

## Effect of Nanoparticles on the Mechanical Properties of Chitosan-Based Biocomposites

Hamidreza Talebi<sup>1</sup>, Faramarz Ashenai Ghasemi<sup>1\*</sup>, and Alireza Ashori<sup>2</sup>

1. Faculty of Mechanical Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University (SRTTU), P.O. Box 16785-136, Tehran, Iran

2. Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), P.O. Box 33535111, Tehran, Iran

Received: 16 June 2019, accepted: 4 September 2019

### Abstract

Biopolymers are considered to be the most promising alternatives to petroleum-based polymers, because they can greatly reduce the dependence on oil and, consequently, environmental pollution. As one of the most abundant biopolymers in nature, chitosan has unique properties, including renewability, reproducibility, biodegradability, non-toxicity and excellent film-forming performance. These properties have made this biopolymer usable in food coatings to extend the shelf life and use in the textile, pharmaceutical, and paper industries. These types of polysaccharide films have had limited application due to their hydrophilic nature and poor mechanical properties. Incorporating of biopolymer-based nanomaterials, known as nanocomposite films, is one of the effective methods to improve the mechanical properties of biopolymer films. In this regard, the purpose of this study is to investigate the effect of different concentrations of nanofiller on the mechanical properties of chitosan-based films. Nanoparticles such as graphene, carbon nanotubes, nanoclay, and nanocellulose are used as reinforcement in polymer composites. Also, the mechanical properties of chitosan based nanocomposites depend on three main factors. Also, the mechanical properties of chitosan-based nanocomposites depend on three main factors, such as the properties of polymer matrix and nano-reinforcing agent. These include the properties of the polymer matrix and the nanotechnical phase of the manufacturer, as well as interfacial interaction between filler surface and matrix polymer. In addition, for the specific nano-reinforcement phase and polymer matrix, the properties of polymer nanocomposite are highly dependent on the dispersion and distribution of the nanoparticles at the continuous matrix phase surface.

### Key Words

chitosan,  
graphene,  
carbon nanotube,  
nanoclay,  
nanocellulose

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: f.a.ghasemi@sru.ac.ir

# اثر نانوذرات بر خواص مکانیکی زیست کامپوزیت‌های بر پایه کیتوسان

حمیدرضا طالبی<sup>۱</sup>، فرامرز آشنای قاسمی<sup>۱\*</sup>، علیرضا عشوری<sup>۲</sup>

۱- تهران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، دانشکده مهندسی مکانیک، صندوق پستی ۱۳۶-۱۶۷۸۵

۲- تهران، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی،

صندوق پستی ۳۳۵۳۵۱۱۱

دریافت: ۱۳۹۸/۳/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۱۳

زیست‌پلیمرها جایگزین مناسبی برای پلیمرهای پایه‌نفتی محسوب می‌شوند. زیرا آن‌ها می‌توانند تا حد زیادی وابستگی به نفت و در نتیجه، آلودگی محیط زیست را کاهش دهند. کیتوسان به‌عنوان یکی از فراوان‌ترین زیست‌پلیمرها در طبیعت، دارای خواصی منحصر به فرد، از جمله تجدیدپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری، سمی نبودن و عملکرد عالی از لحاظ تشکیل فیلم است. این ویژگی موجب شده تا این زیست‌پلیمر، قابلیت استفاده در پوشش مواد غذایی برای افزایش طول عمر انباری و استفاده در صنایع نساجی، داروسازی و کاغذسازی را داشته باشد. این نوع فیلم‌های پلی‌ساکاریدی، به‌علت ماهیت آبدوستی و ویژگی‌های مکانیکی ضعیف، کاربرد محدودی پیدا کرده‌اند. افزودن نانومواد برپایه زیست‌پلیمر، که به‌عنوان فیلم‌های نانوکامپوزیت شناخته می‌شوند، یکی از روش‌های مؤثر در بهبود خواص مکانیکی در فیلم‌های زیست‌پلیمری است. در این راستا، هدف این مطالعه، بررسی اثر مقدار نانوپرکننده‌ها بر خواص مکانیکی فیلم‌های بر پایه کیتوسان است. نانوذراتی همچون گرافن، نانولوله‌های کربنی، نانوخاک رس و سلولوز که به‌عنوان تقویت‌کننده فاز پلیمری برای ساخت کامپوزیت استفاده می‌شوند. همچنین، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های برپایه کیتوسان به سه عامل اصلی وابسته است. از جمله می‌توان خواص ماتریس پلیمری و فاز نانوتقویت‌کننده، به همراه فصل مشترک پرکننده و ماتریس پلیمری اشاره کرد. افزون بر این، برای فاز نانوتقویت‌کننده خاص و ماتریس پلیمری، خواص نانوکامپوزیت پلیمری به پراکنش و توزیع نانوذرات در سطح فاز ماتریس پیوسته وابستگی زیادی دارد.

بسپارش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال نهم، شماره ۴،

صفحه ۶۵-۵۴، ۱۳۹۸

ISSN: 2252-0449

## چکیده



حمیدرضا طالبی



فرامرز آشنای قاسمی



علیرضا عشوری

## واژگان کلیدی

کیتوسان،  
گرافن،  
نانولوله کربنی،  
نانوخاک رس،  
نانوسلولوز

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

f.a.ghasemi@srui.ac.ir

## مقدمه

خاص واکنش‌های شیمیایی همچون آلکانی‌شدن، آسیل‌دارشدن، استری‌شدن، آلکیل‌دارشدن، اکسایش، آبکافت و اتصال عرضی، می‌تواند به تشکیل مشتقات کیتوسان با خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی متفاوت منجر شود. این مشتقات کیتوسان می‌توانند در زمینه‌های زیست‌پزشکی، حفظ محیط زیست، بسته‌بندی مواد غذایی، زیست‌حسگرها و غشاهای زیست‌پلیمری استفاده شوند. در همین راستا، Zhijiang و همکاران با استفاده از فرایند الکتروسی نانو غشاهای برای رفع رنگ فاضلاب پرداختند. در پژوهشی دیگر، ساخت غشای کیتوسان و سلولوز به منظور حذف یون‌های فلزی سنگین در آب انجام شد. این مطالعات نشان می‌دهد، غشاهای کامپوزیتی کیتوسان خاصیت ضدباکتری، ضدچسبندگی و انعقاد از خود نشان می‌دهند. از نقاط ضعف این گونه‌ها می‌توان به استحکام مکانیکی کم، تردی زیاد، مقاومت گرمایی و جذب رطوبت ضعیف اشاره کرد که باعث محدود شدن کاربرد استفاده از این زیست‌پلیمر شده است [۳].

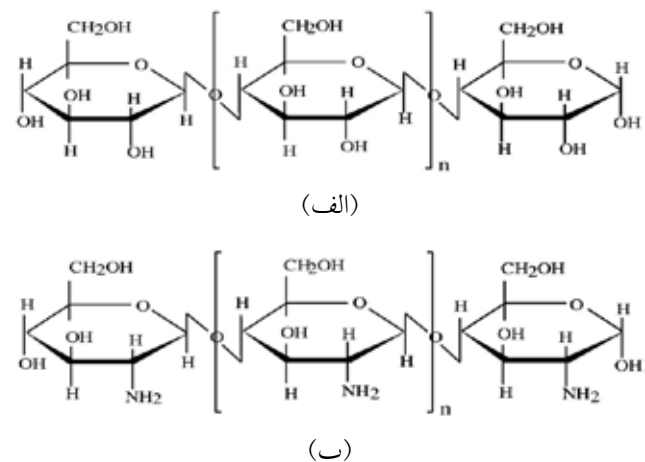
## نانو کامپوزیت‌ها

طی دو دهه اخیر، نانو کامپوزیت‌های پلیمری مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند. دلیل این امر خواص منحصر به فردی همچون چگالی کم، قیمت ارزان، فراوری آسان و قابلیت بازیافت برخی از آن‌هاست [۸]. فناوری نانو بیانگر تغییر اندازه ذرات یک ماده است، به طوری که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس ۱ nm تا ۱۰۰ nm باشد، در این صورت خواص مکانیکی و فیزیکی ذرات به دست آمده اساساً متفاوت از ماده اولیه است [۹، ۱۰]. وجود مقدار کمی از این نانوذرات، که به طور معمول کمتر از ۱۰ wt% است، می‌تواند باعث بهبود خواص مکانیکی شامل استحکام، سفتی، سختی و همچنین خواص دیگری همچون خواص گرمایی و مقاومت در برابر آتش شود [۸]. خواص پلیمر به عنوان فاز پیوسته و نانوذرات به عنوان تقویت‌کننده، برهم‌کنش بین نانوذرات و پلیمر و نحوه پراکنش و گسترده‌گی نانوذرات در سطح ماتریس، از مهم‌ترین عواملی هستند که بر خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها تأثیر گذارند. بدین دلیل، برای بهبود خواص مکانیکی فیلم‌های کیتوسان، از نانوذرات استفاده می‌شود. گروه‌های آمین موجود در کیتوسان باعث می‌شوند تا این ماده قابلیت تشکیل یک شبکه سه‌بعدی با گروه‌های عاملی متفاوت را داشته باشد که این مسئله باعث بهبود خواص می‌شود [۱۰]. در ادامه، به بررسی اثر نانوذراتی همچون نانولوله‌های کربنی، گرافن، نانورس و نانوسلولوز بر خواص مکانیکی زیست‌نانو کامپوزیت کیتوسان پرداخته می‌شود.

در مدت ۶۶ سال، بین سال‌های ۱۹۵۰ تا ۲۰۱۵، ۸/۳ میلیارد تن پلاستیک تولید شد که ۶/۳ میلیارد تن آن به زباله تبدیل شده است. از این مقدار زباله، تنها ۹٪ بازیافت، ۱۲٪ سوزانده و ۷۹٪ در خاک دفن شده یا در طبیعت پراکنده شده است [۱]. از سوی دیگر، ۹۹٪ پلاستیک‌های ساخت دست بشر، از مواد نفتی به دست می‌آیند [۲]. با وجود ویژگی‌های عالی، این مواد قابل بازیافت نبوده و تجدیدپذیر نیستند. در نتیجه، محدود نکردن مصرف این مواد باعث به خطر افتادن سلامت انسان و آلودگی محیط زیست می‌شود.

زیست‌پلیمرها جایگزین مناسبی برای پلیمرهای پایه نفتی محسوب می‌شوند. زیرا آن‌ها می‌توانند تا حد زیادی وابستگی به نفت و در نتیجه آلودگی محیط زیست را کاهش دهند [۳]. کیتوسان پس از سلولوز، فراوان‌ترین زیست‌پلیمر موجود در طبیعت است [۴]. این زیست‌پلیمر، طی یک فرایند شیمیایی از استیل‌زدایی کیتین به دست می‌آید و از واحدهای بتا-(۴،۱)-۲-آمینو-۲-داکسی-دی‌گلوکوز تشکیل می‌شود [۵، ۶]. کیتوسان زیست‌پلیمری تجدیدپذیر و زیست‌تخریب پذیر است. افزون بر این، کیتوسان تنها پلی‌ساکاریدی در طبیعت است که حاوی تعداد زیادی گروه عاملی  $-NH_2$  است (شکل ۱).

کیتوسان دارای خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی همچون غیرسمی بودن و زیست‌سازگاری است و عملکرد عالی در تشکیل فیلم دارد [۳، ۶]. خواص این گونه فیلم‌ها به درجه استیل‌زدایی و وزن مولکولی کیتوسان بستگی دارد [۶، ۷]. شایان ذکر است، کیتوسان در آب نامحلول بوده و در محلول آبی اسید حل پذیر است. وجود تعداد زیاد گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل در کیتوسان، در شرایط

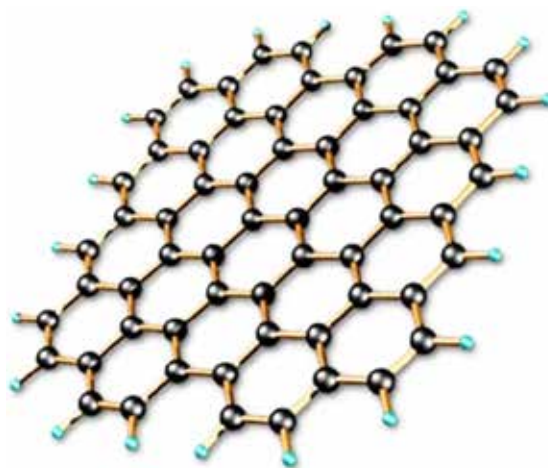


شکل ۱- مقایسه خواص شیمیایی: (الف) سلولوز و (ب) کیتوسان [۳].

## گرافن

همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، ورقه‌های گرافن از اتم‌های کربن شش‌گوش تشکیل شده‌اند. هر اتم کربن با پیوند کووالانسی به سه اتم دیگر متصل شده است. هر ورق گرافن تنها به اندازه یک اتم ضخامت دارد و به عنوان یک مولکول تنها در نظر گرفته می‌شود. گرافن ساختاری شبیه نانولوله‌های کربنی دارد. تفاوت گرافن با نانولوله‌های کربنی در مسطح بودن آن است، در حالی که نانولوله‌ها به حالت استوانه‌ای هستند. به دلیل استحکام پیوند کووالانسی میان اتم‌های کربن، گرافن استحکام کششی بسیار زیادی دارد. به علاوه گرافن، بر خلاف باکی‌بال‌ها و نانولوله‌های کربنی، به خاطر مسطح بودن آن، توخالی است [۱۱]. در باکی‌بال‌ها و نانولوله‌ها، هر اتم کربن روی سطح تنها می‌تواند با مولکول‌هایی که آن را احاطه کرده‌اند، واکنش و برهم‌کنش داشته باشد. در گرافن هر اتم از دو طرف قابل دسترسی است و می‌تواند برهم‌کنش بیشتری با مولکول‌های اطراف داشته باشد. در گرافن اتم‌های کربن تنها با سه اتم پیوند شده‌اند، ولی قابلیت اتصال به چهار اتم کربن نیز دارند. این قابلیت به همراه استحکام کششی زیاد و نسبت سطح به حجم و سطح ویژه زیاد، این مواد را به ماده‌ای عالی برای ساخت کامپوزیت‌ها تبدیل کرده است [۱۲].

گرافن اکسید همچون گرافن، ماده دوبعدی است که به‌طور تک‌لایه با ساختار شش‌ضلعی و بلوری ساخته شده است. با این تفاوت که روی صفحه‌های آن، گروه‌های اکسیژن‌دار وجود دارد. این ماده به دلیل وجود این گروه‌ها، قابلیت برهم‌کنش بهتری با مواد دارد و پیوندزنی صفحه‌ها را به پلیمرها یا سایر مواد با پیوندهای کووالانسی امکان‌پذیر می‌سازد. همچنین، این ماده از زیست‌سازگاری بهتری برخوردار است و می‌تواند در صنایع

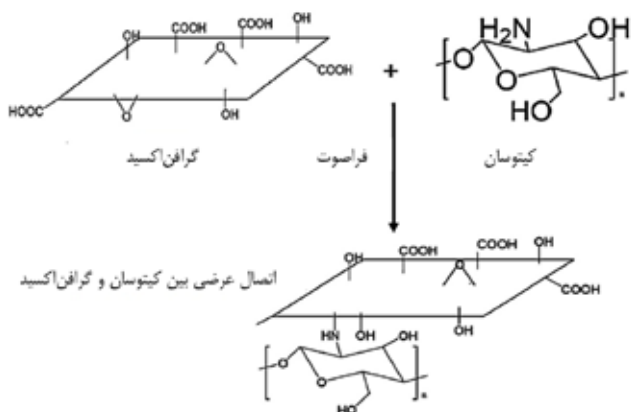


شکل ۲- ساختار نانوصفحه گرافن [۱۳].

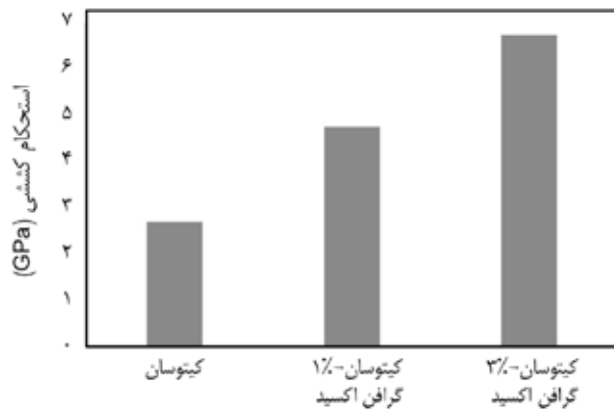
پزشکی کاربردهای زیادی داشته باشد. پژوهش‌ها نشان می‌دهد، سمی بودن گرافن و گرافن اکسید به اندازه و درصد وزنی این مواد در کامپوزیت بستگی دارد به گونه‌ای که با انتخاب مناسب اندازه و درصد وزنی به کاهش سمی بودن کامپوزیت منجر می‌شود [۸]. افزودن این تقویت‌کننده به کیتوسان، در صورتی که در سطح ماتریس به‌طور همگن پراکنده شود، موجب بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت می‌شود. گرافن اکسید به دلیل وجود گروه‌های عاملی همچون هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسیل در صفحه‌های آن، می‌تواند با واحدهای گلوکزآمین کیتوسان که حاوی گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل هستند، پیوند هیدروژنی یا الکتروستاتیک (شکل ۳) برقرار کند. همچنین، با افزایش چسبندگی به ماتریس، موجب انتقال، توزیع تنش و افزایش استحکام و مدول کامپوزیت شود. در واقع خواص شیمیایی و ساختار کیتوسان و گرافن موجب تشکیل پیوندهای عرضی مانند عمل‌آوری در رزین اپوکسی می‌شود [۷، ۸، ۱۴].

افزایش چقرمگی کامپوزیت‌ها را می‌توان با جنس نانوصفحه‌ها، که باعث جذب انرژی می‌شوند، توجیه کرد. برای مثال، جهت‌گیری نانوصفحه‌ها در راستای کشش، بازشدن صفحه‌های چین‌خورده و ناشده و لایه‌لایه شدن یا لغزش نانوصفحه‌ها به اتلاف انرژی منجر می‌شود. هنگامی که یک ترک به وجود می‌آید، وجود نانوصفحه‌ها در ماتریس پلیمری باعث منحرف کردن مسیر انتشار ترک می‌شوند. در نتیجه، انرژی لازم برای رشد ترک و همچنین چقرمگی شکست افزایش می‌یابد.

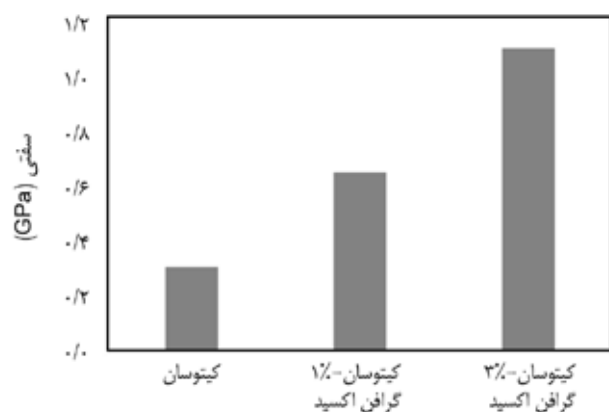
پل زدن نانوصفحه‌ها میان میکروتُرک‌ها نیز از سایر سازوکارهای افزایش چقرمگی است. افزون بر این، نانوکامپوزیت‌ها در صورت کوچک‌تر بودن اندازه نانوصفحه‌ها از اندازه بحرانی نسبت به عیوب



شکل ۳- نحوه تشکیل پیوند میان گروه آمین کیتوسان و گروه عاملی کربوکسیل گرافن اکسید [۱۴].



(الف)



(ب)

شکل ۴- (الف) استحکام کششی و (ب) سفتی نمونه‌های کیتوسان تقویت‌شده با نانوغرافن اکسید [۵].

تفاوت در مدول و ازدیاد طول نمونه‌ها نیز مشاهده شده است. وجود پیوند هیدروژنی قوی میان گروه‌های عاملی کیتوسان و گرافن اکسید و خواص مکانیکی زیاد این فیلم‌ها در شرایط مرطوب، قابلیت کاربرد این فیلم‌ها را برای صنایع بسته‌بندی مورد توجه قرار داده است.

### نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی دارای ساده‌ترین ترکیبات شیمیایی و ساختار پیوند اتمی در میان نانومواد هستند [۱۶]. این مواد در دو دسته نانولوله‌های تک‌جداره (شکل ۵) و چندجداره هستند که هر یک به ترتیب از یک و چند صفحه گرافن تشکیل شده‌اند [۱۷].

نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص منحصر به فرد، مانند نسبت منظر زیاد (نسبت طول به قطر زیاد)، استحکام مکانیکی، رسانندگی گرمایی و الکتریکی و سطح ویژه زیاد توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. در ساختار نانولوله‌های کربنی، هر اتم کربن با سه

به دلیل عدم وجود تمرکز تنش در نزدیکی آن‌ها حساس نیستند و با وجود این عیوب باز هم به‌طور همگن تغییر شکل می‌دهند [۸]. Cobos و همکاران [۷] به بررسی خواص مکانیکی و گرمایی کامپوزیت کیتوسان تقویت‌شده با گرافن اکسید پرداختند. آن‌ها مشاهده کردند، افزودن ۲ wt% گرافن اکسید به کیتوسان به ترتیب موجب افزایش ۸۰٪ و ۵۰٪ مدول کششی و استحکام کششی نسبت به کیتوسان خالص می‌شود. اما افزودن این تقویت‌کننده به کیتوسان خالص به کاهش ۴۲٪ ازدیاد طول تا پارگی منجر می‌شود. Shau و همکاران [۱۴] اثر افزودن گرافن اکسید بر خواص مکانیکی غشاهای کیتوسان ساخته‌شده با روش ریخته‌گری محلول را مطالعه کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، با افزودن گرافن به غشای کیتوسان، استحکام کششی آن به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش پیدا کرد. این پژوهشگران مشاهده کردند، با افزودن ۱ wt% گرافن اکسید به غشای کیتوسان، استحکام کششی از ۴۳/۲ MPa (غشای خالص کیتوسان) به ۱۰۴/۲ MPa افزایش یافت.

Depan و همکاران [۵] به بررسی خواص مکانیکی و ساختار داربست‌های کامپوزیتی کیتوسان تقویت‌شده با گرافن اکسید و تاثیر این نانوذره اصلاح‌شده بر تحریک سلول‌های استخوان‌ساز پرداختند. همان‌طور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود، افزودن این نانوذره به کامپوزیت موجب افزایش قابل توجه در مدول کشسان و سفتی داربست‌های کامپوزیتی می‌شود. بهبود خواص مکانیکی با افزایش درصد وزنی گرافن اکسید و پیوند کووالانسی میان کیتوسان و گرافن اکسید مرتبط است، به گونه‌ای که با افزایش درصد وزنی گرافن اکسید از ۱ wt% به ۳ wt% مدول کشسانی و سفتی هر یک به ترتیب از ۴/۷۵ GPa به ۶/۷۴ GPa و از ۰/۶۶ GPa به ۱/۱۲ GPa افزایش یافت. ساختار دوبعدی و منحصر به فرد گرافن اکسید و سطح ویژه زیاد این نانوذره باعث افزایش مقدار درگیری هندسی با زنجیرهای پلیمری می‌شود. افزون بر این، زبری سطح این نانوذرات باعث درگیری و اتصال مکانیکی با مولکول‌های زنجیر پلیمری کیتوسان نیز می‌شود.

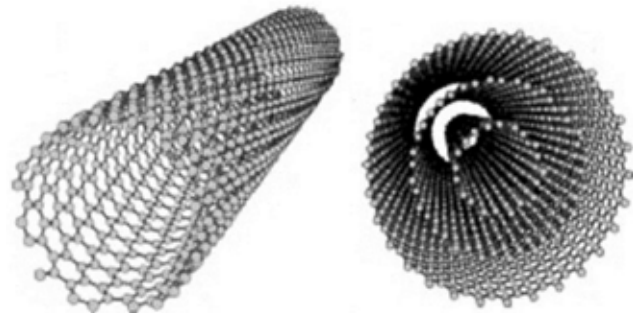
Han و همکاران [۱۵] به بررسی خواص مکانیکی فیلم‌های کیتوسان تقویت‌شده با گرافن اکسید (فراوری‌شده با روش هومر) در شرایط محیطی خشک و مرطوب پرداختند. نتایج این پژوهش نشان داد، خواص مکانیکی و گرمایی فیلم‌های کیتوسان و گرافن اکسید در شرایط مرطوب نسبت به خشک، بیشتر است، به گونه‌ای که استحکام کششی نمونه‌های تقویت‌شده با ۲ wt% گرافن در شرایط خشک ۱/۷ برابر کیتوسان خالص است. این در حالی است که این عدد در شرایط مرطوب ۳ برابر نمونه خالص است. این

انجام می‌شود. نانوذرات به دلیل داشتن فصل مشترک با ماتریس پلیمری نقش موثری در انتقال تنش و افزایش مدول یانگ دارند. جهت‌گیری همگن نانوذرات و ماتریس پلیمری از دیگر عوامل موثر بر بهبود استحکام کششی و مدول یانگ کامپوزیت‌های تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی است [۱۷].

Alizadeh و Karbasi [۱۶] ساختار و خواص مکانیکی داربست‌های الکتروروسی کیتوسان و پلی‌بوتیرات تقویت‌شده با نانولوله‌های چندجداره استفاده‌شده در مهندسی بافت را بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، افزودن کیتوسان به پلی‌بوتیرات موجب کاهش استحکام در کشش می‌شود. اما با افزودن تقویت‌کننده به این کامپوزیت استحکام کششی افزایش می‌یابد. اضافه کردن ۱٪ wt از نانولوله‌های کربنی چندجداره به این پلیمر خواص و ساختار مدنظر را حاصل می‌کند. Huang و Zhang [۱۸] بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های کیتوسان-اپوکسی تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده را بررسی کردند. استحکام ضربه‌ای و استحکام کششی نمونه‌های تقویت‌شده با ۱/۵٪ wt نانولوله کربنی و کیتوسان، نسبت به رزین اپوکسی خالص به ترتیب افزایش ۸۷٪ و ۷۹٪ را نشان دادند. افزودن کیتوسان به رزین اپوکسی افزون بر اینکه از تجمع نانولوله‌های کربنی جلوگیری می‌کند، باعث افزایش چسبندگی به اپوکسی نیز می‌شود. عامل‌دار و گرافیت‌دار کردن نانوذرات نیز در بهبود پراکندگی، عدم تجمع و تشکیل توده موثر بوده است.

Sao و همکاران [۱۹] اثر افزودن نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده بر خواص مکانیکی و بازسازی بافت استخوانی کامپوزیت هیبریدی کیتوسان و سیلیکای ساخته‌شده با روش سل ژل را مطالعه کردند. پراکندگی یکنواخت نانوذرات در ماتریس و پیوند کربن-کربن در لایه‌های گرافیتی کربن نانولوله‌ها، باعث افزایش چشمگیر استحکام کششی و مدول کشسان شدند. اما افزودن این نانوذرات به کامپوزیت هیبریدی اثری بر افزایش ازدیاد طول نمونه‌ها ندارد. افزودن ۲٪ wt نانولوله به کیتوسان و سیلیکا بیشترین استحکام کششی و مدول را نسبت به نمونه‌های خالص و غیرهیبریدی نشان داد. شکل ۶ نمایی از چگونگی تشکیل پیوند بین کیتوسان، سیلیکا و نانولوله‌های کربنی و نحوه گره‌خوردگی نانولوله‌ها میان زنجیرهای پلیمری کیتوسان و سیلیکا را نشان می‌دهد.

Cao و همکاران [۲۰] اثر نانولوله‌های کربنی را بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های کیتوسان بررسی کردند (جدول ۱). در این پژوهش، نانولوله‌های کربنی با روش بازروانی به همراه درصد حجمی مشخصی از سولفوریک اسید و نیتریک اسید اصلاح شدند.



(ب)

(الف)

شکل ۵- ساختار نانولوله کربن: (الف) چندجداره و (ب) تک‌جداره [۱۳].

اتم مجاور پیوند دارد. بنابراین، هیبریدی شدن در پیوند آن‌ها  $sp^2$  است، اما به دلیل انحنا و عیوب مقدار کمی پیوند  $sp^3$  نیز وجود دارد. جداره‌های نانولوله‌های کربنی از شبکه شش‌ضلعی اتم‌های کربن تشکیل شده است. نانولوله‌های کربنی به‌عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها، برای رسیدن به پراکندگی مطلوب در ماتریس‌های پلیمری باید سطح آب‌دوست داشته باشند. در ضمن، نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن پیوند خالص C-H، ابعاد نانومتری، نیروهای قوی واندروالس، نسبت سطح به حجم و انرژی سطحی زیاد تمایل به تجمع و تشکیل توده دارند. بنابراین، برای پراکندگی بهتر در محلول‌ها و پلیمرها سطح آن‌ها با روش‌های فیزیکی و شیمیایی و گروه‌های عاملی مختلف اصلاح می‌شود. عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی موجب کاهش نیروی واندروالس میان لوله‌ها شده و در نهایت باعث بهبود پراکندگی در سطح ماتریس می‌شود. از آنجا که نانولوله‌های کربنی سمی هستند، عامل‌دار کردن این نانوذرات باعث کاهش سمیت کامپوزیت در کاربردهای زیست‌پزشکی می‌شود [۱۶].

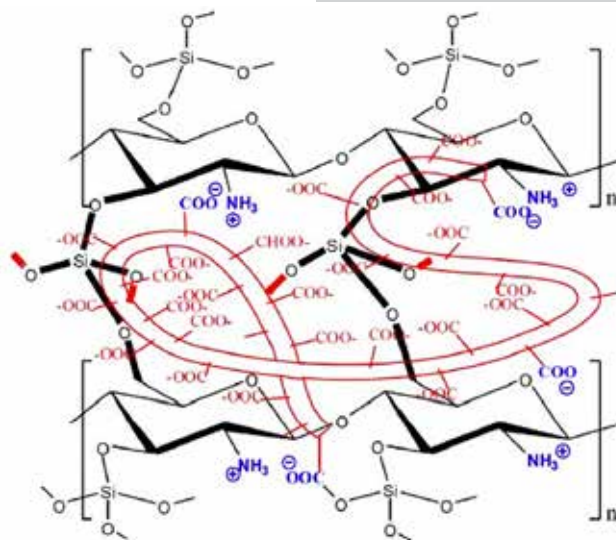
خواص مکانیکی نانولوله‌های کربنی به عوامل مختلفی همچون پراکندگی نانوذرات، نسبت منظر پرکننده، مقدار تنش انتقال‌یافته بین فصل مشترک نانوذرات و ماتریس و جهت‌گیری نانوذرات بستگی دارد. پراکنش همگن نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلیمری مهم‌ترین تاثیر را بر عملکرد مکانیکی کامپوزیت‌ها دارد. پراکنش یکنواخت به انتقال بار موثر از مرکز تنش و توزیع یکنواخت تنش در سطح کامپوزیت منجر می‌شود. نسبت منظر نانوذرات با همان نسبت طول به قطر الیاف از عوامل مهم اثرگذار بر مدول کشسانی طولی است. نانولوله‌های کربنی نسبت منظر زیادی دارند که باعث انتقال تنش درخور توجهی می‌شود، اما تمایل این نانوذرات به انبوهش و توده‌شدن، باعث کاهش اثر عملکرد نسبت منظر می‌شود. انتقال تنش در فصل مشترک بر اثر اعمال بار خارجی در کامپوزیت



مطالعه کردند. بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت با پراکندگی همگن و یک‌پارچه نانولوله‌های کربنی در ماتریس کیتوسان حاصل می‌شود. این کار با پراکندگی نانوذرات به روش فراصوت‌دهی انجام و برای رفع تجمع نانولوله‌ها از روش مرکزگریزی استفاده شد. Aryaei و همکاران [۲۲] اثر نانولوله‌های کربنی بر خواص مکانیکی و زیستی فیلم‌های کیتوسان را مطالعه کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، برهم‌کنش قوی میان کیتوسان و نانولوله‌های کربنی باعث افزایش انرژی موردنیاز برای غلبه بر انرژی پیوند مولکولی می‌شود. در نتیجه، موجب بهبود خواص فیلم‌ها می‌شود. با افزایش مقدار بارگذاری، رشد ترک‌ها میان نانوذرات و کیتوسان شروع و در نهایت به شکست فیلم‌ها در آزمون کشش منجر می‌شود. بنابراین، افزایش درصد وزنی این تقویت‌کننده احتمال تشکیل میکروتکرک‌ها را افزایش می‌دهد و همواره موجب بهبود خواص نمی‌شود. همچنین، به دلیل سختی و سفتی ذاتی کربن و مشتقات آن همچون نانولوله‌های کربنی، افزودن این نانوذره به کامپوزیت موجب افزایش سفتی و کاهش شکل‌پذیری می‌شود. در پژوهش مزبور، افزودن ۱٪wt تقویت‌کننده، رشد ۲۰٪ سفتی سطح را به دنبال داشت.

### نانو خاک رس

نانو خاک رس از سایر پرکننده‌های نانومتری است که برای تقویت فیلم‌های کامپوزیتی استفاده می‌شود. نانولایه‌های سیلیکات به‌واسطه جایگزینی آلی یون‌های سدیم در لایه‌های داخلی با کاتیون‌های آلی مختلف و ساخت صفحه‌های سازگار با پلیمرهایی چون کیتوسان، قابلیت اصلاح خواص مکانیکی فیلم را دارند. سطح لایه‌های سیلیکات دارای بار منفی و درصد ضعیفی بار مثبت در حاشیه لایه‌هاست. لایه‌های سیلیکات رس می‌تواند جدا شود و حین آبدار شدن به‌صورت ساختار سه‌بعدی درآیند. ساختار این نانوذره در شکل ۷ نمایش داده شده است. نانورس‌ها همانند هکتوریت، اسمکتیت، ساپونیت، بنتونیت و مونت‌موریلونیت موادی با نسبت منظر و سطح ویژه زیاد هستند. بدین دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی در ترکیب با زیست‌پلیمرهای سازگار با آن‌ها ایجاد می‌کنند [۲۳]. مونت‌موریلونیت به دلیل قابلیت پوسته و لایه‌ای شدن از معمول‌ترین نانو خاک رس‌هاست که برای تقویت پلیمرها به‌کار می‌رود. این نانوذره دارای خواص شیمیایی ایده‌آل با فرمول  $Al_2Si_3O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$  بوده و هر تک‌لایه مونت‌موریلونیت حاوی دو لایه سیلیکات چهاروجهی و لایه میانی آلومینای هشت‌وجهی است. بعضی از کاتیون‌های  $Al^{3+}$  در این نانوذره به دلیل نقص بار با



شکل ۶- نمایی از تشکیل پیوند شیمیایی میان کیتوسان، سیلیکا و نانولوله‌های کربن [۱۹].

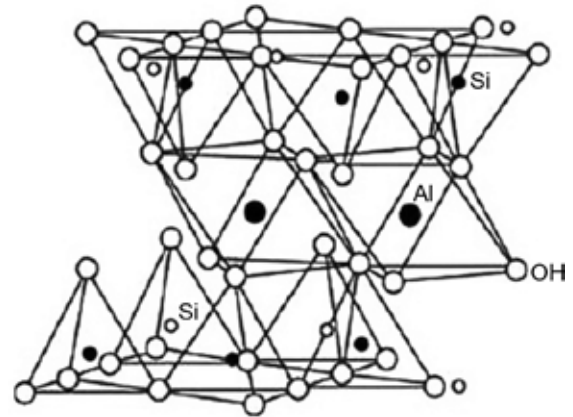
در این فرایند گروه‌های عاملی هیدروکسیل به کربوکسیل تبدیل می‌شود. افزودن ۰/۱٪wt تا ۳٪wt از این نانوذره به افزایش استحکام کششی و مدول یانگ منجر می‌شود. نانولوله‌های کربنی با گره‌خوردگی و گیرافتادن در زنجیرهای پلیمری کیتوسان باعث تقویت کامپوزیت می‌شوند. بنابراین، نانولوله‌های کربن همانند شبکه‌ای از نقاط عمل می‌کنند که باعث انتقال مساوی تنش محلی به تمام زنجیر پلیمری و افزایش خواص مکانیکی می‌شوند.

Spinks و همکاران [۲۱] خواص مکانیکی کامپوزیت کیتوسان و نانولوله‌های کربنی ساخته شده به روش ریسندگی مرطوب را جدول ۱- نتایج بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های کیتوسان تقویت‌شده با نانولوله‌های کربن [۲۰].

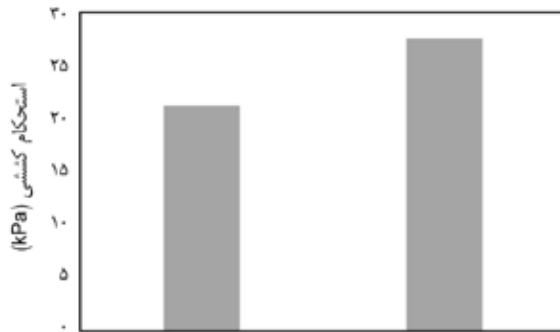
خواص مکانیکی			مقدار نانولوله
استحکام کششی (MPa)	مدول یانگ (GPa)	ازدیاد طول (%)	کربن (%wt)
۳۹/۶	۲/۰۱	۱۵/۲	۰
۵۰/۶	۲/۴۳	۱۴/۱	۰/۱
۵۸/۲	۲/۶۵	۱۳/۸	۰/۳
۷۶/۳	۳/۲۴	۱۳/۳	۰/۵
۸۵/۲	۳/۵۲	۱۲/۰	۰/۸
۹۸/۳	۳/۸۷	۱۱/۳	۱
۱۰۲/۸	۴/۳۵	۷/۹	۲
۱۰۵/۶	۴/۲۲	۵/۶	۳

ساخته شده به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد.

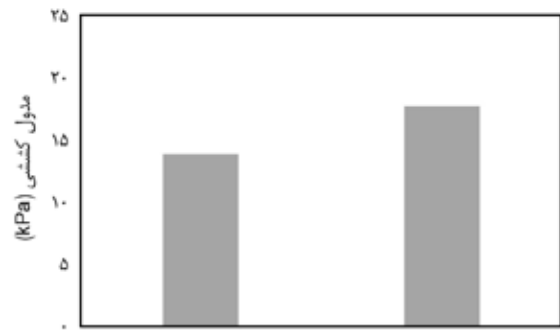
Neves و همکاران [۲۶] به بررسی خواص مکانیکی و گرمایی کامپوزیت های کیتوسان و نانوخاک رس پرداختند. نتایج آن ها نشان داد، با افزودن ۲ wt% نانورس به کیتوسان، استحکام کششی کامپوزیت تا ۱۸ MPa افزایش می یابد. اما با افزایش تا ۳٪، به دلیل تجمع نانوذرات، استحکام تا ۱۴ MPa کاهش می یابد. ازدیاد



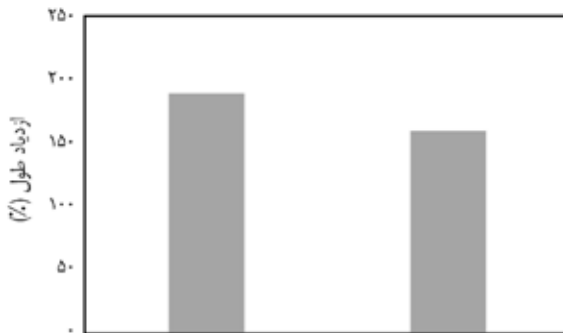
شکل ۷- ساختار نانورس [۱۳].



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۸- (الف) استحکام کششی، (ب) مدول یانگ و (پ) ازدیاد طول کامپوزیت کیتوسان و پلی وینیل الکل تقویت شده با مونت موریلونیت [۲۷].

تعداد هیدرات کاتیون ها با  $Mg^{+2}$  جایگزین می شوند [۸]. رس های نوع اسمکتیت، ساختار لایه ای دارند و هر لایه، از اتم های سیلیسیم هم آراشته به شکل چهاروجهی که به یک صفحه هشت وجهی با لبه های مشترک از  $Al(OH)_3$  یا  $Mg(OH)_2$  متصل شده، تشکیل شده اند. با توجه به ماهیت پیوند بین این اتم ها انتظار می رود، این مواد خواص مکانیکی درخور توجهی را در جهت موازی با این لایه ها نشان دهند، ولی خواص مکانیکی دقیق این لایه ها هنوز شناخته نشده است. اخیرا با استفاده از روش های مدل سازی تخمین زده شده که مدول یانگ در راستای لایه ها، ۵۰٪ تا ۴۰۰٪ برابر بیش از یک پلیمر عادی است. شایان ذکر است، لایه ها نسبت صفحه ای زیادی دارند و هر لایه تقریبا ۱ nm ضخامت دارد. در حالیکه شعاع آن از ۳۰ nm تا چند میکرون، متفاوت است. صدها یا هزاران عدد از این لایه ها به وسیله یک نیروی واندروالسی ضعیف، روی هم انباشته می شوند تا یک جزء رسی را تشکیل دهند. با پیکربندی مناسب این امکان وجود دارد که نانورس ها را به اشکال و ساختارهای گوناگونی، درون یک پلیمر، به شکل سازمان یافته قرار داد [۲۴].

شکل دیگر نانوذرات رس سپیولیت های الیافی هستند. سپیولیت ها با فرمول شیمیایی  $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$  به همراه گروه عاملی آمپل سیلانول است. برخلاف مونت موریلونیت، ساختار بلوری سپیولیت به هنگام اضافه شدن به پلیمرها تغییر نمی کند. این نانوذرات به دلیل داشتن سطح ویژه و تخلخل زیاد، ساختار الیافی، زیست سازگاری و غیرسمی بودن به عنوان یکی از پرکاربردترین تقویت کننده ها در صنایع زیست پزشکی به شمار می روند [۷]. Sreeraman و همکاران [۲۵] زیست تخریب پذیری و خواص مکانیکی فیلم های کیتوسان تقویت شده با نانورس را تجزیه و تحلیل قرار و مشاهده کردند، استحکام کششی و سفتی نمونه های



طول با افزودن نانوذرات کاهش درخور توجهی یافت که باعث کاهش انعطاف پذیری و شکل پذیری فیلم می‌شود. این رفتار به دلیل پر شدن فضاهای خالی در ماتریس کیتوسان با نانوذرات در دسته‌های چندلایه است. Noori و همکاران [۲۷]، اثر مونت موریلونیت را بر استحکام و مدول کششی و ازدیاد طول هیدروژل‌های کامپوزیتی کیتوسان-پلی‌وینیل الکل تولید شده با روش ذوب و انجماد چرخه‌ای گزارش کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، افزودن مونت موریلونیت به مخلوط کیتوسان و پلی‌وینیل الکل موجب نوعی نفوذ زنجیرهای پلیمری به داخل لایه‌های سیلیکاتی نانورس شده و افزایش خواص مکانیکی حاصل می‌شود. نتایج این پژوهش در شکل ۸ گزارش شده است.

Lewandowska و همکاران [۲۸] خواص مکانیکی کامپوزیت‌های تقویت شده با نانورس و مونت موریلونیت را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند، بهبود خواص مکانیکی همچون مدول و استحکام کششی در نمونه‌های تقویت شده به دلیل ایجاد پیوند عرضی با زنجیر پلیمری و پیوند مولکولی میان نانوذرات و ماتریس حاصل می‌شود و در مجموع بهبود خواص ذرات مونت موریلونیت بیش از نانورس است.

### سلولوز

سلولوز از فراوان‌ترین زیست پلیمرهای تولیدی در جهان است. با مقایسه شکل ۱ مشاهده می‌شود، سلولوز به دلیل داشتن خواص شیمیایی مشابه با کیتوسان (کربن شماره ۲ در کیتوسان به  $\text{NH}_2$  - و در سلولوز به  $\text{OH}$  - متصل است) برای زیاد کردن زیست تخریب پذیری کامپوزیت مناسب‌ترین نانوذره برای تقویت کیتوسان است [۳]. نانوسلولوزها قابلیت خودآرایی در مقیاس نانو و میکرو را دارند. بدین معنی که هنگامی که از دیواره سلولی گیاهان استخراج می‌شوند، در مقیاس میکرو و نانو هستند و نیازی به تغییر اندازه نیست [۹]. از مهم‌ترین ویژگی نانوسلولوزها داشتن نسبت منظر زیاد، سطح ویژه بیشتر، استحکام زیاد و وزن کم است. زیاد بودن نسبت منظر باعث توزیع تنش بهتر در سطح ماتریس در هنگام بارگذاری می‌شود. افزون بر این، سطح ویژه زیاد این نانوذرات باعث شده که با اضافه کردن درصد وزنی کمی از این مواد به پلیمر، رسیدن به خواص مطلوب و مورد نظر مهیا شود. وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل در سطح نانوسلولوز باعث تشکیل پیوند هیدروژنی با ماتریس پلیمری شده و با افزایش درگیری فیزیکی با ماتریس موجب بهبود خواص مکانیکی و افزایش استحکام می‌شود. افزون بر این، وجود گروه عاملی هیدروکسیل

باعث می‌شود، نانوسلولوز قابلیت تقویت پلیمرهای قطبی و غیرقطبی را فراهم آورد. این ذرات نسبت به سایر مواد دارای پراکندگی بهتری در سطح کامپوزیت هستند و تمایل کمتری برای توده شدن دارند [۱۰]. سلولوز ماده تجدیدپذیر و چندمنظوره است و به راحتی می‌تواند جایگزین بسیاری از مواد تجزیه‌ناپذیر شود [۹]. مهم‌ترین نانوسلولوزهایی که برای تقویت کامپوزیت کیتوسان استفاده می‌شوند، نانوبلور سلولوز و نانوالیاف سلولوزی هستند. نانوالیاف سلولوزی در مقایسه با شکل میله‌مانند نانوبلور سلولوز دارای ساختار شبکه‌ای بلند هستند. این نانوذرات از نواحی بلوری با استحکام زیاد تشکیل شده‌اند. اما نانوالیاف سلولوزی از نواحی بی‌شکل، درهم تنیده و انعطاف‌پذیر شکل گرفته‌اند.

Rahimi و همکاران [۲۹] با مطالعه ساختار نانوبلور سلولوز و الیاف استخراج شده از گیاه باگاس به این نتیجه رسیدند که نانوبلور سلولوز دارای ساختار منظم و سوزنی‌شکل هستند. اما نانوالیاف سلولوزی برعکس نانوبلور سلولوز از نواحی بی‌شکل و شبکه بی‌نظم تشکیل شده‌اند. نانوسلولوزها می‌توانند طی فرایند کاتالیز اسیدی یا آنزیمی با حذف قسمت بی‌شکل به نانوبلور سلولوز تبدیل شوند. مولکول‌های سلولوز دارای تعداد بسیار زیادی گروه عاملی هیدروکسیل هستند. این گروه عاملی باعث تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های سلولوز شده و به راحتی به تشکیل پیوند و کوپلیمر شدن با سایر مواد منجر شود. این ویژگی‌های سلولوز باعث به کارگیری این ماده در صنعت کاغذسازی، بسته‌بندی مواد غذایی، زیست پزشکی و انرژی‌های جدید شده است. نانوسلولوزها با نسبت منظر زیاد به‌عنوان فاز پراکنده می‌توانند باعث تقویت خواص مکانیکی، مقاومت گرمایی و جذب رطوبت پلیمرهای طبیعی و سنتزی شوند.

کیتوسان پلیمری کاتیونی و نانوسلولوز پلیمری آنیونی است. نانوکامپوزیت با ترکیب نانوسلولوز و کیتوسان در یک محلول آبی موجب تشکیل یک کمپلکس الکترولیتی می‌دهند که باعث برهم‌کنش سلولوز و کیتوسان می‌شود. اتصال الکتروستاتیک قوی مهم‌ترین واکنش و اتصال بین کیتوسان و سلولوز است و پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش واندروالاسی و سایر پیوندها نیز در بین کیتوسان و سلولوز دخالت دارند. شکل‌گیری و خواص کمپلکس پلی‌الکترولیتی تحت تاثیر پارامترهای بسیاری همچون ساختار و وزن مولکولی، درجه جایگزینی گروه‌های یونی، چگالی بار، روش اختلاط و نسبت مواد، قدرت یونی، pH و دمای محلول است. مطالعات زیادی نشان می‌دهد، کامپوزیت کیتوسان و نانوسلولوز باعث بهبود عملکرد غشاهای کامپوزیتی می‌شود. برای مثال،

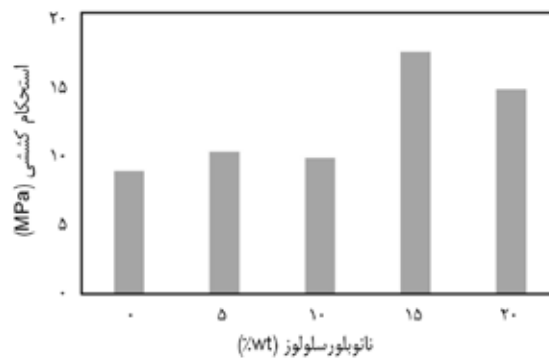
یافت که دلیل آن شکنندگی و تردی کیتوسان است [۳۰]. Ghazy و همکاران [۳۰]، به بررسی شکل‌شناسی و خواص مکانیکی زیست کامپوزیت‌های تقویت‌شده با نانوبلور سلولوز پرداختند. آن‌ها دریافتند، با افزودن این نانوذرات استحکام کششی بهبود و درصد ازدیاد طول کاهش می‌یابد (شکل ۹). همچنین، تشکیل پیوند هیدروژنی میان زنجیرهای کیتوسان و نانوبلور سلولوز به بهبود خواص مکانیکی فیلم‌ها منجر می‌شود. تشکیل پیوند میان گروه سولفات آنیونی نانوسلولوز و گروه آمین کاتیونی کیتوسان باعث انتقال تنش موثر در سطح ماتریس شده که دلیل افزایش استحکام کششی و مدول نانوکامپوزیت است.

Wu و همکاران [۳۱] به بررسی خواص مکانیکی و گرمایی فیلم‌های کیتوسان تقویت‌شده با نانوالیاف سلولوزی ساخته شده با روش ریخته‌گری پرداختند. آن‌ها دریافتند، افزودن ۳۲ wt% نانوسلولوز به ترتیب ۳۰ و ۳۲ برابر استحکام کششی و مدول یانگ را در فیلم‌های کیتوسان تقویت‌شده افزایش می‌دهد. در ضمن گزارش کردند، افزایش خواص مکانیکی فیلم‌های تقویت‌شده در شرایط مرطوب بیش از شرایط خشک است.

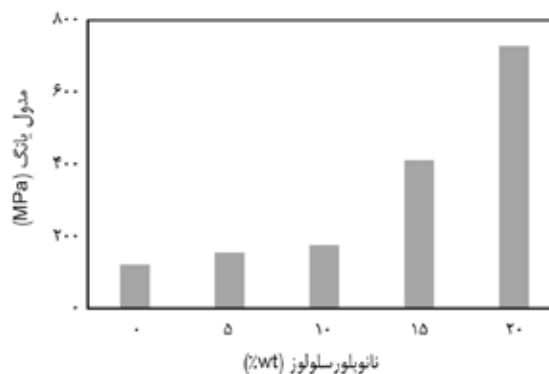
Li و همکاران [۳۲] خواص مکانیکی و گرمایی فیلم‌های کیتوسان تقویت‌شده با نانوبلور سلولوز را بررسی کردند. آن‌ها گزارش دادند، افزایش درصد وزنی نانوبلور سلولوز از ۰ wt% تا ۲۰ wt% باعث افزایش استحکام کششی فیلم‌ها از ۸۵ MPa تا ۱۲۰ MPa در شرایط خشک می‌شود. این در حالی است، استحکام کششی مرطوب از ۹/۹ MPa تا ۱۷/۳ MPa افزایش می‌یابد. افزون بر این، افزایش درصد وزنی نانوسلولوز به افزایش مقاومت در برابر آب و پایداری گرمایی فیلم‌های کیتوسان منجر می‌شود.

## نتیجه‌گیری

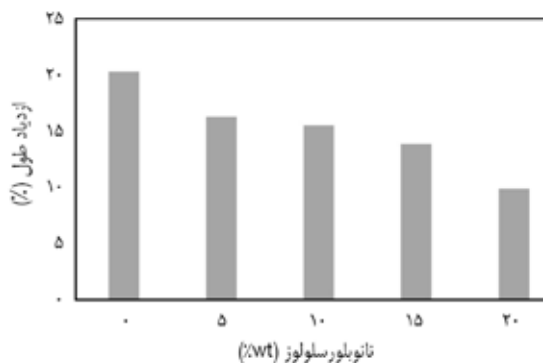
در این مقاله، اثر نانوذرات بر خواص مکانیکی زیست کامپوزیت‌های کیتوسان بررسی شد. با توجه به مطالب پیش‌گفته می‌توان نتیجه گرفت، ویژگی‌هایی همچون ساختار، گروه‌های عاملی و نسبت منظر نانوذرات، پراکندگی و پراکنش نانوذرات در سطح ماتریس، درصد وزنی بهینه نانوذره و نوع پیوند و برهم‌کنش نانوذرات با زنجیرهای پلیمری در سطح ماتریس پلیمری کیتوسان از مهم‌ترین عوامل اثرگذار بر خواص مکانیکی زیست نانوکامپوزیت‌های کیتوسان محسوب می‌شوند. پراکندگی و پراکنش همگن، یافتن درصد وزنی بهینه و جلوگیری از تجمع و کلوخه شدن ذرات



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۹- (الف) استحکام کششی، (ب) مدول یانگ و (پ) ازدیاد طول فیلم‌های کیتوسان تقویت‌شده با نانوبلور سلولوز [۳۰].

Huang و همکاران با اصلاح سطح میکروبلور سلولوز باعث بهبود خواص فیلم‌های کیتوسان شدند. در این پژوهش، با افزودن ۷ wt% میکروبلور سلولوز، استحکام کششی فیلم ۵۹/۱ MPa نشان داد که ۹۷/۶٪ از فیلم‌های حاوی کیتوسان خالص بیشتر بود. Chi و همکاران به ساخت پلی‌الکترولیت کامپوزیتی حاوی کیتوسان، نانوبلور سلولوز و کربوکسی متیل سلولوز پرداختند. استحکام کششی این فیلم کامپوزیتی به ۶۰/۶ MPa رسید که ۴۰٪ بیش از فیلم کامپوزیتی کیتوسان و ۵۲٪ بیش از کامپوزیت کربوکسی متیل سلولوز بود. اما ازدیاد طول آن‌ها تنها به ترتیب ۱/۷ و ۲/۴ بهبود

همچنین، فصل مشترک بین نانوذرات و پلیمر باعث جلوگیری از رشد ترک و افزایش چقرمگی شکست فیلم‌های کامپوزیتی می‌شود. ساختار و گروه‌های عاملی نانوذرات روی برهم‌کنش و نوع پیوند بین نانوتقویت‌کننده‌ها و ماتریس پلیمری و بهبود خواص مکانیکی اثرگذار است.

## مراجع

- Geyer R., Jambeck J.R., and Law K.L., Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made, *Sci. Adv.*, **3**, e1700782, 2017. doi: 10.1126/sciadv.1700782
- Rabnawaz M., Wyman I., Auras R., and Cheng S., A Roadmap Towards Green Packaging: The Current Status and Future Outlook for Polyesters in the Packaging Industry, *Green Chem.*, **19**, 4737-4753, 2017.
- Mao H., Wei C., Gong Y., Wang S., and Ding W., Mechanical and Water-Resistant Properties of Eco-Friendly Chitosan Membrane Reinforced with Cellulose Nanocrystals, *Polymer*, **11**, 166, 2019. doi: 10.3390/polymer11010166
- Hirase R., Higashiyama Y., Mori M., Takahara Y., and Yamane C., Hydrated Salts as Both Solvent and Plasticizer for Chitosan, *Carbohydr. Polym.*, **80**, 993-996, 2010.
- Depan D., Girase B., Shah J., and Misra R., Structure-Property Relationship of the Polar Graphene Oxide-Mediated Cellular Response and Stimulated Growth of Osteoblasts on Hybrid Chitosan Network Structure Nanocomposite scaffolds, *Acta Biomater.*, **7**, 3432-3445, 2011.
- Talebi H., Ashena-ghasemi F., and Ashori A., Investigating the Effect of Nanoparticles on Mechanical Properties of Chitosan-Based Biocomposites, *Polymerization (Persian)*, **9**, 62-71, 2019.
- Cobos M., González B., Fernández M.J., and Fernández M.D., Chitosan-Graphene Oxide Nanocomposites: Effect of Graphene Oxide Nanosheets and Glycerol Plasticizer on Thermal and Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 45092, 2017. doi: 10.1002/app.45092
- Chen B., *Mechanical Properties of Natural Biopolymer Nanocomposites*, Aimé C., and Coradin T. (Eds.), John Wiley and Sons, New York, 235-256, 2017.
- Jonoobi M., Rahamin H., and Rafeian F., Cellulose Nanocrystal Properties and Their Applications, *Iran. J. Wood Paper Indust. (Persian)*, **6**, 167-192, 2015.
- Mondal S., Review on Nanocellulose Polymer Nanocomposites, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **57**, 1377-1391, 2018.
- Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., and Ruoff R.S., The Chemistry of Graphene Oxide, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228-240, 2010.
- Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., and Roth S., The Structure of Suspended Graphene Sheets, *Nature*, **446**, 60-63, 2007.
- Kaushik A.K., *Deformation Mechanisms in Polymer-Clay Nanocomposites*, PhD Thesis, University of Michigan, 2010.
- Shao L., Chang X., Zhang Y., Huang Y., Yao Y., and Guo Z., Graphene Oxide Cross-Linked Chitosan Nanocomposite Membrane, *Appl. Surf. Sci.*, **280**, 989-992, 2013.
- Han D., Yan L., Chen W., and Li W., Preparation of Chitosan/Graphene Oxide Composite Film with Enhanced Mechanical Strength in the Wet State, *Carbohydr. Polym.*, **83**, 653-658, 2011.
- Karbasi S. and Alizadeh Z.M., Effects of Multi-Wall Carbon Nanotubes on Structural and Mechanical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate)/Chitosan Electrospun Scaffolds for Cartilage Tissue Engineering, *Bull. Mater. Sci.*, **40**, 1247-1253, 2017.
- Moridi Z., Mottaghtalab V., and Haghi A., A Detailed Review of Recent Progress in Carbon Nanotube/Chitosan Nanocomposites, *Cellul. Chem. Technol.*, **45**, 549-563, 2011.
- Zhang Y. and Huang S., Significant Improvements in the Mechanical Properties of Chitosan Functionalized Carbon Nanotubes/Epoxy Composites, *RSC Adv.*, **6**, 26210-26215, 2016.
- Seo S.-J., Kim J.-J., Kim J.-H., Lee J.-Y., Shin U.S., Lee E.-J., and Kim H.-W., Enhanced Mechanical Properties and Bone

- Bioactivity of Chitosan/Silica Membrane by Functionalized-Carbon Nanotube Incorporation, *Compos. Sci. Technol.*, **96**, 31-37, 2014.
20. Cao X., Dong H., Li C.M., and Lucia L.A., The Enhanced Mechanical Properties of a Covalently Bound Chitosan-Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 466-472, 2009.
21. Spinks G.M., Shin S.R., Wallace G.G., Whitten P.G., Kim S.I., and Kim S.J., Mechanical Properties of Chitosan/CNT Microfibers Obtained with Improved Dispersion, *Sens. Actuators B*, **115**, 678-684, 2006.
22. Aryaei A., Jayatissa A.H., and Jayasuriya A.C., Mechanical and Biological Properties of Chitosan/Carbon Nanotube Nanocomposite Films, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **102**, 2704-2712, 2014.
23. Hashemi J., Neves M., and Nakajima M., Effects of Chitosan/Nanoclay Bentonite on the Mechanical Properties, Water Permeability and Microstructure of Nanocomposite Film, *Food Proc. Preserv. (Persian)*, **10**, 33-46, 2015.
24. Uddin F., Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals, *Metall. Mater. Trans. A*, **39**, 2804-2814, 2008.
25. Sreeraman N., Sathish Gandhi V.C., and Thirugnanasambandan S., Mechanical and Biodegradable Properties of Chitosan-Nano Clay Composites, *ICONNECT-2K17*, K. Ramakrishnan College of Technology, Trichy, Tamilnadu, 28-29 March, 2017.
26. Neves M., Hashemi J., Yoshino T., Uemura K., and Nakajima M., Development and Characterization of Chitosan-Nanoclay Composite Films for Enhanced Gas Barrier and Mechanical Properties, *J. Nutr. Food Sci.*, **2**, 1-7, 2016.
27. Noori S., Kokabi M., and Hassan Z., Nanoclay Enhanced the Mechanical Properties of Poly (Vinyl Alcohol)/Chitosan/Montmorillonite Nanocomposite Hydrogel as Wound Dressing, *Procedia Mater. Sci.*, **11**, 152-156, 2015.
28. Lewandowska K., Sionkowska A., Kaczmarek B., and Furtos G., Mechanical and Morphological Studies of Chitosan/Clay Composites, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **590**, 193-198, 2014.
29. Sofla M.R.K., Brown R.J., Tsuzuki T., and Rainey T.J., A Comparison of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibres Extracted from Bagasse Using Acid and Ball Milling Methods, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 035004, 2016. doi: 10.1088/2043-6262/7/3/035004
30. Ghazya M.B., El-Haia F.A., El-Zawawyb W.K., and Owdaa M.E., Morphology and Mechanical Properties of Nanocrystalline Cellulose Reinforced Chitosan Based Nanocomposite, *Int. J. Chem.*, **3**, 125-135, 2017.
31. Wu T., Farnood R., O'Kelly K., and Chen B., Mechanical Behavior of Transparent Nanofibrillar Cellulose-Chitosan Nanocomposite Films in Dry and Wet Conditions, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **32**, 279-286, 2014.
32. Li Q., Zhou J., and Zhang L., Structure and Properties of the Nanocomposite Films of Chitosan Reinforced with Cellulose Whiskers, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **47**, 1069-1077, 2009.