

Polymerization
Quarterly, 2015
Volume 5, Number 2
Pages 72-84
ISSN: 2252-0449

Nanocellulose and its Reinforcing Effect in Various Polymers

Meysam Mehdinia and Mehrab Madhoushi*

Wood and Paper Science and Technology, Gorgan University of
Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: 25 March 2014, Accepted: 24 November 2014

Abstract

With regard to serious environmental issues, the increasing use in petroleum-based resources and greater need for environmental friendly materials and processes, there is much effort being made to study renewable-based material resources and to expand biodegradable or recyclable products. Nanocellulose is one of the well-known renewable and environmental friendly resources. The study on nanocellulose, as reinforcing agent in nanocomposites, has been made for the last 15 years. In this review paper, we discuss the possibility of nanocellulose reinforcing aspects in different polymers by taking into account its potential drawbacks as well.

Keywords

reinforcing,
environmental issues,
environmental friendly material,
cellulose nanofiber,
polymers

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mmadhoushi@hotmail.com

نانوسلولوز و اثر تقویت کنندگی آن در پلیمرهای مختلف

میثم مهدی‌نیا، محراب مدهوشی*

گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ

دریافت: ۱۳۹۳/۱/۵، پذیرش: ۱۳۹۳/۹/۳

با افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی، سرعت استفاده از منابع نفتی و نیاز به مواد و فرایندهای دوستدار محیط زیست، پژوهش‌های بسیاری را به سوی مواد به‌دست آمده از منابع تجدیدپذیر سوق داده و محصولات زیست‌تخریب‌پذیر یا قابل بازیافت را گسترش داده است. یکی از این منابع تجدیدپذیر و زیست سازگار، نانوالیاف سلولوزی هستند. مطالعه این نانوالیاف به عنوان عامل تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها از تقریباً ۱۵ سال پیش شروع شده است. در این مطالعه، قابلیت تقویت کنندگی نانوالیاف سلولوزی در پلیمرهای مختلف و موانع موجود بر سر راه بحث و بررسی می‌شود.

چکیده



میثم مهدی‌نیا



محراب مدهوشی

واژگان کلیدی

تقویت‌کنندگی،
نگرانی‌های زیست‌محیطی،
مواد دوستدار محیط زیست،
نانوالیاف سلولوزی،
پلیمرها

مقدمه

زیست تخریب پذیر بودن، سطح ویژه و ضریب ظاهری زیاد، تداوم و حجم زیاد دسترس پذیری، انعطاف پذیری و خواص مکانیکی - دینامیکی، گرمایی و الکتریکی مناسب، چگالی کم، تنوع گسترده، مصرف انرژی کم، سایدگی نسبتا کم طی فرایند و سطح نسبتا فعال که می تواند برای پیوندزنی گروه های ویژه و تقریبا همیشه در دسترس استفاده شود [۹-۱۱]، نسبت به سایر مواد دارد. ولی مشکل استفاده از نانوذرات سلولوزی به عنوان فاز تقویت کننده به پراکنش آن در ماتریس برمی گردد. با توجه به ماهیت به شدت آبدوست این نانوذرات، انتخاب پلیمر به استفاده از پلیمرهای آبدوست محدود می شود. البته با انجام مجموعه اصلاحاتی روی نانوذرات می توان از پلیمرهای آبریز نیز استفاده کرد [۱۲].

زیست کامپوزیت ها

معرفی نانو کامپوزیت ها

لفظ نانو برای نشان دادن مواد با مقیاس نانومتر (10^{-9} m) استفاده می شود. نانومتر برابر با یک میلیاردم متر یا 10^{-9} متر است. موی انسان است. محدوده نانومتر اندازه های بزرگتر از چند اتم، اما کوچکتر از محدوده طول موج نور مرئی را پوشش می دهد [۱۳، ۱۴]. از زمانی که مقدمه ای از مفهوم نانوفناوری توسط ریچارد فاینمن در سال ۱۹۵۹ در یک جلسه جامعه شیمی آمریکا ارائه شد، تمایل فزاینده ای در جوامع علمی برای کار با مواد با ابعاد نانو مشاهده شد. اگرچه، نانو کامپوزیت ها به طور گسترده فقط طی ۲۰ سال گذشته مطالعه شده اند. این نسل جدید از مواد هیبریدی نانو ساختاری، دسته جدیدی از مواد را به نام نانو کامپوزیت ها تشکیل می دهند. اخیرا، نانو کامپوزیت های پلیمری به عنوان پلیمرهای شامل پرکننده های با حداقل یک بعد کوچکتر از 100 nm تعریف شده است. برخلاف کامپوزیت های سنتی، عموما نانو کامپوزیت های پلیمری شامل مقدار اندکی نانوپرکننده های به خوبی پراکنده شده هستند [۱۵]. مهم ترین دلیل این است که در نانو کامپوزیت ها لازم نیست، برای دستیابی به ویژگی های مکانیکی زیاد پلیمر با مقادیر زیادی از پرکننده پر شود. به عبارت دیگر، عموما نانوذرات به عنوان موقعیت های عالی برای گسترش کامپوزیت های چند منظوره با عملکرد زیاد شناخته شده اند. ترکیب های مواد نانو کامپوزیت می تواند از منابع غیر آلی - غیر آلی، آلی یا آلی - آلی باشد. علت تمایل زیاد به نانو کامپوزیت ها دلیل های متعدد دارد. اول اینکه، اثر صنعتی معنی دار مربوط به امکان طراحی و تولید مواد جدید و ساختارهای با انعطاف پذیری و ویژگی های فیزیکی بی سابقه است. دلیل دوم، پرکننده های نانو تقریبا عاری از

طی دو دهه اخیر با توجه به اهمیت مسائل زیست محیطی، استفاده از الیاف لیگنوسلولوز به عنوان عامل تقویت کننده برای کامپوزیت های گرمانرم در کاربردهایی همچون صنعت اتومبیل، بسته بندی و مواد ساختمانی رشد قابل توجهی داشته است. الیاف لیگنوسلولوزی ترکیبی از ویژگی های مطلوبی همچون چگالی کم، مقاومت ویژه و مدول زیاد، تجدید پذیری، زیست تخریب پذیری، دسترسی آسان و ارزانی را ارائه می دهند که در بسیاری از موارد می توانند جایگزین مناسبی برای الیاف مصنوعی معمول (مصرف انرژی زیاد، گران بودن و آثار منفی زیست محیطی) باشند [۱].

افزون بر این، با حرکت از ابعاد ماکروسکوپی به میکروسکوپی و نانو، ویژگی های ماده اعم از فیزیکی و مکانیکی بهبود می یابد. این نانومواد قابلیت بهبود کیفیت زندگی و همچنین افزایش رقابت پذیری محصولات مختلف را دارند. یکی از این نانومواد، که برخلاف نانومواد مصنوعی مانند نانولوله های کربنی و شیشه ای، زیست سازگار است، نانولیفچه های سلولوزی است [۲]. از برتری های این مواد نسبت به نانولوله های کربن می توان به عدم خطر سمیت، چرخه حیات مشخص در برابر چرخه حیات نامشخص نانولوله های کربنی (نانولیفچه های سلولوزی پس از دفع، طی ۹۰ روز به کربن دی اکسید و آب تجزیه می شوند و توسط گیاهان دوباره جذب می شوند)، فرایندهای تولید مشخص، برگشت پذیری و زیست سازگاری نانولوله های سلولوزی اشاره کرد [۳].

پژوهش در زمینه نانوذرات سلولوزی به عنوان عامل تقویت کننده در فیلم های نانو کامپوزیت، از ۱۵ سال پیش شروع شده است [۴]. همان گونه که در بالا هم اشاره شد، با افزایش نگرانی های زیست محیطی، سرعت زیاد استفاده از منابع نفتی و نیاز به مواد و فرایندهای سازگار با محیط زیست، مطالعه های زیادی را به سوی مواد به دست آمده از منابع تجدید پذیر سوق داده است و محصولات زیست تخریب پذیر یا قابل بازیافت را گسترش داده است [۵، ۶]. یکی از این مواد، الیاف گیاهی است که می توان آن را پس از جداسازی از بافت گیاهی یا حتی به طور مستقیم، به عنوان الیاف با درجه های مختلف لیگنین زدایی در تقویت کامپوزیت ها استفاده کرد. همه این امکانات جایگزین های مناسب رشد و ترقی برای تولید محصولات با ارزش افزوده از کالاهای صنعتی کشاورزی هستند [۷، ۸].

در کنار نگرانی های زیست محیطی، استفاده از ذرات سلولوزی به عنوان فاز تقویت کننده در نانو کامپوزیت ها مزایای قابل توجهی همچون مقاومت و سختی زیاد، شفافیت (زیرا قطر آنها کمتر از 0.1 طول موج نور مرئی است، بنابراین پراکنش نور ندارند)،

سنتزی (همچون نانولوله‌های کربنی و نانوخاک رس) نیز می‌تواند در مجموعه نانوکامپوزیت‌های زیستی دسته‌بندی شوند [۲۰،۲۱].

نانوکامپوزیت‌های بر پایه سلولوز

استفاده از نانوذرات سلولوز، یعنی تاربلورها (whiskers) و MFC، به عنوان عامل تقویت کننده در نانوکامپوزیت‌ها زمینه نسبتاً جدید پژوهشی است. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، در کنار قیمت کم مواد خام، استفاده از ذرات سلولوزی به عنوان فاز تقویت کننده در نانوکامپوزیت‌ها مزایای قابل را به دنبال دارد. همچنین، می‌تواند برای پیوندزنی گروه‌های ویژه و تقریباً همیشه در دسترس استفاده شود [۲۲،۲۳]. نانوذرات سلولوزی، به منظور کاربرد به عنوان تقویت کننده، معایبی نیز همچون، جذب رطوبت زیاد، ترشوندگی ضعیف، ناسازگاری با بیشتر ماتریس‌های پلیمری و محدود بودن دمای فرایند نیز نشان داده‌اند. همانند شروع تخریب مواد لیگنوسلولوزی در دمای نزدیک به 220°C ، که نوع ماتریس استفاده شده با پرکننده‌های طبیعی را محدود می‌کند. پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانوذرات سلولوزی به عنوان عامل تقویت کننده در فیلم‌های نانوکامپوزیتی منجر به پژوهش گسترده در باره نانوسلولوز شده و آن را به یک موضوع به روز و قابل توجه تبدیل کرده است. بر اساس سامانه پیشینه پژوهش SciFinder، مقاله‌های علمی در زمینه سلولوز و نانوسلولوز از ۵۷ مقاله در سال ۲۰۰۰ به بیش از ۷۰۰ مقاله در ۲۰۰۹ با مجموع تجمعی ۵۱۷ مقاله در ۲۰۰۰ و ۴۰۶۲ مقاله تا سپتامبر ۲۰۰۹، افزایش یافته است.

یک گروه در فرانسه برای نخستین بار تولید نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوبلورهای سلولوزی را گزارش کرده‌اند [۷]. تا به امروز، پژوهش آنها به عنوان کار خیلی مهمی در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه سلولوز مطرح شده است. زیرا، آنها قابلیت تقویت کنندگی نانوبلورهای سلولوزی را با نسبت طول به عرض زیاد نشان دادند. ۱۵ سال پیش، آنها موفق به تولید نانوکامپوزیت‌هایی با پراکنش یکنواخت و ویژگی‌های مکانیکی زیاد با مقدار نانوپرکننده خیلی کم شدند. مشکل مربوط به استفاده از نانوبلورهای سلولوزی برای نانوکامپوزیت‌های پلیمری، مشکل ذاتی آنها در پراکنش در محیط‌های غیرقطبی به خاطر سطح قطبی آنهاست [۷]. به عبارت دیگر، استفاده از نانوبلورهای سلولوزی به عنوان ماده تقویت کننده تاکنون به طور عمده محدود به محیط‌های آبی یا قطبی بوده است. برای تهیه فیلم نانوکامپوزیت‌های پلی‌ساکاریدی می‌توان از دو روش متفاوت اصلی استفاده کرد. یکی تبخیر حلال آلی یا آبی با استفاده از قالب‌گیری و دیگری استفاده از نانوذرات سلولوزی خشک شده به روش انجمادی است. روش اول، پرکاربردترین و

معایب‌اند و کاربرد آنها در زمینه کامپوزیت فرصتی برای غلبه بر محدودیت‌های میکرومتری معمول است. سرانجام اینکه، به سبب سطح ویژه زیاد، نانوکامپوزیت‌ها حجم گسترده‌ای از مواد ماتریس سطحی (فاز مشترک) با ویژگی‌های متفاوت با پلیمر خالص را نشان می‌دهند [۹،۱۶]. پراکنش یکنواخت نانوذرات منجر به ایجاد یک سطح مشترک ماتریس-پرکننده بسیار گسترده می‌شود و تحرک مولکولی، رفتار آسایش و به دنبال آن خواص گرمایی و مکانیکی را تغییر می‌دهد [۱۷]. در برهه اخیر، توجه بیشتری به سمت فهم و استخراج ویژگی‌های فیزیکی منحصربه‌فرد نانوکامپوزیت‌های پلیمری معطوف شده است. این تمایل فزاینده را می‌توان به یک شناخت رو به رشد نسبت داد که فراسوی فرمول‌بندی پلیمرها با پرکننده‌های نانوذره‌ای است و به سمت نانوکامپوزیت‌های عامل‌دار، طراحی شده و مهندسی شده حرکت می‌کند. از معایب پیشرفت خیلی شدید کاربردهای پیشرفته نانوکامپوزیت‌های پلیمری، قابلیت محدود پیش‌گویی ویژگی‌هاست. با وجود روش‌های سامان‌دهی شیمی سطح و ساختار نانوذرات، اثر سطح نانوپرکننده بر ویژگی‌های بافت‌شناسی، ویژگی‌های زنجیرهای پلیمر اطراف، با مدل‌های معمول به راحتی قابل پیش‌گویی نیست. نکته دوم در باره اثر نانوذرات بر سلامتی انسان بحث می‌کند. چند پژوهشگر در حال کار در باره این موضوع هستند و برخی طرح‌های اروپایی (مانند NanoFun) در تلاش برای فهم پدیده‌های اصلی مورد بحث‌اند. این بحث و جدل، به خاطر مشکلات قبلی در ارتباط با سلامتی (مشکلات آزیست) و نیز تعریف ناواضح نانوذرات، بسیار مهم است. در واقع، طبقه‌بندی نانوذرات با داشتن تنها یک بعد زیر ۱۰۰ nm انجام می‌شود، در حالی که به نظر می‌رسد، شکل و سطح شیمیایی آنها نیز مهم است. قانون جدید اروپایی درباره عناصر نانو و تماس با مواد خوراکی تا سال ۲۰۱۰ در حال ارزیابی بود. سایر کارهای اخیر در کانادا در باره سمی بودن نانوبلورهای سلولوز انتشار یافته که نتایج اولیه مثبت داشته است [۱۸،۱۹]. در حقیقت، زیست‌نانوکامپوزیت‌ها، گروه نوظهوری از نانساختارهای هیبریدی هستند. توسعه مفهوم زیست‌کامپوزیت‌ها به مواد هیبریدی نانساختار یا نانوکامپوزیت‌های زیستی را می‌توان از دو راه تعریف کرد. نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند به عنوان مواد ساخته شده از نانوذرات تجدیدپذیر، همان تاربلورهای سلولوزی و میکرولیفچه‌های سلولوز (MFC) و مشتق‌های نفتی پلیمری همچون PE،PP و اپوکسی طراحی شوند. بنابراین، نانوکامپوزیت‌های مشتق شده از پلیمرهای زیستی، همچون پلی‌لاکتیک اسید (PLA) و پلی‌هیدروکسی آلکانوات (PHA) و نانوپرکننده‌های غیرآلی و

تاربلور-تاربلور و احتمالاً متصل شده با پیوندهای هیدروژنی، گزارش شده است. همچنین، تشکیل این شبکه در فیلم‌های تبخیری به علت زمان‌های فرایند کمتر، برجسته‌تر است [۱۷]. شکل ۱ روش‌های مختلف استفاده شده برای آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌های بر پایه سلولوز را با روش قالب‌گیری به‌طور خلاصه نشان می‌دهد.

سامانه‌های انحلال‌پذیر در آب

تاربلورهای سلولوزی به حالت تعلیق‌های آبی و پس از آبکافت اسیدی به دست می‌آیند. به دلیل ثبات زیاد تعلیق‌های آبی نانوذرات سلولوز، آب محیط ترجیحی برای آماده‌سازی فیلم‌های نانوکامپوزیتی سلولوزی است. آب به راحتی این تعلیق را با پلیمری درگیر می‌کند که از پیش در آن حل شده است. با وجود این، تعلیق آبی نانوالیاف انتخاب ماتریس را به پلیمرهای انحلال‌پذیر در آب محدود می‌کند. به علاوه، این پلیمرها ذاتاً بسیار به رطوبت حساس‌اند. بنابراین، برای اطمینان از این‌که پس از تبخیر، آب اضافی در فیلم وجود ندارد، نیازمند توجه زیادی است.

سامانه‌های امولسیون

نخستین جایگزین برای گسترش محدوده ماتریس‌های پلیمری، استفاده از پلیمر به حالت لاتکس است. در تولید نانوکامپوزیت‌ها، عمدتاً پلیمرهای غیرقطبی استفاده می‌شوند، در نتیجه به آب غیرحساس‌اند. در حالی‌که برای فراروش فیلم‌ها و حفظ پراکنش نانوذرات سلولوزی محیط آبی لازم است. در تمام این گزارش‌ها، تعلیق‌های نانوذرات پلی‌ساکارید با یک امولسیون پلیمر در محیط آبی پراکنده می‌شوند.

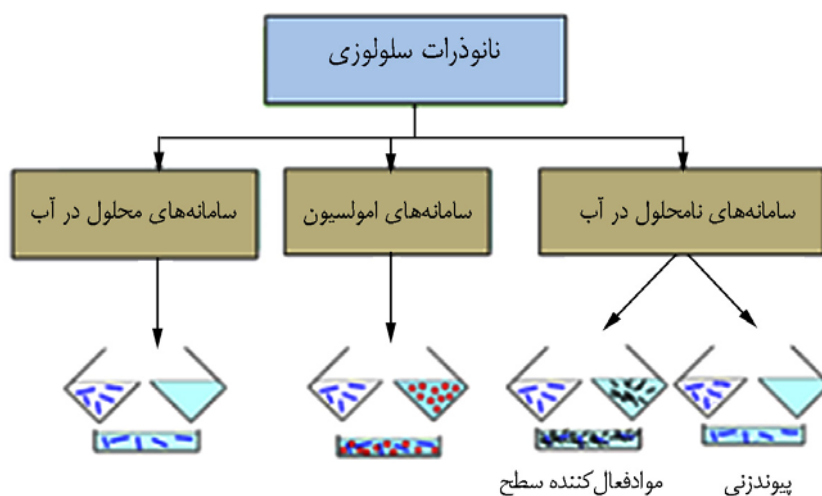
معمول‌ترین روش بوده و ۳ سامانه بسته به پلیمر استفاده شده به عنوان ماتریس قابل تشخیص است:

- پلیمرهای انحلال‌پذیر در آب،
- امولسیون‌های پلیمر و
- پلیمرهای انحلال‌ناپذیر در آب.
برای گزینه آخر، به منظور تهیه پراکنش کلوخه نشده از نانوبلورهای سلولوزی در یک محیط آلی مناسب دو مسیر وجود دارد:

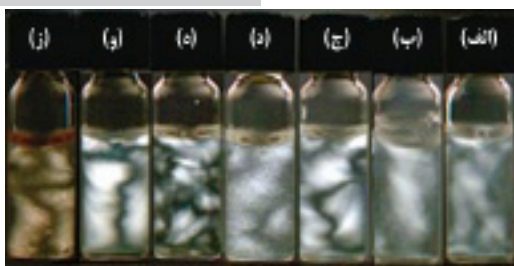
۱- پوشش‌دهی سطح نانوبلورهای سلولوز با عوامل فعال کننده سطحی دارای سرهای قطبی و دم‌های آبگریز بلند.

۲- پیوندزنی زنجیرهای آبگریز در سطح نانوبلورهای سلولوزی.

این روش‌ها اجازه آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌های پلیمری را با تعلیق‌های نانوذرات در محیط آلی با یک محلول پلیمری می‌دهد. دومین راه برای تولید نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانوذرات سلولوزی، روش ترکیب مذاب (روش اکستروژن) است. این روش، از پرکاربردترین روش‌های اخیر برای آماده‌سازی این نوع از نانوکامپوزیت‌هاست و مطالعه زیادی در این زمینه انجام نشده است. در این باره، موضوع اصلی کار کردن با نانوذرات سلولوز در حالت خشک است. هنگامی‌که این نانوذرات پلی‌ساکاریدی خشک شوند، پیوندهای هیدروژنی قوی ایجاد شده و بیشتر مواقع این انباشتگی مانع از تقویت کنندگی در حد نانو می‌شود. پژوهش‌ها نشان داده است، نانوکامپوزیت‌های آماده شده با قالب‌گیری و تبخیر مخلوطی از تاربلورهای سلولوز و لاتکس صنعتی، ویژگی‌های مکانیکی بهتر از نانوکامپوزیت‌های با ساختار یکسان، ولی تهیه شده با روش خشک کردن انجمادی و پرس گرم دارند. اثر تقویت کنندگی بسیار زیاد برای مواد قالب‌گیری و تبخیر شده برای تشکیل یک شبکه سخت



شکل ۱- روش‌های مختلف استفاده شده برای آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌های بر پایه سلولوز [۲۴].



شکل ۲- پدیده شکست مضاعف تاربولورهای خشک شده تونیسین در خلا در حلال‌های قطبی مختلف: (الف) آب یا خشک‌شده انجمادی و بازپراکنده شده در (ب) آب، (ج) DMF، (د) n-متیل پیرولیدون، (ه) فرمیک اسید و (و) متاکرزول [۲۷].

انحلال‌پذیر است. به علاوه، این عمل می‌تواند سازگاری بین تاربولورها و ماتریس زمینه را بهبود ببخشد که البته در مطالعه‌های کامپوزیت‌های لیفی اثبات شده است. پیوندزنی زنجیرهای بلند نیز برای درگیر کردن نانوپراکنده‌ها در یک ماده پیوسته، با تقویت ویژگی غیرقطبی از راه پیوندزنی حامل یک گروه انتهایی فعال و یک دم سازگار کننده بلند، استفاده می‌شود. این مورد اخیر اصلاح سطح، اجازه ساخت نانوکامپوزیت‌ها را با روش‌های سنتی همچون پرس گرم، قالب‌گیری تزریقی یا قالب‌گیری گرمایی می‌دهد [۲۸].

برای تعیین ثبات پراکنش تاربولورهای کربوکسیل‌دار شده و پیوند یافته با پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) مشاهداتی با استفاده از میکروسکوپ قطبیده انجام گرفت. حتی پس از خشک کردن انجمادی، تاربولورهای پیوند شده با PEG قابلیت بازپراکنش در آب و کلروفرم را داشتند و برای چند روز شکست مضاعف و ثبات نشان دادند. اگرچه، در ارتباط با رفتار بلورماید، نانوبولورهای پیوند شده با PEG تفاوت معنی‌داری در مقایسه با نانوبولورهای بدون پیوند نشان ندادند. پژوهشگران گزارش داده‌اند، این عمل برای استفاده از مولکول‌های PEG بلندتر و به منظور کاهش مقدار گروه‌های کربوکسیل برای بهبود شرایط واکنش ضروری است. اخیراً پژوهشگران راه جدیدی را برای تولید گسترش داده‌اند که اجازه اصلاح شیمیایی نانوبولورهای پلی‌ساکاریدی را با زنجیرهای بلندتر می‌دهد. این فرایند، شامل انتقال نانوبولورهای پلی‌ساکارید به یک ماده پیوسته برای بهبود چسبندگی سطحی بین ماده پرکننده و ماتریس است. بسته به وزن مولکولی، ممکن است درگیری‌هایی بین زنجیرهای پلیمری پیوند یافته و پیوند نیافته ایجاد شود. نانوکامپوزیت‌های زیستی را می‌توان از این روش و از روش‌های معمول همچون قالب‌گیری حلال، پرس گرم، اکستروژن، قالب‌گیری تزریقی یا قالب‌گیری گرمایی تولید کرد [۲۹].

با وجود این حقیقت که نویسندگان از نانوبولورهای اصلاح شده

سامانه‌های انحلال‌ناپذیر در آب

استفاده از مواد فعال کننده سطح برای ایجاد تعلیق پایداری از نانوبولورهای سلولوز در محیط آلی، روشی است که توسط پژوهشگران مختلف استفاده شده است.

تجزیه نانوکامپوزیت PLA و تاربولور پوشش یافته با مواد فعال کننده سطح نشان داد، مواد فعال کننده سطح قابلیت دسترسی به لیاف منفرد را ندارند، اما چند تاربولور را که با پیوندهای هیدروژنی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند، کپسولی می‌کنند.

همچنین نشان داده شد، استفاده از مقادیر زیاد مواد فعال کننده سطح (۲۰٪wt) بلورینگی را کاهش داده و تخلخل را افزایش می‌دهد. افزون بر این، نتایج تجزیه گرمایی مکانیکی دینامیکی (DMTA) نشان داده است، در این مطالعه مواد فعال کننده سطح نسبت به تاربولورهای اصلاح شده برهم‌کنش بیشتری با ماتریس داشته‌اند. بنابراین، روش مزبور امیدوار کننده نیست. از معایب مهم این است که مقادیر زیاد مواد فعال کننده سطح برای ایجاد تعلیق نانوبولورهای با پراکنش زیاد نیاز است. معمولاً مقدار آن چند برابر تاربولورهای سلولوزی است. این مسئله به سطح ویژه زیاد ذاتی ذرات نانو مربوط می‌شود [۲۵].

پژوهشگران مختلف گزارش داده‌اند، وجود بخش‌های سولفات استر با بار منفی بر سطح تاربولورها عامل معین کننده در قابلیت پراکنش در حلال‌های قطبی بدون پروتون بوده است. نشان داده شده است، حلال‌های پروتون‌دار، همچون فرمیک اسید و متاکرزول، پیوندهای هیدروژنی میان تاربولورهای متصل شده را به‌طور موثری تخریب می‌کنند و HCl-TW باردار نشده را پراکنده می‌کنند. پراکنش تاربولورها در حلال‌های آلی واسطه‌های ارزشمند تولید نانوکامپوزیت‌ها هستند. بنابراین، آماده سازی یاد شده به دلیل نبود یک حلال-پراکنده‌ساز معمول برای پلیمر و تاربولور از رده خارج شد. با وجود تحول و تکامل شناخته شده پراکنش تاربولورها در محیط‌های آلی، باید توجه داشت، پراکنش تاربولورها در حلال پلیمر مطالعه شده نیز محلول باشد. برخی مواقع اصلاح شیمیایی سطح نانوبولورهای سلولوزی گام اجتناب‌ناپذیری برای تولید تعلیق در یک حلال آلی است [۱۷،۲۶].

شکل ۲ پدیده شکست مضاعف تاربولورهای خشک شده تونیسین (tunicin) در خلا در حلال‌های قطبی مختلف را نشان می‌دهد. تونیسین، ماده‌ای شبیه سلولوز است که از بافت‌های بعضی حیوانات به دست می‌آید.

اصلاح شیمیایی سطح نیز روش دیگری برای تهیه پراکنش‌های پایدار نانوبولورها در حلال‌های آلی است که پلیمر نیز در آن



شکل ۳- انواع نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانوسلولوز [۱۲].

آبگریز همچون PE و PP انجام گرفته است. Sain و Wang [۳۰، ۳۱] اقدام به ساخت کامپوزیت تقویت شده با نانوالیاف سلولوزی با ماتریس PP و PE کردند. در این مطالعه، نانوالیاف به‌طور مستقیم به PE و PP با استفاده از مخلوط‌کن برابندر و به کمک اولیگومر اتیلن آکریلیک به عنوان پراکنده‌ساز اضافه شد. این مطالعه نشان داد، استفاده از پراکنده‌ساز، پراکنش لیاف در فاز پلیمری را بهبود بخشیده و ویژگی‌های مکانیکی را نسبت به ماتریس خالص بهبود داده است. برخی سوراخ‌ها در ماتریس PP و همچنین شکاف‌های بین لیاف و ماتریس پلیمری مشاهده شد که نشان از عدم چسبندگی مناسب دارد.

پلی‌لاکتید

PLA مشتق از منابع ۱۰۰٪ تجدیدپذیر، نه تنها به دلیل نیاز به جایگزینی برخی پلیمرهای سنتزی، بلکه به سبب ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی مفید آن مورد توجه قرار گرفته است. PLA از معدود پلیمرهای زیستی است که ویژگی‌های پلاستیک‌های برپایه نفتی را دارد. برای ترکیب کردن PLA با نانوالیاف از روش جایگزینی حلال استفاده می‌شود. در این حالت، نانوالیاف با استفاده از استون با PLA ترکیب شده و مخلوط پس از حذف حلال برای حفظ یکنواختی پراکنش همزده می‌شود. در حالتی که پراکنش یکنواخت باشد، مدول یانگ و مقاومت کششی PLA بدون کاهش کرنش تسلیم در نمونه دارای ۱۰٪ وزنی لیاف به ترتیب ۴۰٪ و ۲۵٪ افزایش می‌یابد [۳۲].

کاربرد نانوسلولوز در پلیمرهای آبدوست

رزین‌های گرماگیر

به دلیل ماهیت آبدوست نانوذرات سلولوزی، بیشتر مطالعات روی نانوکامپوزیت‌های بر پایه ماتریس‌های آبدوست انجام گرفته است.

به عنوان تقویت‌کننده در ماتریس پلیمری استفاده نکرده‌اند، این روش تا زمانی که نانوبلورهای اصلاح شده بلندرنجیر در شرایط کنترل شده تولید شوند، بسیار جذاب است. اگرچه به نظر می‌رسد، با توجه به کمینه شرایط مشاهده شده در این کار، اصلاح شیمیایی سلولوز به روش پیوندزنی به طور نسبی بلورینگی سلولوز را تغییر می‌دهد. اصلاح شیمیایی سطح راه حل نویدبخشی برای تولید نانوکامپوزیت دارای ماتریس با قطبش کم مانند PCL و PLA است.

تقویت کردن با نانوذرات بر پایه سلولوز

تاریخچه سلولوز با ضریب لاغری متفاوت، تهیه شده از منابع متفاوت همچون تونیسین، لینتر، پنبه، کاه و MCC به عنوان فاز تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌های تولید شده از ماتریس‌های پلیمری متفاوت همچون پلاستیک طبیعی، پلی‌استیرن-کو-بوتیل‌آکریلات)، PVA، PLA و PCL استفاده شده‌اند. در بیشتر موارد ویژگی‌های مکانیکی به طور اساسی، بسته به مقدار و همگنی پراکنش پرکننده سلولوز می‌توانست بهبود یابد. معمولاً اثر تقویت‌کنندگی تاریخچه ساختار شبکه درهم پیچیده در بیش از آستانه نفوذ حاصل از پیوند هیدروژنی بین نانوذرات نسبت داده می‌شود [۲۹-۳۱].

همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، ماتریس استفاده شده برای تولید نانوکامپوزیت با نانوالیاف سلولوزی را می‌توان به دو دسته آبدوست و آبگریز تقسیم کرد. در این میان، می‌توان این دو گروه را به گروه‌های پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌تخریب‌ناپذیر تقسیم کرد.

کاربرد نانوسلولوز در پلیمرهای آبگریز

پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن

مطالعات زیادی روی پراکنش نانوالیاف سلولوزی در پلیمرهای

می‌شود. این کار منجر به کاهش قابل توجه چسبندگی شده و احتمالاً موجب کاهش چسبندگی ذرات می‌شود. همچنین ممکن است پیش‌گیرش اندک چسب طی خشک شدن رخ داده باشد. در این مطالعه ۱٪ نانوبلورهای سلولوزی به‌عنوان بهترین مقدار انتخاب شد. با افزایش مقدار نانوبلورهای سلولوزی ویژگی‌های مکانیکی باید افزایش یابد. ولی همچنان که توضیح داده شد، با افزایش مقدار این نانوبلورها، گرانروی یک عامل محدود کننده است [۲۸].

لاتکس پلی‌استیرن-کو-بوتیل آکریلات

استفاده از تعلیق آبی نانوالیاف سلولوزی در لاتکس پلی‌استیرن-کو-بوتیل آکریلات موجب مشاهده اثر تقویت کنندگی معنی‌داری در ماتریس شد. با افزودن ۱۰٪ وزنی نانوالیاف مدول کششی از ۰/۶ به ۳۴/۵ MPa افزایش یافت. مقاومت کششی ۱۴/۵ MPa برای نانوکامپوزیت حاصل به دست آمد و مقاومت گرمایی محصول نیز بهبود یافت [۲۹].

نشاسته

نشاسته را می‌توان از محصولات مختلفی همچون ذرت، گندم، برنج و سیب‌زمینی به عنوان منبعی از یک پلاستیک زیست‌تخریب‌پذیر به دست آورد، که به آسانی در دسترس بوده و هزینه تولید کمی دارد. در ناحیه شیشه‌ای نشاسته شکننده بوده و به رطوبت بسیار حساس است. برای اکستروژن یا قالب‌گیری یک ماده از نشاسته، باید آن را به نشاسته گرم‌نرم (TPS) تبدیل کرد. استفاده از نانوالیاف سلولوزی به طور معنی‌دار مقاومت مکانیکی ماتریس نشاسته را افزایش داده است. مدول کششی در حالت استفاده ۵۰٪ از نانوالیاف حدود ۷ GPa بوده است (مدول کششی ماتریس خالص ۲ GPa است). البته با توجه به این که نشاسته آبدوست‌تر از سلولوز است، در رطوبت نسبی زیاد، رطوبت بیشتری جذب کرده و نرم می‌شود. از آن جا که شبکه سلولوزی با یک فاز نرم احاطه شده است، برهم‌کنش بین پرکننده و ماتریس به شدت کاهش می‌یابد. جدای از بهبود ویژگی‌های مکانیکی، افزودن نانوالیاف به نشاسته مقدار جذب آب آن را کاهش می‌دهد [۲۸].

پلی‌وینیل‌الکل

به عنوان یک پلیمر آبدوست، PVA به مقدار زیادی در تولید نانوکامپوزیت‌ها به عنوان ماتریس استفاده می‌شود. دلیل عمده آن فرایندپذیری آسان، شفافیت نوری زیاد و زیست‌سازگاری آن است. گروه‌های هیدروکسیل PVA نسبتاً آبکافت شده، با سطح

Bruce و همکاران [۵] کامپوزیتی بر اساس MFC حاصل از گونه Swede root و انواع مختلفی از رزین‌ها شامل ۴ نوع آکرلیک و دو نوع اپوکسی تولید کردند. تمام کامپوزیت‌های تولید شده به‌طور معنی‌داری سفت‌تر و قوی‌تر از رزین‌های تقویت نشده بودند. همچنین در کنار بهبود ویژگی‌های مکانیکی، شفافیت زیاد کامپوزیت برای برخی از کاربردها ممکن است مهم باشد. از این رو، اندازه نانوالیاف موجب حفظ شفافیت محصول نهایی می‌شود. افزودن تعلیق CNF اثر معنی‌داری بر رفتار رئولوژیکی و ویژگی‌های گیرایی چسب‌ها دارد. در اوره فرمالدهید (UF)، گرانروی به آرامی با افزایش مقدار سلولوز افزایش می‌یابد. اگرچه مقدار رزین جامد مخلوط به دلیل مقدار آب اضافی تعلیق، کاهش می‌یابد. مقدار رزین جامد خیلی کمتر ممکن است، دلیلی برای گیرایی کندتر UF پر شده با سلولوز باشد که با زمان ژل شدن طولانی‌تر نشان داده می‌شود. در ملامین-اوره فرمالدهید (MUF)، افزایش گرانروی برای چسب خالص و پر شده با سلولوز با مقدار رزین جامد یکسان، مشهودتر است. بنابراین نتیجه‌گیری می‌شود، در یک مقدار رزین جامد مشخص، افزودن فقط درصد کمی از CNF موجب افزایش قابل توجه گرانروی می‌شود. نظر به این‌که گرانروی برای داشتن قابلیت چسبندگی بر سطوح چوبی باید به اندازه کافی کم باشد، افزایش سریع گرانروی مقدار CNF را که می‌توان به چسب افزود به مقادیر کم محدود می‌کند [۳۳].

ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت ساخته شده با چسب تقویت شده با نانوسلولوز

تخته‌های تولید شده با اوره فرمالدهید-۱٪ نانوبلورهای سلولوزی و اکشیدگی کمتری در مقایسه با نمونه‌های کنترل داشت. گروه مزبور حدوداً ۱۰٪ بیشتر از تخته‌های کنترل چسبندگی داخلی داشتند (از ۰/۶۲ MPa تا ۰/۶۸ MPa) و مقاومت خمشی نیز بهبود یافت (از ۱۸/۴ MPa تا ۱۹/۵ MPa). بیشترین بهبود در ویژگی‌های مکانیکی شکست به دست آمد. با وجود این‌که تخته‌های تولید شده با ۱٪ نانوبلورهای سلولوزی نسبت به تخته‌های کنترل بهتر بودند، اثر معکوسی برای تخته‌های تولید شده با چسب دارای ۳٪ نانوبلورهای سلولوزی مشاهده شد. این گروه به‌طور معنی‌داری ویژگی‌های مکانیکی و شکست بدتری داشتند. این کاهش را نمی‌توان فقط به درصد بیشتر CNF ربط داد، بلکه می‌توان بر اساس زمان خشک کردن طولانی خرده چوب‌های چسب خورده قبل از پرس گرم توضیح داد. از آن‌جا که بیشتر آب موجود در مخلوط چسب طی خشک کردن خارج شده، سطح ذرات تقریباً به طور کامل خشک

قطبی سلولوز منجر به چسبندگی خوبی شده و خواص مکانیکی را بهبود بخشند. استفاده از نانوالیاف سلولوزی موجب بهبود خواص مکانیکی و پایداری گرمایی پلی یورتان‌ها شده است. این بهبود برای مقاومت و مدول کششی به ترتیب در حد ۵ و ۳۰ برابر مقدار برای پلیمر خالص بوده است [۳۴].

ویژگی‌های گرمایی

تحلیل ویژگی‌های گرمایی مواد برای تعیین محدوده دمایی تولید و استفاده آنها مهم است. تعیین ویژگی‌های عمده سامانه‌های پلیمری همچون دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، دمای ذوب (T_m) و ثبات گرمایی با آزمون‌های DSC امکان‌پذیر است. همچنین، آزمون مکانیکی دینامیکی برای ارزیابی دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر می‌تواند استفاده شود. در آزمون‌های DSC معمولاً دمای انتقال شیشه‌ای به‌عنوان نقطه انحنای افزایش دمای ویژه در انتقال شیشه‌ای - پلاستیک معین می‌شود. اگرچه یک فرایند آسایش در محدوده دمای T_g با استفاده از تجزیه DMA مشهود است، چند پژوهشگر تغییرهای عمده در T_g نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با نانوپرکننده‌های سلولوز را مشاهده نکرده‌اند. این نتیجه به دلیل سطح ویژه زیاد این نانوپرکننده‌ها، یعنی $170 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ برای تاربلورهای تونیسین، غافلگیر کننده بود [۳۴،۳۵]. به‌طور کلی، در ابتدا کاهش وزن اندکی در محدوده دمایی 110°C ، به علت تبخیر رطوبت مواد یا ترکیب‌های با وزن مولکولی کم، دیده می‌شود. تخریب گرمایی مواد لیگنوسلولوزی با یک تخریب زودرس در همی سلولوز (به علت فقدان بلورینگی) شروع و با یک پیرولیز زودرس در لیگنین، واپلیمر شدن سلولوز، سوختن شعله و اکسایش زغال ادامه می‌یابد [۳۶]. به علت تفاوت در ساختار شیمیایی همی سلولوز، سلولوز و لیگنین، معمولاً این مواد در دماهای مختلف تجزیه می‌شوند. Yang و همکاران نشان دادند، تجزیه سلولوز در دمای 315°C آغاز و زمانی که به 400°C می‌رسد، ثابت می‌شود. تجزیه همی سلولوز در دمای 220°C شروع و تا بیش از 315°C ادامه می‌یابد. تجزیه لیگنین در تمام گستره دمایی رخ می‌دهد، ولی به طور مشهود در 200°C آغاز شده و در بیش از 700°C ثابت می‌شود [۳۷].

دمای تخریب مواد خام کمتر از مواد و الیاف حاصل است. زیرا مواد خام به شکل لیفچه‌اند که با ماتریسی از لیگنین، همی سلولوز و پکتین احاطه شده است. همی سلولوز از نظر ساختاری، شباهت نزدیکی به سلولوز دارد و در بین لیفچه‌های سلولوزی قرار گرفته است. به نظر می‌رسد، این پیوند و نزدیکی قوی بین همی سلولوز و سلولوز موجب کاهش میانگین بلورینگی لیفچه‌های سلولوزی

آبدوست نانوالیاف سلولوز واکنش داده و منجر به پیوند هیدروژنی قوی می‌شوند. با توجه به نتایج به دست آمده، مدول کششی نانوکامپوزیت PVA تقویت شده با نانوالیاف سلولوز بهبود یافته است. مدول کششی فیلم خالص PVA حدود $1/07 \text{ MPa}$ است. زمانی که نانوسلولوز (تهیه شده با برمیک اسید $1/5$ مولار) به مقدار ۱، ۳ و ۵٪ وزنی (بر اساس وزن PVA) افزوده شد، مدول کششی فیلم کامپوزیتی PVA به ترتیب به مقادیر $43/8$ ، $50/4$ و $79/1\%$ افزایش یافت. افزایش مدول کششی را می‌توان به ازدیاد سفتی و شکنندگی فیلم کامپوزیتی به واسطه افزودن نانوسلولوز دانست. همچنین، مقاومت کششی فیلم PVA خالص حدود 49 MPa است. پس از افزودن ۱٪ نانوسلولوز، مقاومت کششی ۴۹٪ افزایش یافت. اگرچه افزودن مقادیر ۳ و ۵٪ مقاومت را اندکی کاهش داد [۲۹،۳۴].

ویژگی‌های گرمایی فیلم PVA تقویت شده با نانوسلولوز

دمانگار TGA برای PVA تقویت شده با نانوسلولوز ۳ ناحیه اصلی افت وزن را نشان می‌دهد. ناحیه اول در دمای 80°C تا 140°C به دلیل تبخیر پیوندهای قوی شیمیایی و ضعیف فیزیکی آب واقع شده است. افت وزن در این ناحیه به مقدار ۱۰٪ وزنی است. ناحیه دوم در حدود 230°C تا 370°C واقع شده و به سبب تخریب ساختاری فیلم کامپوزیتی PVA است. افت وزن در این ناحیه به مقدار ۷۰٪ وزنی است. ناحیه سوم بیش از 370°C و به دلیل شکاف زنجیر اصلی کامپوزیت PVA یا تخریب ماده کربنی واقع شده است. مجموع افت وزن در این ناحیه تا 500°C بیش از ۹۰٪ بود. افزودن ۱، ۳ و ۵٪ نانوسلولوز به PVA اثر معناداری بر تخریب گرمایی آن گذاشت. با افزایش مقدار نانوسلولوز پایداری گرمایی نیز افزایش یافت و بیشترین پایداری گرمایی برای سطح ۵٪ به دست آمد. علت این پایداری را می‌توان در مقاومت گرمایی بیشتر نانوسلولوز و همچنین پیوند هیدروژنی قوی بین گروه‌های هیدروکسیل نانوسلولوز و ماتریس سلولوز دانست [۲۸،۳۰].

کیتوسان

با دی‌استیل‌دار کردن نسبی کیتین، می‌توان کیتوسان تولید کرد. پس از تولید کیتوسان و خالص‌سازی آن، می‌توان کیتوسان را در آب و pH مناسب حل و فیلم تولید کرد. با افزودن نانوسلولوز به این ماده می‌توان خواص مکانیکی آن را بهبود بخشید [۱۷].

پلی یورتان‌ها

پلی یورتان‌ها، پلیمرهای نسبتاً قطبی هستند که می‌توانند با گروه‌های

ضریب پخش رطوبت در نانوکامپوزیت‌ها (آمیلوپکتین نرم شده- نانوالیاف سلولوز) ممکن است به ۳ دلیل زیر باشد:

- ۱- ویژگی‌های سلولوز و امیدانس هندسی،
- ۲- موانع واکنش‌دهی به دلیل شبکه MFC متصل شده با پیوندهای هیدروژنی-مدول زیاد و
- ۳- برهم‌کنش‌های مولکولی قوی بین MFC و با ماتریس آمیلوپکتین. با وجود تعداد رو به افزایش مقاله‌های استفاده از نانوبلورهای نشاسته در نانوکامپوزیت‌های پلیمری برای بهبود ویژگی‌های سدگری، استفاده محدود از نانوبلورهای سلولوز بدین منظور گزارش شده است. این ممکن است به سبب شکل میله‌ای نانوبلورها که اثر آن نسبت به حالت صفحه‌ای، کمتر است یا به دلیل ساختار نانوالیاف باشد.

کاربرد جدید نانوپرکننده‌های سلولوز در غشاست. بسیاری از غشاها برای جلوگیری نفوذ مواد آبدوست مانند آب یا مواد آبریز مانند بسیاری از مواد شیمیایی سمی طراحی شده‌اند. احتمالاً موثرترین مواد پرکننده مواد آبدوستی همچون تاربلورهای سلولوز و MFC باشد.

در کل، ویژگی‌های سدگری غشا با افزودن بلورهای سلولوز در ترکیب با PAA بهبود یافت. در مطالعه دیگری، اثر تاربلورهای سلولوز سوزنی برگان روی ویژگی‌های سدگری بخار آب فیلم‌های زایلان-سوربیتول گزارش شده است [۴۰].

مدل‌سازی مکانیکی

اثر تقویت‌کنندگی زیاد غیرمعمول مشاهده شده برای نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با تاربلورهای سلولوزی برخی پژوهشگران را برای بررسی مدل‌سازی ویژگی‌های مکانیکی آنها برانگیخت. اما، مدل‌های پیشگویی کلاسیک برای کامپوزیت‌های لیاف کوتاه قابل استفاده نیست. مقادیر تجربی مشاهده شده خیلی بیشتر از آنهایی بود که با مدل‌های کلاسیک به دست آمده بودند. روش mean-field که بر اساس مدل Halpin-Kardos است، به طور کلاسیک برای پیش‌گویی رفتار مکانیکی کامپوزیت‌های لیاف کوتاه و پلیمرهای نیمه‌بلورین استفاده می‌شود. در این روش، مدول و هندسه لیاف محاسبه می‌شوند. اما فرض می‌شود، برهم‌کنشی بین لیاف وجود ندارد. این مدل بر اساس این مفهوم است، مواد با لیاف کوتاهی ساخته شده که به‌طور همگن در یک محیط پیوسته پراکنده شده‌اند [۱].

در این روش، کامپوزیت به یک ۴ لایه‌ای شبیه‌سازی می‌شود. در هر لایه، لیاف با یکدیگر موازی بوده و جهت‌های متقابل (mutual)

می‌شود. همچنین، این ناخالصی‌ها ممکن است، مواضع فعال بیشتری ایجاد کنند و شروع تخریب گرمایی را جلو اندازند [۳۸].

ویژگی‌های شکل‌شناسی و توپوگرافی لیاف

الیاف ماده خام اولیه، به دلیل وجود همی‌سلولوز، لیگنین و ترکیب‌های مومی، ویژگی‌های سطح ناهمواری را نشان می‌دهند. با توجه به ویژگی‌های سطح لیاف استخراج شده، می‌توان ادعا کرد که روش‌هایی مانند عمل‌آوری‌های بخار و شیمیایی حذف بخش عمده‌ای از مواد مومی، همی‌سلولوز، لیگنین و ترکیب‌های پکتینی از سطح لیاف را تسهیل کرده است. در نتیجه، سطح لیاف نسبت به حالت اولیه صاف‌تر می‌شود [۳۹].

ویژگی‌های سدگری

تمایل عمده به استفاده از نانوذرات در کاربردهای کامپوزیت‌ها از ویژگی‌های مکانیکی عالی آنها نشأت می‌گیرد. مقادیر حجمی کم از پرکننده با ویژگی‌های بهبود یافته، بدون اثر گذاشتن بر سایر ویژگی‌ها همچون مقاومت به ضربه، می‌تواند موجب بهبود قابلیت تغییر شکل پلاستیکی کامپوزیت شود. بنابراین، تمایل رو به افزایش در ویژگی‌های سدگری، به دلیل قابلیت خمیدگی افزایش یافته به‌وسیله نانوذرات ایجاد شده است. بیشتر مواد استفاده شده در بسته‌بندهای خوراکی، پلیمرهای برپایه نفت تجزیه‌ناپذیرند که مشکل زیست‌محیطی جدیدی محسوب می‌شوند. دلیل عمده استفاده از آنها فرایندپذیری آسان، قیمت ارزان و ویژگی‌های سدگری عالی آنهاست. بنابراین، تمایل فزاینده‌ای در توسعه دسته جدیدی از مواد زیست‌تخریب‌پذیر با ویژگی‌های سدگری خوب به‌وجود آمده است. نانوکامپوزیت‌های زیستی متعلق به این دسته هستند. در کنار اثر تقویت‌کنندگی، نانوذرات را می‌توان برای بهبود نه تنها ویژگی‌های سدگری، بلکه سایر کاربردها همچون ویژگی‌های فعال یا هوشمند بسته‌بندی، یعنی فعالیت ضد میکروبی، عدم انتقال آنزیم و سنجش زیستی نیز استفاده کرد. یک مطالعه جدید نشان داده است، وجود MFC، به طور قوی ویژگی‌های پخش شدن نشاسته را اصلاح می‌کند. این مطالعه نشان داد، برای نانوکامپوزیت‌های نرم شده با گلیسرول و پر شده با ۷۰ wt% از MFC جذب آب کامپوزیت به نصف مقدار فیلم نشاسته نرم شده خالص کاهش یافت. بنابراین، میانگین و ضرایب پراکنش ابتدایی با افزایش مقدار MFC کاهش و با مقدار گلیسرول افزایش یافت. تخلخل احتمالی در فیلم‌های نانوکامپوزیت به دلیل وجود MFC موجب کاهش کارایی نانوالیاف سلولوز در ضریب پخش رطوبت کامپوزیت شد. سرانجام، کاهش

به حجم شکست فاز سخت (تاربلورها) و نفوذ به یک پارامتر تطبیق‌پذیر اشاره دارد. زمانی که سفتی فاز تقویت‌کننده خیلی بیشتر از ماده ماتریس باشد (یعنی زمانی که $G_r \gg G_s$) معادله (۱) به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$G = \psi G_r \quad (2)$$

بر اساس سازگاری که توسط Ouali و همکاران به منظور در برگیری بحث نفوذ مکانیکی انجام شده، این معادله می‌تواند به شکل زیر برآورد شود:

$$\psi = 0 \quad \phi_r < \phi_c$$

$$\psi = \phi_r \left(\frac{\phi_r - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^b \quad \phi_r \geq \phi_c \quad (3)$$

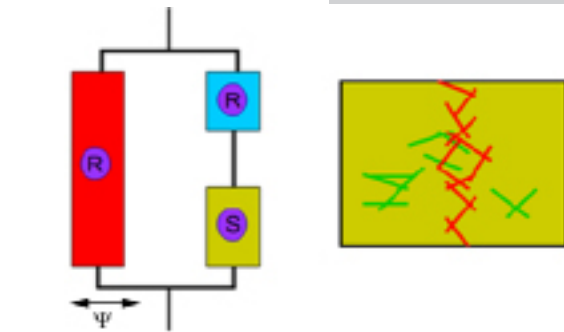
که b توان نفوذ بحرانی بوده و برای یک سامانه ۳ بعدی برابر با 0.4 است. Φ_c آستانه نفوذ است که بسته به مواد مطالعه شده و جهت پراکنش آنها، تغییر می‌کند. Dufresne شرح داد، سازگاری خوب مشاهده شده بین اطلاعات تجربی و پیش‌بینی شده با استفاده از مدل مجموعه‌های موازی Takayanagi اصلاح شده، مربوط به تشکیل توده‌های نامحدود تاربلورهای سلولوز است. برای نانوذرات میله‌ای شکل، آستانه نفوذ می‌تواند به نسبت طول به عرض نانوذرات با معادله (۴) می‌تواند مربوط شود:

$$\phi_c = \frac{0.7}{L/d} \quad (4)$$

در این معادله، L/d نسبت طول به قطر است (شکل نانوپرکننده‌ها استوانه‌ای فرض می‌شود) و Φ_c آستانه نفوذ است. ویژگی‌های هندسی و مقادیر آستانه نفوذ مربوط برای برخی از نانوبلورهای سلولوز در جدول ۱ گزارش شده است [۲۴، ۲۷].

جدول ۱- ویژگی‌های هندسی (طول و قطر) و آستانه نفوذ (Φ_c) برخی از نانوبلورهای سلولوز [۲۴، ۲۷].

Φ_c	طول/قطر	قطر (nm)	طول (nm)	مواد اولیه
۵/۹	۱۱/۸	۱۴/۶	۱۷۱/۶	پنبه
۲/۵	۲۸/۶	۷	۲۰۰	رامی
۱/۷۵	۴۰	۵	۲۰۰	میکروبلورهای سلولوزی
۱/۷	۴۲	۵	۲۱۰	خمیر چغندر قند
۱/۶	۴۳	۶/۱	۲۶۰	درخت خرما
۱/۶	۴۵	۵	۲۲۵	ساقه گندم
۱	۶۷	۱۵	۱۰۰۰	تونیسین



شکل ۴- نمایی از مدل مجموعه‌های موازی: R فاز سخت (پرکننده سلولوز) و S فاز نرم (ماتریس پلیمری) است [۲۴].

orientations) لایه‌ها 0° ، $+45^\circ$ ، $+90^\circ$ و -45° است. ویژگی‌های مکانیکی هر لایه از معادله‌های میکرومکانیکی Halpin-Tsai مشتق می‌شود.

به منظور توضیح داده‌های غیرمعمول (مدول زیاد) نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با تاربلورهای سلولوز پدیده‌های زیر پیشنهاد شده است:

۱- برهم‌کنش قوی بین تاربلورها و

۲- اثر نفوذ مکانیکی (mechanical percolation effect).

مدل مجموعه‌های موازی Takayanagi و همکاران برای در برگیری بحث نفوذ مکانیکی، توسط Ouali و همکاران اصلاح شده و رفتار مکانیکی این نانوکامپوزیت‌ها بهتر قابل درک شد. نمایی از این مدل در شکل ۴ آمده است.

مطابق با مدل Takayanagi و همکاران، مدول برشی کامپوزیت بر اساس معادله (۱) زیر محاسبه می‌شود:

$$G_c = \frac{(1 - 2\psi + \psi\phi_r)G_s G_r + (1 - \phi_r)\psi G_r^2}{(1 - \phi_r)G_r + (\phi_r - \psi)G_s} \quad (1)$$

که G_r و G_s به ترتیب مدول برشی فاز نرم و سخت هستند. Φ_c

محیط زیست مناسب باشند. با توجه به این که سلولوز فراوان ترین پلیمر زیستی دنیا بوده و از نظر سازگاری با محیط زیست نسبت به پلیمرهای صنعتی برتر است، از این رو می توان از الیاف سلولوز با ابعاد میلی متر، میکرومتر و نانومتر به جای الیاف مصنوعی در تقویت پلیمرها استفاده کرد. با توجه به ویژگی های منحصر به فرد نانوالیاف، استفاده از الیاف سلولوزی در ابعاد نانو روز به روز در حال افزایش است. در حالت استفاده از نانوالیاف سلولوز، انتخاب پلیمر محدود به پلیمرهای آبدوست می شود که البته در حالت اعمال برخی تغییرات شیمیایی در نانوالیاف یا پلیمر می توان از پلیمرهای غیر آبدوست نیز استفاده کرد.

از جنبه های کاربردی الیاف، تقویت کردن پلیمرها با استفاده از انواع مختلف آن همچون کربن، شیشه و کولار است. ولی با توجه به مشکلات زیست محیطی این الیاف و محدودیت منابع تولیدی آنها، باید به دنبال منابع جدیدی برای تامین الیاف مورد نیاز در تقویت پلیمرها بود. با افزایش روزافزون مشکلات مربوط به پلیمرهای بر پایه نفت، چه از نظر محدودیت منابع و چه از نظر مشکلات زیست محیطی، باید به دنبال مواد جایگزینی بود که هم از نظر مقدار دسترس پذیری و تجدید پذیری و هم از نظر سازگاری با

مراجع

1. Abraham E., Deepa B., Pothan L.A., Jacob M., Thomas S., Cvelbar U., and Anandjiwala R., Extraction of Nanocellulose Fibrils from Lignocellulosic Fibres: A Novel Approach, *Carbohydr. Polym.*, **86**, 1468–475, 2011.
2. Beck-Candanedo S., Roman M., and Gray D., Effect of Conditions on the Properties Behavior of Wood Cellulose Nanocrystals Suspensions, *Biomacromolecules*, **6**, 1048-1054, 2005.
3. *Cellulose Molecular and Structural*, Brown R.M. (Jr) and Saxena Inder M. (Eds.), Springer, 379, 2007.
4. Bledzki A.K. and Gassan J., Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221-274, 1999.
5. Bruce D.M., Hobson R.N., Farrent J.W., and Hepworth D.G., High-performance Composites from Low-cost Plant Primary Cell Walls, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **36**, 1486–1493, 2005.
6. Chen W., Yu H., Liua Y., Chen P., Zhang M., and Hai Y., Individualization of Cellulose Nanofibers from Wood Using High-intensity Ultra-sonication Combined with Chemical Pretreatments, *Carbohydr. Polym.*, **83**, 1804–1811, 2011.
7. Dufresne A., Polymer Nanocomposites from Biological Sources, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific, CA, USA, **46**, 1236–1249, 2013.
8. FAO, www.naturalfibres2009. Available online: 2010
9. Herrick F.W., Casebier R.L., Hamilton J.K., and Sandberg K.R., Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **37**, 797-813, 1983.
10. Moran L.J., Alvarez A., Cyrus P., and Vazquez A., Extraction of Cellulose and Preparation of Nanocellulose from Sisal Fibers, *Cellulose*, **15**, 149–159, 2008.
11. Nadanathangam V. and Satyamurthy P., Preparation of Spherical Nanocellulose by Anaerobic Microbial Consortium, *2nd International Conference on Biotechnology and Food Science*, **7**, 2011.
12. Kamide K., *Cellulose and Cellulose Derivatives Molecular Characterization and Its Application*, Elsevier, 644, 2005.
13. Daniel J.R., Cellulose Structure and Properties, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley-Interscience, New York, USA, **3**, 86-123, 1985.
14. Deepa B., Abraham E., Mathew Cherian B., Bismarck A., Blaker J.A., Pothan L., Lopes Leao A., Ferreira de Souza S., and Kottaisamy M., Structure, Morphology and Thermal Characteristics of Banana Nanofibers Obtained by Steam Explosion, *Bioresource Technol.*, **102**, 1988–1997, 2011.
15. Cho M.J. and Park B.D., Tensile and Thermal Properties of Nanocellulose-reinforced Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites, *J. Indust. Eng. Chem.*, **17**, 36–40, 2011.
16. John M.J. and Thomas S., Biofibres and Biocomposites, *Carbohydr. Polym.*, **71**, 343-364, 2008.
17. Araki J., Wada M., and Kuga S., Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(Ethylene Glycol) Grafting, *Langmuir*, **17**, 21-27, 2001.
18. Satyanarayana K.G., Sukumaran K., Mukherjee P.S., Pavithran C., and Pillai S.G.K., Natural Fibre-polymer Com-

- posites, *Cem. Concr. Compos.*, **12**, 117-136, 1990.
19. Turbak A.F., Snyder F.W., and Sandberg K.R., Microfibrillated Cellulose, A New Cellulose Product: Properties, Uses, and Commercial Potential, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **37**, 815-827, 1983.
 20. Heux L., Dinand E., and Vignon M.R., Structural Aspects in Ultrathin Cellulose Microfibrils Followed by C CP-MAS NMR, *Carbohydr. Polym.*, **40**, 115-124, 1999.
 21. Vikesland P., Pruden A., McGinnis S., Roman M., Rennecker S., and Hochella M., *Interdisciplinary Graduate Education Program in Sustainable Nanotechnology*, 1-10, 2010.
 22. Jonoobi M., Khazaiean A., Tahir P.M., Azry S.S., and Oksman K., Characteristics of Cellulose Nanofibers Isolated from Rubberwood and Empty Fruit Bunches of Oil Palm Using Chemo-mechanical Process, *Cellulose*, **18**, 1085-1095, 2011.
 23. Saxena I.M. and Brown R.M.J., Cellulose Biosynthesis: Current Views and Envolving Concepts, *Ann. Bot.*, **96**, 9-21, 2005.
 24. Siqueira G., Bras J., and Dufresne A., Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications, *Polymers*, **2**, 728-765, 2010.
 25. Angellier H., Putaux J.L., Molina-Boisseau S., Dupeyre D., and Dufresne A., Starch Nanocrystal Fillers in a Acrylic Polymer Matrix, *Macromol. Symp.*, **221**, 95-104, 2005.
 26. Azizi Samir M.A.S., Alloin F., and Dufresne A., Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field, *Biomacromolecules*, **6**, 612-626, 2005.
 27. Siro I. and Plackett D., Microfibrillated Cellulose and New Nanocomposite Materials: A Review, *Cellulose*, **17**, 459-494, 2010.
 28. Vigneshwaran N., Ammayappan L., and Huang Q., Effect of Gum Arabic on Distribution Behavior of Nanocellulose Fillers in Starch Film, *Appl. Nanosci.*, **1**, 137-142, 2011.
 29. Lee S.Y., Mohan D.J., Kang I.A., Doh G.H., Lee S., and Han S.O., Nanocellulose Reinforced PVA Composite Films: Effects of Acid Treatment and Filler Loading, *Fiber. Polym.*, **10**, 77-82, 2009.
 30. Wang B. and Sain M., Dispersion of Soybean Stock-based Nanofiber in a Plastic Matrix, *Polym. Int.*, **56**, 538-546, 2007.
 31. Wang B. and Sain M., Isolation of Nanofibers from Soybean Source and their Reinforcing Capability on Synthetic Polymers, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2521-2527, 2007.
 32. Brasa J.L., Hassan M., Bruzesseca C.A., Hassan E.A., El-Wakil E., and Dufresne A., Mechanical, Barrier, and Biodegradability Properties of Bagasse Cellulose Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposites, *Indust. Crops Products*, **32**, 627-633, 2010.
 33. Dong H.E., Strawhecker K.F., Snyder J.A., Orlicki J.S., Reiner R., and Rudie W.A., Cellulose Nanocrystals as a Reinforcing Material for Electrospun Poly(methyl methacrylate) Fibers: Formation, Properties and Nanomechanical Characterization, *Carbohydr. Polym.*, **5**, 111- 121, 2011.
 34. Gong G., Pyo J.P., Mathew A., and Oksman K., Tensile Behavior, Morphology and Viscoelastic Analysis of Cellulose Nanofiber-reinforced (CNF) Polyvinyl Acetate (PVAc), *Composites Part A.*, **42**, 1275-1282, 2011.
 35. Habibi Y., Goffin A.L., Schiltz N., Duquesne E., Dubois P., and Dufresne A., Bionanocomposites Based on Poly(epsilon-caprolactone)-grafted Cellulose Nanocrystals by Ring-opening Polymerization, *J. Mater. Chem.*, **18**, 5002-5010, 2008.
 36. Lu J., Askeland P., and Drzal L.T., Surface Modification of Microfibrillated Cellulose for Epoxy Composite Applications, *Polymer*, **49**, 1285-1296, 2008.
 37. Pasquini D., de Morais Teixeira E., da Silva A., Curvelo A., Naceur Belgacem M., and Dufresne A., Extraction of Cellulose Whiskers from Cassava Bagasse and their Applications as Reinforcing Agent in Natural Rubber, *Indust. Crops Products*, **32**, 486-490, 2010.
 38. Rong M.Z., Zhang M.Q., Liu Y., Yang G.C., and Zeng H.M., The Effect of Fiber Treatment on the Mechanical Properties of Unidirectional Sisal-reinforced Epoxy Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1437-1447, 2001.
 39. Satyanarayana K.G., Guilmaraes J.L., and Wypych F., Studies on Lignocellulosic Fibers of Brazil. Part I: Source, Production, Morphology, Properties and Applications, *Compos. A, Appl. Sci.*, **38**, 1694-1709, 2007.
 40. Sjöström E., *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, Academic, New York, USA, 981, 2010.