

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

Mehrnoosh Tavakoli* and Ali Ghasemian

Faculty of Wood and Paper Engineering, University of Agricultural Sciences
and Natural Resources, Postal Code 4918943464, Gorgan, Iran

Received: 7 April 2019, accepted: 24 August 2019

Abstract

In addition to light weight, cellulose nanoparticles have advantages such as renewability, recyclability, processability, and biocompatibility. Films containing cellulose nanoparticles are used as coatings and intermediate layers in packaging products due to their good performance and oxygen barrier. Given its natural origin, it is obvious that the replacement of some synthetic reinforcements with these nanoparticles can reduce environmental pollution. The properties of cellulose nanoparticles can be determined by investigating the rheological properties of the nanoparticles gel. Suspensions containing cellulose nanoparticles are widely used in the pulp and paper industries as coatings, in composites, 3D printing, and as cellulose membranes. For these applications, suspensions of cellulose nanoparticles are exposed to shear forces. Therefore, having accurate knowledge of the rheological behavior of suspended cellulose nanoparticles under high shear force in relation to such industrial processes is essential. There have been many studies on the rheological properties of cellulose nanoparticles that provide information about the properties of these materials and their behavior during usage. In the present review, the rheological properties of cellulose nanoparticles and concepts such as linear viscoelastic, properties such as frequency dependent storage modulus/loss modulus, shear flow behavior indices such as apparent viscosity and shear stress as a function of shear rate are discussed.

Key Words

rheology,
cellulose nanoparticles,
viscosity,
viscoelastic polymers,
shear force

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

رئولوژی تعلیق‌های نانوذرات سلولوزی و اهمیت کاربردی آنها در پلیمرهای گرانووکشسان

مهرنوش توکلی*، علی قاسمیان

گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، کدپستی ۴۹۱۸۹۴۳۴۶۴

دریافت: ۱۳۹۸/۱/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۲

نانوذرات سلولوزی افزون بر وزن کم، دارای مزیت‌هایی چون تجدیدپذیری، قابلیت بازیافت، فرایندپذیری و زیست‌سازگاری هستند. فیلم‌های حاوی نانوذرات سلولوزی با توجه به عملکرد خوب و سدگری اکسیژن، به‌عنوان پوشش و لایه میانی در محصولات بسته‌بندی به‌کار می‌روند. با توجه به منشأ طبیعی، بدیهی است که جایگزینی برخی از تقویت‌کننده‌های سنتزی با این نانوذرات می‌تواند از آلودگی محیط زیست بکاهد. ویژگی‌های نانوذرات سلولوزی می‌تواند از طریق بررسی ویژگی‌های رئولوژی ژل نانوذرات انجام گیرد. تعلیق حاوی نانوذرات سلولوزی به‌طور گسترده، در صنایع خمیر و کاغذ به‌عنوان پوشش‌دهنده، در کامپوزیت‌ها، چاپ‌های سه‌بعدی و به‌عنوان غشاهای سلولوزی به‌کار می‌روند. برای کاربردهای یادشده، تعلیق نانوذرات سلولوزی در معرض نیروهای برشی قرار می‌گیرند. بنابراین، برخورداری از دانش دقیق درباره رفتار رئولوژیکی تعلیق نانوذرات سلولوزی تحت نیروی برشی زیاد در ارتباط با چنین فرایندهای صنعتی، ضروری است. مطالعات زیادی در مورد ویژگی‌های رئولوژیکی نانوذرات سلولوزی انجام شده که اطلاعاتی درباره ویژگی این مواد و رفتار آنها حین استفاده به ما می‌دهد. در این مقاله، به ویژگی‌های رئولوژیکی نانوذرات سلولوزی و مفاهیمی همچون ویژگی‌های گرانووکشسان خطی، مانند مدول نخیره و مدول اتلاف وابسته به بسامد، شاخص‌های رفتار جریان برشی نظیر گرانووی ظاهری و تنش برشی به‌عنوان تابعی از سرعت برش، پرداخته شده است.

بسپارش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال نهم، شماره ۴
صفحه ۴۵-۵۳، ۱۳۹۸
ISSN: 2252-0449

چکیده



مهرنوش توکلی



علی قاسمیان

واژگان کلیدی

رئولوژی،
نانوذرات سلولوزی،
گرانووی،
پلیمرهای گرانووکشسان،
نیروی برشی



مقدمه

گرانروی یکی از مهم‌ترین خواص سیال‌هاست. رفتار جریان سیال‌هایی چون جریان خون، مرکب‌های چاپ، خمیرکاغذ در آب، پلیمرهای سیلیکونی و سایر مواد همگی با عامل گرانروی کنترل می‌شود. مقاومت سیال‌ها در برابر جریان به دلیل گرانروی آن‌هاست. اگر در یک سیال، تنش برشی باعث حرکت شود، گرانروی سیال با گرانروی دینامیکی شناخته می‌شود [۱]. سیال‌ها را به‌طور کلی می‌توان به نیوتنی، غیرنیوتنی مستقل از زمان و وابسته به زمان و گرانروکشسان طبقه‌بندی کرد. مواد گرانرو با اعمال تنش، تغییر شکل می‌دهند و با برداشتن تنش به حالت اولیه بازمی‌گردند. در حقیقت کل انرژی وارد شده را تلف می‌کنند. شکل ۱ نمودار تنش-سرعت برش انواع سیال‌های نیوتنی و غیرنیوتنی مستقل از زمان را نشان می‌دهد. در سیال‌های نیوتنی تنش با سرعت تغییر شکل به‌طور خطی متناسب است و از مبدأ مختصات می‌گذرد. از سیال‌های نیوتنی می‌توان به انواع تک‌فازی، مایعات و محلول‌های با وزن مولکولی کم مانند آب اشاره کرد. در سیال‌های غیرنیوتنی مستقل از زمان، گرانروی تابعی از تغییر شکل برشی است و تنش با سرعت برش به‌طور خطی تغییر نمی‌کند. سیال‌هایی که در آن‌ها گرانروی با افزایش سرعت برش کاهش پیدا می‌کند، شبه‌پلاستیک و انواعی که با افزایش سرعت برش، گرانروی آن‌ها افزایش می‌یابد را سیال‌های دیلاتانت می‌نامند. سیال‌های پلیمری اغلب رفتار شبه‌پلاستیک نشان می‌دهند. انواع سیال‌ها غیرنیوتنی در جدول ۱ دسته‌بندی شده‌اند. مواد گرانروکشسان موادی هستند که رفتاری بین مواد کاملاً گرانرو و صددردصد کشسان دارند. سیال‌های گرانرو وابسته به زمان می‌توانند دارای رفتار روان‌ورد (thixotropic) یا گران‌ورد

شکل ۱- منحنی رفتار سیال‌های نیوتنی و غیرنیوتنی مستقل از زمان [۱].

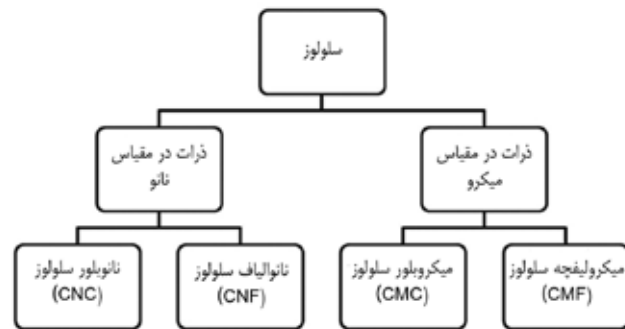
(rheopectic) باشند. در سیال‌های روان‌ورد، گرانروی ظاهری سیال در سرعت برش ثابت با گذشت زمان کاهش می‌یابد. در حالی‌که در سیال‌های گران‌ورد، گرانروی ظاهری با گذشت زمان افزایش می‌یابد. سیال‌های پلیمری اغلب روان‌ورد هستند. علم رئولوژی به بررسی جریان سیال‌های گرانرو غیرنیوتنی و گرانروکشسان می‌پردازد [۲].

نانوذرات سلولوزی

سلولوز فراوان‌ترین پلیمر طبیعی است و به دلیل ویژگی‌های مکانیکی منحصر به فرد آن به‌عنوان ماده اولیه در کاغذسازی استفاده می‌شود [۳]. الیاف سلولوزی از گیاهان چوبی و غیرچوبی به‌دست می‌آیند. سلولوز دوست‌دار محیط زیست و تجدیدپذیر بوده و در

جدول ۱- انواع سیال‌های غیرنیوتنی [۱].

ویژگی‌ها	انواع سیال‌ها	
چیدمان موازی و خطی خواص کشسانی و گرانروی	ماده کلومین، ماده ماکسول	گرانروکشسان
افزایش گرانروی ظاهری با افزایش مدت زمان اعمال تنش کاهش گرانروی ظاهری با افزایش مدت زمان اعمال تنش	گران‌ورد روان‌ورد	وابسته به زمان
افزایش گرانروی با افزایش تنش کاهش گرانروی با افزایش تنش تنش تابعی از سرعت کرنش عمود، برش و فشار است. برای جریان یافتن به تنش اولیه نیاز دارند و تنش اعمالی باید به یک آستانه برسد تا حرکت آغاز شود.	دیلاتانت شبه پلاستیک نیوتنی تعمیم‌یافته بینگهام و بینگهام پلاستیک	مستقل از زمان



شکل ۲- ذرات مختلف به‌دست آمده از سلولوز بر پایه چوب [۸].

پیوندهای هیدروژنی و ساختار دیواره سلولی سلولوز به‌کار می‌روند. در این روش‌ها، از نیروی برشی زیادی برای واکنش الیاف سلولوزی استفاده می‌شود [۱۰]. عمل‌آوری با فراصوت با شدت زیاد نیز برای جداسازی نانوالیاف سلولوزی به‌کار می‌رود [۱۱]. از آنجا که روش‌های یادشده مصرف انرژی زیادی دارند که از نظر اقتصادی برای تولید نانوالیاف سلولوزی به‌صرفه نیست، روش‌های پیش‌عمل‌آوری مختلف برای کاهش مصرف انرژی توسعه یافته‌اند. اکسایش ۲،۶،۶-ترامتیل‌پیریدین-۱-اکسیل (TEMPO) به‌دلیل سهولت آماده‌سازی و کیفیت نانوالیاف سلولوزی یکی از پرکاربردترین پیش‌عمل‌آوری‌هاست [۱۲]. نسبت منظر و سطح ویژه زیاد و ماهیت نم‌گیری نانوذرات سلولوزی به‌دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی موجود، باعث شکل‌گیری تعلیق آبی با گرانروی زیاد و درصد مواد جامد نسبتاً کم ۱-۵٪ w/w می‌شود [۱۳]. نانوالیاف از راه نانومفذهای خود آب را جذب می‌کنند و باعث افزایش حجم مواد جامد موثر و شکل‌گیری شبکه رئولوژیکی به‌عنوان ماده جامد گرانروکشسان می‌شوند [۱۴]. در جدول ۲ برخی از ویژگی‌های نانوالیاف سلولوزی آورده شده است. نوع فرایند اعمال‌شده برای تولید نانوذرات سلولوزی اثر زیادی بر ویژگی‌های نهایی نانوالیاف سلولوزی نظیر رفتار رئولوژیکی آن‌ها در طول فرایندهای مختلف مانند پمپ‌کردن، اختلاط و پوشش‌دهی می‌گذارد [۱۳].

نانوسلولوزهای به‌کار رفته در بسته‌بندی و پوشش‌ها

سه نوع از نانوسلولوزهای به‌کار رفته در بسته‌بندی شامل نانوبلور سلولوزی (CNCs) حاصل از شکستن نواحی بی‌شکل به‌وسیله سولفوریک اسید، نانوالیاف سلولوزی (CNF) به‌دست آمده از راه آنزیم سلولاز یا اکسایش TEMPO و سلولوز باکتریایی (BC)

جدول ۲- برخی از ویژگی‌های نانوالیاف سلولوزی [۱۳].

ویژگی	مقدار
شکل	نانوالیاف کشیده و انعطاف‌پذیر
ضخامت (nm)	بدون پیش‌عمل‌آوری آنزیمی: ۱۰-۱۰۰ با پیش‌عمل‌آوری شیمیایی: ۱۰-۳
طول (nm)	بدون پیش‌عمل‌آوری آنزیمی: ۱۰۰۰-۵۰۰۰ با پیش‌عمل‌آوری شیمیایی: ۲۰۰۰-۵۰۰
بلورینگی (%)	۴۰-۸۰
درجه پلیمرشدن	۲۰۰-۱۰۰۰
بازده تولید (%)	۹۰-۱۰۰

پیش‌عمل‌آوری نانوذرات سلولوزی

تازه‌ترین پژوهش‌های نانوفناوری در زمینه نانوسلولوز از یک سو بر یافتن روش‌های تولید با مصرف حداقل انرژی به‌طور کارآمد شامل انواع عمل‌آوری‌های فیزیکی، شیمیایی و آنزیمی، پیش از همگن‌سازی متمرکز شده‌اند. از سوی دیگر، به‌دنبال اصلاح خواص الیاف سلولوز نانولیفچه‌ای شده برای کاربردهای خاص با توجه به توانمندی‌های بالقوه آن هستند [۹]. تولید نانوالیاف سلولوزی شامل تجزیه الیاف سلولوزی به میکرولیفچه‌های تشکیل‌دهنده آن و نانوالیاف است. فرایندهای مکانیکی مختلفی چون همگن‌سازی با فشار زیاد، فراورش با میکروشناورسازها و آسیاب برای شکستن

که به برهم‌کنش میان چسب‌ها و رنگ‌دانه‌ها بستگی دارد. به‌طور کلی، افزودن غلیظ‌کننده یا اصلاح‌کننده خواص رئولوژیکی برای دست‌یابی به رئولوژی مناسب، لازم است. به‌عنوان مثال، کربوکسی متیل سلولوز معمولاً به‌عنوان غلیظ‌کننده برای تغییر ویژگی‌های رئولوژی پوشش استفاده می‌شود که بر کیفیت لایه نهایی پوشش اثر می‌گذارد. در طول فرایند پوشش‌دهی، گرانشی پوشش‌های کاغذ حاوی نانوذرات سلولوزی در سرعت‌های برش زیاد نسبتاً کم است. پس از انتقال به سطح کاغذ، پوشش‌های حاوی نانوسلولوز زمانی که نیروی برشی پایان می‌یابد، باعث شکل‌گیری لایه بسیار گرانشی شده و بر آب‌گیری از رنگ پوشش اثر می‌گذارند. بنابراین، ویژگی روان‌وردی تعلیق حاوی نانوذرات سلولوزی باعث ماندگاری رنگ پوشش بر سطح کاغذ می‌شود. نانوذرات سلولوزی بر اساس این ویژگی ذاتی و ماهیت زیست‌تخریب‌پذیر آن‌ها به‌عنوان افزودنی پایدار در پوشش‌های کاغذ به‌کار می‌روند [۱۶].

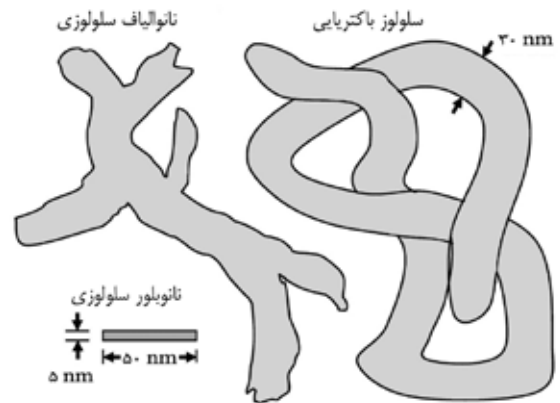
ویژگی‌های رئولوژی تعلیق الیاف و نانوذرات سلولوزی

ذرات جامد به‌عنوان مثال الیاف در فاز مایع، رفتار رئولوژیکی مایع را تغییر می‌دهند. در ابتدا ذرات باعث اختلال هیدرودینامیکی جریان می‌شوند و گرانشی را افزایش می‌دهند. در نهایت، برهم‌کنش بین ذرات موجب افزایش شدید گرانشی تعلیق می‌شود. افزون بر این، رفتار تعلیق نقطه مقابل رفتار نیوتنی است. تعلیق می‌تواند تحت تاثیر نیروی برشی زیاد یا کم باشد و زمان نیز در مواقعی که برهم‌کنش نیروها بین ذرات رخ می‌دهد، اثرگذار بوده و باعث ایجاد رفتار روان‌وردی می‌شود. مقاومت شبکه الیاف در تعلیق به دو روش اندازه‌گیری نوسانات و اندازه‌گیری تنش تعیین می‌شود. افزون بر مقاومت شبکه، ویژگی‌های جریانیه همچون تنش برشی و گرانشی، به‌عنوان عملکرد سرعت برش اندازه‌گیری می‌شوند [۱۷]. آزمون‌های نوسانی از مناسب‌ترین آزمون‌ها برای ارزیابی ویژگی‌های رئولوژیکی مواد گرانش‌کننده هستند. در روش اندازه‌گیری نوسانی، تنش سینوسی یا کرنش به تعلیق اعمال می‌شود. در آزمون روبش، بسامد زاویه‌ای ماده مدنظر (ω) تحت تنش یا تغییر شکل‌های سینوسی متناسب با زمان قرار می‌گیرد:

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

پاسخ ماده به تغییر شکل‌های سینوسی اعمال‌شده بسته به ویژگی‌های گرانش‌کننده ماده به‌شکل تنش سینوسی نمایش داده می‌شود:

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

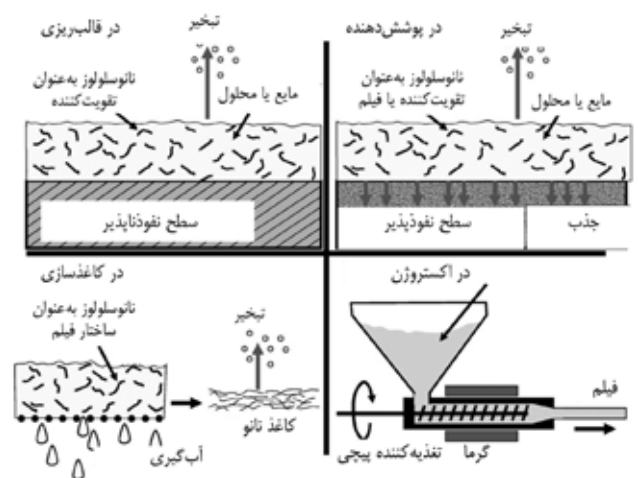


شکل ۳- طرح‌واره‌ای از ۳ نوع نانوسلولوز با ابعاد معمول آن‌ها. طول نانوالیاف سلولوزی و سلولوز باکتریایی اغلب از مقدار نشان داده‌شده در شکل بیشتر است و طول نانوبلور سلولوز نیز در برخی موارد بیش از ۱۰۰۰ nm است [۱۵].

است که در بیشتر موارد با برش مکانیکی به‌دست می‌آید. شکل ۳، سه نوع از نانوسلولوز و ابعاد آن‌ها را نشان می‌دهد.

از عملکردهای مهم بسته‌بندی، ممانعت از ورود گازها و مایعات به داخل یا خارج محصولات بسته‌بندی شده است. نانوسلولوز ظرفیت استفاده در لایه‌های مختلف یا پوشش‌ها را دارد و از ویژگی سدگری برخوردار است. شکل ۴، چهار نوع از مصارف گسترده و مختلف فیلم‌های حاوی نانوسلولوز یا نانو کاغذ را نشان می‌دهد.

پوشش‌های کاغذ معمولاً مخلوطی از آب، رنگ‌دانه‌های معدنی (مانند کائولین و کلسیم کربنات)، چسب‌های طبیعی یا سنتزی و سایر افزودنی‌هاست. این پوشش‌دهنده‌ها برای بهبود ویژگی‌های سطحی کاغذ و مقوا استفاده می‌شوند. ویژگی‌های رئولوژی این پوشش‌دهنده‌ها اثر زیادی بر کیفیت کاغذ پوشش‌یافته می‌گذارد



شکل ۴- طرح‌واره‌ای از فیلم‌های نانوسلولوز به‌کار رفته در فرایندهای مختلف [۱۵].

انرژی ذخیره‌شده تحت عنوان مدول ذخیره (G') و انرژی هدررفته تحت عنوان مدول اتلاف (G'') اندازه‌گیری می‌شود. نسبت این دو (G''/G') نشان‌دهنده تانژانت اختلاف فاز ($\tan \delta$) یا ضریب اتلاف است. به‌طور کلی، ماده جامد ژل‌مانند و کشسان دارای رفتار رئولوژیکی به‌صورت $G' \gg G''$ ، $G' \approx \omega^0$ و $\tan \delta < 1$ است. در مقابل، مایع گرانو دارای پراکندگی خوب، رفتار رئولوژیکی به‌صورت $G'' \gg G'$ ، $G' \approx \omega^1$ ، $G'' \approx \omega^2$ و $\tan \delta > 1$ است [۱۸]. اگر مدول ذخیره بیش از مدول اتلاف باشد، تعلیق رفتار ژل‌مانند و اگر مدول ذخیره کمتر از مدول اتلاف باشد، تعلیق رفتار مایع‌مانند نشان می‌دهد. مقدار و سطح مدول ذخیره با مقاومت ژل تعلیق مرتبط است [۱۷]. تعلیق نانوذرات سلولوزی دارای ساختار شبکه‌ای با مقدار مواد جامد کم است. اندازه‌گیری برش نوسانی معمولاً با مطالعه ویژگی‌های گرانوکشسان خطی این ساختارها انجام می‌گیرد. آزمون روبش کرنش نوسانی (oscillatory strain sweep) برای تعیین نواحی گرانوکشسان خطی به‌کار می‌رود، یعنی مناطقی که مدول ذخیره و مدول اتلاف مستقل از کرنش هستند. رئولوژی نانوذرات سلولوزی نقش مهمی در دستیابی موثر به فرایندهایی همچون پمپ‌کردن، اختلاط، پوشش‌دهی، ذخیره‌سازی و فرایندهای اکستروژن این مواد در طول فرایند تولید یا مصارف مختلف دارد. از سوی دیگر، شناخت رئولوژی با توجه به شکل‌شناسی ذرات تعلیق و شیمی سطحی آن‌ها باعث می‌شود تا پژوهشگران محصولات خود را برای نیازهای خاص طراحی کنند. نانوذرات سلولوزی در محیط آبی و متشکل از اتصالات داخلی دارای ویژگی ژل‌مانند، رقیق‌شدن برشی و رفتار روان‌وردی است [۲۱-۱۹]. مقاومت این شبکه با افزایش غلظت سلولوز و قدرت یونی افزایش می‌یابد. با افزایش دما، مقاومت تعلیق نانوالیاف سلولوزی در ناحیه گرانوکشسان خطی بدون تغییر باقی می‌ماند. اگرچه در طول اندازه‌گیری‌های جریان، گرانروی آن‌ها کاهش می‌یابد. به‌دلیل اینکه در سرعت‌های برش زیاد ($10^0-10^1 s^{-1}$)، اندازه‌گیری‌ها کمتر تحت تاثیر ناپایداری‌های جریان، شکل هندسی و زبری رئومتر به‌کاررفته قرار می‌گیرد، اندازه‌گیری جریان تعلیق نانوذرات سلولوزی با استفاده از رئومتر چرخشی در سرعت‌های برش بیشتر، بهتر است [۱۳]. بررسی ویژگی‌های نانوذرات سلولوز به‌صورت تعلیق یا ژل عمدتاً از طریق ارزیابی مقدار تیرگی، مقدار جذب آب، ویژگی‌های رئولوژیکی و تصاویر الکترونی انجام می‌شود. بررسی ویژگی‌های فیلم نانوذرات سلولوز، با مطالعه خواص فیزیکی-مکانیکی انجام می‌گیرد. ویژگی‌های نانوذرات سلولوزی می‌تواند از راه بررسی ویژگی‌های رئولوژیکی ژل نانوذرات انجام گیرد. در بررسی این

ویژگی‌ها ثابت شده است، ویژگی‌های ژل نانوذرات سلولوزی به‌علت ساختار رشته‌ای درهم‌فرورفته آن به‌طور ثابت حفظ می‌شود. معمولاً برای ارزیابی ویژگی‌های رئولوژی ژل نانوالیاف سلولوزی از آزمون‌های روبش کرنش نوسانی، کنترل کرنش نوسانی و روبش سرعت برش استفاده می‌شود [۲۲].

از دیگر ویژگی‌های مهم رئولوژی که درباره ژل نانوالیاف بررسی می‌شود، می‌توان به کرنش بحرانی و تنش تسلیم اشاره کرد. بیشتر بودن کرنش بحرانی می‌تواند به‌عنوان شاخصی برای همگنی بیشتر ژل نانوالیاف محسوب شود [۲۳]. مشابه همه ژل‌ها، ویژگی‌های رئولوژی نانوذرات سلولوزی به ترکیبات، غلظت، اسیدینگی، چگالی بار ماده سلولوزی پیش از عبور از همگن‌ساز و شرایط همگن‌ساز وابسته است. البته ویژگی‌های رئولوژیکی ژل نانوالیاف با توجه به دما و زمان محیط نگه‌داری نیز می‌تواند تغییر کند. در تعلیق حاوی نانوذرات سلولوزی، مدول‌های ذخیره و اتلاف تقریباً مستقل از بسامد بوده و مدول ذخیره در تمام بسامدهای زاویه‌ای بیش از مدول اتلاف است که نشانگر ساختار جامدشکل نانوذرات سلولوزی است [۲۴، ۹]. در بسیاری از پلیمرها، مقدار مدول‌ها به غلظت محلول بررسی‌شده بستگی دارد. رابطه‌ای چون $G' \propto \phi^n$ مشاهده شده است که ϕ همان غلظت پلیمر و $n \approx 1/8-2$ است. در حالی که برای برخی از پلیمرها مانند پلی‌ساکاریدها، $n \approx 4-7$ گزارش شده است. بر پایه این گزارش، پلیمرهایی که دارای ساختار شبکه‌ای محکم هستند و با افزایش غلظت، مقاومت شبکه‌ای آن‌ها افزایش شدید می‌یابد، مقدار n بیشتری خواهند دارند. مقدار n برای نانوالیاف سلولوزی ۳-۲/۲۵ گزارش شده است. ژل‌های نانوالیاف سلولوزی، روابط گرانروی-سرعت برش کاملاً مشابهی ندارند. این مسئله می‌تواند ناشی از تفاوت روش آماده‌سازی تعلیق خمیر کاغذ، سامانه تولید ژل و نوع ماده لیگنوسلولوزی اولیه باشد. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های رئولوژیکی از دستگاه رئومتر استفاده شده و برای جلوگیری از سرخوردن نانوالیاف میان دو صفحه هنگام آزمون معمولاً از صفحات دندانه‌دار استفاده می‌شود [۲۵].

ویژگی‌های رئولوژیکی تعلیق‌های حاوی نانوذرات سلولوز نقش مهمی در مصارف مختلفی چون غلیظ‌کننده در افزودنی‌ها، پوشش‌ها، کامپوزیت‌ها و چاپ‌های سه‌بعدی دارند. افزون بر نوع مصرف، ویژگی‌های رئولوژی هر ماده برای به‌کار رفتن آن ماده در طول فرایند که در گستره وسیعی از سرعت برش رخ می‌دهد، نیز بسیار مهم است. رئولوژی تعلیق تحت تاثیر عواملی نظیر تعداد ذرات موجود و کسر حجمی آن‌ها، اندازه ذرات و توزیع آن‌ها، شکل و برهم‌کنش بین ذرات است. جدول ۳ محدوده سرعت برش

این رفتار رئولوژیکی، خاص پلیمرهای بلورماید است. ویژگی‌های رئولوژی و رفتار فازی نانوبلور سلولوزی عمدتاً به غلظت و دما بستگی دارد. گرانی‌های نانوذرات با افزایش غلظت به دلیل افزایش احتمال برخورد نانوذرات، به تدریج افزایش می‌یابد [۲۷].

نتیجه‌گیری

توسعه و پیشرفت مداوم فناوری نانو سبب ظهور نانوذرات سلولوزی شده که از منابع تجدیدپذیر تولید می‌شوند. در سال‌های اخیر، نانوسلولوز به سبب ویژگی‌های تجدیدپذیری و زیست‌تخریب‌پذیری، ویژگی‌های مکانیکی و کلوییدی، جرم مخصوص کم و ویژگی‌های نوری خوب آن، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بررسی ویژگی‌های نانوذرات سلولوز به شکل تعلیق یا ژل عمدتاً از راه ارزیابی مقدار تیرگی، مقدار جذب آب، ویژگی‌های رئولوژی و تصاویر الکترونی انجام می‌شود. تعلیق حاوی نانوذرات سلولوزی به طور گسترده، به عنوان پوشش، الیاف الکتروسیسی شده و چاپ‌های سه بعدی به کار می‌روند. در این کاربردها، نانوذرات سلولوزی در معرض سرعت‌های برش بین 10^3-10^6 s^{-1} قرار می‌گیرند. بنابراین، دانش دقیق درباره رفتار رئولوژیکی نانوذرات سلولوزی تحت نیروی برشی زیاد در ارتباط با چنین فرایندهای صنعتی، ضروری است. نوع فرایند تولید نانوذرات سلولوزی نیز اثر زیادی بر ویژگی‌های نهایی آن‌ها نظیر رفتار رئولوژیکی آن در طول فرایندهای مختلف نظیر پمپ، اختلاط و پوشش‌دهی می‌گذارد. ویژگی‌های نانوذرات سلولوزی می‌تواند با بررسی ویژگی‌های رئولوژی ژل نانوذرات انجام گیرد. در بررسی ویژگی‌های رئولوژی ثابت شده است، ویژگی‌های ژل نانوذرات سلولوزی با ساختار رشته‌ای درهم‌فرورفته به طور ثابت حفظ می‌شود. در تعلیق حاوی نانوذرات سلولوزی مدول‌های ذخیره و اتلاف تقریباً مستقل از بسامد بوده و به صورت $G' \approx \omega^0$ است. مدول ذخیره در تمام بسامدهای زاویه‌ای بیش از مدول اتلاف بوده که نشانگر ساختار شبه‌جامد نانوذرات سلولوزی است.

مراجع

1. Barin S., Investigation the Viscosity in Digital Inks, *Ceram. Sakhteman Magazine (Persian)*, **33**, 20-25, 2016.
2. <https://fa.wikipedia.org/w/index.php?title=Rheology&oldid=25105301>.

جدول ۳- محدوده سرعت برش برای عملیات صنعتی متداول [۲۶].

انواع عملیات	محدوده سرعت برش متداول (s^{-1})
ذخیره	$0.0001-0.001$
ترازبندی	$0.001-1$
اختلاط	$10-500$
پمپ‌کردن	$1-1000$
اکستروژن‌کردن	$100-1000$
پراکنش	10^2-10^4
برش	$10^3-2 \times 10^4$
رول‌کردن	$10^3-4 \times 10^4$
افشانش	10^4-10^6
پوشش‌دهی کاغذ	10^4-10^6

قابل قبول ماده را در طول فرایندهای مختلف نشان می‌دهد. رفتار رئولوژیکی تعلیق حاوی نانوبلورهای سلولوزی به طور درخور توجهی تحت تاثیر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ذرات است. تغییر فاز تعلیق با ابعاد، ویژگی‌های سطحی نانوبلورهای میله‌ای شکل و مقاومت یونی سامانه، کنترل می‌شود. معمولاً تاربلورهای سلولوزی (cellulose whiskers) برای مطالعه رئولوژی ذرات سخت و میله‌مانند به کار می‌روند. تاربلورها به آسانی جهت‌گیری می‌کنند و ویژگی‌های جریان‌ی آن‌ها در غلظت‌های بیش از حد بحرانی مشابه محلول‌های پلیمری بلورماید است. در سرعت برش کم (کمتر از 1 s^{-1}) گرانی زیاد است و به طور یکنواخت با سرعت برش کاهش می‌یابد. این رقیق‌شدن برشی نشانگر هم‌ترازی تاربلورهای تحت جریان است. در سرعت برش متوسط (10^1-10^3 s^{-1}) کاهش گرانی جزئی بوده که به دلیل برهم‌کنش بین ذرات تاربلورهای سلولوزی است. این برهم‌کنش‌ها باعث مقاومت زیاد نسبت به جریان می‌شوند که رفتار مستقل آن‌ها را نسبت به سرعت برش توجیه می‌کند. در سرعت برش زیاد (بیش از 10^3 s^{-1}) ساختار نظم‌یافته آن‌ها شکسته و تاربلورها از هم جدا می‌شوند.

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. (Persian)*, **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. Memb. 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 Oxidation 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, *Cellulose and Cellulose Derivatives: Synthesis, Modification and Applications*, Nova Science, New York, 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, *Biomacromolecules*, **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 Microfibril-

- lar 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.