

خواص و کاربردهای نانو کریستال‌های سلولز

چکیده

در این مقاله، مروری بر تحقیقات اخیر صورت گرفته در زمینه تولید نانوذرات سلولز از منابع مختلف انجام شده است. این امر بر اساس فراوانی، تجدیدپذیری، سختی و مقاومت بالا، سازگاری با محیط زیست و وزن پایین مواد مذکور صورت پذیرفته، بر مطالعات متعدد انجام شده در زمینه جداسازی نانوسلولز از منابع سلولزی مختلف استناد شده و استفاده از نانو ذرات سلولز در تولید مواد جدید با کاربردهای فراوان نیز مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق علاوه بر ارائه مقدمه‌ای از خواص نانوسلولز، به بررسی روش‌های متفاوت جداسازی نانوکریستالها (از مشتقات نانو سلولز) از انواع مواد اولیه نیز پرداخته شده است. نانوکریستال‌های سلولزی میله مانند (NC) را می‌توان با استفاده از فرایند هیدرولیز اسیدی از موادی همانند چوب، گیاهان فیبری حاصل از پسماندهای صنعتی و کشاورزی و سلولز باکتریایی استخراج کرد. در کل می‌توان گفت که تمرکز این تحقیق بر روی روش‌های مختلف مشخصه‌یابی، شناخت خواص و ساختار مواد و ویژگی‌های جامع نانوکریستال‌های بدست آمده از منابع مختلف بر اساس استناد به تحقیقات انجام گرفته در این زمینه است. این مطالعه بحث جامعی در خصوص استخراج نانو سلولز از منابع اولیه مختلف و پتانسیل نانوذرات سلولزی برای استفاده در طیف گسترده‌ای از برنامه‌های کاربردی با تکنولوژی متفاوت ارائه می‌دهد.

واژگان کلیدی: سلولز، نانوکریستال‌ها، خواص، مشخصه‌یابی.

مهدی جنوبی^{۱*}

هاشم رهامین^۲

فاطمه رفیعیان^۳

^۱ استادیار، ^۲ دانشجوی دکتری فرآورده‌های چندسازه چوب، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

^۳ دانش‌آموخته دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

مسئول مکاتبات:

mehdi.jonoobi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۴/۰۲

مقدمه

فناوری نانو بیانگر تغییر اندازه ذرات یک ماده است به طوری که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس ۱ الی ۱۰۰ نانومتر باشد، در این صورت خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی ذرات به دست آمده اساساً متفاوت از ماده اولیه است [۱]. در طی سال‌های اخیر، این فناوری با سرعت چشمگیری به یک دانش میان‌رشته‌ای تبدیل شده و یکی

از جنبه‌های تحقیقاتی مورد توجه آن، استخراج نانوسلولز از منابع زیست تخریب پذیر است. نانوسلولزها از پتانسیل بالایی برخوردارند، چراکه سلولز فراوان‌ترین ماده آلی خام موجود در طبیعت بوده و دارای قابلیت خودآرایی در مقیاس‌های میکرو تا نانومتر است [۲]. علاوه بر این، سلولز یک ماده تجدیدپذیر [۳-۴] و چندمنظوره بوده و به راحتی می‌تواند جایگزین بسیاری از مواد تجزیه‌ناپذیر گردد [۵].

عمدتاً سلولز است. سلولز یک پلیمر طبیعی با استحکام بالا به ازاء واحد وزن بوده و ماده ساختمانی سلول‌های فیبری بلند است. چوب، تجاری‌ترین منبع طبیعی حاوی سلولز است. فیبرهای گیاهی غیرچوبی شامل شاهدانه، کتان، جوت، رامی و پنبه منابع دیگری می‌باشند که پتانسیل بالایی در زمینه تولید سلولز دارند. سایر گیاهان مانند پسماندهای زیستی از ضایعات صنعتی و کشاورزی نیز دارای مقادیر زیادی سلولز هستند. علاوه بر این، منابع غیر گیاهی سلولز همانند باکتری‌ها و نیامداران نیز موجود می‌باشند. بسیاری از خواص سلولز بستگی به طول زنجیر یا درجه پلیمریزاسیون و همچنین تعداد واحدهای گلوکزی سازنده یک واحد پلیمری دارد. فیریل ابتدایی جزء ساختاری پایه سلولز است که در طی بیوسنتز شکل می‌گیرد. سلولز به‌صورت میکروفیبریل‌هایی از نواحی آمورف و کریستالی دارای پیوندهای قوی هیدروژنی سازمان‌دهی می‌شود و خود دارای واحدهای مونومری گلوکوپیرانوزید متصل شده با پیوندهای ۱-۴ β در دیواره سلول است. دیواره سلولی فیبر متشکل از دیواره اولیه و چندین دیواره ثانویه (لایه‌های S1، S2 و S3) است که لایه S2 ضخیم‌ترین بوده و توسط ساختار میکروفیبریلی سازمان‌دهی شده به‌صورت مارپیچی مشخص می‌گردد [۲۱]. شکل ۲ ساختار خمیر چوب حاوی میکروفیبریل‌ها و لایه‌های دیواره‌های سلولی ثانویه را نشان می‌دهد. هر میکروفیبریل، به‌عنوان رشته‌ای از کریستال‌های سلولز متصل شده در طول محور میکروفیبریل توسط نواحی بی-نظم آمورف، دارای قطری در محدوده ۲۰-۲ نانومتر است [۲۲] و می‌تواند به‌طور گسترده‌ای در کاربردهای مختلف با عملکرد بالا مورد استفاده قرار گیرد.

مروری بر نانوذرات سلولزی

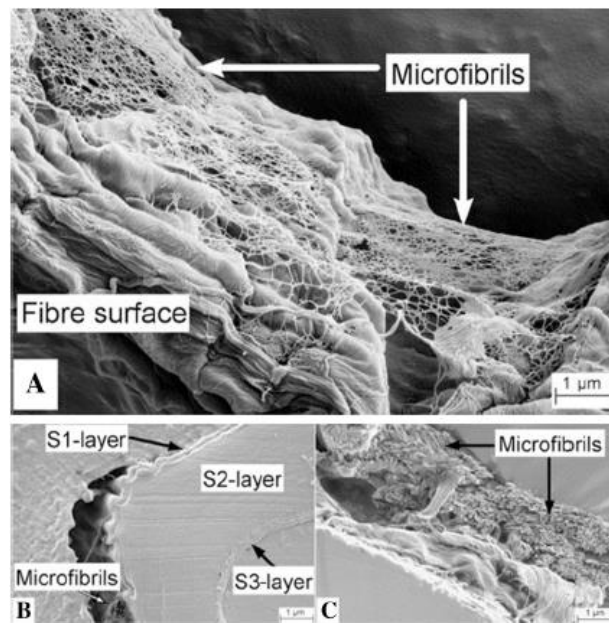
برای حصول دید کلی از تولید نانوسلولز توسط فرایند شیمیایی، مراحل اصلی آن در شکل ۲ نشان داده می‌شود. همان‌طور که مشخص است پیش از جداسازی نانوسلولز، تخلیص مواد صورت می‌گیرد. در ادامه روش‌های جداسازی، منابع و خواص نانوسلولز به‌تفصیل مورد بحث قرار می‌گیرد.

به‌طور کلی نانوسلولز در دو شکل اصلی نانوفیبرها (CNFs) و نانوکریستال‌ها (CNCs) قابل تهیه بوده که عمده‌ترین تفاوت آن‌ها در روش استخراج و شکل ظاهری است. CNFs با استفاده از فرایندهای استخراج مکانیکی نظیر هموژنیزاسیون فشار بالا، آسیاب و تخلیص، جداسازی می‌شوند [۶] درحالی‌که استخراج CNCs عمدتاً توسط هیدرولیز اسیدی صورت می‌گیرد [۷]. علاوه بر این مطالعات اندکی برای جداسازی نانوکریستال‌ها از زیست‌توده‌ها با استفاده از دیگر مواد شیمیایی نظیر آمونیوم پرسولفات و هیدروژن پراکسید گزارش شده است [۸]. جهت دستیابی به بهترین خواص در ماده نهایی، از تیمارهای قبل یا پس از فرایند استخراج استفاده می‌شود. برخی از پیش‌تیمارهای مورد استفاده برای این منظور عبارت‌اند از کربوکسی‌متیلاسیون، تیمارهای آنزیمی، اکسیداسیون TEMPO و دیگر تیمارهای مشابه [۹]. به‌رحال اکثر پیش‌تیمارها/اصلاحات بر روی نانوسلولز مشابه انواع اعمال‌شده بر روی فیبرهای سلولزی است اما حفظ ساختار کریستالی، اجتناب از تغییر و تبدیل پلی‌مورفیک و حفظ مورفولوژی در مقایسه با فیبرهای سلولزی چالش‌برانگیزتر است [۱۰]. نانوفیبرها در مقایسه با شکل میله مانند نانوکریستال‌ها دارای ساختار شبکه‌ای بلندی می‌باشند [۱۱]. جدا از روش استخراج و شکل این دو نوع نانوسلولز، تأکید بر اهمیت تنوع منابعی که هر کدام نقش مهمی در خواص نهایی نانوسلولز به‌دست‌آمده ایفا می‌کنند نیز ضروری است. به‌طور کلی سلولز چوبی یا غیرچوبی می‌تواند به‌عنوان یک ماده اولیه در تولید CNFs یا CNCs مورد استفاده قرار گیرد. در این خصوص، جداسازی نانوسلولزها و همچنین کاربرد آن‌ها فعالیت‌های اصلی در این حوزه تحقیقاتی بوده است [۱۲-۲۰].

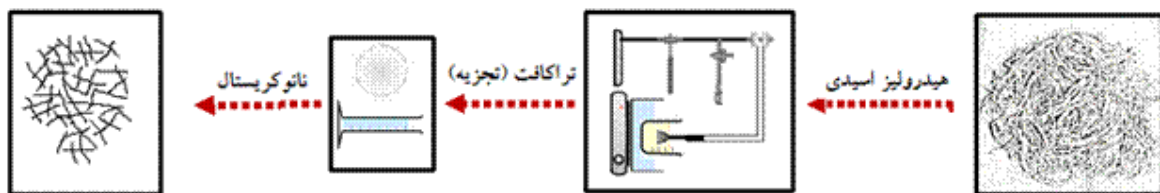
هدف از این تحقیق تشریح راهکارهای گزارش شده در مقالات برای استخراج نانومواد از منابع طبیعی متفاوت، سلولز باکتریایی و موجودات دریایی، بررسی برخی از خواص مهم نانو سلولز مانند مورفولوژی، ترکیب شیمیایی، کریستالیت و مشخصه‌های گرمایی آن و نیز ارائه توضیحاتی در خصوص کاربردهای آن در زمینه تولید نانو کامپوزیت است.

سلولز

هموپلی‌ساکارید ساختاری چوب و فیبرهای کشاورزی



شکل ۱- ساختار خمیر چوب (A): یک لایه بیرونی، (B) لایه‌های S1، S2 و S3، برش عرضی میکروفیبریل در لایه S2



شکل ۲- ترسیمه‌ای از مراحل تولید نانوکریستال

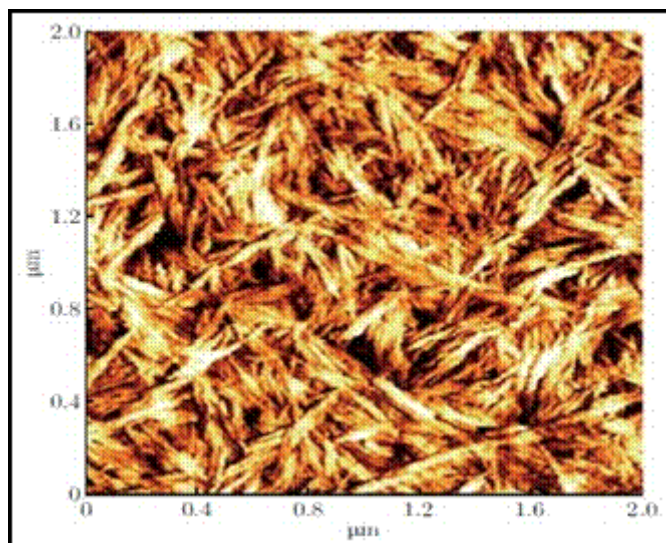
نانوکریستال‌های سلولز

در مقالات مختلف عبارات گوناگونی مانند "کریستال‌ها" یا "نانوکریستال‌های سلولز" جهت معرفی این نانوذرات میله مانند ارائه شده است. نانوکریستال‌های سلولز نواحی کریستالی CNFs بوده و به‌عنوان نواحی مونوکریستالی سلولز شناخته می‌شوند [۲۲]. Azizi samir و همکاران (۲۰۰۵) کریستال‌های مجزای سلولز با درجه خلوص بالا، ناشی از رشد تحت شرایط کنترل شده را با نام CNCs توصیف کردند [۲۲]. با توجه به ساختار با کریستالیت بالایی CNCs، مدول الاستیک آن‌ها معادل مدول سلولز کریستالی است (تا ۱۴۰ گیگاپاسکال) که این امر را می‌توان به طبیعت سخت و توانایی آن‌ها در برقراری پیوند هیدروژنی نسبت داد. اندازه CNCs وابسته به منبع تولید آن بوده و از ۱۰۰-۱۰۰۰ نانومتر در طول و ۴-۲۵ نانومتر در قطر متغیر است.

معمولاً جهت استخراج نواحی کریستالی سلولز به شکل CNCs از یک روش ساده، عمدتاً بر مبنای هیدرولیز اسیدی استفاده می‌شود. این ایده برای اولین بار توسط Nickerson و Habrle در سال ۱۹۴۷ ارائه گردید [۲۳]؛ بنابراین هیدرولیز اسیدی یک روش شناخته‌شده برای تولید CNCs با درجه کریستالیت بالا از طریق حذف مناطق آمورف ماده خام است [۷]. اگرچه هیدرولیز اسیدی عمدتاً توسط HCl یا H_2SO_4 انجام می‌شود، اما اخیراً استفاده از فرایند هیدرولیز میکروبی نیز جهت تولید نانوکریستال‌ها مورد توجه قرار گرفته است [۲۴]. محققین بیان کردند که در مقایسه با هیدرولیز توسط H_2SO_4 غلیظ که مستلزم مصرف انرژی بالایی بوده و دارای مخاطرات زیست‌محیطی بیشتری است، هیدرولیز میکروبی دوستدار محیط‌زیست بوده و نیازی به اصلاح سطح ندارد. پارامترهای مؤثر در این فرایند شامل زمان و دمای

می‌شود [۲۵]. قطر، طول و نسبت منظر آن‌ها، به ترتیب، ۲۰ نانومتر، ۴۰۰ - ۳۰۰ نانومتر و ۲۰ - ۱۵ است. در میان منابع سلولزی عمده‌ای که برای استخراج نانو کریستال‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، پنبه یکی از محبوب‌ترین منابع است زیرا دارای مقدار سلولز بالایی بوده که منجر به افزایش بازده و عدم نیاز به خالص‌سازی گسترده در هنگام تهیه CNCs می‌شود.

هیدرولیز، غلظت اسید و نسبت اسید / فیبر است. همچنین نانو کریستال‌های سلولز می‌توانند از منابع مختلفی مانند سلولز نیامداران، سلولز باکتریایی، خمیر کرافت، سلولز میکروکریستالی (MCC)، چغندر قند، خمیر چوب، رامی، سیسال، کاه و پنبه به دست آیند. در شکل ۳ تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی CNCs استخراج شده توسط H_2SO_4 از پوست شاخه توت سفید نشان داده



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی CNC استخراج شده توسط H_2SO_4 از پوست شاخه توت سفید [۲۵]

(۲۰۱۲) از چوب بالزا نانو کریستال سلولز با ضخامت $2/9 \pm 7/5$ نانومتر و طول 176 ± 68 نانومتر تولید نمودند [۲۹]. آن‌ها گزارش دادند که CNCs حاصله، کریستالیت‌ها و نسبت منظر مناسبی به منظور تولید نانو کامپوزیت‌های پلیمری دارد.

پسماندهای زیستی و کشاورزی

اگرچه چوب یک منبع مهم برای استخراج نانوسلولز است، تقاضای روزافزون برای صنعت کاغذ، ساختمان و مبلمان، نیاز به مواد خام ارزان قیمت مانند پسماندهای کشاورزی و گیاهان یک ساله را افزایش داده است. این مواد به عنوان منبع جایگزین مؤثر با خواص قابل قبول مورد توجه قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، پسماندهای زیستی صنعتی می‌توانند محصول جانبی دیگری باشند که پتانسیل استفاده به عنوان منابع مناسب و ارزان برای تولید

منابع مختلف استخراج نانوسلولز

همان‌طور که در بخش‌های قبلی بیان شد منبع و منشأ تولید نانوذرات سلولز یکی از مهم‌ترین عواملی است که بر خواص این مواد تأثیر بسزایی دارد؛ بنابراین در ادامه، بحث مختصری درباره منابع مورد استفاده به عنوان ماده اولیه جهت استخراج نانوسلولزها ارائه می‌شود.

چوب

Beck - Candanendo (۲۰۰۵) تأثیر نسبت اسید / خمیر و زمان هیدرولیز H_2SO_4 را بر روی خواص سوسپانسیون نانو کریستال چوب مورد ارزیابی قراردادند [۲۸]. آن‌ها یافتند که با افزایش زمان هیدرولیز، CNCs کوتاه‌تر با شاخص پراکندگی کمتر به دست می‌آید. همچنین نتایج آن‌ها نشان داد که با افزایش نسبت اسید / خمیر، ابعاد نانو کریستال کاهش یافت. Morelli و همکاران

به دلیل مقدار نسبتاً پائین سولفور، دارای قطر کوچک‌تر ($1/8 \pm 3/6$ نانومتر)، طول کمتر ($62 \pm 146/8$ نانومتر) و پایداری حرارتی بیشتری بود [۴۲].

سلولز باکتریایی (BC)

فیبرهای سلولز، علاوه بر دیواره سلولی گیاهان، توسط برخی از گونه‌های باکتری مانند استوباکتر^۱، آگروباکتریوم^۲، آلکالیژنس^۳، سودوموناس^۴، رایزوبیوم^۵ یا سارسینا^۶ به خارج از سلول ترشح می‌شوند [۴۳]. سلولز باکتریایی از طریق کشت در یک محیط کشت تولید می‌شود. کارآمدترین تولیدکننده BC استوباکتر زایلینوم^۷ (گلوکون استوباکتر زایلینوم^۸)، یک باکتری گرم منفی از دسته باکتری‌های تولیدکننده استیک اسید است [۹]. سلولزهای تولیدشده توسط باکتری‌ها در مقایسه با انواع حاصل از فیبریلاسیون فیبرهای گیاهی ویژگی‌های خاصی نظیر ساختار شبکه‌ای فیبری خالص و بسیار ظریف، برخورداری از خواص مکانیکی بهتر، درجه پلیمراسیون بالاتر، توانایی بیشتر نگهداری آب و کریستالیت بالا (تا ۸۵٪) بوده [۹] و بر خلاف سلولز گیاهی، نیازی به تیمارهای شیمیایی جهت حذف لیگنین و همی‌سلولز ندارد.

شایان‌ذکر است که سلولز تولیدشده توسط برخی از باکتری‌ها حتی پیش از اعمال فرایندها دارای عرض نانومتری است. Czaja و همکاران (۲۰۰۷) بیان داشتند که بسیاری از محققان برای کاربردهای مختلف پزشکی نظیر استفاده از سلولز در رشد استخوان و بافت، نانوسلولزهای باکتریایی را ارجح می‌دانند [۴۴]. Hirai و همکاران (۲۰۰۹) تأثیر افزودن NaCl و غلظت آن را بر جداسازی فاز یک سوسپانسیون CNC تهیه‌شده توسط هیدرولیز H₂SO₄ از سلولز باکتریایی مطالعه کرده و دریافتند که در غلظت بیش از ۰/۴۲٪، سوسپانسیون به فازهای نماتیک کایرال و ایزوتروپیک تفکیک می‌شود. همچنین نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که با افزایش غلظت NaCl، نماتیک کایرال کاهش می‌یابد.

نانوسلولز را دارند. بدین منظور، محققان مختلفی استفاده از گیاهان یکساله نظیر کتان، شاهدانه، سیسال، کف و محصولات کشاورزی شامل شاخه خالی میوه‌ها، برنج، چغندرقد، آناناس و گندم را پیشنهاد کرده‌اند. پسماند محصولات کشاورزی در مقایسه با چوب دارای ویژگی‌های مثبتی مانند مقدار پایین‌تر لیگنین و همی‌سلولز است. پسماندهای زیستی صنعتی نیز جزء سایر منابع غیرچوبی مورد استفاده به‌عنوان ماده اولیه برای تولید نانوسلولز به‌حساب می‌آیند که در مقایسه با سایر مواد اولیه سلولزی دارای قیمت پایین‌تر یا حتی منفی هستند. از طرف دیگر به‌کارگیری پسماندهای زیستی منجر به حل معضلات ضایعات صنایع می‌شود. در حال حاضر، این پسماندهای زیستی صنعتی یا سوزانده شده و یا به‌عنوان محصولات کم‌ارزشی چون غذای دام مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ بنابراین توسعه محصولاتی با ارزش از آن‌ها راهکاری مؤثر برای افزایش ارزش منابع کشاورزی است.

لیف کف [۳۰-۳۱]، پوسته نارگیل [۳۲-۳۳]، چمن [۳۴]، بامبو [۳۵-۳۶]، کاه برنج [۳۷]، فیبر پوست نخود فرنگی [۳۸]، پنبه، سیسال، کتان و محصولات جانبی کشاورزی [۳۹] نمونه‌هایی از منابع غیرچوبی در تولید CNC می‌باشند. به‌عنوان مثال، Herrea و همکاران (۲۰۱۲) خواص CNC حاصل از پسماندهای لیگنینی تولید اتانول (CNC_{ER}) و لجن (CNC_{SL}) را مقایسه و قطر CNC_{ER} و CNC_{SL} را به ترتیب، ۴۴۹ - ۳۷۵ و ۳۷۴ - ۳۰۰ نانومتر و کریستالیت CNC_{SL} (۸۶٪) بالاتر از CNC_{ER} (۷۸٪) گزارش نمودند [۴۰].

در تحقیق دیگری توسط Ni و همکاران (۲۰۱۲) سمیت سلولی CNCs استخراج‌شده از پنبه توسط هیدرولیز با H₂SO₄ مورد ارزیابی قرار گرفت و طول و قطر نانوکریستال‌ها، به ترتیب، ۲۵۰ و ۱۰ نانومتر به دست آمد. آن‌ها نتیجه گرفتند که به علت سمیت سلولی پایین CNC، این ماده از قابلیت استفاده به‌عنوان نانوزیست‌ماده برخوردار است [۴۱]. در تحقیق دیگری در این زمینه توسط Mao و همکاران (۲۰۱۳)، CNC با بازده $2 \pm 48\%$ از MCC و با استفاده از محلول ضعیف اسیدی از مایع یونی (۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات (Bmim-H₂SO₄)) تولید گردید. نتایج حاکی از این بود که CNC حاصل از مایع یونی در مقایسه با H₂SO₄ غلیظ،

¹ Acetobacter

² Agrobacterium

³ Alcaligenes

⁴ Pseudomonas

⁵ Rhizobium

⁶ Sarcina

⁷ Acetobacter xylinum

⁸ Gluconacetobacter xylinus

موجودات دریایی

تونیسین به‌عنوان سلولز موجودات دریایی، از نانوفیبرهای با کریستالیت‌ها بالا (تقریباً خالص) تشکیل شده است. ساختار نانوفیبر نیامداران متفاوت از انواع به‌دست‌آمده از منابع کشاورزی بوده و یک سازمان‌یابی ماریچی دارد [۴۵]. این نوع از فیبریل‌های سلولزی به‌دلیل مدول و نسبت منظر بالا و سازگاری با شبکه به‌عنوان تقویت‌کننده کامپوزیت‌ها اهمیت خاصی پیدا کرده‌اند. سوسپانسیون کلئیدی نانوسلولز نیامداران در آب را می‌توان با استفاده از تیمار شیمیایی به دست آورد. به‌طور خلاصه پوسته نیامداران به بخش‌های کوچک بریده‌شده و سپس طی چند مرحله رنگبری می‌شوند. درنهایت می‌توان به‌وسیله هیدرولیز اسیدی نانوسلولز را از نمونه‌های رنگبری شده استخراج نمود [۴۶]. محققان در مطالعات متعدد از شرایط هیدرولیز اسیدی متفاوتی استفاده کرده‌اند. به‌عنوان مثال Zhang و همکاران (۲۰۱۳) نیام داران را با H_2SO_4 ۶۴٪ وزنی در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۵ ساعت هیدرولیز نمودند [۴۷]. درحالی‌که Rusli و همکاران (۲۰۱۱) ۹۶۰ میلی‌لیتر محلول H_2SO_4 با غلظت ۹۸٪ در ۶۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون نیامداران- آب در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه را مورد استفاده قرار گرفت [۴۸]. رفتار انتقال فاز CNCs از سلولز نیامداران و باکتری توسط Windle و Khandelwal بررسی گردید [۴۹]. برای تمام نمونه‌ها هر دو مشخصه فاز نماتیک و کایرال در فاز کریستالی مایع به‌دست‌آمده مشاهده شد. در تحقیق دیگری قابلیت انتشار و پراکندگی CNCs نیامداران در حلال‌های پروتیک (اسید فرمیک و m-cresol) و آپروتیک (دی‌متیل فرمامید، دی‌متیل سولفوکسید و N-متیل پیرولیدین)، دارای بار منفی (هیدرولیز با H_2SO_4) و بدون بار (هیدرولیز با HCl) مورد ارزیابی قرار گرفت [۵۰]. در مورد حلال‌های آپروتیک قطبی، تنها کریستال‌های دارای بار منفی سطحی پراکنده می‌شوند اما حلال‌های پروتیک قادر به پراکنده نمودن هر دو نوع CNCs باردار یا بدون بار از طریق تخریب پیوندهای هیدروژنی می‌باشند. بر اساس این تحقیق مشخص شد که پراکنده نمودن CNCs در حلال‌های آلی برای تقویت نانوکامپوزیت‌های پلیمری را

می‌توان بدون نیاز به اصلاح سطحی یا افزودن سورفکتانت انجام داد.

روش تهیه نانوکریستال‌های سلولز

به‌منظور استخراج CNCs لازم است منابع سلولزی در محیط‌های اسیدی قوی در ترکیب با امواج فراصوت قرار گیرند. این عمل منجر به هیدرولیز نواحی غیرکریستالی شده و اشکال میله‌مانندی تحت عنوان CNCs تولید می‌شوند. در میان اسیدهای معدنی، اسید سولفوریک غلیظ بیش از سایرین مورد استفاده قرار می‌گیرد. در طول فرایند هیدرولیز با اسید سولفوریک، استریفیکاسیون گروه‌های هیدروکسیل سطحی سلولز اتفاق می‌افتد که منجر به ایجاد مقادیر زیادی گروه‌های سولفات با بار منفی بر روی سطح CNCs و محدود نمودن تجمع آن‌ها در محیط آبی می‌شود [۲۸]. CNCs تهیه‌شده از این طریق از پایداری حرارتی متوسطی برخوردارند که این مشکل با خنثی‌سازی نانوذرات توسط هیدروکسید سدیم برطرف می‌گردد. مکانیسم هیدرولیز اسیدی بر پایه سه مرحله زیر انجام می‌پذیرد [۴۴].

در این حالت، سوسپانسیونی از سلولز نانوکریستالی تولید می‌شود. اولین گام در این روش، اختلاط ماده خام با آب دیونیزه است. سپس، سوسپانسیون در دمای مشخصی (در حدود ۴۵ درجه سانتی‌گراد) با اسید مخلوط و پس‌از آن به‌وسیله سانتریفیوژهای متوالی شستشو داده می‌شود. مرحله سانتریفیوژ تا زمان کدر شدن مایع رویی ادامه می‌یابد (pH حدود ۵). سپس مایع رویی، جمع‌آوری شده و با استفاده از کیسه‌های دیالیز تا حصول pH ثابت، خنثی می‌گردد (به مدت تقریباً ۵ روز). اگرچه H_3PO_4 توسط Camarero Espinosa و همکاران (۲۰۱۳) و HBr توسط Lee و همکاران (۲۰۰۹) جهت تولید CNCs مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵۲-۵۳]، به‌طور معمول H_2SO_4 و HCl در این فرایند به کار گرفته می‌شوند. چندین محقق تأثیر شرایط واکنش بر روی خواص فیزیکی نانوکریستال‌ها را بررسی نموده‌اند. زمان و دمای فرایند هیدرولیز، نسبت اسید به فیبر و همچنین غلظت اسید نقش مهمی در مورفولوژی و ابعاد کریستال‌های تولیدشده دارند. افزایش زمان هیدرولیز موجب کاهش طول کریستال‌ها، همچنین افزایش نسبت اسید/فیبر و کاهش

CNCs دارای بار منجر به تشکیل یک فاز کریستالی مایع آنیزوتروپیک می‌شود [۲۸]. Bonderson و همکاران (۲۰۰۶) تحت شرایط بهینه - H₂SO₄ با غلظت ۶۳/۵٪ و مدت زمان ۲ ساعت - از MCC، نانوکریستال‌های سلولزی با عرض ۱۰ نانومتر و بازده ۳۰٪ تولید نمودند [۵۴]. فرایند هیدرولیز اسیدی بر اساس H₂SO₄ یا HCl و از مواد اولیه مختلف جهت تولید نانوکریستال سلولز در جدول ۱ آورده شده است.

ابعاد کریستال‌ها می‌گردد [۲۲]. علاوه بر این، می‌توان از ترکیب هیدرولیز اسیدی با فرایندهای مکانیکی نظیر هموژنیزاسیون جهت استخراج CNCs از مواد اولیه استفاده نمود [۲۳]. تا حدودی، خواص ژئومتری مانند اندازه، ابعاد و شکل CNCs مربوط به منبع سلولز (ماده اولیه) و همچنین شرایط هیدرولیز مانند زمان، دما، تیمارهای اولتراسونیک و خلوص مواد اولیه است [۲۲، ۲۸]. در غلظت بالاتر از غلظت بحرانی، شکل میله مانند

جدول ۱- فرایندهای هیدرولیز اسیدی مختلف بر مبنی مواد اولیه گوناگون جهت تولید نانوکریستال‌های سلولزی

| مرجع | فرایند | منبع (ماده اولیه) |
|------|--|--------------------------|
| [۵۵] | هیدرولیز با H ₂ SO ₄ | رامی |
| [۵۴] | " | MCC |
| [۵۶] | " | پسماندهای زیستی صنعتی |
| [۵۷] | " | فیبرهای چمن |
| [۵۸] | " | پوسته برنج |
| [۵۹] | " | کاغذ صافی واتمن پنبه |
| [۶۰] | " | سلولز باکتریایی |
| [۶۱] | " | پنبه (پشم پنبه) |
| [۴۰] | هیدرولیز با H ₂ SO ₄ | پسماند زیستی صنعتی (لجن) |
| [۶۲] | " | خمیر کرافت اکالیپتوس |
| [۶۳] | هیدرولیز با HCl | لینتر پنبه |
| [۳۷] | " | کاه برنج |
| [۶۴] | " | پوسته سویا |
| [۶۵] | " | برگ‌های منگ کوانگ |
| [۶۶] | " | باگاس نیشکر |
| [۶۷] | " | جلبک |
| [۶۸] | " | توت سفید |
| [۶۹] | هیدرولیز با H ₂ C ₂ O ₄ | فیبرهای موز |
| [۷۰] | هیدرولیز H ₂ SO ₄ | غلاف کنجد |
| [۷۱] | " | فیبرهای سیسال |
| [۷۲] | " | بامبو |
| [۷۳] | " | پنبه رنگی |
| [۷۴] | " | نیامداران |
| [۳۳] | " | پوسته نارگیل |
| [۷۵] | اکسیداسیون TEMPO و به دنبال آن هیدرولیز با HCl | خمیر چوب |
| [۷۶] | هیدرولیز توسط HCl، H ₂ SO ₄ / HCl و H ₂ SO ₄ | فیبرهای کوراو |

(SEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) می‌توانند به منظور مشخص نمودن مورفولوژی نانوسلولز مورد استفاده قرار گیرند. تصاویر نانوکریستال‌های به‌دست‌آمده از

مشخصات نانوسلولز

مورفولوژی (ریخت‌شناسی)

چندین روش مطالعه میکروسکوپی مانند میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی

(نامنظم و بی‌شکل) است [۸۱]. زنجیره‌های سلولز در نواحی کریستالی به‌طور فشرده توسط پیوندهای هیدروژنی دوطرفه نگه‌داشته می‌شوند، درحالی‌که پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تری در نواحی آمورف وجود دارد [۸۲].

فن XRD قابلیت تعیین مقدار کریستالیت‌ها مواد سلولزی خام و مشتقات آن‌ها را دارد؛ بنابراین به‌منظور تعیین مقدار تأثیرپذیری کریستالیت‌ها از تیمارهای شیمیایی و مکانیکی در فرایند استخراج نانومواد سلولزی لازم است مقدار کریستالیت‌ها و همچنین ساختار کریستالی مورد مطالعه قرار گیرد. به‌طور کلی ۳ پیک سلولز خام I شامل (۱۱۰) در $2\theta = 14/9$ ، (۱۱۰) در $2\theta = 16/6$ و (۲۰۰) در $2\theta = 22/7$ است.

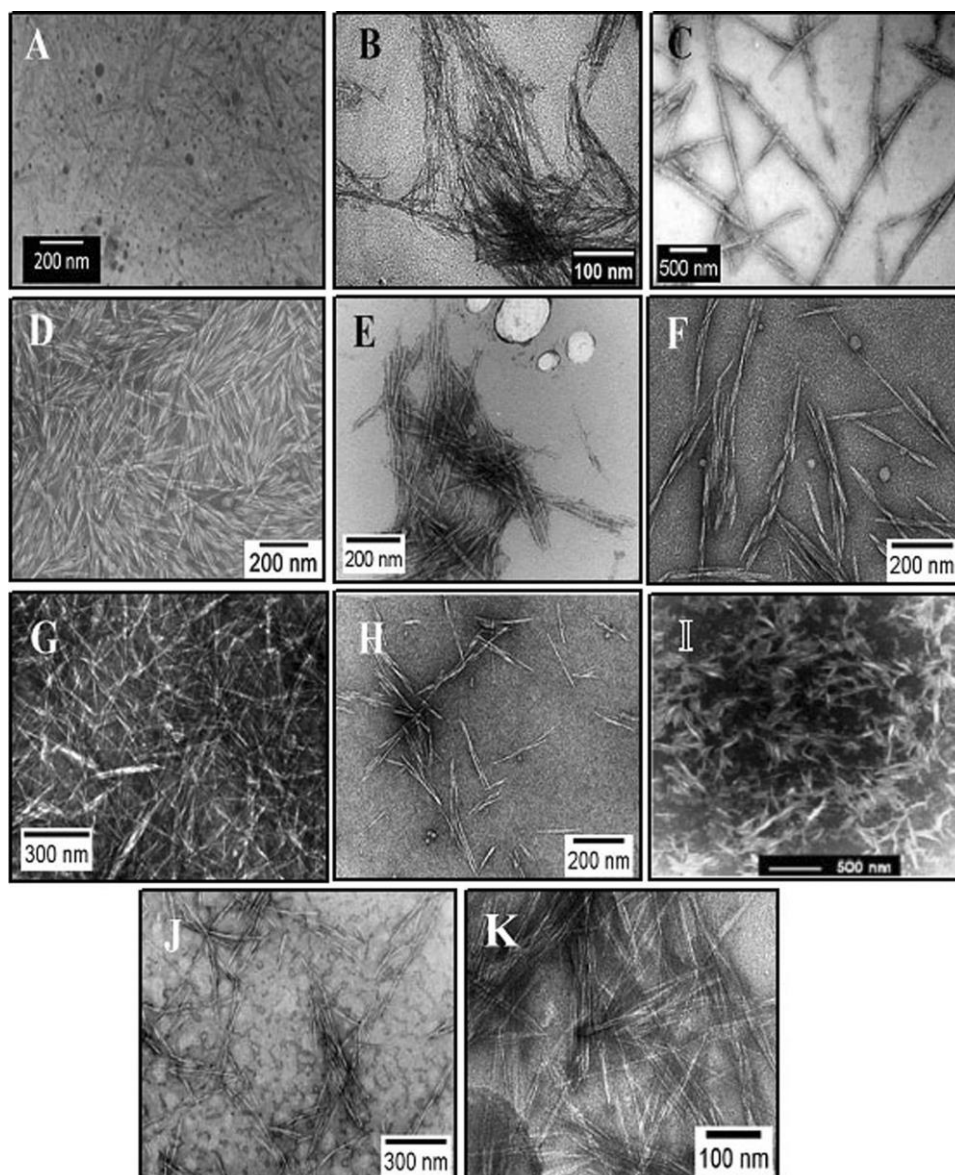
همان‌طور که قبلاً اشاره شد به‌منظور جداسازی نانومواد سلولزی از منابع مختلف چندین فرایند شیمیایی و مکانیکی مورد نیاز است. در طی تیمارهای شیمیایی و مکانیکی، گروه‌های هیدروکسیل در نواحی آمورف اصلاح می‌شوند که موجب تغییر تورم و کریستالیت‌ها نسبی می‌گردند؛ بنابراین در مقایسه طیف سلولز I برای مواد خام و نانوسلولزها، نانومواد، با توجه به پیک اصلی تیزتر در $2\theta = 22/7$ از کریستالیت‌ها بالاتری برخوردار بودند درحالی‌که الگوهای XRD آن‌ها مشابه است. کریستالیت‌ها بالاتر نانو مواد سلولزی در مقایسه با فیبرهای سلولزی خام می‌تواند به حذف مؤثر عناصر غیر سلولزی فیبرها در طی فرایند استخراج نسبت داده شود. جدول ۳ افزایش کریستالیت‌ها نانوکریستال‌های حاصل از منابع اولیه مختلف پس از تیمارهای شیمیایی را نشان می‌دهد.

پارامترهای گوناگونی مانند منبع سلولز، شرایط فرایند استخراج و ... وجود دارند که کریستالیت‌ها نهایی CNCs را تعیین می‌کنند. به‌عنوان مثال کریستالیت‌ها CNC حاصل از سیسال، پوسته برنج، کتان، پنبه، ذرت سیلو و MCC تجاری به ترتیب $85/9$ ، 76 ، $84/9$ ، 94 ، $80/6$ و $81/7$ تخمین زده شده است [۸۸].

سوسپانسیون‌های رقیق چند منبع گیاهی، ساختار میله ماندی نشان دادند. محققان بسیاری، CNCs را از منابع مختلف استخراج کرده و اندازه و مورفولوژی آن‌ها را از طریق میکروسکوپ بررسی نمودند (اشکال ۱-۴a). برای نمونه، نانوکریستال‌های استخراج‌شده از نیامداران، عرض $20-10$ نانومتر و طولی در محدوده 100 نانومتر تا چند میکرون داشتند [۷۴]. در این زمینه، توزیع اندازه و شکل CNCs (استفاده از هیدرولیز با H_2SO_4) حاصل از نیامداران، پنبه و MCC توسط Hafrroui-Elazzouzi و همکاران (۲۰۰۸) مورد مطالعه قرار گرفت [۷۷]. آن‌ها طول ذرات حاصل از نیامداران، پنبه و MCC را به ترتیب چند میکرومتر، $25-320$ و $35-265$ نانومتر و عرض نانوذرات به‌دست‌آمده از پنبه را $70-6$ و از MCC را $48-3$ نانومتر تخمین زدند. علاوه بر این، Morais و همکاران (۲۰۱۳) بیان کردند که جدا از نوع ماده خام اولیه، پیش تیمارها و شرایط هیدرولیز از فاکتورهای مهم در تعیین ابعاد CNC می‌باشند [۷۸]. برای مثال با افزایش زمان هیدرولیز فیبرهای پوست نخود با H_2SO_4 (از 4 تا 24 ساعت)، CNCs با طول $240-400$ نانومتر، قطر $7-12$ نانومتر و نسبت منظر $32-36$ دارای شکل میله ماندی/سوزنی به دست آمد [۳۸]. علاوه بر این، تصاویر TEM از CNCs تولیدشده به روش هیدرولیز پوست کتف با HCl ($2/5$ مولار، 20 دقیقه در 105 درجه سانتی‌گراد) و H_2SO_4 ($6/5$ ؛ 60 دقیقه در 50 درجه سانتی‌گراد)، نانوکریستال‌هایی با قطر $5-2$ نانومتر برای HCl و $6-2$ نانومتر برای H_2SO_4 (تقریباً یکسان) و طول مشابه در محدوده $500-100$ نانومتر نشان دادند [۷۹]. عرض CNCs با توجه به مواد اولیه مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است.

کریستالیت‌ها

کریستالیت‌ها، به‌دلیل تأثیر بر روی خواص نانو مواد حاصله، از مهم‌ترین موضوعات در بحث CNCs و CNFs است. به‌منظور تحلیل ساختار کریستالی مواد لیگنوسلولزی، پراش‌سنج اشعه ایکس (XRD) مورد استفاده قرار می‌گیرد که امکان تصویربرداری مستقیم از کریستال‌های سلولز را فراهم می‌آورد. سلولز در ساختار مولکولی خود دارای قسمت‌های کریستالی و آمورف



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از کریستال‌های سلولز: کنف هندی (A) [۸۰]، لینتر پنبه (B) [۷۸]، سلولز باکتریایی (C) [۶۰]، کاه برنج (D) [۳۷]، پوسته سویا (E) [۶۴]، برگ منگ کونگ (F) [۶۵]، باگاس نیشکر (G) [۶۶]، بامبو (H) [۷۲]، خمیر اکالیپتوس (I) [۶۲]، پوست نارگیل (J) [۳۳] و پوست کنف (K) [۷۹]

کریستالیت CNCs حاصل از ۸۸٪ به ۸۲٪ می‌گردد که این امر را نیز می‌توان به شکستگی سلولز نسبت داد (۶۶). بر اساس تحقیق Moran و همکاران (۲۰۰۸)، پیش‌تیمار فیبر سیسال با NaOH و NaClO_2 ، پیش از هیدرولیز با H_2SO_4 تغییری در کریستالیت CNC ایجاد نمود (حدود ۷۵٪). آنان این پدیده را به وجود مقادیر ناچیز همی‌سلولز نسبت دادند [۷۱].

در یک تحقیق دیگر، کریستالیت نانوسلولز حاصل از MCC توسط سه روش اکسیداسیون TEMPO، تیمار

با توجه به شرایط هیدرولیز، کریستالیت CNC تولیدشده توسط H_2SO_4 و HCl، برابر ۷۲٪ و ۸۴٪ است [۷۹]. علاوه بر این با افزایش زمان هیدرولیز از ۲۰ به ۴۰ دقیقه، کریستالیت پوست کنف از ۷۵٪ به ۸۱٪ افزایش یافت، درحالی‌که افزایش بیشتر زمان تا ۱۲۰ دقیقه، کاهش کریستالیت تا حدود ۷۵٪ را در پی داشت که علت این امر، تخریب نواحی کریستالی توسط H_2SO_4 است [۳۱]. علاوه بر این، افزایش غلظت H_2SO_4 (از ۲۰ به ۶۰ درصد) قبل از فرایند هموزنی‌اسیون موجب کاهش

بخش آمورف احاطه‌کننده نواحی میکروکریستالی (بدون هیچ‌گونه آسیبرسانی به بخش کریستالی) نسبت داده شد [۸۹].

اولتراسونیک و هیدرولیز اسیدی برای تولید به ترتیب ۰.۸۶٪، ۰.۸۸٪ و ۰.۸۸٪ به دست آمد. به علاوه، کریستالیت به بالاتر CNC لیف (۰.۹۶٪) در مقایسه با نانوفیبر (۰.۹۰٪) به حذف

جدول ۲- قطر نانوکریستال به دست آمده از منابع مختلف

| مرجع | قطر | ماده اولیه |
|------|-------------|----------------------|
| [۸۰] | ۳-۱۰ | ۱- جوت |
| [۷۸] | ۱۰-۱۳ | ۲- لینتر پنبه |
| [۶۰] | - | ۳- سلولز باکتریایی |
| [۳۷] | ۳۰/۷ | ۴- کاه برنج |
| [۶۴] | ۲/۷۷ ± ۰/۶۷ | ۵- پوسته سویا |
| [۶۵] | ۵-۲۵ | ۶- برگ‌های منگ کوانگ |
| [۶۶] | ۴ ± ۲ | ۷- باگاس نیشکر |
| [۷۲] | ۸ ± ۳ | ۸- بامبو |
| [۶۲] | ۱۱ ± ۴ | ۹- چوب اکالیپتوس |
| [۳۳] | ۵/۵ ± ۱/۴ | ۱۰- پوست نارگیل |
| [۷۹] | ۲-۵ | ۱۱- پوست کنف |

جدول ۳- درجه کریستالیت نانوکریستال‌های حاصل از مواد اولیه مختلف بعد از تیمارهای شیمیایی خاص

| مرجع | روش / زمان استخراج | کریستالیت | ماده اولیه |
|-------|---------------------|--------------------------|----------------------------------|
| [۵۶] | | ۱۴/۵ | خام |
| | | ۷۳/۰ | سلولز سونیکیت شده |
| | | ۷۷/۴ | سلولز هموژنیزه شده |
| | | ۷۴/۶ | سلولز هیدرولیز شده |
| [۵۸] | | ۶۷ | سلولز خالص شده |
| | | ۷۹ | سلولز میکرو کریستالی تجاری (MCC) |
| [۴۰] | هموژنیزه شده | ۸۵/۴ ± ۴/۲ ۷۷/۷ ± ۷/۰ | نانوکریستال‌های سلولز (CNC - Br) |
| | هیدرولیز شده اسیدی | | |
| [۶۲] | | ۶۹ | فیبرهای آسیاب شده |
| | | ۶۰ | فیبرهای پالایش شده |
| | ۳۰ دقیقه / ۶۰ دقیقه | ۳۳ | میکرو/ نانو فیبر سونیکیت شده |
| | | ۷۶ | کریستال‌ها |
| | | ۸۲ | کریستال‌ها |
| [۳۷] | | ۶۱/۶ | فیبرهای سلولز اصلی (CFs) |
| | CNC 30 خودآرایی شده | ۸۶ | نانو کریستال‌های سلولز |
| | CNC 45 خودآرایی شده | ۹۱/۲ | نانو کریستال‌های سلولز |
| [۶۴] | ۳۰ دقیقه | ۷۳/۵ | خام |
| [۱۰۹] | | ۵۵/۱ | خام |

| | | | |
|------|--|--|--|
| [۶۵] | ۶۰/۲ ۶۹/۵ | تیمار شده قلیایی رنگ بری شده | کوانگ |
| [۶۶] | ۷۶ ۸۷/۵ ۷۰/۵ | رنگ بری شده کریستال کریستال | باگاس نیشکر |
| | | | ۳۰ (SCB W30) دقیقه ۷۵ (SCB W75) دقیقه |
| [۸۳] | ۴۶/۹ ۵۸/۸ ۶۳/۷ ۷۳/۴ | خام پیش تیمار شده الیاف سلولزی در ۱۳۰ درجه کریستال سلولز | پوست توت سفید |
| [۸۴] | ۱۰/۵ ۵۴/۱ ۸۳/۸ | خام بخار انفجاری رنگ بری شده | ساقه کاذب موز |
| [۸۴] | ۱۱/۳ ۶۳/۷ ۸۹/۳ | خام بخار انفجاری رنگ بری شده | برگ آناناس |
| [۸۴] | ۹/۱ ۵۲/۹ ۸۸/۶ | خام بخار انفجاری رنگ بری شده | ساقه کنف هندی |
| [۷۱] | ۷۵ ± ۱ | نانو سلولز | سینسال |
| [۷۲] | ۸۷ | | بامبو |
| [۷۲] | ۸۹ | | اکالیپتوس |
| [۷۲] | ۷۸ | | سینسال |
| [۷۲] | ۸۷ | | کوراو |
| [۳۳] | ۳۸/۹ ± ۰/۳ ۵۲/۶ ± ۰/۹ ۶۵/۹ ± ۰/۲ ۶۲/۲ ± ۰/۵ ۶۲/۵ ± ۰/۴ ۵۰/۹ ± ۰/۵ ۶۵/۶ ± ۰/۷ ۶۴/۳ ± ۰/۶ ۶۴/۱ ± ۰/۴ | تیمار نشده (خام) نانو کریستال ها (یک مرحله، قدرت کمتر) نانو کریستال ها (چند مرحله ای - شدید) | پوست نارگیل |
| | | | هیدرولیز نشده هیدرولیز شده ۱۲۰ دقیقه ۱۵۰ دقیقه ۱۸۰ دقیقه هیدرولیز نشده ۱۲۰ دقیقه ۱۵۰ دقیقه ۱۸۰ دقیقه |
| [۸۰] | ۶۳/۷ ۶۶/۱ ۶۹/۷ | تیمار نشده تیمار قلیایی شده نانو کریستال سلولز اکسید شده | جوت |
| [۸۵] | ۴۶/۸ ۵۰/۲ ۵۶/۵ ۵۹/۰ | خام (تیمار نشده) تیمار قلیایی رنگ بری شده نانو کریستال سلولز | پوست برنج |
| [۷۹] | ۶۷ ۷۷ ۷۹ | لیف خام الیاف تیمار شده با NaOH الیاف رنگبری شده | کنف |

| | | | |
|------|------|-------------------------------------|------------|
| | ۷۲ | کریستال اسید سولفوریک | |
| | ۸۴ | کریستال‌های HCl | |
| [۷۸] | ۶۴/۴ | لینتر | لینتر پنبه |
| | ۹۰/۴ | نانو سلولز | |
| [۸۶] | ۵۹ | خام | کاه گندم |
| | ۷۷ | سلولز A | |
| | ۴۹ | سلولز B | |
| | ۸۶ | سلولز میکرو کریستالی (MCC) | MCC |
| [۸۷] | ۸۵ | سلولز میکرو کریستال سیلیسی شده | |
| | ۸۵ | MCC+ SiO ₃ (ترکیب خشک) | |
| | ۸۶ | MCC+ SiO ₂ (ترکیب مرطوب) | |

خواص حرارتی

نانوکریستال‌های هیدرولیز شده با اسید سولفوریک دو مرحله تخریب حرارتی نشان دادند، شروع تخریب در دمای حدود ۱۲۰ و تخریب حرارتی ثانویه در دمای حدود ۲۲۵ درجه سانتی‌گراد که این پدیده از مشخصات

نانوکریستال‌های حاصل از فرایند هیدرولیز اسیدی توسط اسید سولفوریک است (جدول ۴). نانوکریستال‌های حاصل از هیدرولیز اسیدی، دارای گروه‌های سولفاتی بر روی سطح خود می‌باشند که منجر به کاهش دما و پایداری حرارتی می‌شوند.

جدول ۴- خواص حرارتی نانو کریستال سلولز تولیدشده از مواد اولیه مختلف با روش‌های شیمیایی خاص

| مرجع | مرحله اصلی تخریب (درجه سانتی‌گراد) | شروع تخریب (درجه سانتی‌گراد) | مواد اولیه | |
|------|------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| [۵۶] | ۲۷۰ | ۲۰۲ | خام | پسماند صنعتی (از تولید اتانول چوب) |
| | ۲۹۰ | ۲۴۸ | سلولز | |
| | ۳۱۷ | ۲۶۰ | سلولز سونیکیت شده | |
| | ۳۱۴ | ۲۵۸ | سلولز هموزنیزه شده | |
| | ۲۸۳، ۱۳۳ | ۲۵۳، ۱۲۲ | سلولز هیدرولیز شده | |
| | ۲۷۳ | ۲۲۰ | نانوکریستال‌های خالص سلولز | پنبه (کاغذ صافی) |
| [۵۹] | ۴۵۴ و ۳۴۷، ۲۹۰ | | پلی ونیل الکل خالص (PVOH) | |
| | ۴۵۴ و ۳۶۰، ۳۰۰ | | پلی اکریلیک اسید خالص (PAA) | |
| | ۴۶۳ و ۳۷۴ | | ترکیب PAA و PVOH | |
| [۴۰] | ۲۹۶ ± ۲۱ | ۲۱۸ ± ۶ | نانو کریستال سلولز (CNC - BR) | پسماند زیستی صنعتی |
| | ۲۰۲ ± ۲۵ | ۱۵۵ ± ۲ | سلولز میکرو کریستالی (CNC - MCC) | |
| [۶۲] | | ۲۱۰ | فیبرهای آسیاب شده | خمیر کرافت اکالیپتوس |
| | | ۲۷۳ | فیبرهای پالایش شده | |
| | | ۲۶۹ | میکرو/نانوفیبریل‌های سونیفاید شده | |
| | | ۲۷۸ | کریستال‌ها (۳۰ دقیقه) | |
| | | ۱۸۶ | کریستال‌ها (۶۰ دقیقه) | |
| [۶۴] | ۳۲۷ | ۱۹۰ | اولیه (خام) | پوسته سویا |
| | ۳۴۲ | ۲۴۰ | تیمار شده (پس از خالص‌سازی) | |

| | | | | |
|------|-----|-----|--|-----------------|
| | ۲۹۴ | ۱۷۰ | کریستال‌ها | |
| [۶۵] | ۳۷۰ | | خام | برگ‌های منگ کنگ |
| | ۳۷۰ | ۲۵۰ | تیمار شده قلیایی | |
| | ۳۵۰ | ۲۵۰ | رنگ‌بری شده | |
| [۶۶] | | ۲۷۰ | رنگ‌بری شده | باگاس نیشکر |
| | | ۲۵۵ | کریستال‌ها (هیدرولیز به مدت ۳۰ دقیقه) | |
| | | ۲۱۰ | کریستال‌ها (هیدرولیز به مدت ۷۵ دقیقه) | |
| [۸۳] | ۳۵۰ | ۲۱۰ | اصلی (خام) | پوست توت سفید |
| | ۳۹۴ | | فیبرهای سلولزی ب دست آمده در ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد | |
| | ۳۳۵ | ۲۲۰ | کریستال‌های سلولز | |
| [۸۴] | ۳۱۷ | ۲۳۱ | خام | موز (ساقه کاذب) |
| | ۳۴۶ | | نانو سلولز | |
| [۸۴] | ۳۱۳ | ۲۲۵ | خام | برگ آناناس |
| | ۳۳۸ | | نانوسلولز | |
| [۸۴] | ۲۹۴ | ۲۱۰ | خام | جوت (ساقه) |
| | ۳۲۶ | | نانوسلولز | |
| | | ۲۷۰ | تیمار نشده | جوت |
| | | ۲۷۰ | تیمار شده قلیایی | |
| | | ۲۰۰ | نانو کریستال‌های سلولز اکسید شده | |
| | ۳۲۱ | ۱۷۷ | پوست خام | کنف |
| [۸۰] | ۳۶۸ | ۲۵۶ | فیبرهای تیمار شده با NaOH | |
| | ۳۴۶ | ۲۲۰ | فیبرهای رنگ‌بری شده | |
| | ۳۱۷ | ۱۷۱ | کریستال‌های تهیه شده با اسید سولفوریک | |
| | ۳۵۸ | ۲۵۶ | کریستال‌های تهیه شده با اسید HCl | |
| [۸۸] | | ۲۸۰ | فیبر تیمار نشده | چمن |
| | | ۲۲۰ | کریستال‌ها | |
| [۵۸] | | | کریستال‌ها | پوسته برنج |
| [۹۲] | ۳۴۴ | | فیبرهای تیمار نشده | فرمیوم تنکس |
| | ۳۳۳ | | سلولز تیمار شده به روش قلیایی | |
| | ۳۵۵ | | نانوسلولز | |

مؤثر بوده‌اند [۹۳-۹۵].

Cao و همکاران در سال ۲۰۰۸ به بررسی نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته و تقویت شده با نانوکریستال‌های سلولز به دست آمده از کتان پرداختند. با افزایش مقدار نانوکریستال از ۰ تا ۳۰ درصد وزنی، افزایش قابل توجهی در استحکام کششی این فیلم‌های نانوکامپوزیتی از ۳/۹ تا ۱۱/۹ مگاپاسکال مشاهده شد

کاربردها و اثرات نانوسلولز بر روی خواص شبکه

بسپاری

اثرات نانوسلولز بر روی خواص مکانیکی شبکه

بسپاری

نانو سلولزها در خصوص بهبود قدرت و مدول بسپارها، به‌ویژه در درجه حرارت بالاتر از T_g شبکه بسپاری میزبان

[۹۶].

Qi و همکاران در سال ۲۰۰۹، خواص فیلم‌های متشکل از کریستال‌ها و شبکه سلولز را بررسی نمودند. با افزایش مقدار کریستال از ۰ تا ۱۰ درصد وزنی، قدرت کشش از ۸۷ تا ۱۲۴ مگاپاسکال افزایش یافت؛ بدیهی است، ورود کریستال به دلیل استحکام و فعل‌وانفعالات قوی با شبکه از طریق برقراری پیوند هیدروژنی منجر به تقویت مواد می‌گردد. باین‌حال، کامپوزیت‌های حاوی بیش از ۱۰ درصد پرکننده، کاهش اندکی در استحکام کششی نشان دادند. بنابراین، مقدار بهینه، ۱۰-۵ درصد برآورد شد. افزایش مقدار کریستال منجر به کاهش تدریجی ازدیاد طول از ۹/۵ به ۴/۰ درصد گردید [۹۷].

George و همکاران در سال ۲۰۱۱ به بررسی نانوکریستال‌های سلولز باکتریایی و نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن‌ها پرداختند. با افزودن نانوکریستال به مقدار ۴ درصد وزنی، انتقال بار مؤثر از زنجیره بسپار پلی‌وینیل الکل به نانوکریستال‌ها منجر به افزایش استحکام کششی از ۶۲/۵ به ۱۲۸ مگاپاسکال گردید و بهبود بیش از ۱۰۰ درصد در قدرت کشش به دست آمد. درصد ازدیاد طول این فیلم‌ها چندان تحت تأثیر نانوکریستال‌های سلولز قرار نگرفت [۹۸].

در تحقیق مشابه دیگری در سال ۲۰۱۳، Silverio و همکاران به بررسی تأثیر نانوکریستال‌های سلولز به دست آمده از چوب ذرت بر خواص حرارتی، ممانعتی و مکانیکی نانوکامپوزیت پلی‌وینیل الکل پرداختند. متوسط قدرت کشش نهایی کامپوزیت‌های پلی‌وینیل الکل تقویت شده با ۳، ۶ و ۹ درصد CNC به میزان ۴۹/۵، ۹۵/۶ و ۱۴۰/۲ درصد افزایش یافت. مطابق انتظار، افزایش مقدار بارگذاری، افزایش قدرت کشش نهایی نانوکامپوزیت‌ها را موجب گردید [۹۹].

Abdollahi و همکاران در سال ۲۰۱۳، کاهش حساسیت به آب بیونانوکامپوزیت آلژینات حاوی نانوذرات سلولز را بررسی نمودند. با افزایش مقدار نانوذرات از ۰ تا ۵ درصد، قدرت کشش از ۱۸/۰۳ به ۲۲/۴ مگاپاسکال، افزایش اما ازدیاد طول از ۱۱/۵۳ به ۸/۲۵ درصد، کاهش یافت. بهبود مشاهده شده در قدرت کشش کامپوزیت را می‌توان به اثر تقویت‌کنندگی نانوکریستال سلولز با

استحکام بالا، توزیع یکنواخت آن در شبکه زیست‌بسپار و نیز به فعل‌وانفعالات سطحی با مولکول‌های آلژینات نسبت داد. با افزایش مقدار پرکننده تا ۱۰ درصد وزنی، قدرت کشش کاهش یافت که ممکن است ناشی از تراکم، پراکندگی ناهمگن و تشکیل شبکه‌ای از سلولز باشد [۱۰۰]. این نتایج توسط محققین دیگری نیز گزارش شده و با افزودن بیش از ۵ درصد سلولز به کیتوزان [۸۳]، ژلاتین [۱۰۱] و پلی‌وینیل الکل [۱۰۲] افت قدرت کشش مشهود بوده است. کاهش ازدیاد طول با افزایش مقدار پرکننده ممکن است به دلیل طبیعت انعطاف‌ناپذیر آن و نیز محدودیت در تحرک شبکه آلژینات ناشی از برقراری فعل‌وانفعالات قوی باشد.

Rafieian و همکاران (۲۰۱۴) گزارش دادند که افزایش مقدار نانوکریستال‌های کربوکسیله سلولز (C.CNC) از ۰ تا ۱۰ درصد منجر به کاهش ازدیاد طول فیلم گلوتن گردید اما با افزایش مقدار C.CNC از ۰ تا ۷/۵ درصد وزنی، قدرت کشش افزایش یافت. باین‌حال، کامپوزیت‌های حاوی بیش از ۷/۵ درصد وزنی پرکننده، کاهش اندکی در استحکام کششی نشان دادند [۱۰۳]. در تحقیق دیگری توسط Rafieia و همکاران (۲۰۱۴) با افزایش مقدار پرکننده تا ۵ درصد، افزایش قابل توجهی در قدرت کشش فیلم گلوتنین مشاهده گردید. نانوکامپوزیت حاوی ۵ درصد C.CNC دارای بالاترین قدرت کشش بوده و پس از آن این ویژگی رو به افول گذاشت. با افزودن کریستال‌ها کاهش تدریجی در ازدیاد طول مشاهده گردید [۱۰۴].

در آخرین تحقیق Rafieia و همکاران (۲۰۱۴)، با ورود C.CNC، ازدیاد طول فیلم گلیادین نیز کاهش و قدرت کشش افزایش یافت. افزایش تدریجی در استحکام، نشان‌دهنده انتقال مؤثر تنش از طریق حدفاصل میان پرکننده و شبکه و نیز پیوند قوی میان آن‌ها بود [۱۰۵]. مدول ذخیره یا مدول الاستیک، نماینده بخش الاستیک، مربوط به توانایی ماده برای ذخیره و یا بازگشت انرژی است هنگامی که یک نیروی نوسانی بر نمونه اعمال می‌شود. نانوتقویت‌کننده‌های سلولز، تأثیر شگرفی بر روی بهبود مدول شبکه‌های بسپاری دارند [۹۴، ۱۰۶-۱۰۷].

غلظت‌های بالاتر، تجمعات و حفراتی ظاهر شده که به راحتی توسط نیروی وارده شکسته می‌شوند [۱۰۸]. در بررسی وابستگی مدول ذخیره فیلم گلیادین خالص و نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با C.CNC به درجه حرارت مشخص گردید که مدول ذخیره تمامی نمونه‌ها با افزایش دما کاهش یافت و در حدود ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه فاقد C.CNC قابل‌اغماض بود. افزایش غلظت پرکننده افزایش شدید مدول ذخیره را در پی داشت که نشانه‌ای از تعامل قوی میان پرکننده و شبکه و اثرات بین فازی بود [۱۰۸].

کاربردها و اثرات نانوسلولز بر روی خواص

حرارتی شبکه بسپاری

مواد بر پایه نشاسته به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یک انتخاب برای بهبود قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری طیفی از پلاستیک‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. به‌رحال نشاسته به‌دلیل شکنندگی نیاز به نرم‌کننده‌هایی نظیر پلی‌ال‌ها دارد که قابلیت انعطاف نشاسته را بهبود می‌بخشند اما از طرفی خواص ترمومکانیکی آن را کاهش می‌دهند. افزودن ویسکرها به سیستم‌های نشاسته، خواص ترمومکانیکی را افزایش، حساسیت به آب را کاهش و خواص زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها را حفظ می‌کند [۹۴، ۱۱۱]. چندین مقاله بر اثرات تقویت‌کنندگی نانو سلولز بر روی عملکرد نشاسته تمرکز نموده‌اند و چندین محقق اثرات افزایش‌دهندگی T_g نشاسته توسط نانوفیبرهای سلولز را گزارش داده‌اند [۱۸، ۹۴]. مطابق با Angles و Dufresne (۲۰۰۱) این تأثیر تقویت‌کنندگی به‌شدت به تشکیل شبکه‌ای از میکروفیبرهای سلولز درون شبکه بسپاری بستگی دارد که ناشی از پیوندهای هیدروژنه برقرار شده در طول مرحله تبخیر است [۹۴، ۱۱۲]. با افزایش مقدار ویسکر سلولز، جذب آب فیلم‌های نشاسته به‌صورت خطی یا تقریباً خطی کاهش می‌یابد. کاهش شکنندگی نشاسته، ناشی از ویسکرهای سلولز نیز توسط Dufresne و Vignon (۱۹۹۸) گزارش شده است [۹۴، ۱۱۳].

مشاهده شده که ممانعت فیلم‌های بسپاری در برابر رطوبت توسط تقویت‌کننده‌های نانوسلولزی، بهبود می‌یابد [۵۹، ۹۴، ۱۱۴-۱۱۵]. تصور می‌رود که حضور فیبرهای کریستالی، پیچ‌وخم مسیر را افزایش داده منجر به کاهش

Bras و همکاران در سال ۲۰۱۰ خواص ممانعتی، مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری نانوکامپوزیت‌های پلاستیک طبیعی تقویت‌شده با نانوکریستال‌های سلولز را مورد بررسی قرار داده و با افزودن کریستال باگاس در درجه حرارت‌های بالاتر از T_g ، افزایش مدول ذخیره مشاهده شد که با افزایش احتمال فعل‌وانفعالات کریستال/کریستال و تراکم شبکه سلولزی مطابقت داشت [۱۰۸].

Pasquini و همکاران در سال ۲۰۱۰ استخراج کریستال‌های سلولز از تفاله کاساوا و کاربرد آن‌ها به‌عنوان عوامل تقویت‌کننده در لاستیک طبیعی را مورد بررسی قرار دادند و با افزودن پرکننده شاهد افزایش مشخص مدول ذخیره و کاهش شدید پیک تن دلتا بودند [۱۰۹].

Dong و همکاران در سال ۲۰۱۱ به تشکیل و بررسی خواص فیبرهای پلی‌متیل‌متاکریلات با نانوکریستال‌های سلولز به‌عنوان مواد تقویت‌کننده پرداختند. الیاف شامل ۱۷ درصد وزنی نانوکریستال، افزایش متوسط ۱۷ درصدی در مدول ذخیره نشان دادند [۱۱۰].

Rafieia و همکاران (۲۰۱۴) مشاهده کردند که با افزایش درجه حرارت از مقدار مدول ذخیره فیلم‌های گلوتن کاسته شده و مطابق با نتایج حاصل از آزمون کشش، با افزایش مقدار C.CNC در کل محدوده حرارتی، مدول ذخیره نانوکامپوزیت‌ها افزایش یافت. به‌دلیل نسبت منظر بسیار بالای نانوکریستال‌های پراکنده در نانوکامپوزیت‌های گلوتنی، انتظار می‌رود تنش اعمال شده به راحتی از شبکه گلوتن به کریستال‌ها انتقال یافته که بهبود خواص مکانیکی را در پی داشته است [۱۰۸].

بررسی وابستگی مدول ذخیره فیلم گلوتنین خالص و نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با C.CNC به درجه حرارت حاکی از کاهش مدول ذخیره تمامی نمونه‌ها با افزایش دما از ۲۷ به حدود ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد بود. در فرکانس ۱ هرتز مدول ذخیره کلیه کامپوزیت‌های حاوی پرکننده در مقایسه با سیستم گلوتنین خالص بیشتر بوده که نشان از اثر تقویت‌کنندگی قوی C.CNC بر خواص الاستیک شبکه داشت. بالاترین مدول ذخیره مربوط به نانوکامپوزیت حاوی ۵ درصد نانوکریستال بود. این بالا بودن مدول ذخیره به معنای برخورداری ماده از استحکام بیشتر بود. مطابق با تصاویر میکروسکوپی و نتایج قدرت کشش، در

می‌گردد [۹۴].

Rafieia و همکاران (۲۰۱۴) تأثیر غلظت C.CNC بر ترموگرام‌های گرماسنجی افتراقی و T_g نانوکامپوزیت‌های گلوتنی را مورد بررسی قرار دادند. تغییرات مقادیر T_g اندک بود. با افزایش غلظت C.CNC از ۰ تا ۵ درصد، T_g حدود ۲/۷ درجه سانتی‌گراد کاهش و از ۲۹/۱۴- به ۳۱/۸۴- درجه سانتی‌گراد رسید و با افزایش بیشتر غلظت پرکننده تا ۱۰ درصد به ۳۰/۴۴- درجه سانتی‌گراد افزایش یافت [۱۰۸]. Wang و همکاران نیز در سال ۲۰۰۶ با افزودن کریستال‌های سلولز به ترموپلاست‌های پروتئین سویا به نتایج مشابهی در خصوص تغییرات T_g دست یافتند بدین معنی که با افزایش مقدار کریستال از ۰ تا ۱۵ درصد، T_g از ۴۴/۳- تا ۵۱/۵- درجه سانتی‌گراد کاهش یافت. آن‌ها معتقد بودند که با افزودن کریستال‌ها اتصالات قوی میان مولکول‌های پروتئین سویا از بین رفته، سیالیت مولکول‌ها افزایش و T_g کاهش می‌یابد اما با افزایش بیشتر مقدار کریستال، مقدار T_g از ۵۱/۵- به ۴۵/۸- درجه سانتی‌گراد افزایش یافت با این توجیه که غلظت پرکننده به‌منظور تشکیل اتصالات عرضی با شبکه پروتئین سویا کافی بوده است.

مطابق گزارش Rafieia و همکاران (۲۰۱۴) با افزایش C.CNC، T_g نانوکامپوزیت‌های گلوتنین به دماهای بالاتر انتقال یافت (از ۲۹/۹۰- به ۲۳/۸۱- درجه سانتی‌گراد). بهبود T_g به افزایش فعل‌وانفعال میان گروه‌های C.CNC با شبکه نسبت داده شد که مانع از چرخش آزاد زنجیره‌های بسپاری می‌شود؛ به‌عبارت‌دیگر سطح جامد کریستال‌های سلولز، تحرک زنجیره‌های گلوتنین در مجاورت نواحی سطحی را محدود نموده منجر به گرایش T_g به سمت دماهای بالاتر می‌گردد [۱۱۹].

Rafieia و همکاران (۲۰۱۴) شاهد روند افزایشی در T_g نانوکامپوزیت‌های گلیادین از ۳۰/۹۸- به ۳۰/۰۶- درجه سانتی‌گراد با افزایش مقدار C.CNC از ۰ تا ۵ درصد، بودند که مربوط به محدودیت تحرک زنجیره‌های بسپاری ناشی از افزایش فعل‌وانفعالات با سطوح C.CNC بود [۱۰۸].

در بررسی ترموگرام‌های وزن‌سنجی حرارتی و وزن سنجی حرارتی افتراقی به‌صورت اتلاف وزن به‌عنوان تابعی

فرایندهای انتشار و ازاین‌رو کاهش نفوذپذیری می‌گردد [۹۴، ۱۱۴]. در صورتی که پرکننده، نفوذپذیری کمتر و پراکندگی خوبی در شبکه داشته و از نسبت منظر بالایی برخوردار باشد خواص ممانعتی بهبود می‌یابد [۹۴، ۱۱۶].

گزارش شده است که نانوفیبرهای سلولز، خواص حرارتی بسپارها را نیز بهبود می‌بخشد. نتایج برخی از محققین حاکی از بهبود پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های حاوی ویسکرها سلولز در مقایسه با بسپارهای کنترل بود [۱۵، ۹۴، ۱۱۷]. از طرف دیگر تأثیر آن‌ها بر روی T_g بسپارها مورد بحث و جدال بوده است. برخی از محققین، تأثیر افزایش‌دهندگی بر روی T_g بسپارها را گزارش داده‌اند [۱۸، ۹۴، ۱۱۸]. در حالی که در دیگر مطالعات، تأثیر نانوسلولز بر روی T_g متناقض [۹۴، ۱۱۴، ۱۱۹-۱۲۰] یا حتی قابل‌اغماض بوده است [۹۴، ۱۱۹]. Dufresne و Mathew (۲۰۰۲) مشاهده نمودند که در ابتدا با افزایش مقدار ویسکر نیامداران تا حدود ۱۵ - ۱۰ درصد وزنی، T_g نانوکامپوزیت نشاسته دارای سوربیتول، افزایش و پس‌از آن کاهش یافت. افزایش اولیه T_g به افزایش کریستالینیتی شبکه نشاسته با تونیسین و محدودیت تحرک زنجیره‌های آمیلوپکتین بی‌شکل، ناشی از اتصالات عرضی ایجاد شده توسط کریستالیزاسیون، نسبت داده می‌شود. توضیح احتمالی برای کاهش T_g در غلظت بیش از ۱۵ درصد ویسکر، خروج حداقل بخشی از سوربیتول از مناطق کریستالی در طول کریستالیزاسیون است که منجر به افزایش غلظت آن در مناطق بی‌شکل شبکه می‌گردد. این پدیده با افزایش T_g ناشی از افزودن کریستال‌ها رقابت کرده، احتمالاً در سطوح بالا غالب شده و منجر به کاهش T_g می‌گردد [۹۴].

Azizi Samir و همکاران (۲۰۰۴) مکانیسم دیگری پیشنهاد کردند که مطابق با آن حضور ویسکرها می‌تواند مقادیر T_g را به دو شکل متضاد تحت تأثیر قرار دهد؛ اول اینکه سطح ویسکرها سلولز ممکن است تحرک زنجیره‌های بسپاری در مجاورت نواحی سطحی را محدود نموده منجر به گرایش T_g به سمت دماهای بالاتر گردد. به‌طور عکس، برخی از محققین، کاهش تعداد اتصالات عرضی شبکه بسپاری در اثر حضور ویسکرها را عنوان نمودند که به‌طور غیرمستقیم منجر به کاهش T_g

شگفت‌انگیز نفوذپذیری با افزایش بیشتر مقدار نانوکریستال (بیش از ۷/۵ درصد) به آب‌دوستی بیشتر C.CNC در مقایسه با گلوتن نسبت داده شد [۱۰۸].

در بررسی نفوذپذیری نسبت به بخار آب نانوکامپوزیت‌های بر پایه گلوتنین توسط رفیعیان و همکاران (۲۰۱۴) افزودن نانوکریستال‌ها تا ۲/۵ درصد منجر به افزایش نفوذپذیری نسبت به بخار آب در مقایسه با فیلم گلوتنین خالص گردید. این افزایش با آب‌دوستی بیشتر سلولز در مقایسه با گلوتنین خالص قابل توضیح است که بر خواص ممانعتی مورد انتظار ناشی از ایجاد مسیر پر پیچ‌وخم برای عبور بخار از ضخامت فیلم برتری می‌یابد. برای غلظت‌های بیشتر C.CNC تغییر مشخصی در مقادیر نفوذپذیری مشاهده نشد [۱۰۸]. به‌طور کلی مشاهده شده که حضور C.CNC در شبکه‌های آب‌دوست، منجر به کاهش نفوذپذیری و در شبکه‌های آب‌گریز، منجر به افزایش آن می‌گردد [۵۹، ۱۲۱-۱۲۲].

نتایج آزمون نفوذپذیری نسبت به بخار آب نانوکامپوزیت‌های بر پایه گلیادین در تحقیق انجام‌شده توسط Rafieia و همکاران (۲۰۱۴) نشان داد که با افزایش مقدار نانوکریستال از ۲/۵ تا ۷/۵ درصد، نفوذپذیری فیلم‌های گلیادین در برابر آب کاهش یافت. این اثر کاهشی نانوکریستال بر نفوذپذیری در برخی از دیگر مقالات نیز گزارش شده و می‌تواند با نانوساختارهای میله‌ای شکل با کریستالینیتی بالای C.CNC، مسیر پر پیچ‌وخم ایجادشده توسط بخش‌های کریستالی نفوذناپذیر، توزیع صحیح نانوکریستال‌ها در شبکه و افزایش طول مسیر عبور برای مولکول‌های آب توضیح داده شود [۱۰۸]. برخی محققین اثر کاهش‌دهندگی کریستال‌های سلولز بر نفوذپذیری را گزارش داده‌اند [۱۰۰، ۱۲۳] درحالی‌که در تحقیق Bras و همکاران (۲۰۱۰) با افزایش مقدار کریستال سلولز تا ۷/۵ درصد در نانوکامپوزیت بر پایه لاستیک طبیعی، خواص ممانعتی در برابر بخار آب کاهش یافته و پس‌از آن با افزایش بیشتر مقدار کریستال، افزایش یافت [۱۰۸].

نتیجه‌گیری

سلولز فراوان‌ترین پلیمر در طبیعت بوده و به‌عنوان یک ماده امیدبخش برای تهیه تقویت‌کننده‌های نانومقیاس

از دما برای هر سه نوع نانو کامپوزیت گلوتن، گلوتنین و گلیادین حاوی مقادیر متفاوتی از C.CNC و با در نظر گرفتن اثر C.CNC بر سه ویژگی دمای مربوط به ۱۰ درصد اتلاف وزن، دمای مربوط به ۵۰ درصد اتلاف وزن و درصد بقایا در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، تفاوت معنی‌داری تشخیص داده نشد و این ترموگرام‌ها نشان از عدم اثربخشی افزودن C.CNC بر ثبات حرارتی فیلم‌های مذکور داشتند. به‌دلیل شباهت رفتاری پروتئین و C.CNC در تجزیه حرارتی، عدم وجود هرگونه تفاوتی میان نمونه‌ها در آزمون وزن سنجی حرارتی امری طبیعی به نظر می‌رسید [۱۰۸]. نتایج مشابهی توسط Silvério و همکاران (۲۰۱۳) گزارش شده است. آن‌ها تأثیر ورود نانوکریستال‌های سلولز حاصل از چوب ذرت بر خواص حرارتی، کششی و ممانعتی نانوکامپوزیت‌های پلی‌وینیل الکل را مورد ارزیابی قرار دادند که هیچ تغییر معنی‌داری در پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با فیلم خالص مشاهده نشد [۹۹، ۱۲۱]. این نتیجه بر خلاف نتایج گزارش شده در تحقیق Oksman و همکاران در سال ۲۰۰۶ و Petersson و همکاران در سال ۲۰۰۷ مبنی بر بهبود خواص حرارتی بسپارهای (پلی‌لاکتیک اسید) در نانوکامپوزیت‌های حاوی کریستال‌های سلولز بود [۱۵].

کاربردها و اثرات نانوسلولز بر روی خواص

ممانعتی شبکه بسپاری

Rafieia و همکاران (۲۰۱۴) نفوذپذیری نسبت به بخار آب نانوکامپوزیت‌های بر پایه گلوتن را مورد بررسی قرار دادند. افزودن C.CNC تا ۲/۵ درصد، تأثیر مشخصی بر نفوذپذیری فیلم نسبت به بخار آب نداشته و اندک تغییرات، مربوط به خطای آزمایشی بود. تأثیر تقویت‌کنندگی در غلظت پایین، بسیار محدود بوده زیرا انتشار آب عمدتاً در شبکه بسپاری اتفاق می‌افتد. با افزایش C.CNC به بیش از ۲/۵ درصد، ضریب نفوذ آب به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافت که مربوط به افزایش پیچ‌وخم مسیر عبور برای مولکول نافذ و نیز برقراری فعل‌وانفعالات آب‌دوست میان پروتئین‌های گلوتن و C.CNC است و منجر به کاهش قابلیت دسترسی گروه‌های آب‌دوست برای بخار آب می‌گردد. افزایش

این منابع تنوع کمتری بر حسب مقدار سلولز نشان داد (در تمامی موارد بالاتر از ۰.۸٪). بالاترین مقدار α -سلولز موجود در نانوکریستال‌ها در حدود ۹۸ - ۹۷٪ گزارش شد. همچنین با تحلیل داده‌های مربوط به نانوکریستال‌های سلولز می‌توان نتیجه گرفت که قطر آن‌ها در بازه ۲-۳۰ نانومتر بوده و برخی از خواص این نانوکریستال‌ها (مانند کریستالیت) به شدت تابع زمان و نوع تیمارهای شیمیایی است.

بیشترین کریستالیت به دست آمده در تحقیقات مختلف مربوط به نانوکریستال‌های حاصل از کاه برنج (۹۱/۲٪) و فیبر پنبه (حدود ۹۰٪) و کمترین مقدار آن نیز مربوط به پوست نارگیل (۵۰٪) بود.

در مورد خواص حرارتی نانوسلولز، CNF تهیه شده از آبکش‌های گیاهی بالاترین دمای تخریب حرارتی، ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان داده در حالی که برای نانوکریستال‌ها محدوده دمای تخریب گسترده‌تر ۵۰۰-۲۲۰ درجه سانتی‌گراد برای چمن به عنوان ماده اولیه گزارش شد.

با کاربردهای فراوان در صنعت بسته‌بندی، نانوکامپوزیت‌های با کیفیت بالا و ... مورد توجه قرار گرفته است. به منظور استفاده از نانوسلولز در چنین کاربردهایی، نسبت منظر، سطح ویژه و کریستالیت بالا و شفافیت و خواص مکانیکی این نانومواد از اهمیت و ضرورت ویژه‌ای برخوردار است. با خلاصه کردن دانش و دست‌آوردهای اخیر در زمینه نانوسلولز، این مقاله مروری، توضیحاتی در خصوص جنبه‌های مهم برای درک بیشتر این نانومواد با تمرکز بر استخراج و مشخصه‌یابی نانوکریستال‌های سلولز ارائه کرده و همچنین به تشریح روش‌های مختلفی مانند تیمارهای مکانیکی و تکنیک‌های پیش‌تیمار و هیدرولیز اسیدی مورد استفاده برای تهیه نانوسلولز از مواد اولیه مختلف مثل گیاهان، جانوران و پسماندهای زیستی پرداخته است. چند مورد از خواص نانوذرات سلولز نظیر ترکیب شیمیایی، مورفولوژی، مقدار کریستالیت، ساختار و همچنین مشخصات حرارتی نیز مورد توجه قرار گرفته و شرح داده شد. برخلاف تفاوت عمده در مقدار سلولز منابع اولیه مختلف (۸۰-۲۰٪)، سلولز رنگبری یا خالص شده از

مراجع

- [1] Kamel, S., 2007. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. *Express Polymer Letters*, 1(9): 546-575.
- [2] Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A.P., Hussein, M.Z.B. and Oksman, K., 2010. Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics. *Cellulose*, 17(2): 299-307.
- [3] Jonoobi, M., Mathew, A.P., Abdi, M.M., Davoodi Makinejad, M. and Oksman, K., 2012. A comparison of modified and unmodified cellulose nanofiber reinforced poly(lactic acid) (PLA) prepared by twin screw extrusion, *Journal of Polymer Environment*, 20(4): 991-997.
- [4] Jonoobi, M., Mathew, A.P. and Oksman, K., 2009. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Industrial Crop and Products*, 40(1): 232-238.
- [5] Wegner, T.H. and Jones, P.E., 2006. Advancing cellulose-based nanotechnology. *Cellulose*, 13(2): 115-118.
- [6] Wang, B., Sain M. and Oksman, K., 2007. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials*, 14(2): 89-103.
- [7] Habibi, Y., Lucia, L.A. and Rojas, O.J., 2010. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications *Chemical Reviews*, 110(6): 3479-3500.

- [8] Leung, C.W., Luong, J.H.T., Hrapovic, S., Lam, E., Liu, Y., Male, K.B., Mahmoud, K. and Rho, D., 2012. Cellulose nanocrystals from renewable biomass. G. patents, Editor.
- [9] Siró, I. and Plackett, D., 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*, 17(3): 459-494.
- [10] Habibi, Y., 2014. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews*, 43(5): 1519-1542.
- [11] Siqueira, G., Bras, J. and Dufresne, A., 2010a. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2(4): 728-765. Özgür Seydibeyoğlu, M. and Oksman, K., 2008. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose *Composites Science and Technology*, 68(3-4): 908-914.
- [12] Zimmermann, T., Pöhler, E. and Schwaller, P., 2005. Mechanical and morphological properties of cellulose fibril reinforced nanocomposites. *Advanced Engineering Materials*, 7(12): 1156-1161.
- [13] Taniguchi, T. and Okamura, K., 1998. New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer International*, 47(3): 291-294.
- [14] Oksman, K., Mathew, A.P., Bondeson, D. and Kvien, I., 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66(15): 2776-2784.
- [15] Nakagaito, A.N., Iwamoto, S. and Yano, H., 2005. Bacterial cellulose: The ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composite. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 80(1): 93-97.
- [16] Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A. and Sain, M., 2008. Cellulosic nanocomposites: a review. *Bioresource*, 3(3): 929-980.
- [17] Alemdar, A. and Sain, M., 2008. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 68(2): 557-565.
- [18] Alemdar, A., Oksman, K. and Sain, M., 2009. The effect of decreased fiber size in wheat straw/poly(vinyl alcohol) composites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3(1): 75-80.
- [19] Jonoobi, M., Harun, J., Tahir, P.M., Shakeri, A., Saifulazry, S. and Makinejad, M.D., 2011. Physicochemical characterization of pulp and nanofibers from kenaf stem. *Materials Letters*, 65(7): 1098-1100.
- [20] Panshin, A.J. and de Zeeuw, C., 1970. *Textbook of wood technology: structure, identification, properties, and uses of the commercial woods of the United States and Canada*, McGraw-Hill College, New York.
- [21] Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F. and Dufresne, A., 2005. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6(2): 612-626.
- [22] Nickerson, R.F. and Habrle, J.A., 1947. Cellulose Intercrystalline Structure. *Industrial and Engineering Chemistry*, 39(11): 1507-1512.
- [23] Satyamurthy, P., Jain, P., Balasubramanya, R.H. and Vigneshwaran, N., 2011. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 83(1): 122-129.
- [24] Liu, L. and Yao, J., 2012. Properties of biocomposite fibers from cellulose nanowhiskers and cellulose matrix. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 5(2): 207-215.

- [25] Turbak, A.F., Snyder, F.W. and Sandberg, K.R., 1983. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. Proceedings of the Ninth Cellulose Conference, ed. A. Sarko, Applied Polymer Symposia, 37, New York City, Wiley.
- [26] Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K. and Sandberg, K.R., 1983. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. Journal of applied polymer science. Applied polymer symposium, 37: 797-813.
- [27] Beck-Candanedo, S., Roman, M. and Gray, D.G., 2005. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. Biomacromolecules, 6(2): 1048-1054.
- [28] Morelli, C.L., Marconcini, J.M., Pereira, F.V., Bretas, R.E.S. and Branciforti, M.C., 2012. Extraction and characterization of cellulose nanowhiskers from balsa wood. Macromolecular Symposia, 319(1): 191-195.
- [29] Shi, J., Shi, S.Q., Barnes, H.M. and Pittman, C.U., 2011. A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. BioResources, 6(1): 879-890.
- [30] Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S.Y. and Sheltami, R.M., 2012. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. Cellulose, 19(3): 855-866.
- [31] Fahma, F., Iwamoto, S., Hori, N., Iwata, T. and Takemura, A., 2011. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. Cellulose, 18(2): 443-450.
- [32] Rosa, M.F., Medeiros, E.S., Malmonge, J.A., Gregorski, K.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C., Glenn, G., Orts, W.J. and Imam, S.H., 2010. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. Carbohydrate Polymers, 81(1): 83-92.
- [33] Pandey, J.K., Lee, J.W., Chu, W.S., Kimm C.S., Ahn, S.H. and Lee, C.S., 2008. Cellulose nano whiskers from grass of Korea. Macromolecular Research, 16(5): 396-398.
- [34] Nguyen, H.D., Mai, T.T.T., Nguyen, N.B., Dang, T.D., Le, M.L.P., Dang, T.T. and Tran, V.M., 2013. A novel method for preparing microfibrillated cellulose from bamboo fibers. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 4(1): 015-016.
- [35] Zhang, Y., Lu, X.B., Gao, C., Lv, W.J. and Yao, J.M., 2012b. Preparation and characterization of nano crystalline cellulose from Bamboo fibers by controlled cellulase hydrolysis. Journal of Fiber Bioengineering and Informatics, 5(3): 263-271.
- [36] Lu, P. and Hsieh, Y.L., 2012. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. Carbohydrate Polymers, 87(1): 564-573.
- [37] Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Cao, X. and Anderson, D.P., 2009. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. Carbohydrate Polymers, 76(4): 607-615.
- [38] Ludueña, L.N., Vecchio, A., Stefani, P.M. and Alvarez, V.A., 2013. Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural byproducts. Fibers and Polymers, 14(7): 1118-1127.
- [39] Herrera, M.A., Mathew, A.P., and Oksman, K., 2012. Comparison of cellulose nanowhiskers extracted from industrial bio-residue and commercial microcrystalline cellulose. Material Letters, 71: 28-31.
- [40] Ni, H., Zeng, S., Wu, J., Cheng, X., Luo, T., Wang, W., Zeng, W. and Chen, Y., 2012. Cellulose nanowhiskers: Preparation, characterization and cytotoxicity evaluation. Bio-Medical Materials and Engineering, 22(1-3): 121-127.

- [41] Mao, J., Osorio-Madrado, A. and Laborie, M.P., 2013. Preparation of cellulose I nanowhiskers with a mildly acidic aqueous ionic liquid: Reaction efficiency and whiskers attributes. *Cellulose*, 20(4): 1829-1840.
- [42] El-Saied, H., Basta, A.H. and Gobran, R.H., 2004. Research progress in friendly environmental technology for the production of cellulose products (Bacterial cellulose and its application). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43(3): 797-820.
- [43] Czaja, W.K., Young, D.J., Kawecki, M., Brown R.M. J.r., 2007. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *Biomacromolecules*, 8(1): 1-12.
- [44] Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H. and Langan, P., 2003. Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 125(47): 14300-14306.
- [45] Schroers, M., Kokil, A. and Weder, C., 2004. Solid polymer electrolytes based on nanocomposites of ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers and cellulose whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(6): 2883-2888.
- [46] Zhang, D., Zhang, Q., Gao, X. and Piao, G., 2013. A nanocellulose polypyrrole composite based on tunicate cellulose. *International Journal of Polymer Science*, 2013(1): 1-6
- [47] Rusli, R., Shanmuganathan, K., Rowan, S.J., Weder, C. and Eichhorn, S.J., 2011. Stress transfer in cellulose nanowhisker composites - Influence of whisker aspect ratio and surface charge. *Biomacromolecules*, 12(4): 1363-1369.
- [48] Khandelwal, M. and Windle, A.H., 2013. Self-assembly of bacterial and tunicate cellulose nanowhiskers. *Polymer (United Kingdom)*, 54(19): 5199-5206.
- [49] van der Berg, O., Capadona, J.R. and Weder, C., 2007. Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents. *Biomacromolecules*, 8(4): 1353-1357.
- [50] Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, A. and Iwata, T., 2009. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules*, 10(9): 2571-2576.
- [51] Camarero Espinosa, S., Kuhnt, T., Foster, E.J. and Weder, C., 2013. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, 14(4): 1223-1230.
- [52] Lee, S.Y., Mohan, D.J., Kang, I.A., Doh, G.H., Lee, S. and Han, S.O., 2009. Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers*, 10(1): 77-82.
- [53] Bondeson, D., Mathew, A. and Oksman, K., 2006. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13(2): 171-180.
- [54] Habibi, Y. and Vignon, M.R., 2008. Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO-mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp. *Cellulose*, 15(1): 177-185.
- [55] Oksman, K., Etang, J.A., Mathew, A.P. and Jonoobi, M., 2011. Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production. *Biomass Bioenergy*, 35(1): 146-152.
- [56] Pandey, J.K., Kim, C.S., Chu, W.S., Lee, C.S., Jang, D.Y. and Ahn, S.H., 2009. Evaluation of morphological architecture of cellulose chains in grass during conversion from macro to nano dimensions. *E-Polymer*, 9(1): 1221-1235.
- [57] Rosa, S.M.L., Rehman, N., De Miranda, M.I.G., Nachtigall, S.M.B. and Bica, C.I.D., 2012. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. *Carbohydrate Polymers*, 87(2): 1131-1138.

- [58] Paralikar, S.A., Simonsen, J. and Lombardi, J., 2008. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2): 248-258.
- [59] Grunert, M. and Winter, W.T., 2002. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1-2): 27-30.
- [60] Morandi, G., Heath, L. and Thielemans, W., 2009. Cellulose nanocrystals grafted with polystyrene chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP). *Langmuir*, 25(14): 8280-8286.
- [61] Tonoli, G.H.D., Teixeira, E.M., Corrêa, A.C., Marconcini, J.M., Caixeta, L.A., Pereira-Da-Silva, M.A. and Mattoso, L.H.C., 2012. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, 89(1): 80-88.
- [62] Braun, B., Dorgan, J.R. and Chandler, J.P., 2008. Cellulosic nanowhiskers. Theory and application of light scattering from polydisperse spheroids in the Rayleigh-Gans-Debye regime. *Biomacromolecules*, 9(4): 1255-1263.
- [63] Flauzino Neto, W.P., Silvério, H.A., Dantas, N.O. and Pasquini, D., 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, 42: 480-488.
- [64] Sheltami, R.M., Abdullah, I., Ahmad, I., Dufresne, A. and Kargarzadeh, H., 2012. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers*, 88(2): 772-779.
- [65] de Moraes Teixeira, E., Bondancia, T.J., Teodoro, K.B.R., Corrêa, A.C., Marconcini, J.M. and Mattoso, L.H.C., 2011. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*, 33(1): 63-66.
- [66] Imai, T., Putaux, J.L. and Sugiyama, J., 2003. Geometric phase analysis of lattice images from algal cellulose microfibrils. *Polymer*, 44(6): 1871-1879.
- [67] Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J. and Yao, J., 2009. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, 76(1): 94-99.
- [68] Cherian, B.M., Leão, A.L., de Souza, S.F., Thomas, S., Pothan, L.A. and Kottaisamy, M., 2010. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, 81(3): 720-725.
- [69] Purkait, B.S., Ray, D., Sengupta, S., Kar T., Mohanty, A. and Misra, M., 2011. Isolation of cellulose nanoparticles from sesame husk. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(2): 871-876.
- [70] Morán, J.I., Alvarez, V.A., Cyras, V.P. and Vázquez, A., 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15(1): 149-159.
- [71] Brito, B.S.L., Pereira, F.V., Putaux, J.L. and Jean, B., 2012. Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers. *Cellulose*, 19(5): 1527-1536.
- [72] de Moraes Teixeira, E., Corrêa, A.C., Manzoli, A., de Lima Leite, F., de Ribeiro Oliveira, C. and Mattoso, L.H.C., 2010. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose*, 17(3): 595-606.
- [73] Favier, V., Chanzy, H. and Cavaille, J.Y., 1995. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28(18): 6365-6367.
- [74] Salajková, M., Berglund, L. and Zhou, Q., 2012. Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts. *Journal of Materials Chemistry*, 22(37): 19798-19805.

- [75] Corrêa, A.C., de Teixeira, E.M., Pessan, L.A., Mattoso, L.H.C., 2010. Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose*, 17(6): 1183-1192.
- [76] Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Heux, L., Dubreuil, F. and Rochas, C., 2008. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, 9(1): 57-65.
- [77] Morais, J.P.S., Rosa, M.D.F., De Souza Filho, M.D.S.M., Nascimento, L.D., Do Nascimento, D.M. and Cassales, A.R., 2013. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, 91(1): 229-235.
- [78] Zaini, L.H., Jonoobi, M., Tahir, P.M. and Karimi, S., 2013. Isolation and Characterization of Cellulose Whiskers from Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) Bast Fibers. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 4(1): 37-44.
- [79] Cao, X., Ding, B., Yu, J. and Al-Deyab, S.S., 2012. Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. *Carbohydrate Polymers*, 90(2): 1075-1080.
- [80] Ciolacu, D., Ciolacu, F. and Popa, V.I., 2011. Amorphous cellulose - Structure and characterization. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(1-2): 13-21.
- [81] Parikh, D.V., Thibodeaux, D.P. and Condon, B., 2007. X-ray crystallinity of bleached and crosslinked cottons. *Textile Research Journal*, 77(8): 612-616.
- [82] Li, Q., Zhou, J. and Zhang, L., 2009. Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47: 1069-1077.
- [83] Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L.A., Jacob, M., Thomas, S., Cvelbar, U. and Anandjiwala, R., 2011. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, 86(4): 1468-1475.
- [84] Johar, N., Ahmad, I. and Dufresne, A., 2012. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1): 93-99.
- [85] Rahimi, M. and Behrooz, R., 2011. Effect of cellulose characteristic and hydrolyze conditions on morphology and size of nanocrystal cellulose extracted from wheat straw. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 60(8): 529-541.
- [86] Tobyn, M.J., McCarthy, G.P., Staniforth, J.N. and Edge, S., 1998. Physicochemical comparison between microcrystalline cellulose and silicified microcrystalline cellulose. *International Journal of Pharmaceutics*, 169(2): 183-194.
- [87] Ludueña, L.N., Vecchio, A., Stefani, P.M. and Alvarez, V.A., 2013. Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural byproducts. *Fibers and Polymers*, 14(7): 1118-1127.
- [88] Siqueira, G., Bras, J. and Dufresne, A., 2010b. *Luffa cylindrica* as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. *BioResources*, 5(2): 727-740.
- [89] Hajaligol, M., Waymack, B. and Kellogg, D., 2001. Low temperature formation of aromatic hydrocarbon from pyrolysis of cellulosic materials. *Fuel*, 80(12): 1799-1807.
- [90] Lee, H.L., Chen, G.C. and Rowell, R.M., 2004. Thermal properties of wood reacted with a phosphorus pentoxide-amine system. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4): 2465-2481.
- [91] Fortunati, E., Puglia, D., Monti, M., Peponi, L., Santulli, C., Kenny, J.M. and Torre, L., 2013. Extraction of Cellulose Nanocrystals from Phormium tenax Fibres. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(2): 319-328.

- [92] Iwatake, A., Nogi, M. and Yano, H., 2008. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Composites Science and Technology*, 68(9): 2103-2106.
- [93] de Azeredo, H.M.C., 2009. Review Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 42: 1240-1253.
- [94] Rafieian, F., M. Shahedi, J., Keramat, J. and Simonsen, J., 2014. Thermomechanical and morphological properties of nanocomposite films from wheat gluten matrix and cellulose nanofibrils. *Journal of food Science*, 9(1): 79100-107.
- [95] Cao, X., Chen, Y., Chang, P.R., Muir, A.D. and Falk, G., 2008. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *eXPRESS Polymer Letters*, 2(7): 502-510.
- [96] Qi, H., Cai, J., Zhang, L. and Kuga, S., 2009. Properties of Films Composed of Cellulose Nanowhiskers and a Cellulose Matrix Regenerated from Alkali/Urea Solution. *Biomacromolecules*, 10(6): 1597-1602.
- [97] George, J., Ramana, K.V. and Bawa, A.S., 2011. Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(1): 50-57.
- [98] Silvério, H.A., Flauzino Neto, W.P. and Pasquini, D., 2013. Effect of incorporating cellulose nanocrystals from corncob on the tensile, thermal and barrier properties of poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 9(1): 6-15
- [99] Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M. and Miraki, R., 2013. Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 54: 166-173.
- [100] George, J., 2012. High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 87(3): 2031-2037.
- [101] Cho, M.J. and Park, B.D., 2011. Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(1): 36-40.
- [102] Rafieian, F., Shahedi, M., Keramat, J. and Simonsen, J., 2014. Mechanical, thermal and barrier properties of nano-biocomposite based on gluten and carboxylated cellulose nanocrystals. *Industrial Crops and Products*, 53(1): 282-288.
- [103] Rafieian, F. and Simonsen, J., 2014a. Fabrication and characterization of carboxylated cellulose nanocrystals reinforced glutenin nanocomposite. *Cellulose*, 21(6): 4167-4180.
- [104] Rafieian, F. and Simonsen, J., 2014b. The effect of carboxylated nanocrystalline cellulose on the thermomechanical and barrier properties of cysteine cross linked gliadin nanocomposite. *Cellulose*, 22(2): 1175-1188.
- [105] Bhatnagar, A. and Sain, M., 2005. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24(12): 1259-1268.
- [106] Wu, Q., Henriksson, M., Liu, X. and Berglund, L.A., 2007. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. *Biomacromolecules*, 8(12): 3687-3692.
- [107] Bras, J., Hassan, M.L., Bruzesse, C., Hassan, E.A., El-Wakil, N.A. and Dufresne, A., 2010. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, 32(3): 627-633.

- [108] Pasquini, D., de Moraes Teixeira, E., Curvelo da Silva, A.A., Belgacem, M.N. and Dufresne, A., 2010. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. *Industrial Crops and Products*, 32(3): 486-490.
- [109] Dong, H., Strawhecker, K.E., Snyder, J.F., Orlicki, J.A., Reiner, R.S. and Rudie, A.W., 2012. Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization. *Carbohydrate Polymers*, 87: 2488- 2495.
- [110] Lima, M.M.D. and Borsali, R., 2004. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(7): 771-787.
- [111] Anglès, M.N. and Dufresne, A., 2001. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules*, 34(9): 2921-2931.
- [112] Dufresne, A. and Vignon, M.R., 1998. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*, 31(8): 2693-2696.
- [113] Sanchez-Garcia, M.D., Gimenez, E. and Lagaron, J.M., 2008. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, 71(2): 235-244.
- [114] Svagan, A.J., Hedenqvist, M.S. and Berglund, L., 2009. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Composites Science and Technology*, 69(3-4): 500-506.
- [115] Lagaron, J.M., Catalá, R. and Gavara, R., 2004. Structural characteristics defining high barrier polymeric materials. *Materials Science and Technology*, 20(1): 1-7.
- [116] Petersson, L., Kvien, I. and Oksman, K., 2007. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science and Technology*, 67(11-12): 2535-2544.
- [117] Anglès, M.N. and Dufresne, A., 2000. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules*, 33(22): 8344-8353.
- [118] Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F., Sanchez, J.Y. and Dufresne, A., 2004. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). *Polymer*, 45(12): 4149-4157.
- [119] Mathew, A.P. and Dufresne, A., 2002. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, 3(3): 609-617.
- [120] TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose*, 13(6): 679-687.
- [121] Simonsen, J. and Habibi, Y., 2009. *Cellulose nanocrystals in polymer matrices*, Wiley, New York.
- [122] Khan, A., Khan, R.A., Salmieri, S., Tien, C.L., Riedl, B., Bouchard, J., Chauve, G., Tan, V., Kamal, M.R. and Lacroix, M., 2012. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced.

Cellulose nanocrystal properties and their applications

Abstract

The main purpose of this work is to provide an overview of recent research in the area of cellulose nonmaterials production from different sources. Due to their abundance, their renewability, high strength and stiffness, being eco-friendly, and low weight, numerous studies have been reported on the isolation of cellulose nanomaterials from different cellulosic sources and their use in high performance applications. This work covers an introduction into the nano cellulose definition as well as the methods used for isolation of nanomaterials (nanocrystals) from various sources. The rod-like cellulose nanocrystals (CNC) can be isolated from sources like wood, plant fibers, agriculture and industrial bio residues, tunicates, and bacterial cellulose using acid hydrolysis process. Following this, the paper focuses on the characterization methods, materials properties, and structure. The current review is a comprehensive literature regarding the nano cellulose isolation and demonstrates the potential of cellulose nanomaterials to be used in a wide range of high-tech applications.

Keywords: cellulose, nanocrystals, properties, characterization.

M. Jonoobi^{1*}

H. Rahamin²

F. Rafeian³

¹ Assistant Professor, ² PhD student of wood Composite materials, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran

³ PhD of Food Science and Technology, Department of Food Science and Technology, Isfahan University of Technology

Corresponding author:
mehdi.jonoobi@ut.ac.ir

Received: 2015.01.15

Accepted: 2015.06.30