

Polymerization  
Quarterly, 2025  
Volume 15, Number 3  
Pages 3-11  
ISSN: 2252-0449

# Structure and Application of Nanocellulose in Soft Robotics

Haleh Khoshnazar, Mohammad Reza Movahhedy, and Reza Naghdabadi\*

School of Mechanical Engineering, Sharif University of Technology,  
P.O. Box 1458889694, Tehran, Iran

Received: 20 October 2024, Accepted: 13 May 2025

## Abstract

Soft robots and soft actuators have attracted much attention due to their flexibility, which benefits them to interact with compliant parts in complex or biological environments. Nanocellulose as an abundant, renewable, biodegradable and biocompatible material with significant mechanical strength, is a great candidate to replace synthetic materials, reinforce materials or obtain anisotropic nanocomposites. Another noteworthy feature of nanocellulose is its high surface area and abundance of hydroxyl groups on its surface. Moreover, it is facile to alter its surface charge or surface chemical properties. Therefore, nanocellulose is a great choice for preparing humidity responsive actuators with high sensitivity and electroactive polymers. Non-uniform deformation of materials, as well as, the induced stress plays a crucial role on the performance of many soft actuators. This condition is achieved by applying non-uniformly an external stimulus, preparing heterogeneous structures including bilayers or multilayer structures, gradient materials or anisotropic nanocomposites, or using electroactive polymers. Nanocellulose is advantageous to prepare the proper structure for non-uniform deformation of material used to fabricate soft actuators. Therefore, the structure of nanocellulose is described and its application in soft robots and actuators is presented in this review.

## Key Words

**nanocellulose,  
soft robot,  
soft actuator,  
nanocomposite,  
electroactive polymers**

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: naghdabd@sharif.edu

## ساختار و کاربرد نانوسلولوز در ربات‌های نرم

هاله خوش نظر، محمدرضا موحدی و رضا نقدآبادی\*

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی مکانیک، صندوق پستی ۱۴۵۸۸۸۹۶۹۴

دریافت: ۱۴۰۳/۷/۲۹، پذیرش: ۱۴۰۴/۲/۲۳

ربات‌های نرم و محرک‌های نرم به دلیل انعطاف‌پذیری، که آن‌ها را برای تعامل با قطعات سازگار در محیط‌های پیچیده یا زیستی مناسب می‌کند، توجه زیادی را جلب کرده‌اند. نانوسلولوز به دلیل فراوانی، تجدیدپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری و استحکام مکانیکی درخور توجه آن کاندیدای بسیار خوبی برای جایگزینی مواد سنتزی، تقویت مواد یا ایجاد نانوکامپوزیت‌های ناهمسان‌گرد است. یکی دیگر از ویژگی‌های قابل توجه نانوسلولوز، مساحت سطح زیاد، فراوانی گروه‌های هیدروکسیل روی سطح و آسانی تغییر بار سطحی یا خواص شیمیایی سطح آن است. بنابراین، نانوسلولوز انتخاب بسیار خوبی برای تهیه محرک‌های بسیار حساس به رطوبت و پلیمرهای الکتروفعال است. تغییر شکل نایکونواخت مواد و همچنین گرادیان تنش القایی نقش مهمی در عملکرد بسیاری از محرک‌های نرم ایفا می‌کند. این شرایط با اعمال محرک خارجی نایکونواخت، تهیه ساختارهای ناهمگن شامل ساختارهای دولایه یا چندلایه، مواد گرادیانی یا نانوکامپوزیت‌های ناهمسان‌گرد یا استفاده از پلیمرهای الکتروفعال حاصل می‌شود. نانوسلولوز در تهیه ساختار مناسب برای تغییر شکل نایکونواخت مواد استفاده شده برای ساخت محرک‌های نرم مفید است. در این مقاله مروری، ساختار نانوسلولوز و پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه کاربرد آن در ساخت ربات‌ها و عملگرهای نرم بحث و بررسی شده است.

### چکیده



هاله خوش نظر



محمدرضا موحدی



رضا نقدآبادی

### واژگان کلیدی

نانوسلولوز،  
ربات نرم،  
عملگر نرم،  
نانوکامپوزیت،  
پلیمرهای الکتروفعال

مقدمه

ربات‌ها و عملگرهای نرم به دلیل انعطاف‌پذیری زیاد و داشتن اجزای کمتر نسبت به ربات‌های مرسوم برای استفاده در محیط‌های حساس یا زیستی و همچنین در تعامل انسان با ربات مورد توجه قرار گرفته‌اند. تاکنون مواد هوشمند متنوعی که نسبت به عوامل خارجی مختلف از جمله تغییر رطوبت، دما، میدان الکتریکی، میدان مغناطیسی، pH و عوامل زیستی حساس هستند، برای تهیه ربات‌ها و عملگرهای نرم استفاده شده‌اند. نانوسلولوز به سبب فراوانی، تجدیدپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری، استحکام مکانیکی و امکان تغییر ویژگی‌های شیمیایی سطح آن جایگزین مناسبی برای مواد سنتزی بوده و در کاربردهای مختلف از جمله مهندسی بافت، دارورسانی، مواد آرایشی و بهداشتی، صنایع غذایی و بسته‌بندی و ربات‌های نرم مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به گسترش استفاده از نانوسلولوز در زمینه‌های مختلف، در این مقاله، ابتدا ساختار و انواع نانوسلولوز معرفی شده و سپس کاربرد آن در ساخت عملگرهای نرم بررسی شده است. نانوسلولوز به علت وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل زیاد در سطح آن می‌تواند نسبت به تغییر رطوبت محیط حساس باشد و در ساخت عملگر حساس به رطوبت استفاده شود. با این حال در برخی موارد بیشتر به نقش تقویت‌کنندگی آن یا ایجاد ناهمسان‌گردی در ماده توجه شده است. تغییر شکل خودتاشوندگی، که از ویژگی‌های مهم در ساخت عملگرهای نرم است، به تنش داخلی نایکنواخت درون جسم بستگی دارد. این گرادیان تنش ناشی از تفاوت در میزان تغییر شکل قسمت‌های مختلف ماده است.

ایجاد این شرایط در سه حالت زیر امکان‌پذیر است:

- 1- عامل خارجی مانند رطوبت یا میدان مغناطیسی به طور نایکنواخت به ماده وارد شود؛

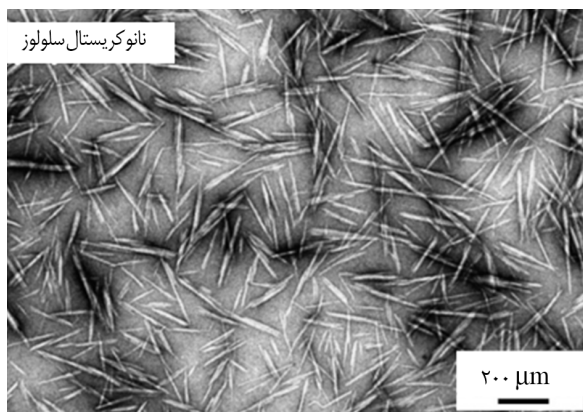
۲- ماده ناهمگن شامل ساختارهای دو یا چندلایه، مواد گرادینانی و ناهمسان‌گرد؛

۳- پلیمرهای الکتروفعال که تحت اعمال میدان الکتریکی تغییر شکل می‌دهند. در قسمت‌های بعد به هریک از این موارد پرداخته خواهد شد.

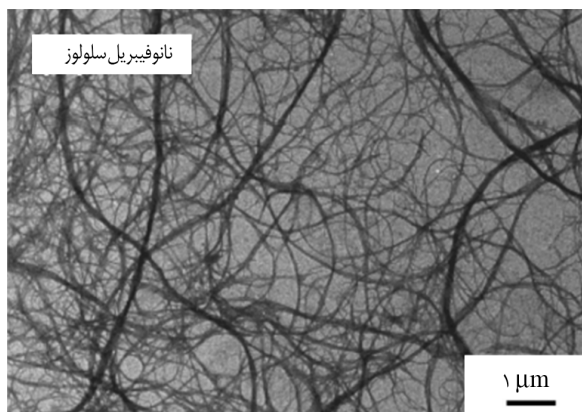
ساختار نانوسلولوز

نانوسلولوز، پلیمری با زنجیر خطی است که از واحدهای تکراری D-گلوکوز متصل با پیوندهای  $\beta$ -1-4 تشکیل شده است [1] و به طور طبیعی در گیاهان، جلبک‌ها و برخی جانوران دریایی وجود دارد [2]. طبق دسته‌بندی انجمن کاغذ و خمیرکاغذ آمریکا، نانوسلولوز به دو دسته کلی تقسیم می‌شود: مواد سلولوزی که حداقل یک بعد آن نانومتری است و شامل نانوبلور و نانولیفچه سلولوز می‌شوند (شکل 1) و مواد سلولوزی که ابعاد آن‌ها بزرگ‌تر است، اما دارای نانساختار نیز هستند و شامل میکروبلور و میکرولیفچه سلولوز می‌شوند [3]. این دسته‌بندی در شکل 2 نشان داده شده است.

روش‌های مختلفی برای تهیه نانوسلولوز وجود دارد که به دو دسته، روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا تقسیم می‌شوند. در روش بالا به پایین، نانوسلولوز از فراوری الیاف سلولوزی استخراج شده از گیاهان تهیه می‌شود. نانولیفچه سلولوز از لایه‌لایه کردن الیاف سلولوزی با روش‌های مکانیکی مانند استفاده از دستگاه همگن‌ساز پرفشار با اعمال نیروی برشی زیاد به الیاف سلولوز به دست می‌آید. این روش نیازمند مصرف انرژی زیاد است، از این رو روش‌های شیمیایی و آنزیمی مختلف مانند اکسایش تمپو (۲،۶،۶-ترامتیل‌پپیریدین-۱-اکسید) برای پیش‌فراوری الیاف سلولوز استفاده می‌شود [4]. نانوبلور سلولوز از حذف قسمت



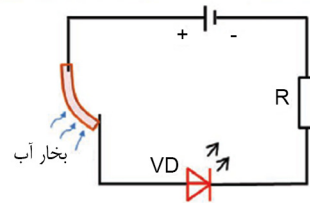
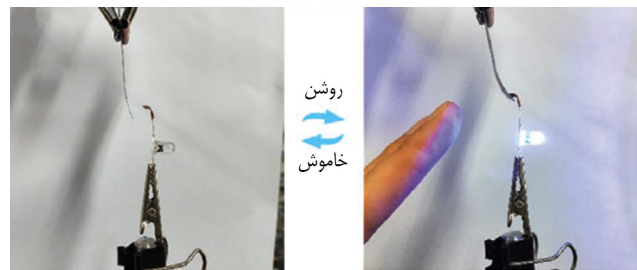
(ب)



(الف)

شکل ۱- تصویر TEM: (الف) نانولیفچه سلولوز و (ب) نانوبلور سلولوز [2].





شکل ۴- روشن شدن چراغ با خم شدن لایه نازک ساخته شده از مکسین و سلولوز باکتریایی [۶].

تعلیق حاصل یک لایه نازک حساس به رطوبت ناشی از وجود نانولیفچه‌ها تهیه کردند. وجود گرافن که آب‌گریز است بر سرعت ازدست دادن آب مؤثر است و لایه نازک خم شده در مدت ۱ s به حالت اولیه برمی‌گردد. Wang و همکاران [۹] با افزودن نانوذرات آهن اکسید به لایه نازک از جنس نانولیفچه‌های سلولوز عملگر حساس به میدان مغناطیسی تهیه کردند. با افزایش فاصله میان آهن‌ربا و عملگر، شدت میدان مغناطیسی کاهش یافته و تغییر شکل عملگر نیز کاهش می‌یابد. تغییر شکل این لایه نازک برگشت‌پذیر بوده و تا ۱۰۰ چرخه عملکرد خوبی داشته است.

**ساختارهای ناهمگن**

**ساختارهای دو یا چندلایه**

Héraly و همکاران [۱۰] نوعی ساختار دولایه حساس به رطوبت تهیه کردند که از گرافن اکسید کاهش یافته، برای لایه غیرفعال و نانولیفچه‌های سلولوز اصلاح شده ( $CNF \cdot Na^+$  اکسید شده تمپو) به‌عنوان لایه فعال تشکیل شده است. از تنظیم تبادل کاتیونی نانولیفچه سلولوز اصلاح شده با محیط و ضخامت لایه‌ها برای کنترل پاسخ نسبت به شرایط محیطی استفاده شده است. عملکرد دولایه به ضخامت لایه فعال نیز بستگی دارد. اگر ضخامت آن کم باشد، ساختار خم نمی‌شود. در ضخامت متوسط بیشترین انحنای ایجاد می‌شود و زمان پاسخ کوتاه‌ترین مقدار را دارد. سپس با افزایش ضخامت، انحنای کاهش می‌یابد. تغییر شکل برگشت‌پذیر و تکرارپذیر بوده و تا ۱۰۰ چرخه میزان انحنای کمتر از ده درصد افت کرده است. از این ساختار برای ساخت کلید استفاده شده است که بر اثر رطوبت خم شده و مدار وصل می‌شود. بر اثر

عبور جریان در گرافن اکسید کاهش یافته، گرمای تولید می‌شود و این گرما برای اینکه لایه سلولوزی رطوبت را از دست بدهد، کافی است. لایه نازک به شکل اولیه بازمی‌گردد، مدار قطع شده و یک چرخه روشن-خاموش انجام می‌شود. پس می‌توان با آن یک سامانه خودنوسانگر تهیه کرد.

تغییر شکل هیدروژل‌های معدودی دوطرفه است. افزون‌براین، کنترل تغییر شکل در انحنای مختلف دشوار است. Wang و همکاران [۱۱] نوعی ساختار دولایه حساس به دما تهیه کردند که با تنظیم مقدار اتانول در محلول حاوی آب و اتانول می‌توان مقدار و جهت خم شدن دولایه را تنظیم کرد. در این ساختار، یک لایه از پلی (N-ایزوپروپیل آکریل آمید) (p-NiPAAM) تشکیل می‌شود که به دما حساس است، در نتیجه می‌توان تغییر شکل ساختار را با دما کنترل کرد. لایه دیگر از جنس پلی (N-هیدروکسی اتیل آکریل آمید) است که با کنترل مقدار اتانول در محلول آب و اتانول و اثر آن بر میزان جمع‌شدگی این لایه، می‌توان نحوه تغییر شکل کل ساختار را کنترل کرد. با تقویت لایه پلی (N-هیدروکسی اتیل آکریل آمید) با نانوبلور سلولوز، نسبت وزن جسمی که عملگر می‌تواند بلند کند به وزن خود آن، افزایش یافت.

Chemin و همکاران [۱۲] با تغییر گروه‌های عاملی روی نانولیفچه‌های سلولوز، به‌گونه‌ای که نسبت به pH محیط حساس باشند و تهیه ساختار لایه‌ای نازک با میزان گروه‌های عاملی حساس به pH متفاوت در لایه‌های مختلف آن نوعی عملگر حساس به pH ساختند. به دلیل تفاوت در میزان گروه‌های عاملی حساس به pH در لایه‌های مختلف، تورم لایه‌های مختلف این ساختار متفاوت بود و باعث خم شدن آن می‌شد. برای تغییر گروه‌های عاملی روی نانولیفچه‌های سلولوز از روش اکسایش تمپو استفاده شد. با تغییر مدت زمان فرایند اکسایش، نانولیفچه‌های سلولوز با مقادیر مختلف گروه‌های عاملی کربوکسیل تهیه شد. اما تغییر شکل این لایه نازک برگشت‌پذیر نیست. همچنین آن‌ها نوعی دولایه‌ای ساختند که نانولیفچه‌های سلولوز یک طرف آن دارای گروه کربوکسیل و سمت دیگر آن دارای گروه آمین باشند تا بتوان جهت خم شدن را کنترل کرد. برای رفع مشکل برگشت‌ناپذیری تغییر شکل، لایه نازک کاملاً پلی ساکاریدی تشکیل شده از کیتوسان (به دلیل داشتن گروه آمینی) و نانولیفچه سلولوز تهیه کردند که علاوه بر بهبود خواص مکانیکی، تغییر شکل آن برگشت‌پذیر است. با توجه به اینکه میزان گروه‌های عاملی دو طرف، تعیین‌کننده میزان تورم هر لایه در مقادیر مختلف pH است، این ویژگی نیز علاوه بر ضخامت و خواص مکانیکی لایه‌ها در برگشت‌پذیر بودن تغییر شکل مؤثر است [۱۳].

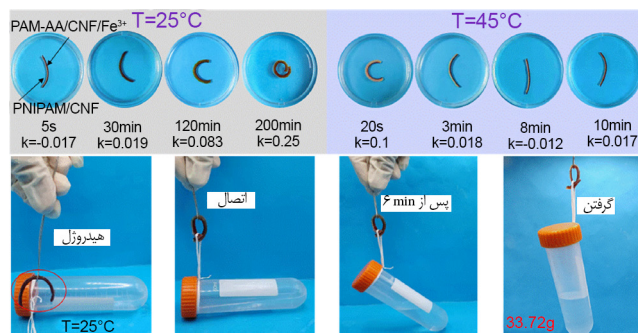
افزایش بیشتر آن، به دلیل تراکم زیاد نانوبلورهای سلولوز در یک سمت و سفتی زیاد آن‌ها، سرعت پاسخ کاهش می‌یابد. افزون‌براین بدون اعمال میدان الکتریکی، ساختار گرادینانی ایجاد نشده و لایه نازک خم نمی‌شود. چنگک ساخته شده با این ساختار می‌تواند با تغییر دما یک بلوک لاستیکی را بگیرد و آن را از آب گرم به آب سرد جابه‌جا کند. همچنین، می‌تواند یک جسم را در محلول اسیدی بگیرد و در محلول بازی رها کند. بنابراین در محیط‌های خشن نیز کارایی دارد.

Yu و همکاران [۱۶] برای تهیه ساختاری که پیچش آن مشابه پیچک گیاهان باشد از نوعی هیدروژل حساس به دما استفاده کردند که در آن نانوبلورهای سلولوز در هر مقطع استوانه به صورت گرادینانی قرار گرفته‌اند. پیش از شروع فرایند ژل‌سازی، نیروی گرانش تاحدودی باعث ته‌نشینی نانوبلورهای سلولوز در مقطع استوانه می‌شود. ژل شدن مونومرها گرم‌زاست و باعث ایجاد گرادینان دما می‌شود. گرادینان دما ضمن فرایند ژل‌سازی باعث ایجاد جریان سیال شده که خود باعث انتقال نانوبلورهای سلولوز می‌شود. ضمن این فرایند پلیمر شدن نوری نیز انجام می‌شود تا توزیع گرادینانی نانوذرات حفظ شود. در قسمتی از محلول که تراکم نانوذرات کمتر است، گرانروی نیز کمتر و سرعت جریان ناشی از گرادینان دما بیشتر است. در قسمت دیگر که تراکم نانوذرات بیشتر است، گرانروی نیز بیشتر و سرعت جریان و در نتیجه انتقال نانوذرات کمتر است. سرعت انتقال نانوذرات افزون‌بر گرانروی به اختلاف کشش سطحی نیز بستگی دارد.

Gong و همکاران [۱۷] با افزودن نانوبلورهای سلولوز دارای پوشش مغناطیسی به هیدروژل و توزیع کنترل شده آن‌ها با اعمال میدان مغناطیسی، ساختارهایی ایجاد کردند. این ساختارها در محلول اسیدی، به دلیل اختلاف خواص قسمت‌های مختلف آن تغییر شکل می‌دهد و در محلول بازی به شکل اولیه برمی‌گردد (شکل ۶). از این لایه نازک به عنوان کلید در مدار استفاده شد. این لایه نازک در محلول خنثی و بازی تخت و مدار قطع است. در محلول اسیدی با تغییر شکل لایه نازک مدار وصل شده و چراغ روشن می‌شود (شکل ۷).

#### مواد ناهمسان‌گرد

استفاده از نیروی برشی برای جهت‌گیری نانوذرات در یک لایه نازک و ساخت لایه‌های ناهمسان‌گرد بسیار متداول است، زیرا توزیع یکنواختی ایجاد می‌شود و نحوه اعمال آن ساده است. از راه‌های اعمال نیروی برشی استفاده از یک جسم لغزنده است. اگر میزان

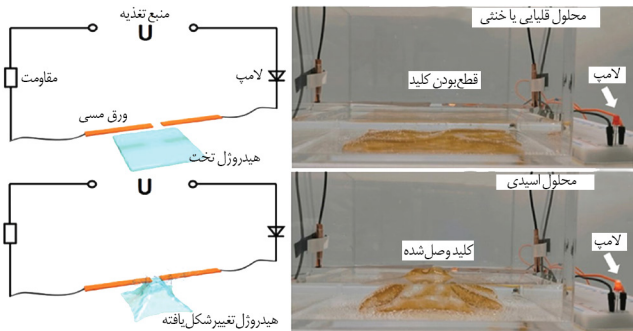


شکل ۵- تغییر شکل ساختار دولایه با دما و گرفتن یک جسم با استفاده از این لایه نازک [۱۴].

Liu و همکاران [۱۴] ساختار دولایه‌ای از جنس هیدروژل‌های حساس به دما، یک لایه از جنس پلی (N-ایزوپروپیل آکریل آمید) و لایه دیگر کوپلیمر پلی آکریل آمید و آکرلیک اسید (PAM-AA)، تهیه کردند. این دولایه‌ای به دلیل تفاوت در پاسخ لایه‌ها به دما خم‌پذیر و تغییر شکل آن نیز برگشت پذیر بود. افزون‌براین، هر لایه با نانولیفچه سلولوز تقویت شده و ناهمسان‌گرد بوده و زاویه راستای نانولیفچه‌های سلولوز در دو لایه برهم عمود بود. زاویه خمش این عملگر نسبت به نوع مشابه بیشتر بود که تنها دارای لایه‌ای از جنس PAM-AA با نانولیفچه سلولوز تقویت شده بود. هر چند سرعت خم شدن کاهش یافت. این ویژگی نشانگر اثر تقویت‌کنندگی نانولیفچه‌های سلولوز و اثر اختلاف زاویه راستای آن‌ها در دو لایه بر عملکرد عملگر است. در صورت استفاده از  $Fe^{3+}$  برای ایجاد اتصالات عرضی میان نانولیفچه‌های سلولوز در لایه PAM-AA، نیروی اعمالی به وسیله عملگر افزایش، اما سرعت آن کاهش می‌یابد. تغییر شکل ساختار دولایه با تغییر دما و برگشت پذیری آن و امکان گرفتن یک جسم با استفاده از این لایه نازک در شکل ۵ نشان داده شده است.

#### مواد گرادینانی

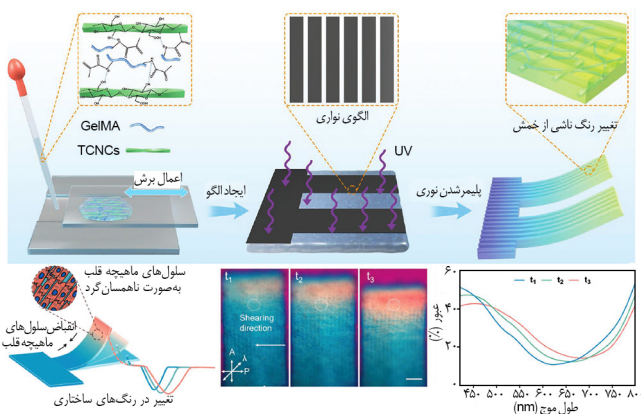
Mo و همکاران [۱۵] لایه نازک شفاف از هیدروژل گرادینانی متشکل از N-ایزوپروپیل آکریل آمید و نانوبلور سلولوز تهیه کردند. توزیع نانوبلورهای سلولوز در ماده با اعمال میدان الکتریکی، به صورت گرادینانی درآمد. به دلیل توزیع گرادینانی نانوبلور سلولوز، میزان اتصالات عرضی و در نتیجه میزان تخلخل نیز در امتداد ضخامت گرادینانی می‌شود. اگر میدان الکتریکی اعمال شده یا غلظت نانوبلور سلولوز از حدی بیشتر باشد، توزیع گرادینانی نانوبلورهای سلولوز ایجاد نمی‌شود. مدت زمان اعمال میدان الکتریکی نیز اهمیت دارد. افزایش زمان تا حدی باعث افزایش سرعت پاسخ می‌شود ولی با



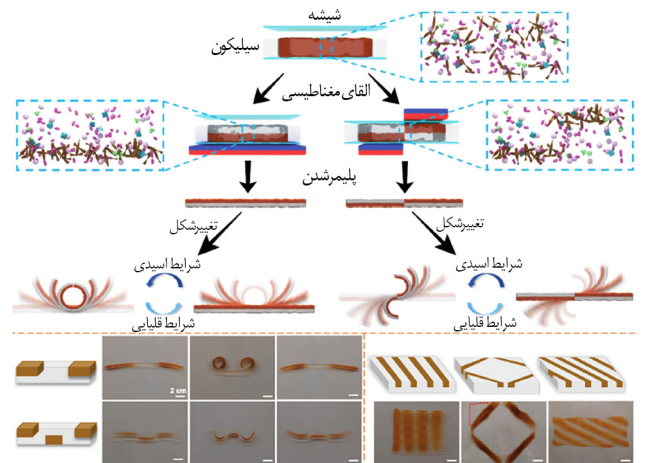
شکل ۷- روشن شدن چراغ با اسیدی شدن محلول [۱۷].

داشته باشد (شکل ۸الف). ضربان سلول‌های ماهیچه قلب باعث تغییر شکل هیدروژل شد. با تغییر ضخامت لایه نازک هیدروژلی، رنگ تداخلی هیدروژل حاوی نانوبلور سلولوز نیز تغییر کرد. بنابراین با استفاده از جابه‌جایی پیک طول موج طیف عبوری ماده، می‌توان به‌طور آنی تغییرات عملکرد سلول را در شرایط درمانی پایش کرد (شکل ۸ب).

Wang و همکاران [۲۰] لایه نازکی از جنس سدیم کربوکسی متیل سلولوز تقویت‌شده با نانوبلور سلولوز تهیه کردند که نانوبلورهای سلولوز با روش کشش سرد هم‌راستا شده‌اند. با توجه به اثر نرم‌کنندگی آب بر لایه نازک نانوسلولوزی، در این روش دستگاه کشش سرد به‌گونه‌ای طراحی شده که کشش می‌تواند در آب نیز انجام شود تا نانوبلورهای سلولوز در شرایط مرطوب، که لایه نازک شکل‌پذیرتر است، امکان بازآرایی و هم‌راستایی داشته باشند و حتی در درصدهای زیاد نانوبلور سلولوز نیز هم‌راستایی امکان‌پذیر باشد.



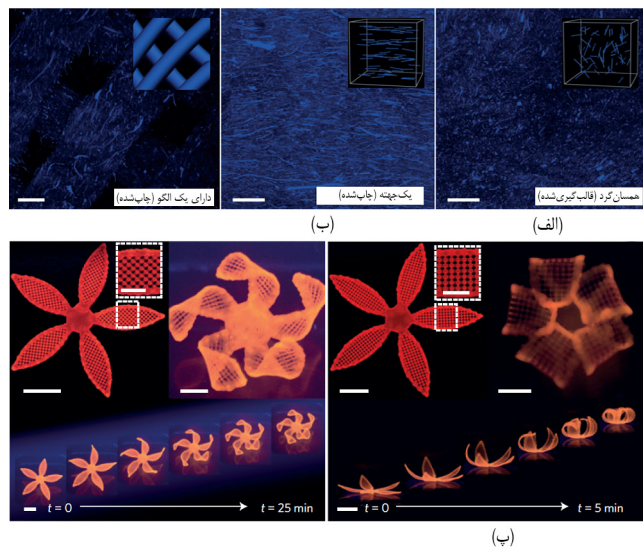
شکل ۸- (الف) نمایی از نحوه تهیه لایه نازک هیدروژل ناهمسان‌گرد با اعمال نیروی برشی با یک لغزنده و (ب) تصویر جابه‌جایی پیک طول موج طیف عبوری در یک چرخه ضربان سلول‌های ماهیچه قلب (رنگ قرمز مربوط به سلول در وضعیت انقباض و رنگ آبی مربوط به سلول در وضعیت آزاد) [۱۹].



شکل ۶- نمایی از توزیع کنترل‌شده نانوبلور سلولوز با اعمال میدان مغناطیسی و تغییر شکل آن در محلول اسیدی و بازی و چند نمونه از الگوهای طراحی‌شده و ساخته‌شده [۱۷].

چسبندگی بین جسم لغزنده و تعلیق حاوی نانوبلور سلولوز بیشتر باشد، محلول با جسم لغزنده سریع‌تر حرکت می‌کند و جهت‌دهی ذرات بهتر انجام می‌شود. از این رو، اگر روی لبه لغزنده قسمت‌هایی با میزان آب‌دوستی و آب‌گریزی مختلف ایجاد شوند، میزان هم‌راستایی نانوذرات در قسمت‌های مختلف متفاوت می‌شود. با این روش می‌توان ناهمسان‌گردی ماده را به‌طور موضعی کنترل کرد.

Sun و همکاران [۱۸] لایه نازکی تهیه کردند که در نور معمولی شفاف بود، ولی تحت قطبیده متقاطع الگوی ایجادشده بر آن قابل مشاهده بود که در کاربردهای رمزگذاری و ضد جعل می‌تواند استفاده شود. تفاوت میزان جهت‌گیری نانوبلورهای سلولوز در قسمت‌های مختلف لایه نازک باعث ایجاد الگوهای مختلف از رنگ تداخلی می‌شود. با توجه به اینکه غلظت نانوبلور سلولوز و جنس جسم لغزنده (با توجه به میزان ترشوندگی آن) بر میزان هم‌راستایی نانوذرات مؤثر است، آن‌ها از لغزنده‌هایی از جنس شیشه و پلی‌پروپیلن استفاده کردند. به دلیل خاصیت روان‌شوندگی برشی تعلیق حاوی نانوبلور سلولوز، در سرعت‌های زیاد تأثیر هر دو جنس بر میزان جهت‌گیری ذرات تقریباً یکسان می‌شود. نیروی اعمال‌شده توسط ماهیچه‌های قلب می‌تواند نشانگر عملکرد قلب باشد، از این رو تهیه ساختاری برای بررسی عملکرد آن حائز اهمیت است. از مزایای استفاده از نانوبلور سلولوز به‌عنوان ماده فوتونیک، زیست‌سازگاری آن نسبت به برخی دیگر از ذرات فوتونیک است. Wang و همکاران [۱۹] هیدروژلی حاوی نانوبلور سلولوز تهیه کردند که در آن نانوبلورهای سلولوز با اعمال نیروی برشی در یک جهت هم‌راستا می‌شدند و می‌توانست خاصیت نوری نیز



شکل ۹- (الف) توزیع تصادفی نانولیفچه‌های سلولوز در ساخت با قالب، (ب) توزیع جهت‌دار نانولیفچه‌های سلولوز در ساخت با چاپ به روش جوهرنویسی مستقیم و (پ) امکان کنترل نحوه تغییرشکل گلببرگ‌ها با طراحی مناسب زاویه راستای نانولیفچه‌ها در دو لایه متوالی [۲۱].

مناسب تهیه شده است. مشاهده شد، ضخامت قسمت‌های با تعداد لایه‌های مختلف (تک‌لایه و سه‌لایه) پس از خشک شدن در دمای محیط یکسان است. این یکسانی ضخامت نشانگر آن است که قسمت‌های سه‌لایه متراکم‌تر شده‌اند و تخلخل کمتری دارند، در نتیجه نسبت به قسمت‌های تک‌لایه میزان تورم آن‌ها کمتر و سفتی آن‌ها بیشتر است. از این رو با تغییر تعداد لایه‌ها و کنترل فاصله و زاویه نوارهای چاپ شده می‌توان ساختارهای دوبعدی ایجاد کرد که پس از تورم در محلول کلرید به شکل سه‌بعدی درمی‌آید. به‌طور کلی، چاپ هیدروژل‌ها در شکل‌های پیچیده با دقت زیاد کاری دشوار بوده، ولی با این روش شکل‌های پیچیده‌تری نیز ایجاد شده است. به‌عنوان مثال، برای اینکه مارپیچی شبیه DNA ایجاد کنند، نوارها را با زاویه  $35^\circ$  چاپ کرده‌اند.

Fourmann و همکاران [۲۳] چاپ و پخت هیدروژل پلی (N- ایزوپروپیل آکریل آمید) تقویت‌شده با نانوبلور سلولوز را انجام دادند که از نانورس در آن استفاده نشد. استفاده از نانوسلولوز خواص مکانیکی و گرانروی را بهبود داد. قطر افشانک و غلظت نانوبلور سلولوز، پارامترهای مؤثر بر هم‌راستایی نانوذرات چاپ شده هستند. آن‌ها ترکیب‌های مختلفی از جوهر با خواص رئولوژیکی متفاوت را تهیه کردند. در نهایت، جوهرهای با ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی نانوبلور سلولوز و نیز ۱۴ درصد وزنی نانوبلور سلولوز و ۱ درصد وزنی

### ساخت مواد ناهمسان‌گرد با استفاده از چاپگرهای سه‌بعدی

با توجه به اینکه تغییر شکل‌های پیچیده با ایجاد الگوهای ریز امکان‌پذیر است، استفاده از روشی برای کنترل ناهمسان‌گردی به‌طور موضعی اهمیت دارد. روش جوهرنویسی مستقیم (direct ink writing) یکی از این روش‌هاست. در این روش با حرکت افشانک و قرار دادن جوهر به‌صورت لایه‌ای، امکان ایجاد الگوهای میکرونی وجود دارد. هیدروژل‌های سلولوزی به‌دلیل خاصیت روان‌شوندگی برشی آن‌ها در تهیه جوهر مناسب برای استفاده در این فرایند مورد توجه قرار گرفته‌اند. Gladman و همکاران [۲۱] جوهری برای استفاده در فرایند جوهرنویسی مستقیم بر پایه آکریل آمید حاوی نانولیفچه سلولوز برای بهبود خواص مکانیکی آن و ایجاد ناهمسان‌گردی ارائه کردند. تغییر شکل در صورت استفاده از دی‌متیل آکریل آمید برگشت‌پذیر نبود و با جایگزینی آن با پلی (N- ایزوپروپیل آکریل آمید) تغییر شکل در آب با دماهای مختلف برگشت‌پذیر شد. با توجه به اینکه نوارهای چاپ‌شده ناهمسان‌گردند، سفتی و میزان تورم آن‌ها در راستای طولی و عرضی متفاوت است. میزان جهت‌گیری شدن نانولیفچه‌های سلولوز به قطر افشانک و سرعت چاپ بستگی دارد. در یک سرعت مشخص، میزان هم‌راستایی با قطر افشانک نسبت عکس دارد. جوهر بدون سلولوز پس از تورم دوبعدی می‌ماند، در حالی که ساختار چاپ‌شده با جوهر حاوی نانولیفچه سلولوز با تورم تغییر شکل پیچیده‌تری دارد. برای نمونه اگر زاویه دولایه متوالی  $\pm 45^\circ$  باشد، تغییر شکل پیچشی رخ می‌دهد. آن‌ها با اصلاح مدل Timoshenko برای تیر دولایه، رابطه‌ای برای انحناهای متوسط و گاوسی ارائه کردند. در این روابط، انحنا تابع میزان تورم در راستای موازی و عمود بر جهت الیاف، نسبت ضخامت دو لایه متوالی، ضخامت کل دو لایه متوالی و زاویه راستای الیاف در لایه دوم نسبت به لایه پیش از آن در دو لایه متوالی است. افزون‌براین برای نشان دادن چاپ‌پذیری چهاربعدی، ساختاری با انحنا پیچیده مشابه گل سوسن را با طراحی مسیر مناسب برای چاپ، ایجاد کردند. تفاوت نحوه توزیع نانولیفچه‌های سلولوز در ساخت با قالب و جوهرنویسی مستقیم در شکل ۹ الف و ب و امکان کنترل نحوه تغییر شکل نمونه چاپ‌شده با طراحی مناسب زاویه راستای نانولیفچه‌ها در دو لایه متوالی در شکل ۹ پ نشان داده شده است. Lai و همکاران [۲۲] جوهری بر پایه آلژینات و متیل سلولوز تهیه کردند که خواص رئولوژیکی آن برای چاپ و شکل‌دهی نهایی نمونه مناسب باشد. افزودن کربوکسی‌متیل سلولوز به آلژینات می‌تواند گرانروی و در نتیجه چاپ‌پذیری آن را تا حد زیادی بهبود بخشد. با تغییر میزان کربوکسی‌متیل سلولوز، جوهر با خواص رئولوژیکی

نانولیفچه سلولوز را از نظر حفظ شکل نهایی و بیشینه بودن میزان همراستایی نانوذرات پس از چاپ انتخاب کردند. اسماعیلی و همکاران [۲۴] از روش ساخت افزایشی و نوعی جوهر حاوی نانوبلور سلولوز برای ساخت ساختار لایه‌ای از الیاف که جهت الیاف در لایه‌های متوالی آن نسبت به هم چرخیده است به نام ساختار بولیگاندا (Bouligand) استفاده کردند. با عبور جوهر از افشانک، نانوبلورهای سلولوز فاز شبه‌نماتیکی ایجاد کرده و پس از چاپ آرایش نماتیک کایرال پیدا می‌کنند. بنابراین با این روش می‌توان نمونه‌ای با ساختار و خواص مکانیکی و نوری مدنظر تهیه کرد. آن‌ها برای بهبود خواص گران‌روی و چاپ‌پذیری محلول نانوبلور سلولوز، مونومر آکریل‌آمید را به آن افزودند تا پس از چاپ با تابش UV پلیمر شده و این آرایش حفظ شود. برای بهبود خواص رئولوژیکی جوهر چاپ‌شده و حفظ این آرایش از لحظه چاپ تا زمان نورپلیمر شدن، میکروژل Carboxypol به جوهر اضافه شد. سینتیک فرایند نورپلیمر شدن باید به گونه‌ای باشد که از سویی آرایش مناسب نانوذرات ایجاد شود و از سوی دیگر جدایش فاز رخ ندهد. از این‌رو از روش چاپ در مایع گران‌رو پشتیبان استفاده شده است. بنابراین، خواص رئولوژیکی مایع پشتیبان نیز اهمیت دارد و باید طوری باشد که با رسیدن به افشانک و عبور از آن جامد شود. از سویی مانع از پخش رشته چاپ‌شده شود و از سوی دیگر تغییرشکلی به رشته اعمال نکند.

### پلیمرهای الکتروفعال و خواص الکتروشیمیایی نانوسلولوز

در پلیمرهای الکتروفعال، یک غشای الکتروولت بین دو الکتروود انعطاف‌پذیر قرار می‌گیرد تا امکان انتقال کاتیون‌ها و آنیون‌ها فراهم باشد. Huang و همکاران [۲۵] عملگر الکتروفعال برپایه سلولوز با ساختار لایه‌ای تهیه کردند که از جنس نانولیفچه سلولوز اکسیدشده تمپو بود. لایه سلولوزی با روش تبخیر تهیه و دو طرف آن با روش کندوپاشی، الکتروودی از جنس طلا ایجاد شد. این عملگر با ولتاژ ۱۰ V یا ۵ V کار می‌کند و تغییرشکل و زمان پاسخ مناسبی دارد. گروه‌های عاملی کربوکسیل روی نانولیفچه سلولوز باعث بهبود رسانندگی و ظرفیت جابه‌جایی یونی عملگر می‌شود. ساختار لایه‌ای این لایه نازک و جهت‌گیری نانولیفچه‌های سلولوز باعث انتقال راحت‌تر یون‌ها ضمن عبور آب و بهبود عملکرد آن می‌شود. با افزایش میزان سلولوز، استحکام و مدول یانگ افزایش یافته و حداکثر تغییرشکل سر عملگر ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. ضخامت که پارامتر مهمی در عملکرد عملگر است با میزان نانولیفچه‌های سلولوز متناسب است. هرچه ضخامت کمتر باشد،

سفتی لایه نازک کمتر است. ولی اگر ضخامت از حدی کمتر باشد، یون‌ها در فرایند ساخت لایه‌ها، تبخیر می‌شوند. از سوی دیگر، اگر ضخامت از حدی بیشتر باشد، نیروی لازم برای خم کردن آن به دلیل سفتی زیاد لایه زیاد می‌شود. پس از حدود ۲۰ ماه، عملکرد آن از نظر میزان تغییرشکل حفظ شده و فقط زمان پاسخ افزایش یافته است.

مایع‌های یونی، گروهی از نمک‌ها هستند که از کاتیون‌های آلی و آنیون‌های مختلف تشکیل شده‌اند. دمای ذوب اغلب آن‌ها کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  است، بنابراین فشاربخار نسبتاً کمی دارند و این ویژگی وجه تمایز آن‌ها از نمک‌های مذاب است. از این‌رو، مایع‌های یونی به دلیل رسانش یونی مناسب برای استفاده در کامپوزیت‌های پلیمری و ایجاد خاصیت یونی در پلیمرها مورد توجه قرار گرفته‌اند. Correia و همکاران [۲۶] پلیمر الکتروفعال را برای تهیه یک عملگر ارائه کردند که کاملاً از سلولوز و مشتقات آن تشکیل شده و حاوی یک مایع یونی است. با اعمال ولتاژ ۸ V تغییرشکل سر عملگر به ۹ mm می‌رسد. میزان مایع یونی بر خواص لایه نازک مؤثر است. استفاده از مایع یونی باعث بهبود میزان تغییرشکل در تسلیم و رسانندگی الکترونیکی ماده نیز شده است.

Wang و همکاران [۲۷] نوعی پلیمر الکتروفعال برپایه سلولوز باکتریایی دارای گروه کربوکسیل و نانوذرات پلی‌پیرول رسانا و یک مایع یونی تهیه کردند که با اعمال ولتاژ هماهنگ کم (۵ V و بسامد ۰/۱ Hz) کرنش خمشی آن ۰/۹۳ درصد است. این ویژگی می‌تواند به دلیل سطح زیاد و تخلخل ماده و برهم‌کنش‌های مناسب الکترون‌دهندگی و الکترون‌گیرندگی باشد. گروه‌های عاملی کربوکسیل می‌تواند باعث بهبود جذب نانوذرات پلی‌پیرول دارای بار مثبت در فرایند پلیمر شدن شده و در نهایت ساختاری با تخلخل و رسانندگی مناسب ایجاد شود. در این پژوهش، پلیمری از جنس پلی (۴،۳-تیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) و پلی‌استیرن سولفونات (PEDOT:PSS) به‌عنوان الکتروود استفاده شده است. آن‌ها با استفاده از این پلیمر الکتروفعال، دست بیونیک، گل بیونیک، ربات پرند و نوعی ساختار مارپیچی تهیه کردند که می‌تواند عملکرد استنت را داشته باشد و با ولتاژ ۱ V (بسامد ۰/۱ Hz) کار می‌کند.

### نتیجه‌گیری

با توجه به خواص ویژه نانوسلولوز از جمله سازگاری با محیط‌زیست، استحکام مکانیکی و امکان تغییر ویژگی‌های

مناسب برای این منظور هستند. یکی از مشکلات این ساختارها، جدایش لایه‌ها پس از چندبار استفاده است که از دوام آن‌ها می‌کاهد. از این رو، مواد گرادیانی و مواد ناهمسان‌گرد مورد توجه قرار گرفته‌اند. روش‌های مختلف برای هم‌راستاسازی ذرات و تهیه مواد گرادیانی یا ناهمسان‌گرد وجود دارد. اعمال میدان خارجی (میدان الکتریکی یا مغناطیسی)، نیروی برشی (با استفاده از جسم لغزنده یا عبور جوهر از افشانک) و نیروی کششی (کشش سرد) از جمله این روش‌ها هستند که در این مقاله به پژوهش‌های مختلفی اشاره شد که در ساخت ربات‌های نرم از آن‌ها استفاده شده است.

## مراجع

- Magalhaes M.I. and Almeida A.P.C., Nature-Inspired Cellulose-Based Active Materials: From 2D to 4D, *Appl. Biosci.*, **2**, 94-114, 2023.
- Solhi L., Guccini V., Heise K. et al., Understanding Nanocellulose-Water Interactions: Turning a Detriment into an Asset, *Chem. Rev.*, **123**, 1925-2015, 2023.
- Proposed New TAPPI Standard: Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial (WI 3021).
- Klemm D., Kramer F., Moritz S. et al., Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **50**, 5438-5466, 2011.
- Wang M., Tian X., Ras R.H.A., and Ikkala O., Sensitive Humidity-Driven Reversible and Bidirectional Bending of Nanocellulose Thin Films as Bio-Inspired Actuation, *Adv. Mater. Inter.*, **2**, 1500080, 2015.
- Yang L., Cui J., Zhang L., Xu X., Chen X., and Sun D., A Moisture-Driven Actuator Based on Polydopamine-Modified MXene/Bacterial Cellulose Nanofiber Composite Film, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2101378, 2021.
- Wei J., Jia S., Wei J., Ma C., and Shao Z., Tough and Multifunctional Composite Film Actuators Based on Cellulose Nanofibers Toward Smart Wearables, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **13**, 38700-38711, 2021.
- Xu X. and Hsieh Y.L., Aqueous Exfoliated Graphene by Amphiphilic Nanocellulose and its Application in Moisture Responsive Foldable Actuators, *Nanoscale*, **11**, 11719, 2019
- Wang X., Han B., Yu R.P. et al., Magnetic-Responsive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle-Impregnated Cellulose Paper Actuators, *Extreme Mech. Lett.*, **25**, 53-59, 2018.
- Héraly F., Zhang M., Ahl A., Cao W., Bergström L., and Yuan J., Nanodancing with Moisture: Humidity-Sensitive Bilayer Actuator Derived from Cellulose Nanofibrils and Reduced Graphene Oxide, *Adv. Intell. Syst.*, **4**, 2100084, 2022.
- Wang X., Huang H., Liu H., Rehfeldt F., Wang X., and Zhang K., Multi-Responsive Bilayer Hydrogel Actuators with Programmable and Precisely Tunable Motions, *Macromol. Chem. Phys.*, **220**, 1800562, 2019.
- Chemin M., Beaumal B., Cathala B., and Villares A., pH-Responsive Properties of Asymmetric Nanopapers of Nanofibrillated Cellulose, *Nanomaterials*, **10**, 1380, 2020.
- Costa L.L., Moreau C., Lourdin D., Cathala B., and Villares A., Unraveling the Control of Reversibility for Actuators Based on Cellulose Nanofibers, *Carbohydr. Polym.*, **314**, 2023.
- Liu W., Geng L., Wu J., Huang A., and Peng X., Highly Strong and Sensitive Bilayer Hydrogel Actuators Enhanced by Cross-oriented Nanocellulose Networks, *Compos. Sci. Technol.*, **225**, 109494, 2022.
- Mo K., He M., Cao X., and Chang C., Direct Current Electric Field Induced Gradient Hydrogel Actuators with Rapid Thermo-Responsive Performance as Soft Manipulators, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 2756-2763, 2020.
- Yu X., Cheng Y., Zhang H. et al., Dorsoventral Gradient Hydrogel Fiber Actuators Visualized by AIEgen-conjugated Nanoparticles, *Nano Today*, **44**, 101502, 2022.
- Gong C., Zhai Y., Zhou J., Wang Y., and Chang C., Magnetic Field Assisted Fabrication of Asymmetric Hydrogels for Complex Shape Deformable Actuators, *J. Mater. Chem. C*, **10**, 549-556, 2020.
- Sun W., Song Z., Wang J., Yi Z., and He M., Preparation of Patterned Hydrogels for Anti-counterfeiting and Directional

- Actuation by Shear-Induced Orientation of Cellulose Nanocrystals, *Carbohydr. Polym.*, **332**, 121946, 2024.
19. Wang J., Liu Q., Gong J. et al., Micropatterned Hydrogels with Highly Ordered Cellulose Nanocrystals for Visually Monitoring Cardiomyocytes, *Small*, **18**, 2202235, 2022.
20. Wang B., Torres-Rendon J.G., Yu J., Zhang Y., and Walther A., Aligned Bioinspired Cellulose Nanocrystal-Based Nanocomposites with Synergetic Mechanical Properties and Improved Hygromechanical Performance, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **7**, 4595-4607, 2015.
21. Gladman A.S., Matsumoto E.A., Nuzzo R.G., Mahadevan L., and Lewis J.A., Biomimetic 4D Printing, *Nat. Mater.*, **15**, 413-418, 2016.
22. Lai J., Ye X., Liu J., Wang C. et al., 4D Printing of Highly Printable and Shape Morphing Hydrogels Composed of Alginate and Methylcellulose, *Mater. Design*, **205**, 109699, 2021.
23. Fourmann O., Hausmann M.K., Neels A. et al., 3D Printing of Shape-Morphing and Antibacterial Anisotropic Nanocellulose Hydrogels, *Carbohydr. Polym.*, **259**, 117716, 2021.
24. Esmacili M., Norouzi S., George K., Rezvan G., Taheri-Qazvini N., and Sadati M., 3D Printing-Assisted Self-Assembly to Bio-Inspired Bouligand Nanostructures, *Small*, **19**, 2023.
25. Huang Y., Wang F., Qian L., Cao, X., He B., and Li J., A Fast-Response Electroactive Actuator Based on TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers, *Smart Mater. Struct.*, **31**, 2022.
26. Correia D.M., Lizundia E., Meira, R.M., Rincón-Iglesias M., and Lanceros-Méndez S., Cellulose Nanocrystal and Water-Soluble Cellulose Derivative Based Electromechanical Bending Actuators, *Materials*, **13**, 2294, 2020.
27. Wang F., Li Q., Park J.O., Zheng S., and Choi E., Ultralow Voltage High-Performance Bioartificial Muscles Based on Ionically Crosslinked Polypyrrole-Coated Functional Carboxylated Bacterial Cellulose for Soft Robots, *Adv. Func. Mater.*, **31**, 2007749, 2020.