

تأثیر روش‌های مختلف خشک‌کردن بر نانو الیاف سلولزی و چندسازه‌های حاصل از آن

حمیدرضا پیرایش^{۱*}محمد آزاد فلاح^۲کاظم دوست حسینی^۳پاولو بلسی^۴حسین یوسفی^۵

^۱ استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا بهبهان، بهبهان، ایران

^۲ استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۳ استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۴ استاد، دانشکده داروسازی دانشگاه پروجا ایتالیا

^۵ استادیار، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:

piravesh.h@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۳/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۵/۰۳

چکیده

در این تحقیق، تأثیر روش‌های مختلف خشک‌کردن بر نانو الیاف سلولزی و چندسازه‌های حاصل از آن بررسی شد. چهار روش برای خشک‌کردن سوسپانسیون نانو الیاف سلولز مورد استفاده قرار گرفت؛ روش هوای آزاد، خشک‌کن کوره‌ای، خشک‌کن پاششی و خشک‌کن انجمادی. ریخت‌شناسی و اندازه ذرات با استفاده از روش‌های تفرق نور لیزر (DLS)، آنالیز اندازه ذرات و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین خواص مکانیکی فیلم‌های تقویت‌شده با این پودرها مطالعه گردید. از بین روش‌های مورد مطالعه فقط ذرات تهیه‌شده به روش پاششی در محدوده مقیاس نانو بوده و قابلیت ارتقاء چشم‌گیر خواص مکانیکی فیلم‌های بر پایه پلی‌لاکتیک اسید (PLA) را دارا بودند.

واژگان کلیدی: نانو الیاف سلولزی، خشک‌کن پاششی، خشک‌کن انجمادی، ریخت‌شناسی، تفرق نور لیزر.

مقدمه

افزایش تحقیقات بر روی فراورده‌های بر پایه نانوسلولز باعث ایجاد فرصت عظیمی برای روش‌های تولید صنعتی شده است. عمدتاً نانوسلولز به دلیل ماهیت آب‌دوست آن و تمایل آن به تشکیل کلوخه به صورت سوسپانسیون‌های آبی فراوری می‌شود که تهیه نانوسلولز خشک با حفظ ابعاد نانومتری آن از چالش‌های بزرگ در صنعتی شدن این

فراورده‌ها است. مطالعه نانو الیاف سلولزی^۱ و کاربرد آن به عنوان تقویت‌کننده در چندسازه‌های پلیمری توجه فراوانی به خود معطوف کرده است [۱-۸]. با کاهش اندازه از ماکرو به نانو، مدول الاستیسیته سلولز از حدود ۱۰ به ۷۰ گیگا پاسکال و حتی بیشتر افزایش می‌یابد [۹]. نانوکریستال سلولز^۲ دارای مدول کششی ۱۴۳ گیگاپاسکال

^۱ Cellulose nanofibrils

^۲ Cellulose nanocrystal

نانوسلولزها به دلیل ماهیت آب‌دوستشان عمدتاً به صورت سوسپانسیون آبی فراوری می‌شوند. عموماً نانوسلولز به صورت سوسپانسیون آبی با درصد مواد جامد ۳ تا ۶ درصد به فروش می‌رسد. از این رو حمل‌ونقل، ذخیره و نگهداری و حفظ کیفیت آن از دغدغه‌های بزرگ به شمار می‌آید و گذشته از این‌ها در روش‌های متداول و صنعتی تولید چندسازه نظیر اکستروژن، هکه (مخلوط‌کن داخلی) یا فرایندهای مشابه به راحتی قابل استفاده نمی‌باشند. در فرآیند اکستروژن در ساخت چندسازه‌های پلاستیکی تقویت‌شده با الیاف لیگنوسلولزی دمای آمیزه‌سازی چندسازه معمولاً حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است چراکه مواد لیگنوسلولزی در دمای حدود ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد شروع به تخریب می‌کنند [۱۵، ۱۶]. سلولز به‌عنوان پایاترین عنصر چوب در برابر حرارت دارای دمای انتقال شیشه‌ای بین ۲۰۰ تا ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد بوده و دمای تجزیه‌ی آن از ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود [۱۷].

بعد از تولید یک سوسپانسیون آبی، نانوسلولز همگن حاصل یک سیستم کلئیدی است. پیوند هیدروژنی قوی بین آب و ذرات سلولز منجر به این می‌شود که سیستم حاصل از لحاظ حرارتی یا جنبش‌شناسی (سینتیکی) صرف‌نظر از میزان آب موجود در سیستم پایدار باشد. آب می‌تواند به درون نقاط آمورف نانوسلولز نفوذ کند در حالی که فقط می‌تواند منجر به تشکیل پیوند هیدروژنی در سطح نانو کریستال سلولز شود. آب جذب‌شده توسط الیاف سلولزی از نظر خاصیت ترمودینامیکی آب به ۳ حالت تقسیم می‌شود که شامل آب آزاد، آب آغشتگی منجمد شونده و آب آغشتگی غیرقابل انجماد است [۱۸]. آب آزاد به‌عنوان آب توده‌ای با خصوصیات حرارتی شبیه آب تعریف می‌شود. آب آغشتگی غیرقابل انجماد، آبی است که با گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های سلولز واکنش می‌دهد. دمای انتقال آن کمتر از آب خالص است چراکه واکنش‌های بین آب و الیاف سلولز محدود شده است. آب آغشتگی غیرقابل انجماد به‌عنوان زیرمجموعه‌ای از آب آغشتگی با دمای انتقال حرارتی غیرقابل مشخص تعیین می‌شود. در عین حال آب آغشتگی غیرقابل انجماد به‌عنوان آبی که با گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های سلولز به‌طور مستقیم واکنش می‌دهد شناخته می‌شود در حالی که آب آغشتگی قابل انجماد دور از گروه‌های هیدروکسیل قرار

بوده که در حدود ۱۰۰ برابر بیشتر از مدول کششی یک پلیمر معمولی می‌باشند [۱۰]. در مقایسه با فولاد ضدزنگ نسبت مقاومت به وزن نانو کریستال‌های سلولز ۸ برابر بیشتر است [۱۱] که این نویددهنده نسل جدید چندسازه‌های با خواص و کاربردهای ویژه است. فراورده‌هایی مثل صفحات خورشیدی، تولید صفحات نمایشگر تجهیزات الکترونیکی، ایجاد صفحات انعطاف‌پذیر با ضریب انبساط حرارتی پایین از کاربردهای دیگر نانوسلولز است [۱۲].

نانوذرات می‌توانند باعث بهبود چشم‌گیر خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی و زیست‌تخریب‌پذیری و... چندسازه‌های متداول شوند [۱-۹]. این خواص به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، نسبت طول به قطر بالا و نیز قدرت تشکیل شبکه بالا و واکنش‌پذیری زیاد نانو مواد می‌باشند. در مقایسه با پرکننده‌های متداول، از نانوذرات می‌توان در مقادیر کمتر (درصدهای پایین‌تر از ۵٪) با بهبود خواص بیشتر بهره برد که این می‌تواند به معنای محصول با وزن کمتر نیز باشد. در مورد نانوسلولز، آب‌دوستی زیاد یکی از ویژگی‌های بارز آن است. این نانو ساختار در روش‌های معمول خشک‌کنی نظیر حرارت-دهی مستقیم به سرعت تشکیل کلوخه داده و با تجمع به ابعاد میکرومتری و میلی‌متری می‌رسد [۹]؛ بنابراین خواص و ظرفیت‌های بالقوه‌ای که در مقیاس نانومتری دارد را کاملاً از دست خواهد داد. دلیل این مسئله بالا بودن سطح ویژه و پیوند نانوسلولز نسبت به فیبر سلولزی معمولی و نیز به وجود آمدن نیروهای مؤئینگی قوی حین خشک‌کنی است. سطح ویژه فیبرهای معمولی سلولزی حدوداً تا ۵ مترمربع در گرم است در حالی که سطح ویژه نانوسلولز بیشتر از ۱۰۰ و گاهی به ۵۰۰ مترمربع در گرم می‌رسد [۱۳، ۱۴].

داشتن چنین سطح بسیار بالایی سبب افزایش دانسیته پیوند هیدروژنی شده به طوری که دلمه‌هایی که در روش حرارت‌دهی مستقیم نانوسلولز تشکیل می‌شوند حتی با خیس‌اندن مجدد در آب هم به ابعاد نانومتری بر نمی‌گردند. لذا این مسئله که چطور باید نانوسلولز را خشک نمود به طوری که مورفولوژی و خواص مطلوب خود را حفظ نماید از نکات حائز اهمیت در تحقیقات و صنعت تولید نانوسلولز است.

دلیل سهولت تولید و خواص مکانیکی مطلوب، به‌عنوان جایگزینی مناسب برای پلیمرهای سنتزی به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. PLA دارای معایبی است که کاربرد آن را به‌عنوان جایگزین پلیمرهای سنتزی در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی محدود کرده است. از آن جمله می‌توان به خاصیت شکنندگی بالا و پایداری حرارتی پایین آن اشاره نمود. برای رفع این معایب، راه‌های گوناگونی پیشنهاد شده است که یکی از آن‌ها استفاده از نانوتقویت‌کننده‌ها و تولید پلیمرهای نانوکامپوزیتی است. گزارش‌های متعددی درباره چندسازه‌های پلی‌لاکتیک اسید/نانوالیاف سلولزی وجود دارد، درحالی‌که گزارش‌های محدودی در رابطه با روش خشک کردن نانوالیاف سلولز و تأثیر آن روی چندسازه‌های مذکور موجود است؛ بنابراین هدف از این مطالعه مقایسه چهار روش برای خشک کردن سوسپانسیون نانو الیاف سلولز شامل روش هوای آزاد، خشک‌کن کوره‌ای، خشک‌کن پاششی^۲ و خشک‌کن انجمادی^۳ و مقایسه خواص مکانیکی چندسازه‌های حاصله بود.

مواد و روش‌ها

تهیه نانو الیاف سلولزی

خمیر آلفا سلولز سوزنی‌برگان (وارداتی) ابتدا با آب چندین بار شسته شده و سپس در محلول هیدروکسید پتاسیم (Sigma-Aldrich, reagent grade) با غلظت ۵ درصد و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت تیمار شد. بعد از تیمار قلیایی، سوسپانسیون با غلظت ۱ درصد آلفا سلولز تهیه شده و از دستگاه آسیاب (-MKCA6 Masuko Sangyo Co. Ltd. Japan) یک‌بار عبور داده شد تا نانوفیبر تهیه گردد. دستگاه آسیاب دارای دو سنگ آسیاب بوده که یکی ثابت و دیگری چرخان است. در هنگام عبور الیاف از بین دو سنگ در اثر نیروهای برشی و فشاری نانوفیبرهای سلولزی تولید شدند. سوسپانسیون به‌دست آمده با آب مقطر مخلوط شد و عمل سانتریفوژ با ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه توسط دستگاه سانتریفوژ مدل BHG500 ساخت شرکت Zentrifuge (آلمان) به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد.

دارد [۱۹]. بخشی از مولکول‌های آب آغشتگی قابل انجماد ممکن است با گروه‌های هیدروکسیل وارد واکنش نشود اما آن‌ها به‌اندازه‌ای به یکدیگر نزدیک هستند که توسط این گروه‌های آب‌دوست جذب شده و دمای انتقال پایین‌تری از خود بروز دهند [۲۰].

روش‌های مختلف خشک کردن، اثرات متفاوتی بر روی خواص نانومواد شامل اندازه و شکل ذرات، تخلخل و دانسیته، مساحت سطح و ... دارند [۲۱]. از روش‌های صنعتی و متداول خشک کردن مواد حساس به دما خشک‌کن پاششی و نیز خشک‌کن انجمادی است. خشک‌کن پاششی دستگاهی است که اساس آن بر اصل افزایش نسبت سطح به حجم محلول‌های مایع و در نتیجه افزایش سطح انتقال جرم و تبادل حرارت بنیان نهاده شده است [۲۲]. سیال حاوی نانو مواد با فشار از نازل‌هایی عبور کرده به‌طوری که به ذرات و قطرات بسیار ریز تبدیل می‌شوند و به‌طور هم‌زمان هوای داغ به داخل محفظه خشک‌کن وارد می‌شود. رطوبت ذرات و قطرات ماده سریعاً در محفظه پراکنده و تبخیر شده و مواد خشک به‌صورت پودر یا ذره یا به شکل کلوخه به دست می‌آید. خشک کردن پاششی یک روش متداول است که در عرصه‌های مختلف شامل صنایع غذایی، داروسازی، سرامیک، پلیمر و صنایع شیمیایی به کار گرفته شده است. آنالیز هزینه‌های خشک‌کن پاششی منجر به این شده است که این نوع روش خشک کردن به‌صورت صنعتی درآید [۲۳]. خشک کردن انجمادی یک فرآیند دومرحله‌ای شامل منجمد کردن با فرآیند انجماد و خشک کردن تحت خلاء با تصعید آب یخ‌زده و جداسازی آب منجمد نشده است. به‌طور کلی، در مقایسه با ماکرو و میکرو مواد، خشک کردن نانو مواد فرایند بسیار پیچیده‌تری دارد چراکه در بیشتر موارد سیال‌ها بایستی بدون آسیب زدن به ساختار ژل، از سیستم خارج شوند، در ضمن بایستی از کلوخه شدن و تجمع ذرات که از ویژگی‌های بارز نانومواد به‌واسطه واکنش‌پذیری شدید و سطح ویژه بالای آن‌ها است، جلوگیری به‌عمل آید.

در جهان سالانه حدود ۱۲۵ میلیون تن پلاستیک تولید می‌شود که حدود ۳۰ میلیون تن آن در بخش بسته‌بندی مصرف می‌گردد [۲۴]. پلی‌لاکتیک اسید^۱ (PLA) یکی از بیوپلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر است که به

¹ Poly Lactic Acid

² Spray-drying

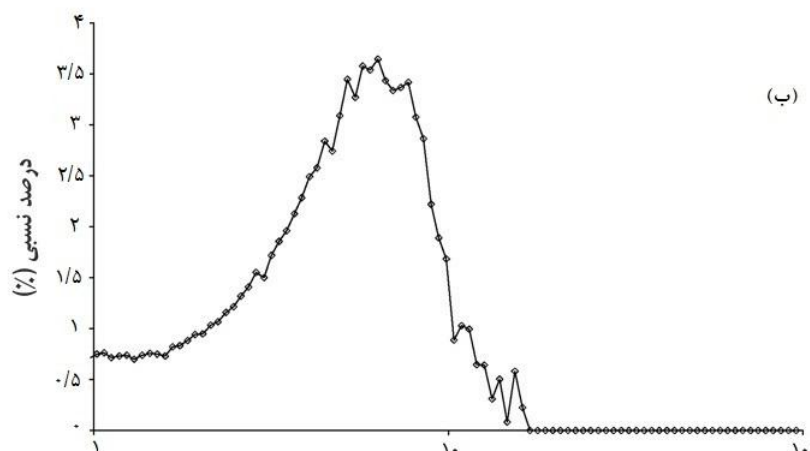
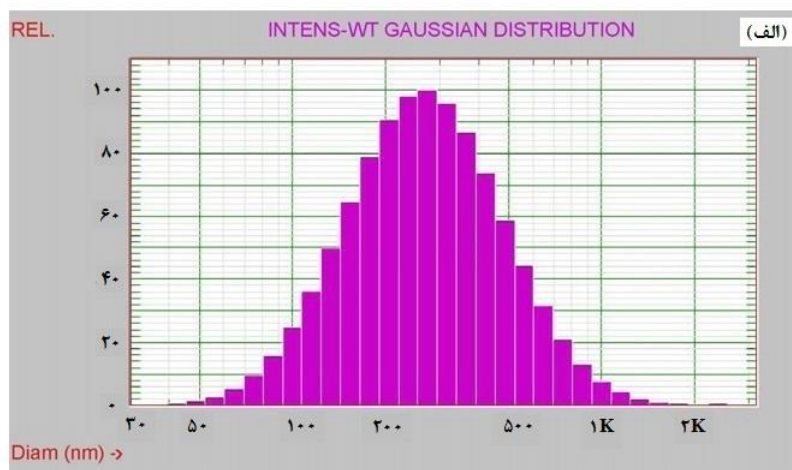
³ Freeze drying

تفرق نور لیزر (DLS. Zetsizer ZS 90, UK Malvern) با زاویه تفرق ۱۷۳ درجه و نیز Accusizer C770 (Nano PSS Inc. Santa Barbara, CA) توزیع قطر هیدرودینامیکی نانو الیاف سلولزی با غلظت ۰/۱ درصد وزنی در شکل ۱ آمده است. یک پیک در ناحیه حدود ۳۵۰ (از ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر) مشاهده شد. بر اساس تئوری Mie [۲۵] توزیع اندازه ذرات را می‌توان به توزیع حجم تبدیل کرد (شکل ۱). توزیع اندازه ذرات تعیین شده به صورت حجمی اندکی از توزیع اندازه ذرات تعیین شده به صورت شدت متفاوت است. همچنین از یک میکروسکپ الکترونی (MT9000 polarizing microscope, Meiji Techno Co. Ltd. Japan) مجهز به دوربین Cmos سه مگا پیکسل (Invenio 3S, DeltaPix) برای ارزیابی چندسازه‌های حاصله استفاده شد.

در نهایت، سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه تحت تیمار اولتراسوند (دستگاه سونیکاتور برانسون مدل Sonifier 250 ساخت شرکت Branson ultrasonics corporation به کار گرفته شد.) با فواصل زمانی ۱۰ دقیقه قرار گرفت. به منظور جلوگیری از آلودگی میکروبی چند قطره کلروفرم به سوسپانسیون اضافه شده و تا زمان استفاده در یخچال قرار داده شد. پلی‌لاکتیک اسید (PLA.2.4100.CL (۱۴۰۰۰۰) به صورت گرانول از شرکت (Kunststoff GmbH) FKur آلمان و کلروفرم به عنوان حلال PLA از شرکت Merck (آلمان) خریداری شد.

مشخصات نانوسلولز در حالت سوسپانسیون

نانو الیاف سلولزی با درصد مواد جامد ۴ درصد با استفاده از آب مقطر به غلظت ۰/۱ درصد وزنی رقیق شده و آنالیز کمی توزیع اندازه ذرات سوسپانسیون با استفاده از



قطر متوسط هیدرودینامیکی (میکرومتر)

شکل ۱- اندازه قطر نسبی نانوذرات سلولزی در سوسپانسیون

خشک کردن سوسپانسیون

قبل از خشک کردن، آب مقطر به سوسپانسیون اضافه شده و با استفاده از یک هم‌زن با سرعت بالا برای مدت ۴ دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه هم زده شد تا به غلظت وزنی نهایی ۲ درصد برسد. خشک کردن در هوای آزاد در اتاقک کلیما با رطوبت نسبی 65 ± 5 درصد و دمای 20 ± 2 درجه سانتی‌گراد انجام شد. سوسپانسیون بر روی ظروف پلاستیکی ریخته شده و بعد از رسیدن به وزن ثابت جمع‌آوری گردید. برای خشک کردن در کوره (SHEL LAB, Germany)، سوسپانسیون نانوسلولوز در دمای 105 درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. سوسپانسیون همگن نانو الیاف سلولزی به دستگاه خشک‌کن (nano spray-dryer B,90 (Büchi, Italy)) وارد و هوای خشک‌کننده ورودی پس از عبور از یک گرم‌کن الکتریکی، به صورت جریان هم‌جهت و مخلوط با سوسپانسیون وارد محفظه خشک‌کن گردید. از گاز نیتروژن با خلوص بالا به عنوان گاز تزریقی برای تشکیل قطرات سوسپانسیون استفاده گردید. پارامترهای عملیاتی خشک‌کن پاششی شامل دمای ورودی 175 درجه سانتی‌گراد، سرعت جریان گاز 540 لیتر در ساعت، سرعت پمپ $4/5$ میلی‌لیتر در دقیقه و سرعت جریان گاز خشک‌کن تقریباً 35 مترمکعب در ساعت بود. لازم به ذکر است که دمای خروجی روی 90 درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. تمام نانو فیبرهای خشک‌شده برای جلوگیری از جذب آب در داخل کیسه‌های پلاستیکی قرار داده شده و در دسیکاتور نگهداری شد. قبل از خشک‌کن انجمادی سوسپانسیون‌های نانو الیاف سلولزی (حدود 20 میلی‌لیتر) در ظرف‌های مخصوص در دمای -80 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت منجمد گردید، سپس سوسپانسیون‌های منجمد شده به یک دستگاه خشک‌کن انجمادی با دمای کندانسور -80 درجه سانتی‌گراد و قدرت خلاء 11 mTorr انتقال داده شد.

تهیه فیلم نانوجندسازه

انواع مختلف نانوفیبر سلولز (CNF) مختلف در کلروفورم پخش شد و به منظور پخش بهتر رشته‌های نانوفیبر و جداسازی کامل آن‌ها از یکدیگر، پخش‌شده‌ی CNF در کلروفورم، به مدت 6 ساعت در دمای اتاق در حمام اولتراسوند (USD 4R، ایتالیا) با فرکانس 30 kHz قرار گرفت. محلول 4 درصد وزنی PLA در کلروفورم تهیه

گردید و به مدت 4 ساعت در دمای اتاق هم زده شد تا گرانول‌ها به صورت کامل حل شده و محلول یکنواختی به دست آید. برای تهیه فیلم‌های نانوجندسازه از روش قالب‌ریزی محلول^۱ استفاده شد [۲۶ و ۲۷]. برای تهیه فیلم خالص PLA، 35 گرم از محلول PLA بر روی یک پلیت شیشه‌ای با قطر 10 سانتی‌متر ریخته شد و به مدت 24 ساعت در دمای اتاق خشک گردید. برای تهیه فیلم‌های نانوجندسازه، انواع مختلف CNF (۱ درصد) به محلول PLA اضافه شده و پس از 4 ساعت هم‌زدن، مخلوط نهایی به مدت 1 ساعت تحت تیمار اولتراسوند قرار گرفته و سپس بر روی سطح پلیت شیشه‌ای پخش گردید تا پس از خشک شدن فیلم‌هایی با ضخامت حدود 300 ± 5 میکرومتر، اندازه‌گیری شده توسط میکرومتر Alton با دقت 0.1 میلی‌متر (ساخت کشور فرانسه) تولید شود. در ادامه، پلیت‌ها در دمای اتاق به مدت 24 ساعت خشک شدند و پس از خشک شدن، فیلم‌های پیوسته و شفاف PLA، از سطح پلیت جدا گردید. فیلم‌های نانوجندسازه PLA/CNF شامل CNF‌های خشک‌شده به روش هوای آزاد (ADCNF)، CNF‌های خشک‌شده به روش کوره‌ای (ODCNF)، CNF‌های خشک‌شده به روش خشک‌کن پاششی (SDCNF) و CNF‌های خشک‌شده به روش خشک‌کن انجمادی (FDCNF) بودند. فیلم خالص PLA نیز با نام PLA مشخص گردید.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

مقاومت کششی (σ_B)، درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست (ϵ_B) و مدول یانگ (E) فیلم‌ها طبق استاندارد ASTM D882-91 (ASTM، ۱۹۹۶) اندازه‌گیری شد. برای این کار از دستگاه آزمون مکانیکی مدل Roell FR010 ساخت شرکت Zwick آلمان استفاده گردید. ابتدا نمونه‌ها به مدت 24 ساعت در رطوبت نسبی 55 درصد واجد شرایط شدند و سپس سه نمونه از هر کدام از فیلم‌ها به شکل دمبلی با ابعاد 8×0.5 cm بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب 50 mm و 3 mm/min تعیین و داده‌ها توسط یک رایانه ثبت گردید.

¹ Solution casting method⁵ SEM

میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی ساختار و اندازه‌ی نانو الیاف حاصل، میکروسکوپ الکترونی مدل Philips XL30 SEM, Heindoven, NL و برای تصویربرداری از تمامی نمونه‌ها از یک ولتاژ ۱۵ کیلوولت استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها برای تصویربرداری، مقداری از پودرهای حاصله روی صفحه‌ی کربنی دستگاه اندود (K-550X sputter) قرار داده شد و با طلا برای مدت ۴ دقیقه اندود گردید و سپس از نمونه‌ها در دمای محیط آزمایشگاه تصاویر SEM تهیه گردید.

نتایج و بحث

خشک کردن در هوای آزاد

در روش هوای آزاد، همانند روش خشک‌کنی در کوره، تبخیر آب شامل دوره خشک شدن با نرخ ثابت، نزولی اول و نزولی دوم است. در دوره خشک شدن با سرعت ثابت، نانو فیبرهای سلولز با انقباض حجم سوسپانسیون با تبخیر آب به یکدیگر نزدیک می‌شوند. در این فرآیند، نیروهای موئین که عمدتاً برای جابجایی نانو فیبرهای سلولز مورداستفاده قرار می‌گیرند، به تبع تبخیر آب افزایش می‌یابد. هنگامی که سطح نانو الیاف سلولزی یا سطوح جزئی آن‌ها درگیر می‌شوند، آن‌گاه اولین دوره کاهش سرعت خشک شدن شروع می‌شود و تبخیر آب ابتدا از روی سطح نانو فیبرهای سلولز آغاز می‌گردد. کشش موئینه به حداکثر مقدار خود رسیده و نفوذ بخار اوج خواهد گرفت. هم‌زمان، نانو فیبرهای سلولز به یکدیگر نزدیک‌تر می‌شوند. وقتی نرخ انتقال آب از سمت داخل سوسپانسیون نانو الیاف سلولزی به سطح در معرض کوچک‌تر از نرخ نفوذ آب در سطح است، خشک شدن وارد دوره کاهش سرعت خشک شدن ثانویه شده و به‌طور کامل در درون سوسپانسیون نانو الیاف سلولزی رخ می‌دهد. در این لحظه فاصله بین نانو فیبرهای سلولز بسیار کمتر شده و تماس مولکولی در نتیجه تأثیرات هم‌زمان نیروهای موئینه و پخش صورت می‌گیرد. در این شرایط، پیوند هیدروژنی بین مولکولی قوی منجر به تشکیل یک شبکه فیبری به هم‌پیوسته و مواد نسبتاً جامد حجیم می‌شود. CNF های خشک شده به این روش دارای سطح بالای صاف‌تری نسبت به سطح زیرین بودند. قرار گرفتن نسبتاً طولانی مدت سوسپانسیون CNF در دمای اتاق باعث ته‌نشینی ذرات

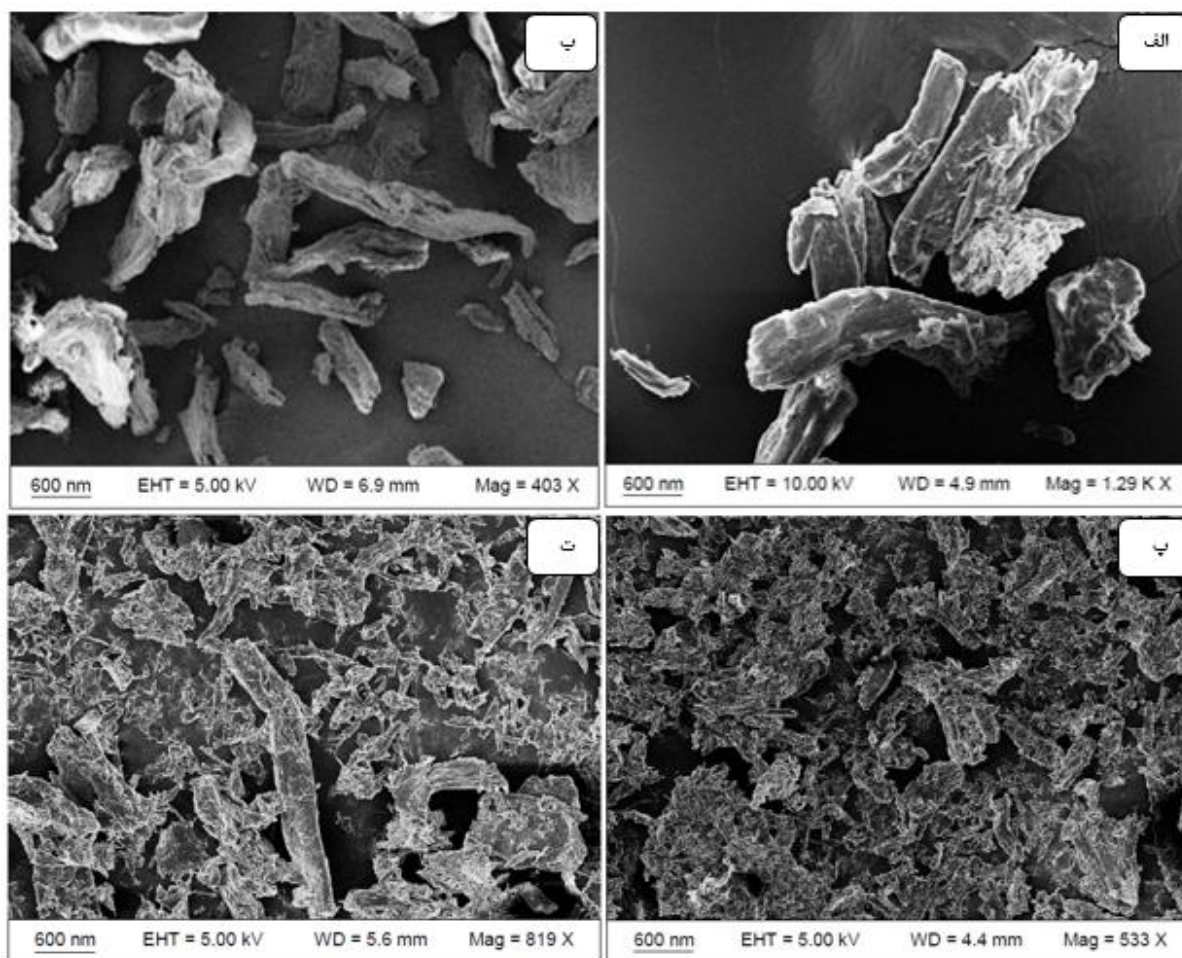
بزرگ در ته ظرف شده بود که این به معنای عدم پایداری حرارتی^۱ سوسپانسیون نانو الیاف سلولزی است. بخش‌هایی از الیاف در سوسپانسیون اولیه (اصلی) دارای قطر زیر ۵۰ نانومتر بودند که با مشاهدات (شکل ۱) منطبق است.

خشک کردن انجمادی سوسپانسیون نانو الیاف

سلولزی

خشک کردن انجمادی یک فرآیند دومرحله‌ای، منجمد کردن با فرآیند انجماد و خشک کردن تحت خلاء با تصعید آب یخ‌زده و جداسازی آبی که منجمد نشده است. از این رو سه مرحله در خشک کردن انجمادی به وقوع می‌پیوندد: مرحله‌ی انجماد (منجمدسازی)، مرحله‌ی خشک کردن اولیه و مرحله‌ی خشک شدن ثانویه. مرحله‌ی منجمدسازی اولین مرحله برای جداسازی نانو الیاف سلولز از آب (آب آزاد و آب آغشتگی منجمد شده) است که به‌صورت کریستال‌های یخ است. مرحله‌ی خشک کردن اولیه برای تصعید کریستال‌های یخ جداشده‌ی تشکیل یافته در مرحله‌ی اولیه است درحالی‌که حذف آب آغشتگی منجمد نشده‌ی جذب شده توسط نانو الیاف سلولز عمدتاً طی مرحله‌ی خشک کردن ثانویه انجام می‌شود. فرآیند کلی خشک کردن انجمادی تا حد زیادی به مرحله‌ی منجمدسازی بستگی دارد و کلوخه‌های کریستال‌های نانوسلولز ممکن است طی مرحله‌ی سوم خشک شدن تشکیل شود. در مرحله‌ی سوم خشک شدن آب آغشتگی منجمد نشده با دماهی ماده تحت خلاء حذف می‌گردد؛ بنابراین بخار آب پخش می‌شود و ممکن است تغییرات ساختاری و جابجایی نانو الیاف سلولز را موجب گردد. مورفولوژی نانو الیاف سلولزی خشک شده به روش انجمادی در شکل ۲ (۲-ت) نشان داده شده است. نمونه‌های خشک شده شبیه به مواد ورقه‌ای بوده که بسیار متفاوت از نمونه‌های خشک شده به روش خشک‌کن پاششی (۲-پ)، خشک‌کن کوره‌ای (۲-ب) و نمونه‌های خشک شده در هوای آزاد (۲-الف) است. طول و پهنای بلند نتیجه‌ی تجمع جانبی نانو الیاف سلولز است. این تجمع جانبی (به هم‌پیوستگی عرضی) توسط Peng و همکاران (۲۰۱۱) تشریح شده است. ضخامت این مواد ورقه‌ای شکل در حد نانومتر هم می‌تواند باشد [۲۸].

¹ Thermal stability



شکل ۲- مورفولوژی نانوالیاف سلولوزی خشک شده به روش (الف) هوای آزاد، (ب) کوره، (پ) خشک کن پاششی، (ت) خشک کن انجمادی

عنوان کردند که نانوکریستال سلولز متشکل از چندین کریستال جانبی موازی بوده که هر یک از لایه‌ها دارای ضخامت نانومتری است [۲۸]. به دلیل ساختار ورقه‌ای سلولز، پیوند هیدروژنه‌ی ضعیف گزارش شده در منابع [۳۰] یا پیوندهای آب‌گریز [۳۱] بین ورقه‌های مختلف سلولز بسیار ساده‌تر از پیوند هیدروژنی جانبی شکسته می‌شوند [۳۲].

خشک کردن پاششی نانو الیاف سلولزی

هزینه منابع انسانی و تعمیر و نگهداری پایین خشک کن پاششی باعث شده است که فرآیند خشک کن پاششی برای کاربردهایی که در آن مواد با ویژگی‌های خاص مورد نیاز است استفاده شود. خشک کردن سوسپانسیون نانو الیاف سلولزی در خشک کن پاششی از

با بررسی دقیق‌تر ریخت‌شناسی ذرات حاصل از خشک کن انجمادی می‌توان فهمید که این ذرات تا حدی شبیه به ذرات حاصل از خشک کن کوره‌ای می‌باشند. در طی فرآیند خشک کن انجمادی نیروهای موئینه به حداقل رسیده و از این رو ماده حاصله حجیم نیست [۲۹]. از این رو نیروهای موئینه عامل اصلی تشکیل مواد حجیم در فرآیند خشک کن کوره‌ای می‌باشند. تجمع جانبی می‌تواند به دلیل نیروهای انتشار^۱ و یا شاید پیوند هیدروژنی باشد. این می‌تواند به این معنا باشد که نانو فیبرهای سلولز در سوسپانسیون به‌طور ساده در لایه‌های جانبی هم‌آرایی شده‌اند. هر لایه دارای مقدار متفاوتی از نانوفیبرهای پیوند یافته به‌طور جانبی است. Peng و همکاران (۲۰۱۱)

^۱ Diffusion

نانو فیبرهای سلولز با ابعاد و ریخت‌شناسی‌های مختلف شد. استفاده از روش‌های هوای آزاد و کوره روش‌های مناسبی برای تولید نانو الیاف سلولزی با مقیاس نانومتر نمی‌باشند درحالی‌که با به‌کارگیری روش خشک‌کن پاششی و خشک‌کن انجمادی می‌توان به نانو سلولزی در مقیاس نانو دست‌یافت. از نقطه‌نظر مقایسه، روش خشک‌کردن نقطه بحرانی برای تولید ذرات در مقیاس نانو روش مناسب‌تری است ولی هزینه‌ی آن بسیار بالاتر (به دلیل استفاده از فرآیند جابجایی حلال) بوده که تولید صنعتی را تقریباً غیرممکن می‌سازد [۳۶]. همچنین نانو فیبریل‌های تولیدشده به این روش به‌آسانی قادر به تشکیل کلوخه‌های جامد می‌باشند. گذشته از این، ساختار بشدت شبکه‌ای سلولز خشک‌شده به روش خشک‌کردن نقطه بحرانی می‌تواند کاربردهای پودر حاصله در تولید چندسازه‌ها را به دلیل مشکلات مربوط به پخش در سیستم‌های ترموپلاستیک متداول محدود سازد. خشک‌کن پاششی منجر به تولید مواد با مورفولوژی‌های گوناگون می‌شود درحالی‌که خشک‌کن انجمادی موجب تشکیل مواد ورقه‌ای شکل ناشی از کلوخه شدگی جانبی می‌شود. از نقطه‌نظر اقتصادی روش خشک‌کن انجمادی بین ۵ تا ۱۰ برابر گران‌تر از روش خشک‌کن پاششی است [۳۷ و ۳۸]. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از چهار روش آزمایشگاهی مورد مطالعه، روش خشک‌کن پاششی روش مناسب برای تولید نانو الیاف سلولزی به‌صورت پودر است.

خواص مکانیکی چندسازه‌های PLA/CNF

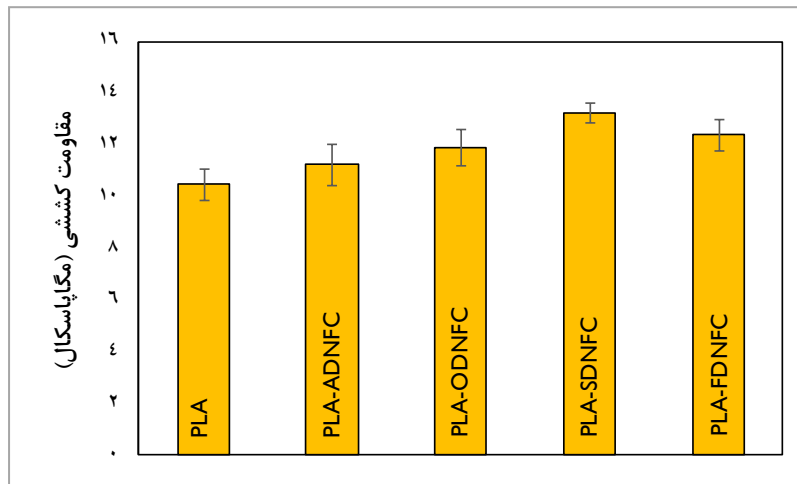
مقاومت کششی (σ_b)، درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست (ϵ_b) و مدول یانگ (E) فیلم‌های PLA حاوی درصد‌های مختلف CNF در شکل ۳ نشان داده شده است. σ_b نانو چندسازه‌ها با افزایش میزان CNF افزایش یافت و فیلم PLA-SDCNF بالاترین میزان σ_b (۱۳/۴۲ مگاپاسکال) را نشان داد که ۲۱/۴۷ درصد بیشتر از مقدار این پارامتر در فیلم خالص PLA بود (۱۰/۶۰ مگاپاسکال) (شکل ۳ الف)).

طریق اتمیزه کردن^۱ مواد در تماس با هوای داغ انجام می‌شود. قطرات به محض افتادن در درون اتاقک خشک‌کن تبخیر می‌شوند. برای سوسپانسیون نانو الیاف سلولزی دو مدل قطره می‌تواند در حین فرآیند اتمیزه کردن تشکیل شود: قطرات نانو الیاف سلولزی بدون فیبریل‌های جانبی (بیرون زده) و قطرات نانو الیاف سلولزی با فیبریل‌های جانبی. طول فیبریل‌های اولیه در سوسپانسیون منجر به ایجاد وجه تمایز می‌شود. خشک‌کردن اولین نوع قطرات نانو الیاف سلولزی منجر به ایجاد ذرات کروی شکل کوچک می‌شود که تا حدی شبیه به نانو کریستال سلولز است. برای نوع دوم قطرات نانو الیاف سلولزی بخشی از فیبریل‌های اولیه بلند نانو الیاف سلولزی از قطره بیرون زده می‌شود. در اینجا دوره خشک شدن با نرخ ثابت وجود ندارد. با چسبیدن فیبریل‌های کوچک نانو الیاف سلولز به فیبریل‌های بلند، کلوخه‌های نانو ذرات سلولز در سوسپانسیون تشکیل شد. ذرات تشکیل شده با شکل‌های نامنظم که اندازه‌ای در حد چندین میکرومتر داشتند در ریزنگارهای SEM ملاحظه گردید. همچنین بخشی از ذرات در مقیاس نانومتر (صدها نانومتر) مشاهده شد.

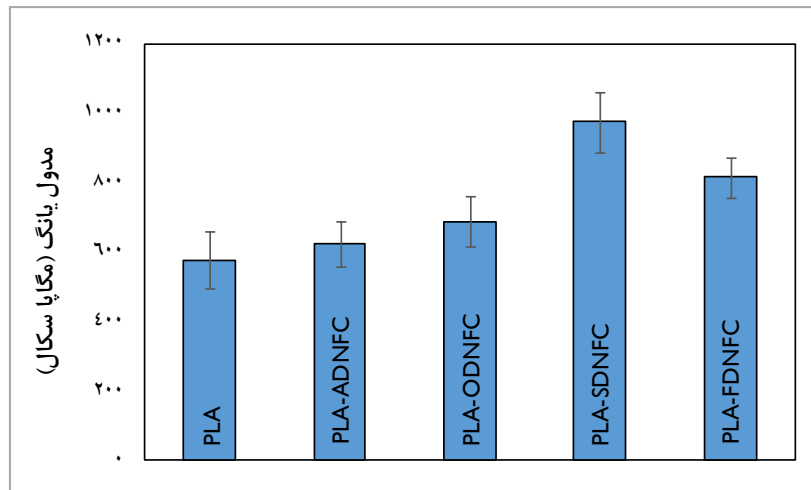
حداکثر دمایی که نانوالیاف سلولزی در حین خشک‌کن پاششی تجربه می‌کنند بین ۷۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد است. تیمار حرارتی می‌تواند درجه بلورینگی را افزایش دهد [۳۳]. درعین حال باز بلورینگی یا کریستالی شدن مجدد سلولز بی‌شکل در حین مواجهه با گرما و رطوبت مشاهده شده است [۳۴] که فرآیند خشک‌کن پاششی این بستر را فراهم می‌کند. کلوخه شدن فیبریل‌های نانوفیبر سلولز ممکن است فرصت دیگری برای افزایش شاخص بلورینگی نانوالیاف سلولز خشک‌شده به روش پاششی را فراهم کند. تحت شرایط غیر آبی یا محلول‌های با درصد مواد جامد بالا پیوند هیدروژنی در سلولز به‌طور مستقیم در بین گروه‌های هیدروکسیل زنجیره سلولز اتفاق می‌افتد [۳۵]. پیوند هیدروژنی منجر به نزدیک شدن فیبریل‌های نانوسلولز به یکدیگر شده و کلوخه‌های سفت ناشی از تشکیل ساختار بلورینه را سبب می‌شوند.

فن‌های مختلف خشک‌کردن منجر به تشکیل

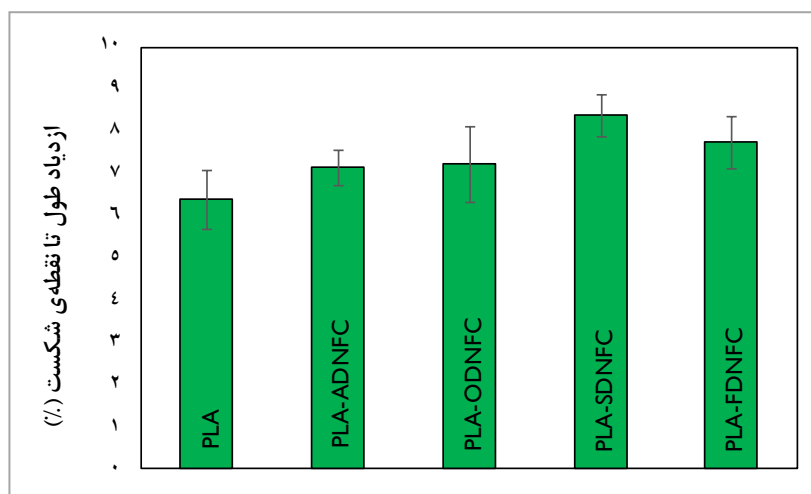
^۱ Atomization



شکل ۳ (الف)- مقاومت کششی فیلم PLA خالص و نانوچندسازه‌های PLA/CNF



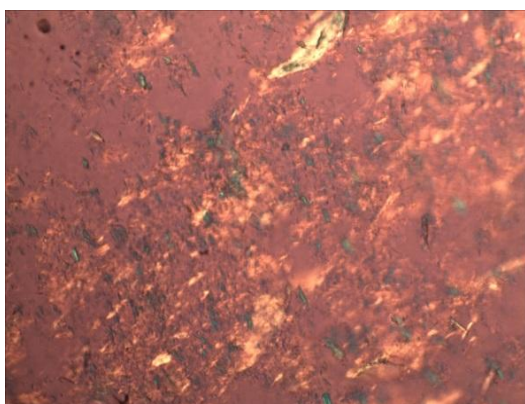
شکل ۳ (ب)-مدول یانگ فیلم PLA خالص و نانوچندسازه‌های PLA/CNF



شکل ۳ (پ)-ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلم PLA خالص و نانوچندسازه‌های PLA/CNF

خواص مکانیکی فیلم PLA چشم‌گیر بود و بالاترین مقاومت کششی فیلم PLA و انعطاف‌پذیری آن مربوط به CNF های حاصل از روش خشک‌کن پاششی بوده و کمترین مربوط به CNF های حاصل از روش هوای آزاد بود. مقادیر بالای σ_b و E با افزایش نانوفیبر را می‌توان به افزایش میزان بلورینگی PLA به دلیل حضور توده‌های CNF نسبت داد. افزایش استحکام و مقاومت به کشش پلیمرها و کاهش درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست با افزایش میزان بلورینگی امری بدیهی است و این امر در مورد PLA نیز صادق است. در مورد نانوچندسازه‌های PLA حاوی انواع دیگر نانوفیبرهای سلولزی نیز نتایج مشابهی گزارش شده است [۲۶، ۴۱ و ۴۲]. Yu و همکاران (۲۰۱۰) نشان دادند که با افزایش مقدار فیبر سلولزی در ماتریس PLA، ϵ_b در تمامی غلظت‌ها افزایش می‌یابد [۴۳]؛ بنابراین این نتایج نشان می‌دهد که اثر تقویت‌کنندگی CNF به‌اندازه ذرات آن و درجه‌ی پخش‌پذیری آن در ماتریس پلیمر بستگی دارد. این موضوع در ارتباط با سطح ویژه نانوفیبرهای سلولزی و انرژی سطحی بالای آن‌هاست که نتیجه آن افزایش قابلیت پیوندیابی است [۴۴]. همچنین میزان مطابقت نانوفیبر سلولزی با ماتریس پلیمری که به شکل مناسبی عمل انتشار و انتقال تنش را در چندسازه انجام می‌دهد، می‌تواند دلیلی دیگر بر این نتایج باشد [۴۵] و [۴۶]. از سوی دیگر، کاربرد نانوفیبرهای سلولزی سبب افزایش طول شکست نمونه شدند که با نتایج گزارش شده توسط Martins و همکاران در سال ۲۰۰۹ مطابقت دارد [۴۷].

مقادیر مدول الاستیسیته کششی (مدول یانگ) نیز با افزایش میزان MCNF افزایش یافت و نانوچندسازه حاوی CNF حاصل از خشک‌کن پاششی، دارای حداکثر مقدار E بود (۹۷۵ مگاپاسکال) که حدود دو برابر بیشتر از مدول یانگ فیلم PLA خالص (۵۸۰ مگاپاسکال) است (شکل ۳ (ب)). افزایش میزان σ_b و استحکام فیلم PLA با افزودن CNF نشان‌دهنده‌ی سازگاری بین سطحی مطلوب این دو ماده است. معمولاً در مورد تأثیر اکثر نانوتقویت‌کننده‌ها، ϵ_b و E با هم نسبت معکوس داشته و با افزایش مدول یانگ، درصد ازدیاد طول کاهش می‌یابد اما همان‌طور که مشخص است افزودن CNF به سیستم صرف‌نظر از نوع آن، هردوی این پارامترها رو به افزایش می‌گذارند که این امر نشان‌دهنده‌ی تأثیر منحصر به فرد نانوفیبر و سازگاری آن با PLA است (شکل ۳ (پ)). نکته جالب توجه اثربخشی نانوالیاف سلولزی در غلظت اندک است (شکل ۴-الف). جزء حجمی نانوتقویت‌کننده، نحوه‌ی پخش آن در ماتریس پلیمر و نوع برهمکنش بین نانوذرات و رشته‌های پلیمر از جمله عواملی است که ϵ_b فیلم‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳۹]؛ بنابراین هرچند که می‌توان با اصلاح شیمیایی CNF قابلیت پخش یکنواخت آن در فیلم را افزایش داد، اما افزایش بیش از حد جزء حجمی و توده شدن CNF منجر به ایجاد مناطق غیریکنواخت در داخل ماتریس شده و با تضعیف انتقال تنش از ماتریس پلیمر، باعث شکست فیلم‌ها در کرنش‌های پایین می‌شود (شکل ۴-ب) [۴۰]. به‌طور کلی تأثیر افزودن انواع مختلف CNF بر روی



(ب)



(الف)

شکل ۴- (الف). پراکنش یکنواخت CNF در داخل ماتریس
(ب). توده شدن CNF و ایجاد مناطق غیریکنواخت در داخل ماتریس

نتیجه‌گیری

می‌تواند کاربردهای پودر حاصله در تولید چندسازه‌ها را به دلیل مشکلات مربوط به پخش در سیستم‌های ترموپلاستیک متداول محدود سازد. از نقطه نظر تولید مواد در مقیاس نانو روش خشک‌کن پاششی با توجه به قابلیت بالای آن در تولید ذرات در مقیاس نانو توصیه می‌شود. از بین روش‌های مورد مطالعه فقط پودرهای تهیه شده به روش پاششی در محدوده مقیاس نانو بوده و قابلیت ارتقاء چشم‌گیر خواص مکانیکی فیلم‌های بر پایه پلی‌لاکتیک اسید (PLA) را دارا بودند. پیشنهاد می‌شود در مطالعات بعدی از پودرهای حاصله در ماتریس‌های پلیمری مختلف استفاده و همچنین تأثیر اصلاح شیمیایی روی پودرهای نانوسلولز بررسی گردد.

خواص ریخت‌شناسی نانوفیبرهای سلولز خشک‌شده به روش خشک‌کردن و ویژگی‌های ماده اولیه بستگی دارد. مکانیسم تشکیل کلوخه در نانوالیاف سلولزی برای هر یک از روش‌ها متفاوت است. روش خشک‌کن انجمادی باعث تولید ساختارهای شبکه‌ای با مقیاس ماکرو (گاهی تا نانو) شد. فقط روش خشک‌کن پاششی منجر به تولید ذرات نانوالیاف سلولزی از ماکرو تا نانو شد و مشخص گردید که پودرهای حاصل از این روش قابلیت استفاده به‌عنوان مواد افزودنی یا پرکننده در ساخت چندسازه‌های بر پایه‌ی پلیمرهای ترموپلاستیک را دارا می‌باشند. ساختار بشدت شبکه‌ای سلولز خشک‌شده به روش خشک‌کن انجمادی

مراجع

- [1] Beecher, J.F., 2007. Organic materials: wood, trees and nanotechnology. *Nature Nanotechnology*, 2:466–467.
- [2] Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A. and Sain, M., 2008. Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources*, 3(3):929–980.
- [3] Siro, I. and Plackett, D., 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17:459–494.
- [4] Siqueira, G., Bras, J. and Dufresne, A., 2010. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2:728–765.
- [5] Habibi, Y., Lucia, L.A. and Rojas, O.J., 2010. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110:3479–3500.
- [6] Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A.N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A.S., Bismarck, A., Berglund, L.A. and Peijs, T., 2010. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45:1–33.
- [7] Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D. and Dorris, A., 2011. Nanocelluloses: a new family of naturebased materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50:5438–5466.
- [8] Moon, R.J., Marini, A., Nairn, J., Simonsen, J. and Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40:3941–3994.
- [9] Peng, Y., Gardner, D.J. and Han, Y., 2012. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose*, 19(1): 91-102.
- [10] Virozub, A., Haimovich, N. and Brandon, S., 2009. Three dimensional simulations of liquid bridges between two cylinders: Forces, Energies and Torques. *Langmuir*, 25:12836-12842.
- [11] Ferguson, W., 2012. Why wood pulp is world's new wonder material. *New Scientist*, 2878:24.
- [12] Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. and Bras, J., 2012. Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90: 735–764.
- [13] Azeredo, H.M.C., 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 42: 1240–1253.

- [14] Fernandez, A., Cava, D., Ocio, M. J. and Lagaron, J. M., 2008. Perspectives for biocatalysts in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 19(4): 198–206.
- [15] Goring, D.A.I., 1963. Thermal softening of lignin, hemicelluloses and cellulose. *Pulp Paper Magazine Can*, 64(12):T517–T527.
- [16] Gardner, D.J., Oporto, G.S., Mills, R. and Samir, M.A.S.A., 2008. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22:545–567.
- [17] Gardner, D.J., Oporto, G.S., Mills, R. and Samir, M.A.S.A., 2008. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22:545–567.
- [18] Nakamura, K., Hatakeyma, T. and Hatakeyma, H., 1981. Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry. *Journal of the Textile Institute*, 72(9):607–613.
- [19] Weise, U., Maloney, T. and Paulapuro, H., 1996. Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibres. *Cellulose*, 3:189–202.
- [20] Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z. and Tshabalala, M.A., 2013. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose*, 20(5): 2379–2392.
- [21] Nandiyanto, A.B.D. and Okuyama, K., 2011. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Advanced Powder Technology*, 22:1–19.
- [22] Masters, K., 1985. *Spray Drying handbook*, fourth ed., Longman Scientific & Technical, London, U.K., 696 p.
- [23] Quinn, J.J., 1965. The economics of spray drying. *Industrial and Engineering Chemistry*, 57:35–37.
- [24] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J., Entezami, A.A. and Khosrowshahi Asl, A., 2012. Studying the effect of modified cellulose nanofibers on the functional properties of poly (lactic acid) based biodegradable packaging. *Research Institute of Food Science and Technology*, 2(3): 205–218. (In Persian).
- [25] Mie, G., 1908. Beitrage zur optic truber medien, speziell kolloidaler metallosungen. *Annalen der Physik*, 4:377–445.
- [26] Pei, A., Zhou, Q. and Berglund, L.A., 2010. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly (L-lactide) (PLLA)–Crystallization and mechanical property effects. *Composites Science and Technology*, 70: 815–821.
- [27] Petersson, L. and Oksman, K., 2006. Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composites Science and Technology*, 66: 2187–2196.
- [28] Cheng, Q., Wang, S. and Rials, T.G., 2009. Poly (vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. *Composites: Part A*, 40: 218–224.
- [29] Pelton, R., 1993. A model of the external surface of wood pulp fibers. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 8(1):113–119.
- [30] Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H. and Langan, P., 2003. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I alpha from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 125:14300–14306.
- [31] Jarvis, M., 2003. Cellulose stacks up. *Nature*, 426:611–612.
- [32] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. and Wagenknecht, W., 1998. *Comprehensive cellulose chemistry*. Volume 1, fundamentals and analytical methods. Wiley-VCH, New York. 282 p.
- [33] Yildiz, S. and Gumuskaya, E., 2007. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Building Environment*, 42: 62–67.
- [34] Hatakeyama, H., 1981. Structural change of amorphous cellulose by water- and heat-treatment. *Die Makromolekulare Chemie*, 182: 1655–1668.
- [35] Tanaka, F. and Fukui, N., 2004. The behavior of cellulose molecules in aqueous environments. *Cellulose*, 11:33–38.

- [36] Pakowski, Z., 2007. Modern methods of drying nanomaterials. *Transport in Porous Media*, 66:19–27.
- [37] Desobry, S.A., Netto, F.M. and Labuza, T.P., 1997. Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for b-Carotene encapsulation and preservation. *Journal of Food Science*, 62: 1158–1162.
- [38] Filkova, I., Huang, L.X. and Mujumdar, A.S., 2007. Industrial spray drying systems. In: *Handbook of industrial drying*, 3rd ed. CRC Press, New York, pp 215–254.
- [39] Kowalczyk, M., Piorkowska, E., Kulpinski, P. and Pracella, M., 2011. Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *Composites: Part A*, 42: 1509-1514.
- [40] Iwatake, A., Nogi, M. and Yano, H., 2008. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Composites Science and Technology*, 68: 2103-2106.
- [41] Raquez, J.M., Murena, Y., Goffin, A.L., Habibi, Y., Ruelle, B., DeBuyl, F. and Dubois, P., 2012. Surface modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach. *Composites Science and Technology*, 72: 544–549.
- [42] Habibi, Y. and Dufresne, A., 2008. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. *Biomacromolecules*, 9: 1974-1980.
- [43] Yu, T., Ren, J., Li, S., Yuan, H. and Li, Y., 2010. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly (lactic acid)/ramie composites. *Composites: Part A*, 41: 499-505.
- [44] Filson, P.B. and Dawson-Andoh, B.E., 2009. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocelluloses derived materials. *Bioresource Technology*, 100: 2259–2264.
- [45] Das, K., Ray, D., Bandyopadhyay, N.R., Sahoo, S., Mohanty, A.K. and Misra, M., 2011. Physico-mechanical properties of the jute micro/nanofibril reinforced starch/polyvinyl alcohol biocomposite films. *Composites Part B: Engineering*, 42 (3):376-381.
- [46] 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.
- [47] Martins, I.M.G., Magina, S.P., Oliveira, L., Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P. and Gandini, A., 2009. New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose. *Composites Science and Technology*, 69 (13):2163-2168.

The effect of different drying methods on cellulosic nanofibers and resulting composites

Abstract

In this study, the effect of different drying methods on cellulosic nanofibers and resulting composites was investigated. Four methods were examined to dry nanofibrillated cellulose suspensions: air drying, oven drying, spray-drying and freeze drying. The particle size and morphology of the CNFs were determined via dynamic light scattering, scanning electron microscopy, and morphological analysis. Freeze drying formed ribbon-like structures of the CNFs with nano-scale thicknesses. Width and length were observed in tens to hundreds of microns. Spray-drying formed particles with a size distribution ranging from nanometer to several microns. Spray-drying is proposed as a technically suitable manufacturing process to dry CNF suspensions not only with dimension in nano range but also improving mechanical properties of poly (lactic acid) based composites.

Key words: cellulose nanofibrils, spray-drying, freeze drying, morphology, dynamic light scattering.

H. Pirayesh^{1*}
M. Azadfallah²
K. Doosthoseini³
P. Blasi⁴
H. Yousefi⁵

¹Department of Wood and Paper, Faculty of Natural Resources, Behbahan Khatam Alanbia University Of Technology, Behbahan, Iran.

² Assistant Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, karaj, Iran.

³ Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, karaj, Iran.

⁴ Professor, Department of Pharmaceutical Sciences of the University of Perugia, Italy.

⁵ Assistance Professor, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agriculture and Natural Resources, Gorgan, Iran.

Corresponding author:
pirayesh.h@ut.ac.ir

Received: 2015.05.24
Accepted: 2015.07.25