

Rheology of Cellulosic Nanoparticles Suspensions and their Applied Importance in Viscoelastic Polymers

Mehrnoosh Tavakoli^{1*}, Ali Ghasemian

Faculty of Wood & Paper Engineering, University of Agricultural Sciences and Natural Resources, P.O.Box 49189- 43464, Gorgan, Iran

Abstract Cellulose nanoparticles, in addition to their low weight, have advantages such as renewability, recyclability, processability, and biocompatibility. Films containing cellulosic nanoparticles are used as a coating and intermediate layer in the packaging products due to their good performance and resistance to oxygen penetration. Because of the natural origin of cellulose nanoparticles, they are obviously can reduce environmental pollution loading, when being replaced with some artificial reinforcements. The properties of cellulosic nanoparticles can be accomplished by investigating the rheology of nanoparticles gel. Cellulose nanoparticles suspensions are widely used as coatings, in composites, 3-D printing, and cellulosic membrane. For the aforementioned applications, cellulose nanoparticles suspensions are exposed to shear forces. Thus, precise knowledge of the rheological behavior of cellulose nanoparticles suspensions is necessary under the shear force associated with such industrial processes. Many studies have been done on the rheological properties of cellulose nanoparticles that provide information on the properties of these materials and their behavior when used. The present review paper is discussed the rheological properties of cellulose nanoparticles and concepts such as linear viscoelastic, storage/ loss modulus dependency on frequency, shear flow behavior index such as viscosity and shear stress as a function of shear rate.

Key Words: Rheology, Cellulose Nanoparticles, Viscosity, Viscoelastic Polymers, Shear Force

To whom correspondenc should be addressed-1*
Tavakolimehrnoosh@yahoo.com

رئولوژی سوسپانسیون‌های نانوذرات سلولزی و اهمیت کاربردی آنها

در پلیمرهای ویسکوالاستیک

مهرنوش توکلی^{*}، علی قاسمیان

گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، کدپستی: ۴۳۴۶۴-۴۹۱۸۹

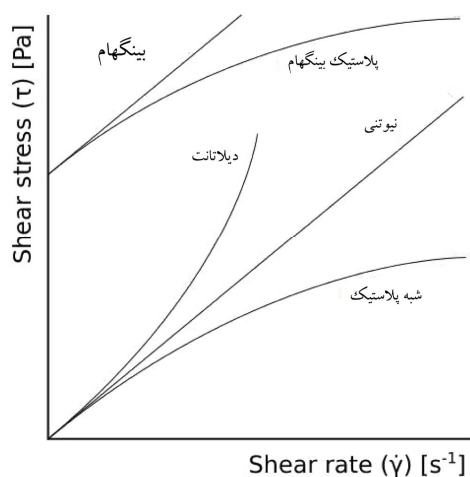
چکیده نانوذرات سلولزی افزون بر وزن پایه‌ی کم، دارای مزیت‌هایی چون تجدیدپذیری، قابل بازیافت بودن، فرآیندپذیری و سازگاری با محیط زیست می‌باشند. فیلم‌های حاوی نانوذرات سلولزی با توجه به عملکرد خوب و مقاومت در برابر نفوذ اکسیژن، به‌عنوان پوشش‌دهنده و لایه‌ی میانی در محصولات بسته‌بندی به‌کار می‌روند. با توجه به منشاء طبیعی، بدیهی است که این نانوذرات ضمن جایگزینی با برخی از تقویت‌کننده‌های مصنوعی می‌توانند از بار آلودگی محیط زیست بکاهند. ویژگی‌های نانوذرات سلولزی می‌تواند از طریق بررسی ویژگی‌های رئولوژی ژل نانوذرات انجام گیرد. سوسپانسیون حاوی نانوذرات سلولزی به‌صورت گسترده، در صنایع خمیر و کاغذ به‌عنوان پوشش‌دهنده، در کامپوزیت‌ها، چاپ‌های ۳ بعدی و به‌عنوان غشاهای سلولزی به‌کار می‌روند. برای کاربردهای ذکر شده، سوسپانسیون نانوذرات سلولزی در معرض نیروهای برشی قرار می‌گیرند. بنابراین دانش دقیق در مورد رفتار رئولوژیک سوسپانسیون نانوذرات سلولزی تحت نیروی برشی زیاد در ارتباط با چنین فرآیندهای صنعتی، ضروری است. مطالعات زیادی در مورد ویژگی‌های رئولوژیکی نانوذرات سلولزی انجام شده که اطلاعاتی در مورد ویژگی این مواد و رفتار آنها حین استفاده به ما می‌دهد. در تحقیق حاضر به ویژگی‌های رئولوژیکی نانوذرات سلولزی و مفاهیمی همچون ویژگی‌های ویسکوالاستیک خطی مانند مدول ذخیره و مدول اتلاف وابسته به بسامد، شاخص‌های رفتار جریان برشی نظیر ویسکوزیته‌ی ظاهری و تنش برشی به‌عنوان تابعی از سرعت برشی، پرداخته شده است.

واژگان کلیدی: رئولوژی، نانوذرات سلولزی، ویسکوزیته، پلیمرهای ویسکوالاستیک، نیروی برشی

^{*} - مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

Tavakolimehrnoosh@yahoo.com

ویسکوزیته یکی از ویژگی‌های مکانیکی مهم سیالات می‌باشد. جریان خون، مرکب‌های دستگاہ چاپ، خمیر کاغذ در آب، پلیمرهای سیلیکونی و ... همگی شامل سیالات می‌باشند و رفتار آنها با عامل ویسکوزیته کنترل می‌گردد. مقاومت سیالات در برابر جریان به دلیل ویسکوزیته‌ی سیالات می‌باشد. اگر در یک سیال، تنش برشی باعث حرکت سیال شود، ویسکوزیته‌ی سیال تحت عنوان ویسکوزیته‌ی دینامیکی شناخته می‌شود [۱]. سیالات را به طور کلی می‌توان به سیالات ویسکوز نیوتنی، ویسکوز غیر نیوتنی مستقل از زمان، ویسکوز غیر نیوتنی وابسته به زمان و ویسکوالاستیک طبقه‌بندی کرد. مواد ویسکوز موادی هستند که با اعمال تنش، تغییر شکل داده و با برداشتن تنش به حالت اولیه باز نمی‌گردند و در حقیقت کل انرژی وارده را تلف می‌کنند و به دو دسته نیوتنی و غیر نیوتنی تقسیم بندی می‌شوند. شکل ۱ منحنی جریان سیالات نیوتنی و سیالات غیر نیوتنی مستقل از زمان را نشان می‌دهد. در سیالات نیوتنی تنش با سرعت تغییر شکل به صورت خطی متناسب است و از مبدا مختصات می‌گذرد. از مایعات نیوتنی می‌توان به سیالات تک‌فازی، مایعات و محلول‌هایی با وزن مولکولی کم مانند آب اشاره نمود. در سیالات غیر نیوتنی مستقل از زمان، ویسکوزیته به صورت تابعی از تغییر شکل برشی است و تنش با سرعت برشی به صورت خطی تغییر نمی‌کند. سیالاتی که در آنها ویسکوزیته با افزایش سرعت برشی کاهش پیدا می‌کند، سیالات شبه پلاستیک (Pseudoplastic) و سیالاتی که در آنها ویسکوزیته با افزایش سرعت برشی افزایش می‌یابد را سیالات دیلاتنت (Dilatant) می‌نامند. سیالات پلیمری اغلب از خود رفتاری شبه پلاستیک نشان می‌دهند. انواع سیالات غیر نیوتنی در جدول ۱ دسته‌بندی شده‌اند. مواد ویسکوالاستیک موادی هستند که رفتاری بین مواد صد در صد ویسکوز و صد در صد الاستیک دارند. سیالات ویسکوز وابسته به زمان می‌توانند دارای رفتار تیکسوتروپیک (Tixotropic) یا رئوپکتیک (Rheoplectic) باشند. در سیالات تیکسوتروپیک، ویسکوزیته‌ی ظاهری سیال در سرعت برشی ثابت با گذشت زمان کاهش می‌یابد در حالی که در سیالات رئوپکتیک ویسکوزیته‌ی ظاهری با گذشت زمان افزایش می‌یابد. سیالات پلیمری اغلب سیالاتی تیکسوتروپیک هستند. جریان‌شناسی سیالات ویسکوز غیر نیوتنی و ویسکوالاستیک وظیفه‌ی خطیر دانش رئولوژی است [۲].



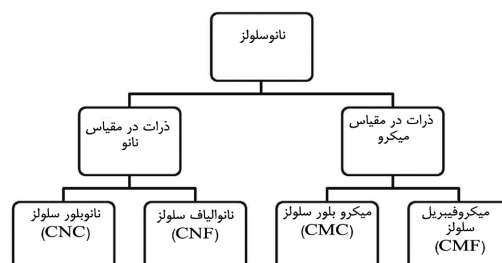
شکل ۱- منحنی رفتار سیالات نیوتنی و سیالات غیر نیوتنی مستقل از زمان [۱]

جدول ۱- انواع سیالات غیر نیوتنی [۱]

ویژگی‌ها		انواع سیالات
چیدمان موازی و خطی خواص کشسانی و گرانروی	ماده کلومین، ماده ماکسول	۱- ویسکوالاستیک
گرانروی ظاهری با افزایش مدت زمان اعمال تنش، افزایش می‌یابد.	رئوپکتیک	۲- ویسکوزیته وابسته به زمان
گرانروی ظاهری با افزایش مدت زمان اعمال تنش، کاهش می‌یابد.	تیکسوتروپیک	
با افزایش تنش، ویسکوزیته افزایش می‌یابد.	دیلاتانت	۳- ویسکوزیته مستقل از زمان
با افزایش تنش، ویسکوزیته کاهش می‌یابد.	شبه پلاستیک	
تنش تابعی از نرخ کرنش نرمال، برشی و همچنین فشار است.	سیال نیوتنی تعمیم یافته	
سیالات بینگهام و بینگهام پلاستیک برای جاری شدن نیاز به یک تنش اولیه دارند و تنش اعمالی بر آنها باید به یک آستانه‌ای برسد تا این نوع سیالات شروع به حرکت کنند.	سیال بینگهام پلاستیک	

۲- نانوذرات سلولزی

سلولز فراوان‌ترین پلیمر طبیعی است و به دلیل ویژگی‌های مکانیکی منحصر به فردش به عنوان ماده‌ی اولیه در کاغذسازی استفاده می‌شود [۳]. الیاف سلولزی ماده‌ای طبیعی است که از گیاهان چوبی و غیرچوبی به دست می‌آید. این ماده‌ی دوست‌دار محیط زیست و تجدیدپذیر در سطح وسیعی در صنایع خمیر و کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از فرآورده‌های بسیار جالب توجه ناشی از آن، انواع نانوالیاف می‌باشد. امروزه با معرفی نانو ساختارها و مواد افزودنی جدید، تحقیقات در زمینه‌ی بهبود ویژگی‌های کاغذ با هدف کاهش هزینه‌ها و دستیابی به ویژگی‌های مناسب‌تر انجام می‌شود [۴]. نانوسلولز، واژه‌ای است که اغلب برای مواد سلولزی در مقیاس نانو اطلاق می‌شود. ماده‌ی سلولزی زمانی در محدوده‌ی نانو قرار می‌گیرد که قطر الیاف و یا عرض آن بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر (nm) باشد [۵]. شکل ۲، سطوح مختلفی از ذرات به دست آمده از نانوسلولز را نشان می‌دهد. نانوذرات سلولزی افزون بر وزن پایه‌ی کم، دارای مزایایی چون تجدیدپذیری، قابل بازیافت بودن، فرآیندپذیری و سازگاری با محیط زیست می‌باشند. فیلم‌های حاوی نانوذرات سلولزی با توجه به عملکرد خوب و مقاومت در برابر نفوذ اکسیژن، به عنوان پوشش دهنده و لایه‌ی میانی در محصولات بسته‌بندی به کار می‌روند [۶]. ذرات نانوسلولز دارای کاربردهای بسیار گسترده‌ای از جمله تقویت کننده‌ی مواد کامپوزیتی، پوشش‌های مرطوب کننده در لوازم آرایشی، فیلترها، عوامل غلیظ کننده، اصلاح کننده‌ی رئولوژی، جاذب سطحی، تقویت کننده‌ی کاغذ، ساخت پلیمرهایی با رفتار بلوری مایع برای مصارف الکترونیکی، داروسازی، چاشنی‌ها، پایدار کننده‌ی سوسپانسیون و فیلم‌های شفاف نوری می‌باشد [۷].



شکل ۲- ذرات مختلف به دست آمده از نانوسلولز بر پایه‌ی چوب [۸]

۱-۲- پیش تیمار نانوذرات سلولزی

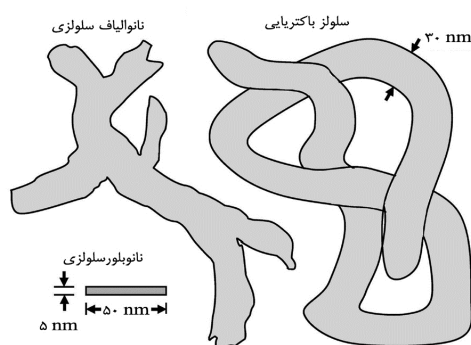
تازه ترین تحقیقات نانو فناوری در زمینه‌ی نانوسلولز از یک سو بر یافتن روش‌های تولید با مصرف حداقل انرژی به صورت کارآمد شامل انواع تیمارهای فیزیکی، شیمیایی و آنزیمی، قبل از همگن سازی متمرکز شده‌اند و از سوی دیگر به دنبال اصلاح خصوصیات الیاف سلولز نانوفیبریل شده برای کاربردهای خاص با توجه به توانمندی‌های بالقوه‌ی آن هستند [۹]. تولید نانوالیاف سلولزی شامل تجزیه‌ی الیاف سلولزی به میکروفیبریل‌های تشکیل دهنده‌ی آن و نانوالیاف می‌باشد. فرآیندهای مکانیکی مختلفی چون هم‌وزنیه کردن با فشار زیاد، پردازش توسط میکروشناورسازها و آسیاب برای شکستن پیوند هیدروژنی و ساختار دیواره‌ی سلولی سلولز به کار می‌روند. این روش‌ها از نیروی برشی زیادی برای واکنشیده کردن الیاف سلولزی استفاده می‌کنند [۱۰]. تیمار فراصوت با شدت زیاد نیز برای جداسازی نانوالیاف سلولزی به کار می‌رود [۱۱]. از آنجا که روش‌های ذکر شده‌ی فوق مصرف انرژی زیادی دارند که از نظر اقتصادی برای تولید نانوالیاف سلولزی به صرفه نیست، روش‌های پیش تیمار مختلف برای کاهش مصرف انرژی توسعه یافتند. اکسایش TEMPO (رادیکال 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) به دلیل سهولت آماده سازی و کیفیت نانوالیاف سلولزی یکی از پرکاربردترین پیش تیمارها می‌باشد [۱۲]. نسبت منظر زیاد، سطح ویژه‌ی زیاد و ماهیت هیگروسکوپیک (Hygroscopic) نانوذرات سلولزی به دلیل حضور پیوندهای هیدروژنی در دسترس، باعث شکل گیری سوسپانسیون آبی با ویسکوزیته‌ی زیاد با درصد مواد جامد نسبتاً کم "۵-۱" (W/W) می‌شود [۱۳]. نانوالیاف از طریق نانو منفذهای خود آب را جذب کرده و باعث افزایش حجم مواد جامد موثر و شکل گیری شبکه‌ی رئولوژیکی به عنوان ماده‌ی جامد ویسکوالاستیک می‌شوند [۱۴]. در جدول ۲ برخی از ویژگی‌های نانوالیاف سلولزی آورده شده است. نوع فرآیند اعمال شده برای تولید نانوذرات سلولزی اثر زیادی بر روی ویژگی‌های نهائی نانوالیاف سلولزی نظیر رفتار رئولوژیکی آن در طول فرآیندهای مختلفی نظیر پمپ، اختلاط و پوشش دهی می‌گذارد [۱۳].

جدول ۲- برخی از ویژگی‌های نانوالیاف سلولزی [۱۳]

ویژگی	مقدار
شکل	نانوالیاف‌های کشیده و انعطاف‌پذیر
ضخامت بر حسب نانومتر	بدون پیش تیمار آنزیمی: "۱۰-۱۰۰" پیش تیمار شیمیائی: "۳-۱۰"
طول بر حسب نانومتر	بدون پیش تیمار آنزیمی: "۱۰۰۰-۵۰۰۰" پیش تیمار شیمیائی: "۵۰۰-۲۰۰۰"
درصد بلورینگی	"۸۰-۴۰"
درجه‌ی پلیمریزاسیون	"۱۰۰۰-۲۰۰"
بازده تولید	"۱۰۰-۹۰"

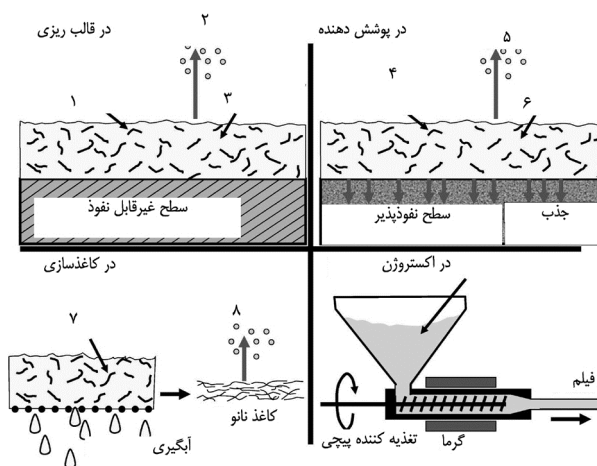
۲-۲- نانوسلولزهای به کار رفته در بسته‌بندی و پوشش دهنده‌ها

سه نوع از نانوسلولزهای به کار رفته در بسته‌بندی شامل نانوبلور سلولزی (CNCs) که از طریق شکستن نواحی بی‌شکل آمورف توسط اسید سولفوریک به دست آمده، نانوالیاف سلولزی (CNF) که از طریق آنزیم سلولاز و یا اکسایش TEMPO به دست آمده و سلولز باکتریایی (BC) که در بیشتر موارد توسط برش مکانیکی به دست می‌آید، می‌باشد. شکل ۳، سه نوع از نانوسلولز و ابعاد آن را نشان می‌دهد.



شکل ۳- طرح شماتیک ۳ نوع از نانوسلولز با ابعاد معمول آنها. طول نانوالیاف سلولزی و سلولز باکتریایی در بیشتر مواقع از مقدار نشان داده شده در شکل بیشتر است، همچنین طول نانوبلور سلولز در برخی موارد بیشتر از ۱۰۰۰ نانومتر است [۱۵].

یکی از عملکردهای مهم بسته‌بندی، ممانعت از ورود گازها و مایعات به داخل و یا خارج محصولات بسته‌بندی شده می‌باشد. نانوسلولز پتانسیل استفاده در لایه‌های مختلف یا پوشش دهنده‌ها را دارد که ویژگی ممانعتی ایجاد می‌کند. شکل ۴، چهار نوع از مصارف گسترده و مختلف فیلم‌های حاوی نانوسلولز و یا نانو کاغذ را نشان می‌دهد.



شکل ۴- طرح شماتیک فیلم‌های نانوسلولز به کار رفته در فرآیندهای مختلف: ۱- نانوسلولز به‌عنوان تقویت‌کننده، ۲- تبخیر، ۳- مایع یا محلول، ۴- نانوسلولز به‌عنوان تقویت‌کننده و یا فیلم، ۵- تبخیر، ۶- مایع یا محلول، ۷- نانوسلولز به‌عنوان ساختار فیلم، ۸- تبخیر [۱۵].

پوشش دهنده‌های کاغذ معمولاً مخلوطی از آب، رنگدانه‌های معدنی (مانند کائولین و کربنات کلسیم)، چسب‌های طبیعی یا مصنوعی و دیگر افزودنی‌هاست. این پوشش دهنده‌ها برای بهبود ویژگی‌های سطحی کاغذ و مقوا استفاده می‌شوند. ویژگی‌های رئولوژی این پوشش دهنده‌ها اثر زیادی بر روی کیفیت کاغذ پوشش‌دهی شده می‌گذارد که بستگی به برهم‌کنش میان چسب‌ها و رنگدانه‌ها دارد. به‌طور کلی افزودن غلیظ‌کننده (Thickener) و یا اصلاح‌کننده رئولوژی برای دستیابی به رئولوژی مناسب، لازم است. به‌عنوان مثال، کربوکسی متیل سلولز معمولاً به‌عنوان غلیظ‌کننده برای تغییر ویژگی‌های رئولوژی پوشش‌دهی استفاده می‌شود که بر کیفیت لایه‌ی نهایی پوشش‌دهی اثر می‌گذارد. در طول فرآیند پوشش‌دهی، ویسکوزیته‌ی پوشش دهنده‌های کاغذ حاوی نانوذرات سلولزی در سرعت‌های برشی زیاد نسبتاً کم است. بعد از انتقال به سطح کاغذ، پوشش دهنده‌های حاوی نانوسلولز زمانی که نیروی برشی تمام می‌شود، باعث شکل‌گیری یک لایه‌ی بسیار ویسکوز شده و بر آبگیری از رنگ پوشش دهنده اثر می‌گذارد. بنابراین ویژگی تیکسوتروپیک سوسپانسیون حاوی نانوذرات سلولزی باعث ماندگاری رنگ پوشش دهنده‌ها بر روی سطح کاغذ می‌شود. نانوذرات

سلولزی براساس این ویژگی ذاتی و ماهیت زیست تخریب پذیرش به عنوان افزودنی پایدار در پوشش دهی کاغذ به کار می رود [۱۶].

۳- ویژگی های رئولوژی سوسپانسیون الیاف و نانوذرات سلولزی

ذرات جامد به عنوان مثال الیاف در فاز مایع، رفتار رئولوژیکی مایع را تغییر می دهند. در ابتدا ذرات باعث اختلال هیدرودینامیکی جریان شده و ویسکوزیته را افزایش می دهند، در نهایت برهم کنش بین ذرات موجب افزایش شدید ویسکوزیته ی سوسپانسیون می شوند. علاوه بر این، رفتار سوسپانسیون نقطه ی مقابل رفتار نیوتنی است. سوسپانسیون می تواند تحت تاثیر نیروی برشی زیاد و یا کم باشد و زمان نیز در مواقعی که برهم کنش نیروها بین ذرات رخ می دهد تاثیر گذار بوده و باعث ایجاد رفتار تیکسوتروپیک می شود. مقاومت شبکه ی الیاف در سوسپانسیون به دو روش اندازه گیری نوسانان و اندازه گیری تنش تعیین می شود. علاوه بر مقاومت شبکه، ویژگی های جریانیه همچون تنش برشی و ویسکوزیته، به عنوان عملکرد نرخ برشی اندازه گیری می شوند [۱۷]. آزمون های نوسانی یکی از مناسب ترین آزمون ها برای ارزیابی ویژگی های رئولوژیکی مواد ویسکوالاستیک هستند، در روش اندازه گیری نوسانی، تنش سینوسی و یا کرنش به سوسپانسیون اعمال می شود. در آزمون روبش، بسامد زاویه ای ماده ی مورد نظر (ω) تحت تنش یا تغییر شکل های سینوسی متناسب با زمان قرار می گیرد:

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$$

و پاسخ ماده به تغییر شکل های سینوسی اعمال شده بسته به ویژگی های ویسکوالاستیک ماده به صورت تنش سینوسی نمایش داده می شود:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t + \delta$$

انرژی ذخیره شده تحت عنوان مدول ذخیره (G') و انرژی هدر رفته تحت عنوان مدول اتلاف (G'') اندازه گیری می شود. و نسبت این دو (G''/G') نشان دهنده ی تانژانت اختلاف فاز ($\tan \delta$) (ضریب میرایی) می باشد. به طور کلی یک ماده ی جامد ژل مانند و الاستیک دارای رفتار رئولوژیکی به صورت $G' \approx \omega^0$ ، $G'' \gg G'$ و $\tan \delta < 1$ می باشد. در مقابل، مایع ویسکوزی که دارای پراکنندگی خوبی می باشد، دارای رفتار رئولوژیکی به صورت $G' \approx \omega^2$ ، $G'' \approx \omega^1$ ، $G'' \gg G'$ و $\tan \delta > 1$ می باشد [۱۸]. اگر مدول ذخیره بیشتر از مدول اتلاف باشد، سوسپانسیون رفتار ژل مانند و اگر

مدول ذخیره کمتر از مدول اتلاف باشد، سوسپانسیون رفتار مایع مانند نشان می‌دهد. مقدار و سطح مدول ذخیره با مقاومت ژل سوسپانسیون مرتبط است [۱۷]. سوسپانسیون نانوذرات سلولزی دارای ساختار شبکه‌ای با مقدار مواد جامد کم می‌باشد. اندازه‌گیری برش نوسانی معمولاً با مطالعه‌ی ویژگی‌های ویسکوالاستیک خطی این ساختارها انجام می‌گیرد. آزمون روبش کرنش نوسانی (Oscillatory Strain Sweep) برای تعیین نواحی ویسکوالاستیک خطی، یعنی مناطقی که مدول ذخیره و مدول اتلاف مستقل از کرنش هستند، به کار می‌رود. رئولوژی نانوذرات سلولزی نقش مهمی در دستیابی موثر فرآیندهایی همچون پمپ، اختلاط، پوشش‌دهی، ذخیره‌سازی و فرآیندهای اکستروژنی این مواد در طول فرآیند تولید و یا مصارف مختلف دارد. از سوی دیگر، شناخت رئولوژی با توجه به مرفولوژی ذرات سوسپانسیون و شیمی سطحی آن‌ها باعث می‌شود تا محققان محصولات خود را برای نیازهای خاص طراحی کنند. نانوذرات سلولزی در محیط آبی و متشکل از اتصالات داخلی دارای ویژگی ژل مانند، رقیق شدن برشی و رفتار تیکسوتروپیک می‌باشند [۲۱-۱۹]. مقاومت این شبکه با افزایش غلظت سلولز و با افزایش قدرت یونی افزایش می‌یابد. با افزایش دما، مقاومت سوسپانسیون نانوالیاف سلولزی در ناحیه‌ی ویسکوالاستیک خطی بدون تغییر باقی می‌ماند. اگرچه در طول اندازه‌گیری‌های جریان، ویسکوزیته‌ی آنها کاهش می‌یابد. به دلیل اینکه در نرخ‌های برشی زیاد (10^5-10^6 s⁻¹)، اندازه‌گیری‌ها کمتر تحت تاثیر ناپایداری‌های جریان، شکل هندسی و زبری رئومتر (Rheometer) مورد استفاده قرار می‌گیرد، اندازه‌گیری جریان سوسپانسیون نانوذرات سلولزی با استفاده از رئومتر چرخشی در سرعت‌های برشی بیشتر، بهتر است [۱۳]. بررسی ویژگی‌های نانوذرات سلولز به صورت سوسپانسیون یا ژل عمدتاً از طریق ارزیابی میزان تیرگی، میزان جذب آب، ویژگی‌های رئولوژی و تصاویر الکترونی انجام می‌شود. بررسی ویژگی‌های نانوذرات سلولز در حالت فیلم، که به آن معمولاً فیلم نانوذرات سلولز گفته می‌شود، با مطالعه‌ی خواص فیزیکی - مکانیکی انجام می‌گیرد. ویژگی‌های نانوذرات سلولزی می‌تواند از طریق بررسی ویژگی‌های رئولوژی ژل نانوذرات انجام گیرد. در بررسی ویژگی‌های رئولوژی ثابت شده است که ژل نانوذرات سلولزی با ساختار رشته‌ای درهم‌فرورفته، ویژگی‌های خود را به طور ثابت حفظ می‌کند. معمولاً برای ارزیابی ویژگی‌های رئولوژی ژل نانوالیاف سلولزی از آزمون‌های روبش کرنش نوسانی، کنترل کرنش نوسانی (Oscillatory Strain Control) و روبش سرعت برشی (Shear Rate Sweep) استفاده می‌کنند [۲۲].

از دیگر ویژگی‌های مهم رئولوژی که در مورد ژل نانوالیاف مورد بررسی قرار می‌گیرد، می‌توان به کرنش بحرانی و تنش تسلیم اشاره کرد. بیشتر بودن کرنش بحرانی می‌تواند به‌عنوان شاخصی برای همگنی بیشتر ژل نانوالیاف محسوب گردد [۲۳]. مشابه همه ژل‌ها، ویژگی‌های رئولوژی نانوذرات سلولزی وابسته به ترکیبات، غلظت، اسیدیته، چگالی بار ماده‌ی سلولزی قبل از عبور از همگن‌ساز و شرایط همگن‌ساز می‌باشد. البته ویژگی‌های رئولوژی ژل نانوالیاف با توجه به دما و زمان محیط نگهداری نیز می‌تواند تغییر کند. در سوسپانسیون حاوی نانوذرات سلولزی، مدول ذخیره و مدول اتلاف تقریباً مستقل از فرکانس بوده و مدول ذخیره در تمامی فرکانس‌های زاویه‌ای بیشتر از مدول اتلاف بوده که نشان‌دهنده‌ی ساختار جامد شکل نانوذرات سلولزی می‌باشد [۹،۲۴]. در بسیاری از پلیمرها، مقدار مدول‌ها به غلظت محلول مورد بررسی بستگی دارد و رابطه‌ای چون $G \propto \phi^n$ مشاهده شده است که ϕ همان غلظت پلی‌مر و $n \cong 2 - 1/8$ می‌باشد، درحالی‌که برای برخی از پلی‌مرها مانند پلی‌ساکاریدها، $n \cong 4 - 7$ گزارش شده است. بر پایه این گزارش، پلی‌مرهایی که دارای ساختار شبکه‌ای محکم می‌باشند و با افزایش غلظت، مقاومت شبکه‌ای آن‌ها افزایش شدید یابد، مقدار n بیشتری خواهند داشت. مقدار n برای نانوالیاف سلولزی $3 - 2/25$ گزارش شده است. ژل‌های نانوالیاف سلولزی، روابط گرانبوی-سرعت برشی کاملاً مشابهی ندارند که می‌تواند ناشی از تفاوت روش آماده‌سازی سوسپانسیون خمیر کاغذ، سیستم تولید ژل و نوع ماده‌ی لیگنوسلولزی اولیه باشد. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های رئولوژیکی از دستگاه رئومتر استفاده شده و برای جلوگیری از سرخوردن نانوالیاف میان دو صفحه هنگام آزمایش معمولاً از صفحات دندان‌دار استفاده می‌شود [۲۵]. ویژگی‌های رئولوژی سوسپانسیون‌های حاوی نانوذرات سلولز نقش مهمی در مصارف مختلفی چون غلیظ‌کننده در افزودنی‌ها، پوشش‌دهنده، کامپوزیت‌ها و چاپ‌های ۳ بعدی دارند. علاوه بر نوع مصرف، ویژگی‌های رئولوژی هر ماده برای به‌کار رفتن آن ماده در طول فرآیند که در گستره‌ی وسیعی از نرخ برشی رخ می‌دهد نیز بسیار مهم است. رئولوژی سوسپانسیون تحت تاثیر عواملی نظیر تعداد ذرات موجود و کسر حجمی آنها، اندازه‌ی ذرات، توزیع ذرات، شکل و برهم‌کنش بین ذرات است. جدول ۳ محدوده‌ی برشی قابل قبول ماده را در طول فرآیندهای مختلف نشان می‌دهد.

انواع عملیات	محدوده‌ی نرخ برشی متداول (s^{-1})
ذخیره	" $0/00001 - 0/001$ "
ترازبندی	" $0/001 - 1$ "
اختلاط	" $500 - 10$ "
پمپاژ	" $1000 - 1$ "
اکستروژن	" $1000 - 100$ "
پراکندگی	" $10^4 - 10^2$ "
برس	" $10^3 - 2 \times 10^4$ "
رول کردن	" $10^3 - 4 \times 10^4$ "
اسپری کردن	" $10^6 - 10^4$ "
پوشش‌دهی کاغذ	" $10^6 - 10^4$ "

رفتار رئولوژیکی سوسپانسیون حاوی نانوبلورهای سلولزی به‌طور قابل ملاحظه‌ای تحت تاثیر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ذرات می‌باشد. تغییر فاز سوسپانسیون توسط ابعاد، ویژگی‌های سطحی نانوبلورهای میله‌ای شکل و مقاومت یونی سیستم، کنترل می‌شود. معمولاً الیاف ریز سلولزی (Cellulose Whiskers) برای مطالعه‌ی رئولوژی ذرات سخت و میله مانند به کار می‌روند. الیاف ریز به‌آسانی جهت‌گیری می‌کنند و ویژگی‌های جریان‌ی آنها در غلظت‌های بیشتر از حد بحرانی مشابه محلول‌های پلیمری بلوری مایع می‌باشد. در سرعت برشی کم (کمتر از $1 S^{-1}$) ویسکوزیته زیاد بوده و به صورت یکنواخت با سرعت برشی کاهش می‌یابد که این رقیق شدن برشی نشان‌دهنده‌ی هم‌ترازی الیاف ریز تحت جریان می‌باشد. در سرعت برشی متوسط ($10^{-1} - 1 S^{-1}$) کاهش ویسکوزیته جزئی بوده که به دلیل برهم‌کنش بین ذرات الیاف ریز سلولزی است. این برهم‌کنش‌ها باعث مقاومت زیاد نسبت به جریان شده که این امر، رفتار مستقل آنها نسبت به سرعت برشی را توجیه می‌کند. در سرعت برشی زیاد (بیشتر از $10 S^{-1}$) ساختار نظم‌یافته‌ی آنها شکسته و الیاف ریز از هم جدا می‌شوند که این رفتار رئولوژیکی، خاص پلیمرهای کریستالی مایع است. ویژگی‌های رئولوژی و رفتار فازی نانوبلور سلولزی عمدتاً به غلظت و دما بستگی دارد. ویسکوزیته‌ی نانوذرات با افزایش غلظت به دلیل افزایش احتمال برخورد نانوذرات، به تدریج افزایش می‌یابد [۲۷].

۴- نتیجه‌گیری

توسعه و پیشرفت مداوم فناوری نانو سبب ظهور نانوذرات سلولزی شده که از منابع تجدیدپذیر تولید می‌شود. در سال‌های اخیر نانوسلولز به سبب ویژگی‌های تجدیدپذیری و زیست‌تخریب‌پذیری، ویژگی‌های مکانیکی و کلوئیدی، جرم مخصوص کم و ویژگی‌های نوری خوب آن، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بررسی ویژگی‌های نانوذرات سلولز به صورت سوسپانسیون یا ژل عمدتاً از طریق ارزیابی میزان تیرگی، میزان جذب آب، ویژگی‌های رئولوژی و تصاویر الکترونی انجام می‌شود. سوسپانسیون حاوی نانوذرات سلولزی به صورت گسترده، به عنوان پوشش‌دهنده، الکترورسی الیاف و چاپ‌های ۳ بعدی به کار می‌روند. برای کاربردهای ذکر شده، نانوذرات سلولزی در معرض نیروهای برشی بین S^{-1} $10^6 - 10^3$ قرار می‌گیرند. بنابراین دانش دقیق در مورد رفتار رئولوژیک نانوذرات سلولزی تحت نیروی برشی زیاد در ارتباط با چنین فرآیندهای صنعتی، ضروری است. نوع فرآیند اعمال شده برای تولید نانوذرات سلولزی نیز اثر زیادی بر روی ویژگی‌های نهائی آن‌ها نظیر رفتار رئولوژیکی آن در طول فرآیندهای مختلفی نظیر پمپ، اختلاط و پوشش‌دهی می‌گذارد. ویژگی‌های نانوذرات سلولزی می‌تواند از طریق بررسی ویژگی‌های رئولوژی ژل نانوذرات انجام گیرد. در بررسی ویژگی‌های رئولوژی ثابت شده است که ژل نانوذرات سلولزی با ساختار رشته‌ای درهم‌فرورفته، ویژگی‌های خود را به طور ثابت حفظ می‌کند. در سوسپانسیون حاوی نانوذرات سلولزی مدول ذخیره و مدول اتلاف تقریباً مستقل از بسامد بوده و به صورت $G' \approx \omega^0$ می‌باشد و مدول ذخیره در تمامی بسامدهای زاویه‌ای بیشتر از مدول اتلاف بوده که نشان‌دهنده‌ی ساختار شبه جامد شکل نانوذرات سلولزی می‌باشد.

۵- منابع

- 1- Barin S., Investigation the Viscosity in Digital Inks (Persian), *C&S Magazine*, **33**, 20-25, 2016.
- 2- <https://fa.wikipedia.org/w/index.php?title=Rheology&oldid=25105301>.
- 3- Silva T.C.F., Habibi Y., Colodette J.L., Elder T., and Lucia L.A., A Fundamental Investigation of the Microarchitecture and Mechanical Properties of TEMPO-Oxidized Nanofibrillated Cellulose (NFC)- Based Aerogels, *Cellulose*, **19**, 1945–1956, 2012.

- 4- Ghofran R., Moradian M.H., Saadatnia M.A., and Rezayati Charani P., Application of Cellulose Nanofibers to be Replaced with the Imported Long—Fiber Pulps in Papers Made from Bagasse, *Iran. J. Wood. Pap. Indust.*, **4**, 523-536, 2016.
- 5- Osong S.H., Norgren S., and Engstrand P., Processing of Wood-based Microfibrillated Cellulose and Nanofibrillated Cellulose, and Applications Relating to Papermaking: a Review, *Cellulose*, **23**, 93-123, 2015.
- 6- Shimizu M., Saito T., and Isogai A., Water-Resistance and High Oxygen- Barrier Nonocellulose Films with Interfibrillar Cross- Linkages Form Through Multivalent Metal Ions, *J. Membrane. Sci.*, **500**, 1-7, 2016.
- 7- Vazquez A., Foresti M.L., Moran J.I., and Cyras V.P., *Extraction and Production of Cellulose Nanofibers, Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*, Springer, London, 81-118, 2015.
- 8- TAPPI. Proposed New TAPPI Standard: Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial. Draft for Review, WI 3021.
- 9- Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., Gray D., and Dorri A., Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Material. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5438 – 5466, 2011.
- 10- Abdul Khalil H.P.S., Davoudpour Y., Islam M.N., Mustapha A., Sudesh K., Dungani R., and Jawaid M., Production and Modification of Nanofibrillated Cellulose Using Various Mechanical Processes: A Review, *Carbohydr. Polym.*, **99**, 649–665, 2014.
- 11- Masruchin N., Park B.D., Causin V., and Um I.C., Characteristics of TEMPO-Oxidized Cellulose Fibril-Based Hydrogels Induced by Cationic Ions and Their Properties, *Cellulose*, **22**, 1993–2010, 2015.
- 12- Onyianta A.J., Dorris M., and Williams R. L., Aqueous Morpholine Pre-treatment in Cellulose Nanofibril (CNF) Production: Comparison with Carboxymethylation and TEMPO Oxidisation Pre-Treatment Methods, *Cellulose*, **25**, 1047-1064, 2017.
- 13- Nechyporchuk O., Belgacem M.N., and Pignon F., Current Progress in Rheology of Cellulose Nanofibril Suspensions, *Biomacromolecules*, **17**, 2311–2320, 2016.
- 14- Kumar V., Ottesen V., Syverud K., Gregersen Ø.W., and Toivakka M., Coatability of Cellulose Nanofibril Suspensions: Role of Rheology and Water Retention, *Cellulose*, **15**, 571–580, 2017.

- 15- Hubbe M.A., Ferrer A., Tyaga P., Yin Y., Salas C., Pal L., and Rojas O.J., Nanocellulose in Thin Films, Coating and Plies for Packaging Applications: A Review, *BioResources*, **12**, 2143- 2233, 2017.
- 16- Liu C., Du H., Dong L., Wang X., Zhang Y., Yu G., Li B., et al., Properties of Nanocelluloses and Their Application as Rheology Modifier in Paper Coating. *Ind. Eng. Chem. Res*, **56**, 8264–8273, 2017.
- 17- Karppinen A., Seppälä J., and Pietikäinen P., *Rheology and Flocculation of Polymer-Modified Microfibrillated Cellulose Suspensions*, Ph.D. Thesis, Aalto University of Finland, October 2014.
- 18- Kavanagh G.M. and Ross-Murphy S.B., Rheological Characterisation of Polymer Gels. *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 533–562, 1998.
- 19- Naderi A. and Lindström T., Rheological Measurements on Nanofibrillated Cellulose Systems: A Science in Progress. In *Cellulose and Cellulose Derivatives: Synthesis, Modification and Applications*; *Nova Science Publishers*: New York, NY, USA, 2015.
- 20- Nazari B., Kumar V., Bousfield D.W., and Toivakka M., Rheology of Cellulose Nanofibers Suspensions: *Boundary driven flow. J. Rheol*, **60**, 1151–1159, 2016.
- 21- Kumar V., Nazari B., Bousfield D.W., and Toivakka M., Rheology of Microfibrillated Cellulose Suspensions in Pressure-Driven Flow. *Appl. Rheol*, **26**, 43534, 2016. DOI: 10.3933/APPLRHEOL-26-43534.
- 22- Pääkkö M., Ankerfors M., Kosonen H., Nykänen A., Ahola S., Osterberg M., Ruokolainen J., et al., Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels, *Biomacromol*, **8**, 1934–1941, 2007.
- 23- Derakhshandeh B., Kerekes R.J., Hatzikiriakos S.G., and Bennington C.P.J., Rheology of Pulp Fibre Suspensions: A Critical Review, *Chem. Eng. Sci*, **66**, 3460–3470, 2011.
- 24- Spence K.L., Venditti R.A., Habibi Y., Rojas O.J, and Pawlak J.J., The Effect of Chemical Composition on Microfibrillar Cellulose Films from Wood Pulps: Mechanical Processing and Physical Properties, *Bioresour. Technol*, **101**, 5961–5968, 2010.
- 25- Rezayati Charani P., Dehghani-Firouzabadi M.R., Afra E., and Shakeri A., Rheological Characterization of High Concentrated MFC Gel from Kenaf Unbleached Pulp, *Cellulose*, **20**, 727–740, 2013.

26- Hubbe M.A., Tayeb P., Joyce M., Tyaga P., Kehoe M., Dimic-Misic K., and Pal L., Rheology of Nanocellulose-Rich Aqueous Suspensions: A Review, *BioResources*, **12**, 9556-9661, 2017.

27- Ching Y.C., Ali M.E., Abdullah L.C., Choo K.W., Kuan Y.C., Julaihi S.J., Chuah C.H., et al., Rheological Properties of Cellulose Nanocrystal-Embedded Polymer Composites: A Review, *Cellulose*, **20**, 1011- 1030, 2016.

درد این نشانه