲۹۴     | ۲۹۰    | ۲۹۲    | ۲۹۰    | ۲۸۸      | ۲۷۴      | ۲۵۵     | کاغذ-تیمار نشده     |
| ۰/۸     | ۰/۸    | ۰/۷    | ۰/۵    | ۰/۵      | ۰/۴      | ۰/۲     | کاغذ-تیمار شده      |
| ۵       | ۴/۳    | ۴      | ۴/۲    | ۴/۲      | ۳/۶      | ۳/۲     | نانوکاغذ-تیمار نشده |
| ۱/۳     | ۱      | ۱      | ۰/۷۷   | ۰/۸      | ۰/۵۵     | ۰/۳۵    | نانوکاغذ-تیمار شده  |

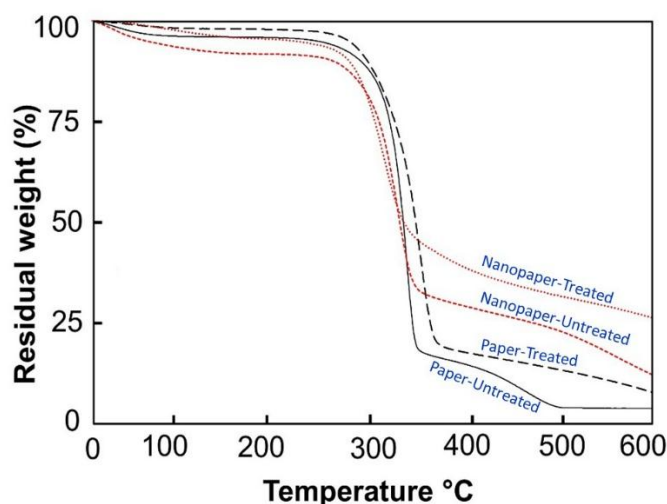
دیگری به ترتیب ۶۹ و ۶۳ درصد به دست آمد (Yousefi et al., 2011). به طور کلی می‌توان گفت با افزایش درجه کریستالی پایداری حرارتی افزایش می‌یابد (Lin et al., 2009). پایداری حرارتی نانوکاغذ کمتر از پایداری حرارتی کاغذ است و مقدار ذغال<sup>۱</sup> به‌جامانده از آن دردمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر است. در اثر تجزیه حرارتی، طول زنجیره‌های سلولزی کوتاه شده و درجه پلیمریزاسیون سلولز کاهش می‌یابد. در مراحل شدیدتر تجزیه حرارتی، پیوندهای گلیکوپیرانوزی شکسته می‌شوند (Lin et al., 2009).

#### آزمون تجزیه وزن‌سنجی-حرارتی

شکل ۵، پایداری حرارتی نمونه‌های تیمار شده و تیمار نشده را نشان می‌دهد. با افزایش دما از ۳۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد وزن نمونه‌ها کم شد، تا حدود دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد کاهش وزن تدریجی بوده که عمدتاً به خارج شدن رطوبت آزمونه و مراحل ابتدایی تجزیه حرارتی انجامید. تجزیه حرارتی سریع آزمونه در بازه دمایی حدود ۲۳۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد رخ داد و کاهش وزن نمونه در این محدوده شتاب بیشتری گرفت. دمای شروع تجزیه حرارتی نانوکاغذ کمتر از کاغذ است. پایداری حرارتی نسبت مستقیمی با درجه کریستالی دارد. درجه کریستالی کاغذ و نانوکاغذ مورد مطالعه در گزارش

(Lin *et al.*, 2009). در حالی که پایداری حرارتی نمونه‌های تیمار نشده و تیمار شده در یک حد بوده و مقدار ذغال نمونه تیمار شده بیشتر از نمونه‌های تیمار نشده به دست آمد که به دلیل بقایای اکسید سیلیسیوم است که در اثر تجزیه حرارتی پوشش سیلان ایجاد شده است و حکایت از پوشش چند لایه‌ای سیلان بر سطح نمونه دارد (Khanjanzadeh *et al.*, 2017; Yousefi *et al.*, 2013).

تشکیل ذغال با ایجاد پیوند بین محصولات پیرولیز و پلیمریزاسیون دوباره آنها ایجاد می‌شود. از آنجایی که پایداری حرارتی نانوفیبر سلولز کمتر از پایداری حرارتی میکروفیبر سلولز است، از این رو با افزایش سهم سلولز غیر کریستالی، تخریب حرارتی زودتر شروع می‌شود و سریع‌تر پیش می‌رود؛ بنابراین فرصت بیشتری برای تشکیل ذغال به وجود آمده و مقدار آن زیادتر می‌شود.



شکل ۵- TGA نمونه‌های تیمار شده و تیمار نشده

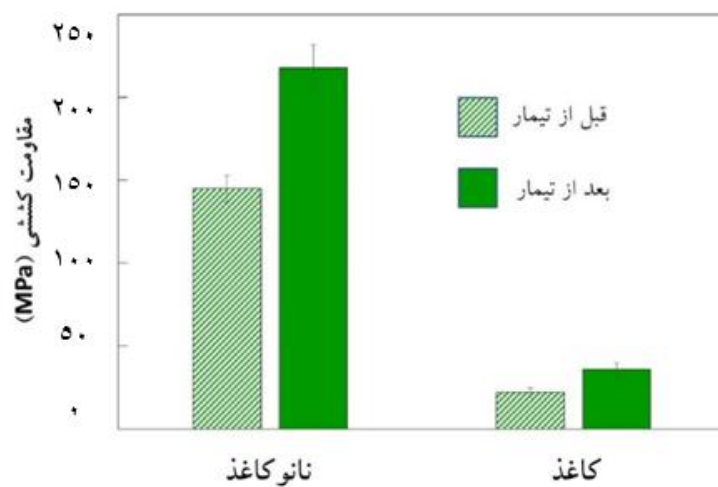
نانوکاغذ سلولزی به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از مقاومت‌های کاغذ بوده است. تحلیل‌های زیر را می‌توان برای این نتایج ارائه نمود (Yousefi *et al.*, 2011, 2013).  
 ۱- در اثر کوچک‌سازی ابعاد فیبرهای سلولزی توسط سوپراکسیان دیسکی از مقیاس میکرو به نانو سطح ویژه آنها افزایش می‌یابد. این به معنی قرار گرفتن تعداد بیشتری گروه‌های هیدروکسیل در سطح نانوفیبرهاست که توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی را دارند. از این رو دانسیته پیوندهای هیدروژنی افزایش می‌یابد و نانوکاغذ ساختار یکنواختی نشان می‌دهد و مقاومت‌ها افزایش می‌یابد.  
 ۲- در هم‌رفتگی فیزیکی نانوفیبرها در نانوکاغذ به مراتب بیشتر از آن میکروفیبرها در کاغذ است. به علاوه در نانوفیبرها پدیده نانوفیبر یله‌شدن مشاهده می‌شود، از این رو نانوفیبرها

#### آزمون کشش استاتیکی

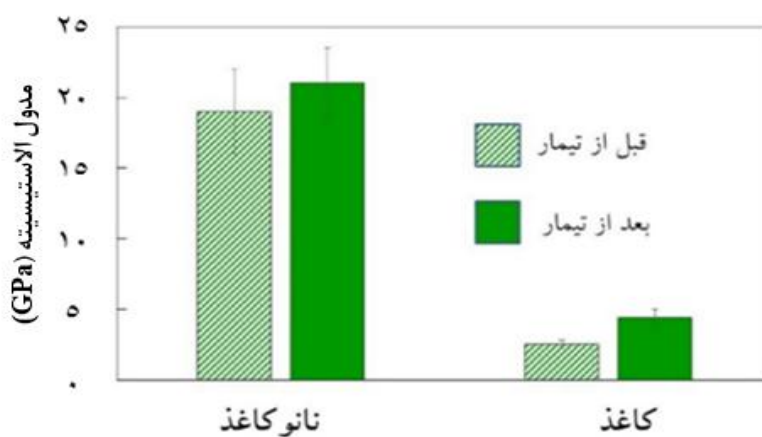
شکل‌های ۶، ۷ و ۸ به ترتیب مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش نمونه‌ها را قبل و بعد از تیمار سیلان نشان می‌دهد. مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش در نقطه شکست نانوکاغذ بدون تیمار به ترتیب ۱۴۵ مگاپاسکال، ۱۹ گیگاپاسکال و ۵ درصد محاسبه شد. این مقادیر برای نانوکاغذ تیمار شده با سیلان به ترتیب ۲۱۸ مگاپاسکال، ۲۱ گیگاپاسکال و ۱۲ درصد بوده است. مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش در نقطه شکست کاغذ بدون تیمار به ترتیب ۲۲ مگاپاسکال، ۲/۵ گیگاپاسکال و ۲ درصد محاسبه شد. این مقادیر برای کاغذ تیمار شده با سیلان به ترتیب ۳۶ مگاپاسکال، ۴/۴ گیگاپاسکال و ۳/۵ درصد بوده است. همان‌طوری که مشاهده شد مقاومت‌های



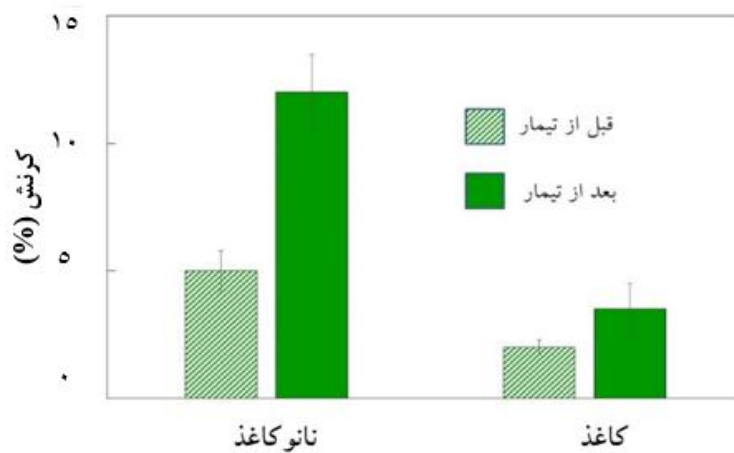
سر و دم مشخص نداشته و تا حد زیادی به هم پیوسته‌اند. شده و تنش را بهتر منتقل می‌کند. این به هم پیوستگی سبب ایجاد شبکه سراسری از نانوفیبرها



شکل ۶- مقاومت کششی نمونه‌ها قبل و بعد از تیمار



شکل ۷- مدول الاستیسیته نمونه‌ها قبل و بعد از تیمار



شکل ۸- کرنش نمونه‌ها قبل و بعد از تیمار

مانند Yousefi و همکاران (۲۰۱۳)، Khanjanzadeh و همکاران (۲۰۱۷)، Taipina و همکاران ۲۰۱۳ و Abdelmouleh و همکاران (۲۰۰۲ و ۲۰۰۴) مطابقت دارد.

### منابع مورد استفاده

- Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M.N., Duarte, A.P., Salah, A.B. and Gandini, A., 2004. Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24(1), 43-54.
- Abdelmouleh, M., Boufi, S., ben Salah, A., Belgacem, M.N. and Gandini, A., 2002. Interaction of silane coupling agents with cellulose. *Langmuir*, 18(8), 3203-3208.
- Ajayan, P.M., Schadler, L.S. and Braun, P.V., 2003. *Nanocomposite Science and Technology. Materials Today*. 52 p.
- Khanjanzadeh, H., Behrooz, R., Bahramifar, N., Gindl-Altmutter, W., Bacher, M., Edler, M. and Griesser, T., 2018. Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-amino propyl triethoxysilane. *International journal of biological macromolecules*, 106, 1288-1296.
- Lin, Y.C., Cho, J., Tompsett, G.A., Westmoreland, P.R. & Huber, G.W., 2009. Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(46), 20097-20107.
- Mohamadi, A., Tabarsa, T. and Tasooji, M., 2011. Effect of amino silane coupling agent on properties of amino plastic resin-bonded wheat straw boards. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 26(1), 128-137.
- Taipina de Oliveira, M., Ferrarezi, M.M.F., Yoshida, I. V.P. and do Carmo Gonçalves, M., 2013. Surface modification of cotton nanocrystals with a silane agent. *Cellulose*, 20(1), 217-226.
- Thakur, M.K., Gupta, R.K. & Thakur, V.K., 2014. Surface modification of cellulose using silane coupling agent. *Carbohydrate polymers*, 111, 849-855.
- Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G. and Shakeri, A., 2011. Direct fabrication of all-cellulose nanocomposite from cellulose microfibrils using ionic liquid-based nanowelding. *Biomacromolecules*, 12(11):4080-5.
- Yousefi, H., Nishino, T., Shakeri, A., Faezipour, M., Ebrahimi, G. and Kotera, M., 2013. Water-repellent all-cellulose nanocomposite using silane coupling treatment. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27(12), 1324-1334.

همان طوری که از شکل‌ها دریافت می‌شود شاخص‌های مقاومت کششی در همه نمونه‌ها بعد از تیمار سیلان افزایش یافت. چند دلیل برای این پدیده قابل ذکر است:

۱- برخلاف نمونه‌های تیمار نشده، نمونه‌های تیمار شده اعم از کاغذ و نانوکاغذ هر دو طی فرایند تیمار با سیلان در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت تیمار شدند. این تیمار گرمایی اضافی بر پیوند بین فیبرها تأثیر مثبت داشته و نیز سبب ایجاد پیوند کووالانسی (-Si-O-C-) شده، از این رو اثر مثبت بر خواص مکانیکی نمونه‌های تیمار شده با سیلان گذاشته است (Yousefi *et al.*, 2013).

۲- در طی تیمار با سیلان منافذ میکرو و نانومتری تا حدی می‌تواند توسط سیلان پر شده و بعد از گیرایی سیلان و ایجاد پیوند کووالانسی بین سیلان و سطح سلولز (Yousefi *et al.*, 2013) سبب استحکام بیشتر شبکه کاغذ و نانوکاغذ شود.

۳- با عنایت به اینکه در آزمون TGA ثابت شد که تیمار سیلان به صورت چندلایه بر روی سطح فیلم‌ها قرار می‌گیرد و با عنایت به سخت شدن این لایه‌های پلی‌سایلوکسانی در اثر حرارت و نیز وجود پیوند کووالانسی لایه سیلان با سطح سلولز، می‌تواند نقش مثبتی بر خواص مکانیکی داشته باشد.

### بحث

در این مطالعه به بررسی اثر استفاده از سیلان بر خواص فیزیکی و مکانیکی میکرو و نانوکاغذ سلولزی با روش غوطه‌وری پرداخته شد. هدف از این مطالعه رفع محدودیت آب‌دوستی سطح میکرو و نانوکاغذ سلولز برای گسترش کاربردهای آن به محیط‌های مرطوب بوده است. آنچه از این مطالعه برداشت می‌شود این است که سیلان با سر قطبی خود به سلولز وصل شده و زنجیره بلند هیدروکربنی آن با ۱۲ کربن در فضا قرار گرفته، از این رو ممانعت برای اتصال آب به سطح سلولز ایجاد می‌کند. ناهمواری زیاد سطح کاغذ سبب شد بعد از تیمار سیلان سطح سویر آب‌گریز با زاویه قطره آب ۱۵۳ درجه به دست آید. با آبگریز شدن سطح کاغذ و نانوکاغذ خواص مکانیکی آنها هم افزایش پیدا کرد. نتایج این مطالعه با مطالعات مشابه دیگر

## Characterization of silane treated water-repellent cellulose paper and nanopaper

H. Yousefi<sup>1\*</sup>, E. Afra<sup>2</sup>, D. Rasouli<sup>3</sup> and M. Mashkour<sup>2</sup>

1\*-Corresponding author, Associate Prof., Dept. of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, Email: hyousefi@gau.ac.ir

2-Associate Prof., Dept. of Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

3-Assistant Prof., Dept. of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: July, 2019

Accepted: Jan., 2020

### Abstract

In this study, paper and nanopaper were first produced and then treated with dodecyltriethoxysilane to prepare water repellent paper and nanopaper. As the result of silane treatment, the hydrophilic surface of paper and nanopaper changed to hydrophobic ones. The FE-SEM micrographs confirmed the nano-scale size of cellulose nanofibers. XPS results showed the presence of silane on the surface of specimens. With the treatment of silane, the water droplet contact angle increased to 104 and 153 degrees in nanopaper and paper, respectively. Therefore, the surface of treated paper can be regarded as super hydrophobic surface. TGA confirmed that the ash content of treated specimens was higher than those of untreated ones and also it was revealed that the silane treatment generated multi-layers coating on the surface of specimens. The treated specimens showed less water absorption and higher mechanical properties than untreated ones. The silane treatment made produced hydrophobic surfaces on cellulose paper and nanopaper which can led to the development of their applications for humid conditions.

**Keywords:** Paper, nanopaper, silane, hydrophobic surfaces.