



دانشگاه گوارش و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیستم، شماره دوم، ۱۳۹۲

<http://jwfst.gau.ac.ir>

تهیه و ارزیابی خواص نانوفیبر سلولز تهیه شده با روش آسیاب

محمد مهدی هادیلام^۱، الیاس افرا^۲، علی قاسمیان^۳ و *حسین یوسفی^۲

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

^۲ استادیار دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

^۳ دانشیار دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: ۹۰/۸/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۹۱/۲/۱۱

چکیده

در این مطالعه، الیاف بلند آلفا سلولز سوزنی‌برگان (میکروفیبر) با فرآیند سریع، ساده و تک‌مرحله‌ای آسیاب به نانوفیبرهای سلولزی تبدیل شدند. خواص فیبرهای سلولزی شامل ویژگی‌های مرفولوژیک (قطر و توزیع قطری)، تغییرات ساختاری کریستال (ضخامت کریستال و درجه کریستالی)، پایداری سوسپانسیون و خواص فیزیکی فیلم (شفافیت و نفوذپذیری) در دو مقیاس میکرو و نانو مطالعه شد. مقایسه متوسط قطری میکروفیبرها (33 ± 10 میکرومتر) و نانوفیبرها (28 ± 11 نانومتر) نشان داد که فرآیند آسیاب با کاهش ۱۲۰۰ برابر قطر، در تولید نانوفیبرها کاملاً کارآمد بوده است. مطالعه‌های پراش پرتو ایکس نشان داد که درجه کریستالی و ضخامت کریستال در میکروفیبرها به ترتیب ۷۹ درصد و ۵/۱ نانومتر بوده که در اثر فرآیند آسیاب این مقادیر به ترتیب به ۷۳ درصد و ۴/۶ نانومتر برای نانوفیبرهای سلولزی کاهش یافتند. این تغییرات بیانگر اثر قابل ملاحظه نیروهای فشاری و برشی سنگ‌های آسیاب بر ساختار کریستال سلولز است. بر خلاف ته‌نشینی سوسپانسیون خمیر اولیه (میکروفیبر) پس از ۲ دقیقه، سوسپانسیون نانوفیبر کاملاً پایدار بوده است. شفافیت کیفی فیلم میکروفیبر بسیار کم‌تر از شفافیت کیفی فیلم نانوفیبر و مقدار نفوذپذیری آن (۳۲۰ میکرومتر بر پاسکال در ثانیه) بسیار بیش‌تر از نفوذپذیری فیلم نانوفیبر (۱/۰۶ میکرومتر بر پاسکال در ثانیه) بوده که نشان می‌دهد با کوچک‌سازی ابعاد سلولز از مقیاس میکرو به نانو، سطح ویژه و پیوند افزایش یافته و ساختار فیلم به‌دست آمده یکنواختی بیش‌تر و تخلخل کم‌تری می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: میکروفیبر سلولزی، آسیاب، نانوفیبر سلولزی، خواص فیزیکی

* مسئول مکاتبه: hyousefi.ir@gmail.com

مقدمه

سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر زیستی روی کره زمین و به‌دلیل دارا بودن خواص جالبی مانند اثر تقویت‌کنندگی، ارزانی و زیست‌تخریب‌پذیری مورد توجه پژوهشگران واقع شده است (افرا، ۲۰۰۵؛ ابه و همکاران، ۲۰۰۷؛ نوگی و همکاران، ۲۰۰۹؛ یوسفی و مشکور، ۲۰۰۶؛ یوسفی و همکاران، ۲۰۱۰؛ یوسفی و همکاران، ۲۰۱۱). سلولز در طی بیوستز و از طریق پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های گلوکز و زنجیره‌های سلولز تولید می‌شود. زنجیره‌های سلولزی که در اثر پیوندهای هیدروژنی در کنار هم واقع شده‌اند نواحی کریستالی و غیرکریستالی را تشکیل می‌دهند که ساختارهای ابتدایی به‌نام فیبریل نخستین را می‌سازند. فیبریل نخستین دارای ضخامت بین ۷-۳ نانومتر است (ابه و همکاران، ۲۰۰۷؛ نوگی و همکاران، ۲۰۰۹؛ یوسفی و همکاران، ۲۰۱۰؛ یوسفی و همکاران، ۲۰۱۱). فیبریل‌های نخستین در کنار هم جمع شده و ساختار بزرگ‌تری را به‌نام نانوفیبریل تشکیل می‌دهند. ضخامت نانوفیبریل‌ها بین ۴۰-۳ نانومتر و طول آن‌ها به ۵ میکرومتر هم می‌رسد که این ابعاد به منبع سلولزی بستگی دارد. نانوفیبریل به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان واحد پایه‌ای و ساختاری سلولز محسوب می‌شود (ابه و همکاران، ۲۰۰۷؛ نوگی و همکاران، ۲۰۰۹؛ یوسفی و مشکور، ۲۰۰۶؛ یوسفی و همکاران، ۲۰۱۱). به‌دلیل داشتن چنین نانو ساختاری پژوهشگران زیادی تلاش کردند تا از طریق روش‌های مختلف این نانو ساختار را با روش‌های بالا به پایین مانند هیدرولیز اسیدی، همگن‌سازی، آسیاب، انحلال جزئی و روش پایین به بالا^۱ مانند سنتز نانوسلولز توسط باکتری تولید نمایند تا از ظرفیت‌های منحصر به فرد آن‌ها مانند توان بالای تقویت‌کنندگی خواص مکانیکی استفاده شود. در بین روش‌های نام‌برده، روش آسیاب از جمله سریع‌ترین و پربازده‌ترین روش‌های تولید نانوسلولز است (ابه و همکاران، ۲۰۰۹؛ یوسفی و همکاران، ۲۰۱۱). هر چند در زمینه استفاده از نانوفیبرسلولز تولید شده با روش آسیاب در ساخت نانوکامپوزیت مطالعه‌های متعددی صورت گرفته اما در خصوص اثر آسیاب بر خواص میکروفیبرهای سلولزی و نانوفیبرسلولز تولید شده مطالعه جامعی صورت نگرفته است. هدف از انجام این پژوهش، ارزیابی خواص فیبرهای سلولزی شامل ویژگی‌های مرفولوژیک (قطر و توزیع قطری)، تغییرات ساختاری کریستال (ضخامت کریستال و درجه کریستالی)، پایداری سوسپانسیون و خواص فیلم (شفافیت و نفوذپذیری) در دو مقیاس میکرو و نانو (قبل و بعد از فرآیند آسیاب) است.

1- Top-down/ Bottom-up

مواد و روش‌ها

خمیر آلفا سلولز سوزنی‌برگان (وارداتی) ابتدا با آب چند باری شسته شده و سپس در محلول هیدروکسید پتاسیم^۱ با غلظت ۵ درصد و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت تیمار شد. بعد از تیمار قلبایی، سوسپانسیون با غلظت ۱ درصد آلفا سلولز تهیه شده و از دستگاه آسیاب^۲ یک‌بار عبور داده شد تا نانوفیبر تهیه گردد. دستگاه آسیاب دارای دو سنگ آسیاب بوده که یکی ثابت و دیگری چرخان می‌باشد. در هنگام عبور الیاف از بین دو سنگ در اثر نیروهای برشی و فشاری نانوفیبرهای سلولزی تولید شدند. سوسپانسیون میکروفیبرها و نانوفیبرها در فرآیند فیلتراسیون خلاء و با فیلتر غشا آب‌گیری شده و سپس با پرس (طبق استاندارد TAPPI T205) به فیلم‌های میکروفیبر و نانوفیبر تبدیل شدند. خشک کردن فیلم‌ها در آون (دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و زمان ۱۲ ساعت) انجام شد.

آزمون‌ها: برای تهیه ریزنگاره‌های الکترونی، نمونه‌ها ابتدا در خلاء خشک شده و سپس با ذرات پلاتینوم/پالادیوم^۳ اندود شدند. نمونه‌های اندود شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM)^۴ با ولتاژ ۵-۲ کیلوولت مشاهده شدند. برای اندازه‌گیری قطر فیبرها ۲۰۰ عدد میکروفیبر و نانوفیبر در ریزنگاره‌های الکترونی مورد بررسی قرار گرفتند.

الگوی پراش پرتو ایکس^۵ عمود بر سطح آزمون‌ها در دامنه زاویه پراش ۴۰-۱۰ درجه و با سرعت اسکن ۱/۲ (یک ممیز دو دهم) درجه بر دقیقه با دستگاه فیلیپس ایکسپرت^۶ به دست آمد. از ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۲۰ میلی‌آمپر برای تابش اشعه ایکس استفاده شد.

درجه کریستالی^۷ با روش ارتفاع پیک (سگال و همکاران، ۱۹۵۹) و براساس رابطه ۱ انجام شد.

$$CRI = (I - I_b / I) \times 100 \quad (1)$$

که در آن، CrI: درجه کریستالی (درصد)، I: ارتفاع پیک در زاویه پراش 2θ (۲۲/۷) درجه که مربوط به صفحه اتمی^۸ [۲۰۰] سلولز I_p است (واحد دلخواه)^۹ و I_b: ارتفاع پیک در زاویه پراش ۱۸ درجه که مربوط به سلولز غیرکریستالی است (واحد دلخواه).

- 1- Potassium Hydroxide (KOH), Nacalai Tesque Co., Japan
- 2- MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan
- 3- Platinum/Palladium (Pt/Pd)
- 4- Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), JSM-6700F; JEOL Ltd., Japan
- 5- X-Ray Diffraction
- 6- Philips X'Pert, Philips Co., The Netherland
- 7- Crystallinity Index
- 8- Atomic Plane
- 9- Arbitrary Unit (a.u.)

برای تعیین ضخامت کریستال، ابتدا برازش منحنی الگوی پراش پرتو ایکس توسط نرم‌افزار^۱ انجام شد، و سپس پیک مربوط به صفحه اتمی [۲۰۰] سلولز β در زاویه پراش ۲۲/۷ درجه برای تعیین ضخامت کریستال در نظر گرفته شد. برای محاسبه ضخامت کریستال از معادله شرر^۲ استفاده شد (الکساندر، ۱۹۶۹).

$$D = \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

که در آن، D: ضخامت کریستال (نانومتر)، λ: طول موج اشعه ایکس (۰/۱۵۴۱۸ نانومتر)، θ: زاویه پراش^۳ (درجه) و β: پهنای انتگرالی^۴ تصحیح شده پیک (رادیان).

پایداری سوسپانسیون میکروفیبر و نانوفیبر با غلظت ۰/۲ درصد بر حسب زمان ارزیابی شد و تغییرات پایداری با عکس‌برداری توسط دوربین دیجیتال ثبت گردید.

آزمون نفوذپذیری به هوای آزمونه‌ها براساس استاندارد SCAN P 19:78 (روش گرلی^۵) و با دستگاه اندازه‌گیر مقاومت به جریان هوا^۶ به تعداد ۳ تکرار برای هر تیمار صورت گرفت. مدت زمان خروج ۱۰۰ میلی‌لیتر هوا از سطح ۶/۴۵ سانتی‌مترمربع آزمونه و با اختلاف فشار ۱/۲۲ کیلوپاسکال، سرعت عبور هوا از آزمونه را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری مقدار نفوذپذیری از رابطه ۳ استفاده می‌گردد:

$$P = 128 / S \quad (3)$$

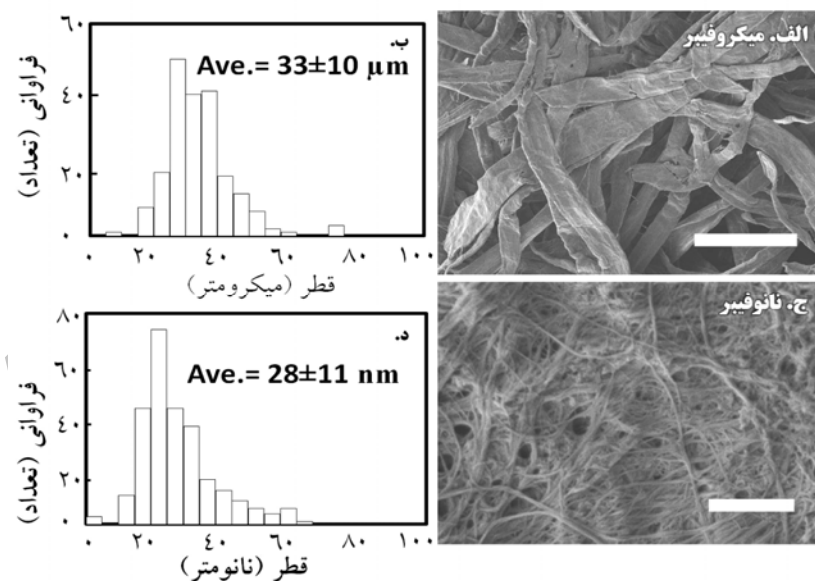
که در آن، P: نفوذپذیری به هوا و S: زمان عبور ۱۰۰ میلی‌لیتر هوا. همچنین شفافیت کیفی فیلم میکروفیبر و نانوفیبر با دوربین دیجیتال بررسی گردید.

نتایج

شکل ۱ ریزنگاره‌های الکترونی، قطر و توزیع قطری میکروفیبر و نانوفیبر را نشان می‌دهد. دامنه قطری میکروفیبرها از حدود ۶۰-۸ میکرومتر با متوسط 33 ± 10 میکرومتر به دست آمد (شکل ۱-الف و ۱-ب). در هنگام فرآیند آسیاب و در اثر نیروهای برشی و فشاری ایجاد شده بین سنگ‌های آسیاب، میکروفیبرها به نانوفیبرهایی با دامنه قطری ۶۲-۴ نانومتر (متوسط 28 ± 11 نانومتر) تبدیل شدند (شکل ۱-ج و ۱-د). در اثر آسیاب نه تنها متوسط قطری حدود ۱۲۰۰ برابر کم شد بلکه توزیع قطری

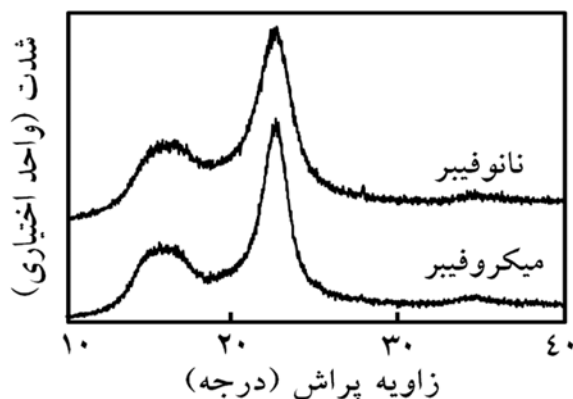
- 1- Fityk Software
- 2- Scherrer's Equation
- 3- Diffraction Angle
- 4- Integral Width
- 5- Gurley
- 6- Gurley Densitometer (Gurley Precision Instruments Inc., USA)

نانوفیبرها در مقایسه با میکروفیبرها هم باریکتر گردید. ریزنگاره‌های الکترونی نشان می‌دهند که فرآیند آسیاب به‌خوبی توانسته نانوفیبرهای سلولزی یک‌دست و با کیفیتی بدهد. قطر نانوفیبرهای تولید شده از ساقه کلزا با فرآیند آسیاب هم ۳۲ نانومتر گزارش شده است (یوسفی و همکاران، ۲۰۱۱). شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس میکروفیبر و نانوفیبر در محدوده زاویه پراش ۴۰-۱۰ درجه را نشان می‌دهد. برازش منحنی نشان داد که پیک‌های الگوی پراش پرتو ایکس سلولز بعد از فرآیند آسیاب اندکی پهن‌تر شدند. پهن‌تر شدن پیک‌ها از دو عامل کاهش درجه کریستالی و کاهش ضخامت کریستال نشأت می‌گیرد (الکساندر، ۱۹۶۹؛ یوسفی، ۲۰۱۱). محاسبه‌های کمی که با رابطه‌های ۱ و ۲ انجام شد این ادعا را ثابت کرد. همان‌طور که جدول ۱ نشان می‌دهد، درجه کریستالی و ضخامت کریستال میکروفیبرها به‌ترتیب ۷۹ درصد و ۵/۱ نانومتر محاسبه شد در حالی که این مقادیر برای نانوفیبرها به‌ترتیب ۷۳ درصد و ۴/۶ نانومتر اندازه‌گیری گردید. بنابراین، در اثر فرآیند آسیاب درجه کریستالی و ضخامت کریستال سلولز کاهش یافت. نیروهای فشاری و برشی ایجاد شده در بین سنگ‌های آسیاب سبب شکست کریستال‌ها، کاهش درجه کریستالی و ضخامت آن‌ها شده است (یوسفی، ۲۰۱۱).



شکل ۱- اثر فرآیند آسیاب بر ابعاد فیبر سلولز: الف) ریزنگاره الکترونی میکروفیبرها، شاخص مقیاس ۱۰۰ میکرومتر است. ب) متوسط و توزیع قطری میکروفیبرها. ج) ریزنگاره الکترونی نانوفیبرها بعد از آسیاب، شاخص مقیاس ۱ میکرومتر است. د) متوسط و توزیع قطری نانوفیبرها.

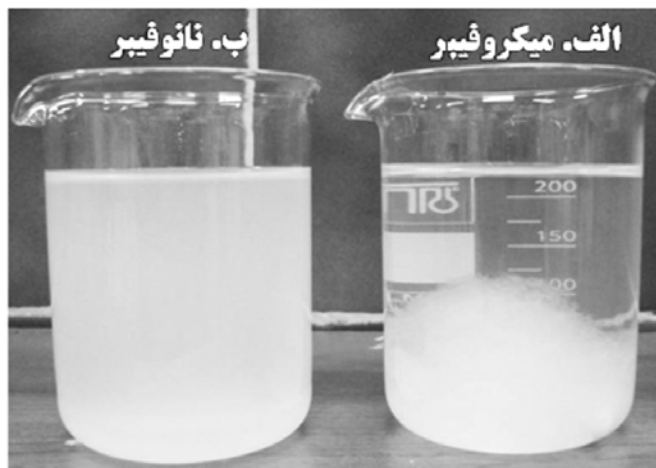
شکل ۳ عکس دوربین دیجیتال از پایداری سوسپانسیون میکروفیبر (شکل ۳- الف) و نانوفیبر (شکل ۳- ب) نشان می‌دهد. بعد از ۵ دقیقه سوسپانسیون میکروفیبر ته‌نشین شد در حالی که سوسپانسیون نانوفیبر تا پایان هفته اول آزمون هم‌چنان پایدار ماند و تنها لایه نازکی (کم‌تر از ۲ میلی‌متر) از آب روی سطح بالای سوسپانسیون قرار گرفت. پایداری زیاد سوسپانسیون نانوفیبر را می‌توان به‌طور عمده به دلایلی مانند بالا بودن سطح ویژه نانوفیبرها، وجود نیروی الکترواستاتیکی به‌دست آمده از بارهای هم‌نام گروه‌های هیدروکسیلی و زیاد بودن جنبش براونی تصادفی^۱ نانوفیبرها در واحد حجم دانست (یوسفی، ۲۰۱۱).



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس فیلم میکروفیبر و نانوفیبر.

جدول ۱- درجه کریستالی و ضخامت نانوکریستال میکروفیبر و نانوفیبر.

آزمونه	درجه کریستالی (درصد)	ضخامت نانوکریستال (نانومتر)
میکروفیبر	۷۹	۵/۱
نانوفیبر	۷۳	۴/۶



شکل ۳- عکس دوربین دیجیتال از پایداری سوسپانسیون الف) میکروفیبر و ب) نانوفیبر.

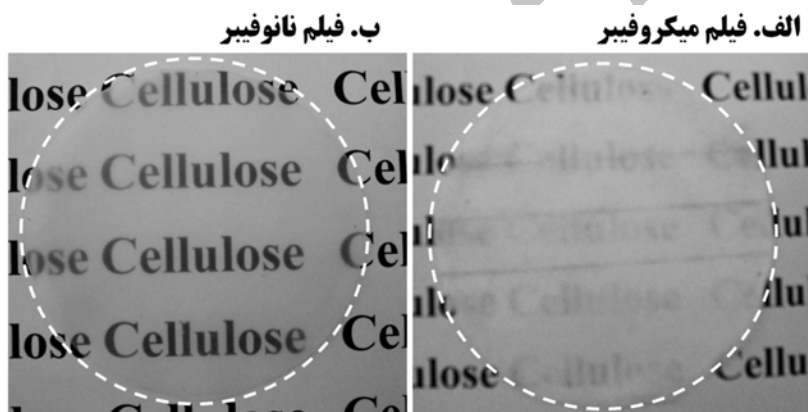
نتایج آزمون نفوذپذیری به هوا نشان داد که مقدار نفوذپذیری مربوط به فیلم میکروفیبر (320 ± 0.03) میکرومتر بر پاسکال در ثانیه) بسیار بیش تر از نفوذپذیری فیلم نانوفیبر (1.06 ± 0.02) میکرومتر بر پاسکال در ثانیه) بوده است. کاهش شدید نفوذپذیری فیلم نانوفیبر را می توان این طور تفسیر کرد که در اثر فرآیند آسیاب، میکروفیبرها به واحدهای نانومتری (نانوفیبرها) تبدیل شده و سطح ویژه افزایش می یابد. کاهش قطری و افزایش سطح ویژه سبب تشکیل ساختاری چگال تر در زیر پرس و ایجاد سطح پیوند بسیار گسترده تری در ساختار فیلم نانوفیبر به دست می آید. همان طور که شکل ۱- ج نشان می دهد اجزای اصلی در فیلم نانوفیبر، نانو ساختارهای نفوذناپذیرند که مولکولهای هوا برای عبور از بین آنها باید مسیر پیچ در پیچ و طولانی تری را بپیمایند.

شکل ۴ شفافیت کیفی فیلم های میکروفیبر و نانوفیبر را نشان می دهد. شفافیت فیلم نانوفیبر بسیار بیش تر از شفافیت فیلم میکروفیبر است. افزایش چشم گیر شفافیت فیلم نانوفیبر را می توان به دلایل زیر نسبت داد (افرا، ۲۰۰۵؛ نوگی و همکاران، ۲۰۰۹؛ یوسفی، ۲۰۱۱):

۱) اثر کوچک سازی ابعاد سلولز از میکرو به نانو: در اثر فرآیند آسیاب، ابعاد اجزای تشکیل دهنده نمونه ها از مقیاس میکرومتر به نانومتر تبدیل شد. از آنجایی که ابعاد نانوفیبر (۲۸ نانومتر) کم تر از طول موج نور مرئی (۸۰۰-۴۰۰ نانومتر) است بنابراین مانعی در برابر عبور نور ایجاد نمی کند.

۲) کاهش ناهمواری سطح: هرچه ناهمواری سطح فیلم بیش تر باشد تأثیر بیش تری بر افزایش بی‌منظمی برای اشعه نور می‌گذارد. در فیلم میکروفیبر ناهمواری در مقیاس میکرومتری است در حالی که در اثر فرآیند آسیاب ناهمواری سطح در فیلم نانوفیبر به مقیاس نانومتری کاهش می‌یابد.

۳) تبدیل میکرو منافذ به نانومنافذ: وجود منافذ با ابعاد و مقدار بالا در نمونه‌ها سبب پخش شونده‌گی و بی‌نظمی در جهت اشعه‌های نور می‌شود. در اثر فرایند آسیاب الیاف میکرومتری به نانومتری تبدیل شده و ابعاد فضاهای بین فیبرها به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. بنابراین، وجود شبکه یکنواخت در فیلم نانوفیبر سبب تکرار نشدن زیاد شکست نور در عبور از ضخامت آن می‌گردد. به این ترتیب، فیلم نانوفیبر دارای ضریب انکسار نور پایین‌تر و انحراف پرتو کم‌تری بوده و با عبور درصد بیش تری از پرتوهای موازی نور، شفاف‌تر به‌نظر می‌رسد.



شکل ۴- عکس دوربین دیجیتال از شفافیت کیفی الف) فیلم میکروفیبر و ب) فیلم نانوفیبر.

نتیجه‌گیری

با فرآیند ساده، سریع و پربازده آسیاب میکروفیبرهای سلولزی به نانوفیبر کوچک‌سازی شدند. در اثر کوچک‌سازی ابعاد، خواص فیبرهای سلولزی شامل ویژگی‌های مرفولوژیک (قطر و توزیع قطری)، تغییرات ساختاری کریستال (ضخامت کریستال و درجه کریستالی)، پایداری سوسپانسیون و خواص فیلم (شفافیت و نفوذپذیری) دچار تغییراتی شد. مقایسه متوسط قطری میکروفیبرها (33 ± 10 میکرومتر)

1- Downsizing

و نانوفیبرها (28 ± 11 نانومتر) نشان داد که فرآیند آسیاب با کاهش ۱۲۰۰ برابر قطر، در تولید نانوفیبرها کاملاً کارآمد بوده است. مطالعه‌های پراش پرتو ایکس نشان داد که درجه کریستالی و ضخامت کریستال در میکروفیبرها به ترتیب ۷۹ درصد و ۵/۱ نانومتر بوده که در اثر فرایند آسیاب این مقادیر به ترتیب به ۷۳ درصد و ۴/۶ نانومتر برای نانوفیبرهای سلولزی کاهش یافتند. کاهش درجه کریستالی و ضخامت کریستال (به ترتیب ۷/۶ و ۱۰ درصد) بیانگر اثر قابل ملاحظه نیروهای فشاری و برشی فرآیند آسیاب بر ساختار کریستال سلولز است. بر خلاف تهنشینی سوسپانسیون خمیر اولیه (میکروفیبر) پس از ۲ دقیقه، سوسپانسیون نانوفیبر کاملاً پایدار بوده است. پایداری سوسپانسیون می‌تواند در توزیع یکنواخت ساختارهای سلولزی در محصول نهایی تأثیرگذار باشد. شفافیت کیفی فیلم میکروفیبر بسیار کم‌تر از شفافیت کیفی فیلم نانوفیبر و مقدار نفوذپذیری آن بسیار بیش‌تر (حدود ۳۰۰ برابر) نفوذپذیری فیلم نانوفیبر بوده که نشان می‌دهد با کوچک‌سازی ابعاد سلولز از مقیاس میکرو به نانو، سطح ویژه و پیوند افزایش یافته و ساختار فیلم به‌دست آمده یکنواختی بیش‌تر و تخلخل کم‌تری می‌یابد. آگاهی از ویژگی‌های نانوفیبر تهیه شده با فرآیند آسیاب که در این مطالعه بررسی شد به پژوهشگران در تحلیل نتایج پژوهش‌های بعدی کمک شایان توجهی خواهد نمود.

سپاسگزاری

نویسندگان از زحمات و همکاری صمیمانه پرفسور تاکاشی نیشینو^۱، استاد گروه مهندسی شیمی دانشگاه کوبه^۲ ژاپن در تهیه نانوفیبر سلولز و آزمون‌های پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی سپاسگزاری می‌نمایند.

منابع

1. Abe, K., Iwamoto, S. and Yano, H. 2007. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*, 8: 3276-3278.
2. Afra, E. 2005. *Fundamental of paper properties*. Ayizh Press. (Translated In Persian)
3. Alexander, L.E. 1969. *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*. Chapter 7. John Wiley & Sons, New York.
4. Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, N.A. and Yano, H. 2009. Optically transparent nanofiber paper. *Adv. Mater.* 21: 1595-1598.

1- Professor Takashi Nishino

2- Kobe University

5. Segal, L., Creely, J., Martin, J.A. and Conrad, M. 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Text. Res. J.* 29: 786-794.
6. Yousefi, H. and Mashkour, M. 2006. Making huge opportunities in lignocellulosic industry using tiny technology of nano. National Conference of The Roadmap of Supplying Raw Materials and Development of Iran's Wood and Paper Industries. Gorgan, Iran.
7. Yousefi, H., Ebrahimi, G., Mashkour, M. and Nishino, T. 2010. Cellulose nanofiber (CNF) for nanocomposites production: Opportunities and challenges. The Sixth International Workshop on Green Composites, September 8-10, Gumi, Korea.
8. Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G., Shakeri, A. and Morimone, S. 2010. All-cellulose nanocomposite made from nanofibrillated cellulose fibers. *Adv. Compos. Lett.* 19: 6. 190-195.
9. Yousefi, H., Faezipour, M., Nishino, T., Shakeri, A. and Ebrahimi, G. 2011. All-cellulose composite and nanocomposite made from partially dissolved micro and nano fibers of canola straw. *Polym. J.* 43: 6. 559-564.
10. Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G., and Shakeri, A. 2011. Direct fabrication of all-cellulose nanocomposite from cellulose microfibrils using ionic liquid-based nanowelding. *Biomacromolecules.* 12: 4080-4085.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 20 (2), 2013

<http://jwfst.gau.ac.ir>

Preparation and properties of ground cellulose nanofibers

M.M. Hadilam¹, E. Afra², A. Ghasemian³ and *H. Yousefi²

¹M.Sc. Graduate, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ²Assistant Prof., Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources,

³Associate Prof., Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Received: 11/08/2011; Accepted: 04/30/2012

Abstract

The alpha cellulose of softwoods (microfibers) was turned to cellulose nanofibers using ultra-fine friction grinding process, as a simple, fast and one-step downsizing method. The effect of grinding on fiber diameter, crystallite size, crystallinity, suspension stability, together with the transparency and air permeability of sheets made from micro-and nanofibers was investigated. The average diameter of microfibers and nanofibers was $33\pm 10\ \mu\text{m}$ and $28\pm 11\ \text{nm}$, respectively. The results of X-ray scattering demonstrated that the crystallinity and crystallite size of microfiber was 79% and 5.1 nm, respectively. During grinding process, the crystallinity and crystallite size decreased to 73% and 4.6 nm, respectively. The suspension of microfibers was unstable over checking stability time, while the nanofiber suspension had a long-term stability. The air-permeability of microfiber and nanofiber sheets was 320 and $1.06\ \mu\text{mPa}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively. The qualitative transparency of microfiber sheet was distinguishably lower than that of nanofiber sheet.

Keywords: Cellulose microfiber, Grinding, Cellulose nanofiber, Physical properties

* Corresponding Author; Email: hyousefi.ir@gmail.com