

مروری بر ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی / سلولز

زینب رشیدی کیا^۱، مهدی مشکور^۱، ابوالقاسم خزاعیان^۱

۱- دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ

چکیده

این مطالعه مروری است بر ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری رزین اپوکسی تقویت شده با نانوساختارهای سلولزی که به دلیل ارائه خواص مکانیکی و فیزیکی ویژه‌ی بالا، نظیر مدول الاستیسیته و استحکام کششی قابل ملاحظه، پتانسیل‌های کاربردی فراوانی برای آن‌ها در صنعت قابل پیش‌بینی و تصور است. در میان انواع ماتریس‌های پلیمری، رزین‌های اپوکسی به عنوان پلیمری ترموست با کارایی بالا و ویژگی‌های مطلوب و با ارائه بهترین مقاومت‌های مکانیکی، پایین‌ترین جمع‌شدگی و آبرفتگی و بالاترین تنوع کاربردی را نشان داده‌اند. در سالیان اخیر، همگام با پیشرفت فناوری نانو، انواع متنوعی از نانوالیاف و ساختارهای سلولزی معرفی شده و در تولید انواع نانوکامپوزیت‌های ماتریس پلیمری به عنوان عوامل تقویت کننده مورد استفاده و بررسی قرار گرفته‌اند. اصلاح طبیعت آبدوست نانوساختارهای سلولزی که از فراوانی گروه‌های هیدروکسیل در ساختار آن ناشی می‌گردد، با هدف رسیدن به مطلوب‌ترین سطح کارایی در نانوکامپوزیت‌ها، طیف وسیعی از مطالعات را به خود تخصیص داده است. چنان‌که پیش‌بینی می‌شود در سال‌های آتی نانوالیاف سلولزی آمیخته با رزین‌های مهندسی همچون رزین اپوکسی در طیف بسیار گسترده‌ای جایگزین بسیاری از مواد مصرفی کنونی در صنایع مختلف خواهند بود. با توجه به اهمیت ویژگی‌های مکانیکی در توسعه کاربردی - صنعتی مواد، لزوم این مطالعه بیش از پیش آشکار می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت پلیمری، رزین اپوکسی، نانوسلولز، ماتریس پلیمری، خواص مکانیکی

Rashidikia@yahoo.com

۱- مقدمه

در دهه‌ی گذشته تلاش‌های فراوانی جهت یافتن و فراورش مواد زیست پایه با ویژگی‌های مهندسی مطلوب جهت توسعه‌ی زمینه‌های کاربردی آن‌ها در صنایع همچون ساختمان‌سازی، خودرو، الکترونیک، نظامی و نظایر آن‌ها به عمل آمده است (Kuo و همکاران، ۲۰۱۳). از سال ۱۹۹۰ کامپوزیت پلیمری الیاف طبیعی به عنوان جایگزینی برای کامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با الیاف شیشه به وجود آمدند (Masoodi و همکاران، ۲۰۱۲). کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری الیاف طبیعی متشکل از رزین اپوکسی- الیاف کنف و پلی پروپیلن در ترکیب با الیاف کتان و نی چینی و ... به دلیل قیمت و دانسیته پایین، منجر به تولید سازه‌هایی سبک اما مستحکم شده‌اند و استفاده از آن‌ها در صنعت بسیار مورد توجه می‌باشند (Joshi و همکاران، ۲۰۰۴). از طرفی کامپوزیت‌های پلیمری طبیعی نسبت به کامپوزیت‌های پلیمری متداول سنتزی، دارای امتیازاتی مانند زیست تخریب‌پذیری، قدرت خوردگی و فرسایش کمتر ماشین آلات را داشته و ثابت شده است در صورت استفاده به عنوان پوشش داخلی خودرو موجب افزایش بازیابی انرژی و کاهش ناراحتی‌های پوستی و تنفسی خواهد شد (Joshi و همکاران، ۲۰۰۴). سلولز به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد فراوان نظیر: زیست سازگاری، زیست تخریب‌پذیری، تجدید شونده، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جالب توجه، قابلیت دسترسی و قیمت پایین آن همواره در کانون توجه مهندسين علم مواد بوده است. پیشرفت نانو تکنولوژی ظهور محصولاتی نوین از سلولز را با ساختارهای نانومتری قابل استفاده موجب گردید که به سبب این ابعاد بسیار کوچک و در مقابل سطح ویژه بسیار بالا ویژگی‌هایی به مراتب خاص‌تر و مهم‌تر را در مقایسه با هم‌نوع میکرومقیاس خود بروز می‌دهد. خواص مهندسی عالی چون سختی، مدول یانگ و پایداری حرارتی بالا تنها بخش کوچکی از قابلیت‌های این کوچک ذره نیرومند می‌باشد (Kuo و همکاران، ۲۰۱۳). براساس مطالعات انجام شده نانو الیاف‌های سلولزی (NFC) اخیراً مقاومت کششی بیشتر از ۲۰۰ MPa و مدول الاستیسیته ۱۴ GPa را نشان داده اند (Henriksson و همکاران، ۲۰۰۸). اگرچه پتانسیل‌های کاربردی نانوالیاف سلولزی با در نظر گرفتن ویژگی‌های پایداری حرارتی و مکانیکی

مطلوب، بسیار قابل توجه می‌باشد اما طبیعت آبدوست آن‌ها که ناشی از حضور گروه‌های هیدروکسیل فراوان در ساختارشان می‌باشد، کاربرد آن‌ها را محدود ساخته است و آبدوستی سلولز باعث عدم ثبات ابعادی و کاهش استحکام مکانیکی کامپوزیت‌های نهایی می‌شود. بنابراین تلاش فراوانی جهت اصلاح شیمیایی الیاف طبیعی برای سازگاری بیشتر آن‌ها با ماتریس‌های پلیمری آبریز انجام شده است (Kuo و همکاران، ۲۰۱۳). از طرفی استفاده از NFC و ترکیب آن با پلیمرهای ترموپلاستیک (گرمانرم) و ترموست (گرماسخت) مختلف به منظور دسترسی به خواص ارزشمندی مانند ویژگی‌های نوری عالی، هدایت حرارتی بالا و همچنین جذب آب کم، توسعه یافته است. در میان ماتریس‌های پلیمری، رزین‌های اپوکسی به عنوان پلیمر ترموست با کارایی بالا و ویژگی‌های مطلوب، پایین‌ترین جمع‌شدگی و آبرفتگی و بالاترین تنوع کاربردی را از بدنه‌ی موشک تا پرکننده‌های دندان دارا می‌باشند (Kuo و همکاران، ۲۰۱۳). به همین سبب رزین اپوکسی به عنوان یکی از بسته‌های پلیمری مورد مصرف با نانوالیاف سلولزی انتخاب شده و تلاش‌های فراوانی به منظور اصلاح و بهبود ویژگی‌های نهایی نانوکامپوزیت‌های حاصل صورت گرفته است تا جایگزینی مناسب برای کامپوزیت‌های پلیمری الیاف کربن، یا شیشه باشند. از طرفی آنچه از نظر یک مهندس بسیار حائز اهمیت می‌باشد، خواص مکانیکی مواد است. هنگام تصمیم‌گیری برای انتخاب ماده‌ای جدید به منظور کاربردی خاص، نخستین مسئله‌ای که مطرح می‌شود این است که چگونه این ماده باید در مقابل نیروی مکانیکی وارده عکس العمل نشان دهد. (مطهری و رضاییان، ۱۳۸۶) بنابراین در این مطالعه سعی شده است با توجه به خواص منحصر به فرد نانوکامپوزیت‌ها از یک سو و اهمیت استفاده از نانوسلولز و رزین اپوکسی در صنعت از سوی دیگر، به بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/ سلولز پرداخته شود.

۲- نانوکامپوزیت

کامپوزیت به ماده‌ای اطلاق می‌شود که از دو یا چند جزء تشکیل شده است؛ به‌طوری که این اجزاء در مقیاس ماکروسکوپی با هم خصوصیتی را ایجاد کنند

است (مطهری و رضاییان، ۱۳۸۶)

رزین اپوکسی جزء رزین‌های تقریباً گران قیمت است، لیکن خصوصیات فیزیکی مطلوب آن توازن مناسبی بین هزینه و عملکرد آن فراهم نموده و آن را در مقایسه با رزین‌های ترموست، مقرون به صرفه ساخته است (Levchik و Weil، ۲۰۰۴). ویژگی‌های منحصر به فردی از قبیل چسبندگی مناسب به گستره وسیعی از سطوح، مقاومت خوب به مواد و حلال‌های شیمیایی، جمع‌شدگی کم در فرآیند پخت و همچنین پایداری مکانیکی موجب شده تا رزین اپوکسی به صورت تجاری در بسیاری از کاربردهای صنعتی از قبیل پوشش‌های سطوح، چسب‌ها، کامپوزیت‌ها، صنایع حمل و نقل، وسایل الکتریکی و تجهیزات فضایی مورد استفاده قرار گیرد (Toldy و همکاران، ۲۰۱۱). ترکیب نانو پرکننده‌ها با رزین‌های اپوکسی امکان ایجاد ترکیبی عالی با سفتی و استحکام بالا و مقاومت به شکست عالی را نشان داده است. با این حال یکی از معایب بزرگ رزین اپوکسی تقویت شده با الیاف، عدم دسترسی به سطح مشترک مطلوب، چسبندگی و پیوستگی مناسب میان فاز ماتریس و الیاف تقویت کننده است که می‌تواند کارآمد نهایی را شدیداً متأثر نماید (Kuo و همکاران، ۲۰۱۳). عدم چسبندگی خوب رزین و الیاف موجب می‌شود تا تنش‌های مکانیکی نتواند به شکل مناسبی در ماتریس به الیاف انتقال یابد. در این شرایط نمی‌توان از ظرفیت تحمل بار الیاف سود جست. بنابراین چسبندگی خوب از شروط لازم برای ساخت یک کامپوزیت قوی و مهندسی است. (مطهری و رضاییان، ۱۳۸۶)

از جمله روش‌هایی که برای بهبود چسبندگی الیاف سلولزی با رزین‌های اپوکسی پیشنهاد شده است می‌توان تعویض حلال، اصلاح سطح (Sixla و Gehmayrand، ۲۰۱۱)، و استفاده از رزین‌های برپایه آب (Li و همکاران، ۲۰۱۱) را نام برد که به عنوان بیشترین اصلاحات برای بهبود چسبندگی بین الیاف و رزین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۴- سلولز به عنوان تقویت کننده رزین اپوکسی

سلولز هموپلیمری با وزن مولکولی بالاست که از واحدهای D-آندیدرو گلوکو پیرانوز با پیوندهای گلیکوزیدی $\beta(1-4)$ تشکیل شده است. این واحدهای گلوکز با زاویه 180° نسبت به یکدیگر درون زنجیره سلولزی چرخش دارند. هر واحد گلوکز سه گروه هیدروکسیل (OH) فعال دارد که در موقعیت‌های (C6, C3, C2) قرار گرفته‌اند. زمانی که این گروه‌ها با مولکول‌های سلولز برهم کنش دارند تشکیل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی می‌دهند. با آرایش این پیوندها عمدتاً پیوندهای درون مولکولی مولکول‌های سلولز یک شبکه محکم را تشکیل می‌دهند که ساختار فشرده سلولز را موجب می‌گردند. در یک تقسیم‌بندی کلی، این ساختار دارای دو بخش منظم (کریستالی) و نامنظم (آمورف) است (Fischer و همکاران، ۲۰۰۸، Sixla و Gehmayrand، ۲۰۱۱، Li و همکاران، ۲۰۱۱). الیاف سلولز مجموعه‌ای از نانو فیبریل‌ها هستند که هر نانوفیبریل، قطری در حدود ۵-۱۰ nm و طولی بین ۱۰۰ تا چندین میکرومتر دارد که بسته به منبع سلولز متغیر است. اگرچه سلولز جزء ساختمانی اصلی می‌باشد که در چوب ساخته می‌شود، اما از دیگر منابع اصلی که سلولز نقش مهمی را در آنها بازی می‌کند، می‌توان الیاف‌های گیاهی (پنبه، کنف، کتان، و غیره)، حیوانات دریایی (tunicate)، و یا جلبک‌ها، قارچ‌ها، بی مهرگان، و باکتری‌ها را نام برد. سلولز گیاهی در ساختار برگ (به عنوان مثال، سیسال، میوه‌ها (به عنوان مثال، پنبه) و یا در ساقه و ساختار محکم گیاهان (به عنوان مثال، چوب، کتان) وجود دارد (Lavoine و همکاران، ۲۰۱۲).

که به تنهایی در هیچ یک از آن اجزاء موجود نباشد. در صورتی که حداقل ابعاد یکی از اجزای تشکیل‌دهنده کامپوزیت در مقیاس نانومتری قرار گیرد، به چنین ماده‌ای واژه نانو کامپوزیت اطلاق می‌شود. در واقع نانو کامپوزیت نیز همان کامپوزیت است که یک یا چند جزء از آن، حداقل در یک بعد، ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارد (سیم‌چی، ۱۳۸۷). نانو کامپوزیت‌ها از دو فاز تشکیل شده‌اند. فاز اول فاز پیوسته که در واقع پایه یا ماتریس نانو کامپوزیت محسوب می‌شود و ممکن است از جنس پلیمر، فلز و یا سرامیک باشد. فاز دوم یا همان فاز ناپیوسته، ذراتی با ابعادی در مقیاس نانومتری می‌باشند که به عنوان تقویت کننده و یا به بیان بهتر اصلاح کننده ویژگی‌هایی خاص از قبیل استحکام، مقاومت، هدایت الکتریکی، خواص مغناطیسی و ... درون فاز اول (ماتریس) توزیع می‌شوند.

۲-۱- نانو کامپوزیت های پایه پلیمری

در بین نانو کامپوزیت‌ها بیشترین توجه به نانو کامپوزیت‌های پایه پلیمری معطوف است. یکی از دلایل گسترش نانو کامپوزیت‌های پلیمری، خواص بی‌نظیر مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی آن‌ها است. نانو کامپوزیت‌های پلیمری عموماً دارای استحکام بالا، وزن کم، پایداری حرارتی بالا و مقاومت شیمیایی بالایی هستند. تقویت پلیمرها با استفاده از مواد آلی و معدنی بسیار مرسوم می‌باشد. برخلاف تقویت کننده‌های مرسوم که در مقیاس میکرون می‌باشند، در نانو کامپوزیت‌ها تقویت کننده‌ها ذراتی در ابعاد نانومتر می‌باشند. این دسته از کامپوزیت‌ها به دلیل خواص منحصر به فردی که دارند به طور گسترده ای در صنایع خودرو، هوا-فضا و بسته‌بندی مواد غذایی گسترش یافته‌اند. از دیگر زمینه‌های کاربردی نانو کامپوزیت‌های پلیمری تولید پوشش‌های مقاوم به سایش، پوشش‌های مقاوم به خوردگی، پلاستیک‌های رسانا، حسگرها، آسترهای مقاوم در دمای بالا و غشاهای جداسازی گازها و سیالات نفتی می‌باشند (Thostenson و همکاران، ۲۰۰۵).

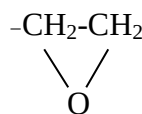
۳- انواع رزین‌های مورد استفاده در کامپوزیت‌ها

هر پلیمری که به عنوان رزین در یک کامپوزیت استفاده می‌شود باید دارای خواص زیر باشد:

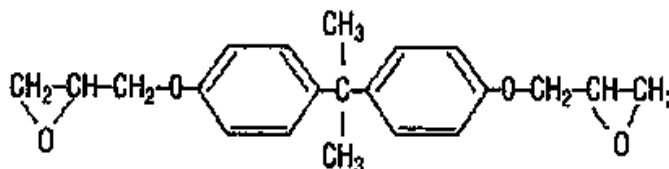
۱-مقاومت مکانیکی خوب، ۲-خواص چسبندگی خوب، ۳-مقاومت به ضربه خوب، ۴-مقاومت خوب در برابر عوامل جوی و محیطی. مقاومت مکانیکی مناسب، یکی از شرایط اولیه در انتخاب یک رزین برای استفاده به عنوان ماتریس در کامپوزیت است. پلیمرهای بسیاری به عنوان ماتریس در کامپوزیت‌ها به کار گرفته شده‌اند، اما سه پلیمر از محبوبیت بیشتری برخوردارند و عبارتند از پلی استر، پلی وینیل استر و اپوکسی. هر یک از این سه، یک خانواده از مواد پلیمری اند که انواع مختلف از هر یک از این پلیمرها برای کاربردهای خاص موجود است. (مطهری و رضاییان، ۱۳۸۶)

۳-۱- رزین اپوکسی (EP)

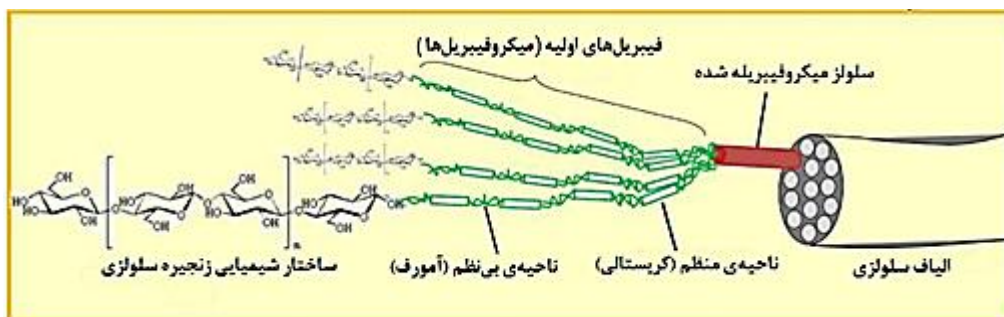
این رزین‌ها که خانواده بزرگی از ترکیبات مختلف هستند، بهترین مقاومت مکانیکی را به وجود می‌آورند. به طور معمول در تمامی کاربردهای مهندسی که خواص مکانیکی عامل تعیین کننده است، رزین اپوکسی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این رزین مقاومت خوبی در برابر عوامل جوی داشته و به راحتی تخریب نمی‌شود. گروه اپوکسی یک مثلث کوچک است که در دو رأس آن، دو کربن و در رأس سوم، یک اتم اکسیژن قرار گرفته است. در شکل پیچیده تر یک مولکول رزین اپوکسی مولکول بزرگی است که این گروه در آن قرار گرفته



ساده‌ترین مونومر اپوکسی



شکل (۱) نمونه‌ای از رزین اپوکسی (مطهری و رضاییان، ۱۳۸۶)



شکل (۲) مرفولوژی و ساختار فضایی سلولز (Lavoine و همکاران، ۲۰۱۲)

بهرتر و محکم‌تر بین میکروفیبریل‌ها و ماتریس اپوکسی برای فیبرهای تیمار شده مشاهده شد و در نتیجه خواص مکانیکی بهبود یافت.

۴-۲-۱- سلولز نانوفیبریل شده (NFC):

ذرات سلولز نانوفیبریل شده فیبریل‌های سلولزی ظریف‌تری هستند. فرآیند بیوسنتز سلولز نانوفیبریل شده یادآور فیبریل‌های اولیه چوب و گیاهان هستند آنها متشکل از ۳۶ زنجیره سلولزی در ساختار کریستالی هستند و سطح مقطع مربع شکل، ضریب ظاهری بالا (۲۰-۴۰ نانومتر پهنا و ۲۰۰-۵۰۰ نانومتر طول، و تقریباً ۱۰۰ درصد سلولزی هستند و نواحی آمورف و کریستالی در آنها دیده می‌شود. تفاوت سلولز نانو فیبریل شده و سلولز میکروفیبریل شده در فرآیندهای جداسازی الیاف است. ذرات تولید شده سلولز نانوفیبریل شده از سلولز میکروفیبریل شده کوچک‌تر است (Moon و همکاران، ۲۰۱۰). Nogi و همکاران (۲۰۰۵) کاربرد نانوالیاف سلولزی را به عنوان عوامل تقویت کننده در ساخت نانوکامپوزیت‌ها بررسی کردند و مشاهده شد که استفاده از نانوالیاف سلولزی مذکور ضمن تقویت ویژگی‌های مکانیکی تأثیر زیادی در حفظ شفافیت نوری بستره پلیمری داشت. مقاومت مکانیکی بالا و در محدوده ۳۲۵ MPa، و مدول یانگ ۲۱-۲۰ GPa به دست آمد که این میزان پنج برابر پلاستیک‌های مهندسی شده بود.

Masoodi و همکاران (۲۰۱۲) نیز به بررسی ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت زیستی الیاف سلولزی و اپوکسی پرداختند. آن‌ها نانوالیاف سلولزی را به عنوان عامل تقویت کننده کامپوزیت‌های پلیمری زیستی، مورد استفاده قرار دادند و رفتار واکشیدگی پس از جذب آب را همراه با رفتار کشش و شکست مورد ارزیابی قرار دادند. آزمون واکشیدگی، واکشیدگی

۴-۱-۱ انواع نانوسلولز مورد استفاده با رزین اپوکسی

اگر چه الیاف متداول طبیعی مانند سیسال و کنف سختی بالایی دارند اما تغییرپذیری بالا در قطر و طول آن‌ها و نیز عدم یکنواختی ساختار آن‌ها، عملکرد و کاربرد این الیاف را در بهبود ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های حاصل در حد مشخصی محدود می‌نماید (Samir و همکاران، ۲۰۰۵). امروزه کاربرد نانوسلولز به دلیل خواص مکانیکی عالی و عدم وجود نقاط ضعف الیاف میکرونی اولیه در کامپوزیت‌های پلیمری به ویژه اپوکسی رزین‌ها با روندی فزاینده رو به توسعه است. در ذیل مروری کوتاه بر انواع نانوالیاف سلولزی مصرفی در تولید نانوکامپوزیت‌های ماتریس اپوکسی خواهیم داشت.

۴-۱-۱-۱ سلولز میکروفیبریل شده (MFC):

سلولز میکروفیبریل شده از طریق پالایش مکانیکی شدید خمیر چوب یا الیاف گیاهی تولید می‌شود. این ماده همچنین به عنوان عامل تغلیظ کننده در صنایع غذایی و آرایشی مورد استفاده دارد. ذرات سلولز میکروفیبریل شده شامل فیبرهای ابتدائی هستند که هر کدام حاوی ۳۶ زنجیره سلولزی مرتب شده در ساختار کریستالی می‌باشند. این الیاف ضریب لاغری بالایی دارند (۱۰۰-۱۰۰۰ نانومتر پهنا و ۱۰-۵۰ میکرومتر طول) و تقریباً صد درصد سلولزی هستند و نواحی آمورف و کریستالی در آن‌ها دیده می‌شود (Moon و همکاران، ۲۰۱۰). Lu و همکاران (۲۰۰۸) اصلاح MFC را به وسیله ۳ عامل اتصال مختلف انجام دادند. این اصلاحات، ویژگی آبدوست MFC را به آب گریز تغییر دادند. MFC اصلاح شده و اصلاح نشده به صورت همگن درون رزین اپوکسی با استفاده از استون به عنوان حلال پراکنده شدند. چسبندگی

کامپوزیت‌های زیستی با عملکرد مکانیکی بهتر و پایداری آن‌ها در محیط مرطوب، تقویت نانوسلولزها با ماتریس پلیمری چون رزین اپوکسی با ویژگی‌های مطلوب و بالاترین تنوع کاربردی مورد توجه می‌باشد که اصلاحات شیمیایی، چسبندگی بهتر و محکم‌تر رزین اپوکسی به الیاف سلولزی و همچنین اشباع شبکه مرطوب نانوسلولز به همراه کنترل حجم الیاف می‌تواند بهبود همه جانبه رفتار سختی، سفتی و شکست را نشان دهد. این نانوکامپوزیت‌ها به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری و زیست سازگاری و نیز دانسیته‌ی پایین نانوسلولز در صنعت مورد استفاده قرار گرفته و به دلیل خواص ویژه‌ی مکانیکی نسبت به الیاف شیشه و کربن رقابت گسترده‌ای ایجاد کرده است. بنابراین ساخت نانوکامپوزیت‌های رزین اپوکسی تقویت شده با نانوساختارهای سلولزی بسیار حائز اهمیت بوده و ترکیبی منحصر به فرد از استحکام، مدول، انعطاف‌پذیری و پایداری رطوبتی را نشان می‌دهند.

۶- منابع

۱. سیم‌چی، عبدالرضا. ۱۳۸۷. آشنایی با نانوذرات (خواص، روش‌های تولید و کاربرد). چاپ اول مؤسسه‌ی انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، تهران.
۲. مطهری، سیامک، رضاییان، ایرج. ۱۳۸۶. خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها. چاپ اول، مؤسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران.
3. Fischer, S., Thummler, K., Volkert, B., Hettich, K., Schmidt, I. and Fischer, K. 2008. Properties and applications of cellulose acetate. *Macromol. Symp.* 262. 89-96.
4. Gehmayr, V., and Sixta, H. 2011. Dissolving pulps from enzyme treated kraft pulps for viscose application.
5. Henriksson, M., Burglund, L.A. and Isaksson, P. 2008. Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules*. 9. 1579-1585.
6. Imai, M., Akiyama, K., Tanaka, T. and Sano, E. 2008. Highly strong and conductive carbon nanotube/cellulose composites reinforced with oil palm empty fruit bunch fiber and oil palm derived cellulose. *Mater Des.* 29(1). 173-178.
7. Joshi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K. and Arora, S. 2004. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. *Composites Part A*: 371-376.
8. Kroonbatenburg, L.M.J., Kroon, J. and Northolt, M.G. 1986. Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibers. *Polymer Communications* 27(10). 290-292.
9. Kuo, P., Yan, N. and Mohini, S. 2013. Influence of cellulose nanofibers on the curing behavior of epoxy/ amine systems. *European polymer Journal*. 49. 3778-3787.
10. 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 (2). 735-764.
11. Levchik, S.V. and Weil, E.D. 2004. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins- a review of the recent literature. *Journal of Polymer International*. 53. 1901-1929.

چشمگیر فیلم‌های NFC را در آب و رزین اپوکسی نشان داد. همچنین با استفاده از الیاف سلولزی رفتار شکست بهبود یافت و عنوان شد که با کنترل حجم الیاف و خلل و فرج رفتار سختی، سفتی و شکست به احتمال زیاد منجر به بهبود همه جانبه فیلم می‌شود. Ansari و همکاران (۲۰۱۴) به بررسی نانوالیاف سلولزی برای تولید کامپوزیت‌های زیستی انعطاف‌پذیر، مستحکم و مقاوم به رطوبت و میزان پلیمریزه شدن رزین اپوکسی افزوده شده به آن پرداختند. آن‌ها نانوکامپوزیت‌هایی با میزان (۵۰-۱۵ درصد حجمی) از سلولز نانو فیبریل شده از طریق اشباع شبکه مرطوب و متخلخل NFC با محلول استون/اپوکسی/آمین تهیه نمودند. مطالعات، افزایش قابل توجهی را در میزان پلیمریزه شدن رزین اپوکسی در حضور NFC نشان داد. استفاده‌ی ۱۵٪ NFC، افزایش حدود ۳ برابری را در سفتی و مقاومت به ترتیب به میزان ۵/۹ GPa و ۱/۹ MPa با حفظ انعطاف‌پذیری نشان داد. علاوه بر این دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) با افزایش میزان NFC (از ۶۸°C در اپوکسی خالص به ۸۹°C در ۵۰٪ حجمی NFC) افزایش یافت. همچنین خواص مکانیکی این نانوکامپوزیت با افزایش رطوبت نسبی (RH ۹۰٪) تغییری نیافت. بنابراین نانوکامپوزیت NFC/EP ترکیبی منحصر به فرد از استحکام، مدول، انعطاف-پذیری، پایداری رطوبتی پدید آورد.

۴-۳- نانو کریستال سلولز (CNC):

نانو کریستال سلولزی ذراتی میله‌ای شکل هستند که در اثر هیدرولیز اسیدی چوب، گیاهان چوبی، سلولز میکروکریستالی، سلولز نانو فیبریل شده و سلولز میکروفیبریل شده بدست می‌آید. این ذرات بلورین ضریب لاغری نسبتاً بالایی دارند (۳-۵ نانومتر پهنا و ۵۰-۵۰۰ نانومتر طول) و ۱۰۰ درصد سلولزی هستند. حدود ۸۸-۵۴ درصد ساختار آن کریستالی است (Moon و همکاران، ۲۰۱۰). CNC به دلیل خواص مکانیکی ویژه بسیار بالا و دانسیته پایین کاندیدی امیدبخش به عنوان تقویت کننده در کامپوزیت‌های پلیمری به شمار می‌رود (Kobayashi و Tashiro، ۱۹۹۱). نانوکریستال سلولز شباهت زیادی به ویسکر دارند زیرا در اثر هیدرولیز اسیدی سری باریک پیدا می‌کند و برای نانو ویسکرهای سلولزی مدولی حدود ۱۳۰ GPa و مقاومت ۷ GPa را تخمین زده‌اند (Kroonbatenburg و همکاران، ۱۹۸۶). ویسکرهای سلولز به علت ضریب لاغری و سطح ویژه بالا خواص مکانیکی چشمگیری را در نقش عامل تقویت‌کننده ارائه می‌دهند. Ruiz و همکاران (۲۰۰۱) نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه امولسیون آبی اپوکسی و کریستال‌های سلولزی به منظور بدست آوردن پوشش‌های نمایشگر دارای سختی و انعطاف‌پذیری مناسب تهیه نمودند. آنالیز خواص مکانیکی-دینامیکی بهبود مدول کامپوزیت را در ناحیه‌ی لاستیکی ماتریس با غلظت کم عامل تقویت کننده نشان داد. Tang و Weder (۲۰۱۰) نانوکامپوزیت‌هایی متشکل از نانویسکرهای سلولزی و رزین اپوکسی تهیه نمودند. ویسکرهای سلولزی با ضریب لاغری حدود ۱۰ و ۸۴ به ترتیب از کتان و tunicate تهیه شدند. در فیلم‌های نازک تولید شده میزان ویسکر بین ۴ و ۲۴ درصد حجمی متغیر بود. نتایج افزایش مدول ذخیره کششی نانوکامپوزیت‌ها را نشان داد. همچنین مدول الاستیسیته از ۱۶ MPa (پلیمر خالص) تا ۱/۶۶ GPa با افزودن (tunicate) و ۲۱۵ MPa افزودن (کتان) افزایش یافته بود.

۵- نتیجه گیری

تقاضا برای انواع نانوسلولز در دهه‌ی گذشته افزایش یافته و امروزه تلاش‌های زیادی برای استفاده بهینه از این نانوساختارها در تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری زیستی در حال انجام است. به منظور کشف بیشتر پتانسیل



12. Li, R., Zhang, L. and Xu, M. 2011. Novel regenerated cellulose films prepared by coagulating with water: structure and properties, carbohydrate polymers. 87. 95—100.
13. Lu, J., Askeland, P. and T.Drzal, L. 2008. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. Journal of polymer. 49. 1285-1296
14. Masoodi, R., El-Hajjar, R.F., Pillai, K.M. and Sabo. R. 2012. Mechanical characterization of cellulose nanofiber and bio-based epoxy composite. Journal of Materials and Design. 36. 570-576.
15. Ruiz, M M., Cavaille, J Y., Dufresne, A., Graillat, CH. and Gerard, J-F. 2001. New waterborn epoxy coating based on cellulose nanofillers. Macromolecular Symposia. 169(1). 211-222
16. Moon, R., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. and Youngblood, J. 2010. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. Chemistry. 40. 3941-3994
17. Nogi, M., Handa, K., Nakagaito, A. N. And Yano, H. 2005. Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix. Journal of Applied Physics Letters. 87. 243110–243113.
18. Samir, M., 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.
19. Tang, L. and Weder, CH. 2010. Cellulose whisker/epoxy resin nanocomposites. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2(4). 1073-1080.
20. Tashiro, K. and Kobayashi, M. 1991. Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. Polymer. 32. 1516-1526.
21. Thostenson, ET., Li, C. and Chou, T. 2005. Nanocomposites in context. Composites Science and Technology. 65. 491-516.
22. Toldy, A., Szabo, A., Novak, C., Madarasz, J., Toth, A. and Marosi, G. 2008. Intrinsically flame retardant epoxy resin-Fire performance and background Part II. Journal of Polymer Degradation and Stability, 93, 2007-2013.
23. Turbek, A. F., Snyder, F. W. and Sandberg, K. R. 2010. MicroFibrillated Cellulose, a new cellulose product: properties, uses and commercial potential. Applied polymer symposia, vol 37. 815- 827.