

پایداری گرمایی نانوفیبر سلولزی سیانواتیل دار شده

حمید خداوندلو، محمد آزاد فلاح*⁺

کرج، دانشگاه تهران، دانشکده منابع طبیعی، گروه مهندسی علوم و صنایع چوب و کاغذ

چکیده: در چند دهه گذشته علاقمندی به پژوهش و استفاده از نانوفیبر سلولزی به طور چشمگیری افزایش یافته است. بنابراین اصلاح سطح نانوفیبر سلولزی به صورت شیمیایی می‌تواند با ایجاد ویژگی جدید و یا بهبود ویژگی‌های آن با حفظ ویژگی‌های ذاتی نانوفیبر کاربردهای جدیدی را برای آن معرفی کند. در این پژوهش به منظور افزایش پایداری گرمایی نانوفیبر سلولزی، سیانواتیلاسیون توسط پیوندزنی با آکریلونیتریل در دمای 60°C و در شرایط قلیایی انجام شد. پس از تعیین میزان نیتروژن با روش کج‌دال درجه استخلاف نمونه‌های سیانواتیل دار محاسبه شد. افزون بر این ساختار شیمیایی نانوفیبر سلولزی اصلاح شده توسط پرتویی FT-IR و آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. سپس پایداری گرمایی نانوفیبر سلولزی اصلاح شده با استفاده از آنالیز گرمایی وزن‌سنجی (TGA) در سه رژیم دمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در جو نیتروژن ارزیابی شد. منحنی‌های مشتق (DTG)TG با استفاده از داده‌های TGA رسم شدند و با توجه به داده‌های تجربی، انرژی فعال‌سازی محاسبه شد. نتیجه‌های اندازه‌گیری میزان نیتروژن، دستیابی به درجه استخلاف ۰.۸۷ را در شرایط واکنش نشان دادند. همچنین سیانواتیلاسیون نمونه‌ها با تحلیل پرتوهای FT-IR و مقایسه آن با پرتو نمونه شاهد و آشکارسازی نوار جذب در 2250 cm^{-1} متناسب به گروه‌های نیتریل تأیید شد. بررسی ساختار نانوفیبر سلولزی سیانواتیل دار شده با روش پراش پرتو ایکس، کاهش بلورینگی آن را در اثر سیانواتیلاسیون تأیید کرد. نتیجه‌های مطالعه‌های TGA نیز پایداری گرمایی بیش‌تر نانوفیبر سلولزی سیانواتیل دار شده را در مقایسه با نمونه اصلاح نشده نشان دادند. همچنین تجزیه گرمایی نمونه‌های اصلاح نشده و سیانواتیل دار شده هر دو طی یک مرحله رخ داد و با زیاد شدن نرخ گرمادهی افزایش پیدا کرد. همچنین انرژی فعال‌سازی کمتری برای نانوفیبر سلولزی سیانواتیل دار شده در مقایسه با نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده دیده شد. به طور کلی به نظر می‌رسد که پیوندزنی آکریلونیتریل به نانوفیبر سلولزی می‌تواند به واسطه بهبود پایداری گرمایی و ایفای نقش به عنوان نرم‌کننده درونی و بهبود ویژگی‌های ترموپلاستیکی، استفاده از آن را در کاربردهای خاص توسعه دهد.

واژه‌های کلیدی: نانوفیبر سلولزی؛ سیانواتیلاسیون؛ درجه استخلاف؛ پایداری گرمایی؛ انرژی فعال‌سازی.

KEYWORDS: Cellulose nanofiber; Cyanoethylation; Degree of substitution; Thermal stability; Activation energy.

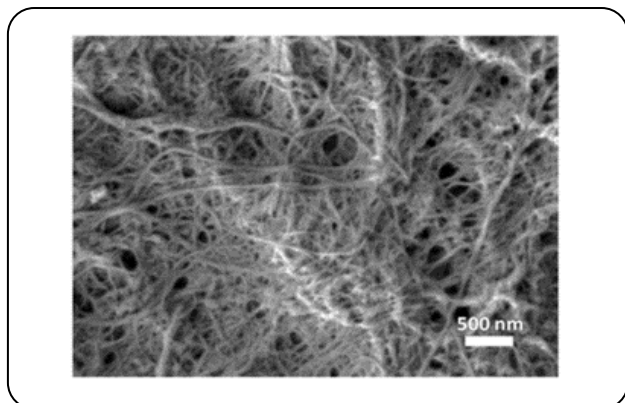
مقدمه

وجود دارند و به آسانی و با هزینه کم در دسترس می‌باشند [۱]. در چند دهه گذشته علاقمندی به پژوهش و توسعه و استفاده

فیبرهای سلولزی به دست آمده از منابع گیاهی و حیوانی و نیز فرآورده‌های فرعی کشاورزی، موادی تجدیدپذیرند که به فراوانی

*E-mail: adfallah@ut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات



شکل ۱- ریزنگار میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از نانوفیبر سلولزی (با تشکر از شرکت نانو نوین پلیمر).

گروه‌های سیانید با گروه‌های هیدروکسیل است. به عنوان نمونه ویژگی‌های دی‌الکتریک سلولز، آمیلوپکتین و گلوکان سنتزی سیانواتیل‌دار شده توسط ناکایاما و همکاران مورد بررسی قرار گرفته است [۹، ۸].

با توجه به بررسی‌های انجام شده توسط مولفین به نظر می‌رسد تاکنون هیچ‌گونه گزارشی پیرامون اصلاح سطحی نانو فیبر سلولزی با روش سیانواتیلاسیون ارایه نشده است. بنابراین در این پژوهش، پیوندزنی آکریلونیتریل به نانو فیبر سلولزی در واکنش سیانواتیلاسیون و تأثیر آن بر پایداری گرمایی فرآورده‌ی سیانواتیل‌دار بررسی شده است.

بخش تجربی

نانو فیبر سلولزی از شرکت نانو نوین پلیمر به صورت ژل و با مقدار مواد جامد ۴ درصد تهیه شد. این نوع نانوفیبر به روش مکانیکی و توسط آسیاب دیسکی Masuko از آلفا سلولز به دست آمده از الیاف رنگبری شده سوزنی برگ تهیه شده است. متوسط قطر نانو فیبرهای سلولزی این شرکت کمتر از ۵۰ نانومتر گزارش شده است. شکل ۱ ریزنگار میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از CNF را نشان می‌دهد. سایر واکنشگرها شامل آکریلونیتریل، سدیم هیدروکسید و اتانول از شرکت مرک تهیه و استفاده شدند.

سیانواتیلاسیون

معادل ۱ گرم نانو فیبر سلولزی خشک در محلول ۵٪ سدیم هیدروکسید با نسبت ۱:۱۶۰ در دمای محیط به مدت ۱ ساعت

از نانوفیبر سلولزی (CNF)^(۱) به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. نانوفیبر سلولزی در اصل به الیاف سلولزی گفته می‌شود که برای تبدیل شدن به انبوهه‌هایی^(۲) از واحدهای میکروفیبریل سلولزی، فیبریله شده‌اند. این مواد دارای قطری در مقیاس نانو (کمتر از ۱۰۰nm) و طولی در حد چند میکرومتر هستند. نانوفیبر سلولزی به عنوان یک ماده سلولزی انعطاف‌پذیر و بلند با جداسازی مکانیکی از الیاف سلولزی به دست می‌آید [۳، ۲].

از این نانو ماده با پایه زیستی به پاس قابلیت تقویت‌کنندگی مکانیکی بالا یا ویژگی‌های مانع‌شوندگی زیاد به‌طور عمده در ساخت بیونانوکامپوزیت‌ها یا در کاغذ استفاده شده است. اندازه‌های این ماده در مقیاس نانو و ظرفیت آن در ایجاد شبکه‌ای قوی و در هم رفته با خلل و فرجی در مقیاس نانو منجر به ظهور کاربردهای جدید با ارزش افزوده زیاد شده است [۲].

اصلاح سطح این ماده به‌صورت شیمیایی می‌تواند عامل مهمی در افزایش سازگاری آن با انواع ماتریس‌ها و همچنین افزودن عاملیت^(۳) و یک ویژگی جدید با حفظ ویژگی‌های ذاتی نانوفیبر باشد. به‌طور کلی سطح نانو ذره‌های سلولزی را می‌توان با دو رویکرد شامل (۱) برهمکنش فیزیکی یا جذب سطحی مولکول‌ها یا درشت مولکول‌ها بر سطح آن‌ها یا (۲) با استفاده از یک رویکرد شیمیایی و با ایجاد پیوندهای کووالانسی بین سوسترای سلولزی و عامل پیوندزنی اصلاح کرد [۲].

الیاف پلیمری متفاوت و واکنش‌های متفاوتی در برابر گرما از خود نشان می‌دهند. پژوهشگران بسیاری رفتار گرمایی سلولز و برخی از مشتق‌های سلولز را بررسی کرده‌اند. اغلب این مطالعه‌ها به سیانواتیلاسیون الیاف سلولزی به منظور بهبود ویژگی‌های آن برای توسعه کاربردهای صنعتی مربوط می‌شوند [۴-۶].

همچنین سیانواتیلاسیون به عنوان یکی از واکنش‌های شیمیایی مهم برای تولید فرآورده‌های قالب‌پذیر گرمایی از چوب و الیاف سلولزی مطرح شده است [۷]. در واقع مواضع واکنشی در دسترس سلولز که گروه‌های هیدروکسیل نامیده می‌شوند، سلولز را به یک ماده خام ایده‌آل برای سیانواتیلاسیون تبدیل کرده‌اند [۷].

پلیمرهای با ثابت دی‌الکتریک بالا در ساخت سلول‌های الکتروکولومینسانس سرامیکی، خازن‌ها و اجزای الکتریکی کاربرد دارند. یک روش برای تولید این نوع مواد از الیاف سلولزی، جایگزین ساختن گروه‌هایی با ممان دو قطبی بزرگ برای نمونه

(۱) Cellulose Nanofibers

(۲) Aggregates

(۳) Functionality

آنالیز گرمایی وزن سنجی (TGA) (۲)

آنالیز گرمایی وزن سنجی نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده و اصلاح شده با استفاده از دستگاه TGA ساخت شرکت Mettler Toledo سوئیس مدل TGA1 انجام شد. نرخ افزایش دما به صورت خطی و به میزان $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انتخاب شد. اتمسفر مورد استفاده نیتروژن و دمای اعمال شده از دمای محیط تا 600°C بود.

انرژی فعال سازی (AE) (۳)

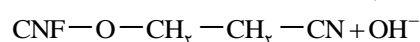
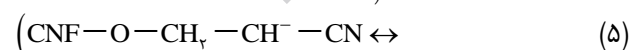
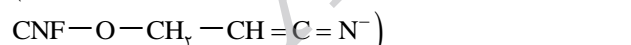
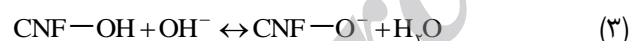
انرژی فعال سازی نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده و نانوفیبر سلولزی سیانو اتیل دار شده با استفاده از نمودارهای مشتق به دست آمده از نمودارهای TGA و دمای بحرانی برای هر نمونه با استفاده از معادله زیر محاسبه شد [۱۰]:

$$\ln\left(\frac{RT^{\beta}}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{E}{A}\right) + \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

در این معادله R ثابت عمومی گازها (8.314 J/mol.K)، T دمای بحرانی بر حسب کلونین (دمایی که در آن بیشترین کاهش جرم رخ داده است)، β نرخ افزایش دما ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)، E انرژی فعال سازی (J/mol)، A ضریب ثابت نمایی یا ضریب بسامد ($1/\text{s}$) است.

نتیجه‌ها و بحث**مکانیسم واکنش سیانو اتیلاسیون**

مکانیسم واکنش سیانو اتیلاسیون نانو فیبر سلولزی (CNF) به اختصار در معادله‌های زیر آورده شده است:



معادله (۳) مربوط به یونیزه شدن گروه‌های هیدروکسیل CNF و آماده سازی آن برای حمله نوکلئوفیلی به آکریلونیتریل در مرحله

عمل آوری شد. سپس به منظور جداسازی نانوفیبرهای سلولزی از محلول سدیم هیدروکسید، سوسپانسیون سانتیفریژ شد طوری که وزن نمونه پس از سانتیفریژ تا $1/5$ برابر وزن اولیه آن بود. در مرحله بعد نانوفیبرهای سلولزی متورم شده، با نسبت $1:40$ به مدت ۲ ساعت در دمای 60°C با آکریلونیتریل واکنش داده شدند. سرانجام نمونه‌ها با آب مقطر و اتانول شسته و در دمای اتاق خشک شدند.

تعیین درجه استخلاف (DS)

برای محاسبه درجه استخلاف (DS) نمونه‌های نانوفیبر سلولزی سیانو اتیل دار شده، درصد نیتروژن آن‌ها با روش کج‌دال^(۱) اندازه‌گیری و درجه استخلاف با استفاده از معادله زیر محاسبه شد [۴]:

$$\text{DS} = \frac{11.57 \times N}{1 - (3.79 \times N)} \quad (1)$$

در این معادله N درصد نیتروژن است. درصد نیتروژن و درجه استخلاف نانوفیبر سلولزی سیانو اتیل دار شده به ترتیب برابر 5.93% و 0.87 تعیین شد.

پرتویی FT-IR

تغییر در ساختار شیمیایی نانوفیبر سلولزی سیانو اتیل دار شده توسط آنالیز FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار از دستگاه Perkin Elmer مدل Spectrum 400 ساخت کشور آمریکا استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها بر روی قرص‌های ساخته شده با KBr انجام شد. از قدرت تفکیک (رزولوشن) 2 cm^{-1} و تعداد ۱۶ اسکن برای به دست آوردن داده‌ها و ثبت پرتوها استفاده شد.

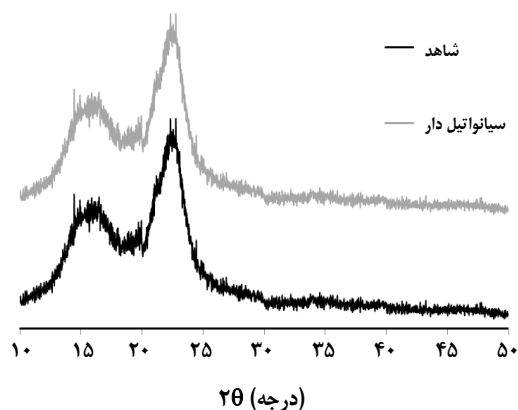
آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

از دستگاه Philips X'Pert PW 3040/60 برای ثبت الگوی پراش پرتوی X نمونه‌های CNF اصلاح نشده و سیانو اتیل دار استفاده شد. برای هر اندازه‌گیری نمونه‌ای دیسکی شکل با فشردن 0.3 گرم نمونه در فشار 50 مگاپاسکال ساخته شد. الگوهای پراش در بازه‌ی 2θ ، از 10 تا 50 درجه و با استفاده از تابش CuK α در ولتاژ 45 kV و با شدت جریان 0.8 mA ثبت شدند.

(۱) Keijldahl

(۲) Thermogravimetric analysis

(۳) Activation Energy

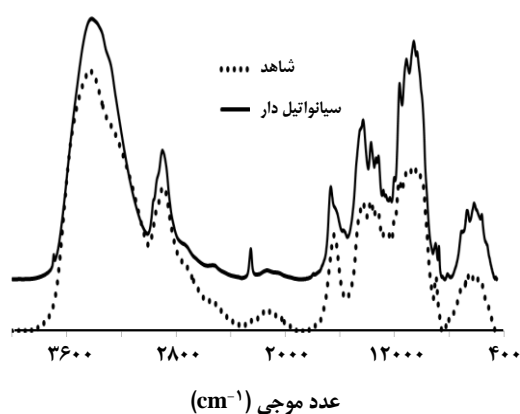


شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس نانو فیبر سلولزی اصلاح نشده (شاهد) و سیانواتیل‌دار شده.

بنابراین بلورینگی نانو فیبر سلولزی سیانواتیل‌دار شده با روش پراش پرتو ایکس مورد ارزیابی قرار گرفت. نانو فیبر سلولزی یک ماده ترموپلاستیک نیست چرا که بلورینگی بالایی داشته و پیوندهای هیدروژنی قوی بین زنجیرهای سلولزی دارد. ساختار بلورین سلولز ممکن است توسط جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با یک عامل شیمیایی مناسب گسسته شود. الگوهای پراش پرتو ایکس برای نانو فیبر سلولزی اصلاح نشده و نانو فیبر سلولزی سیانواتیل‌دار شده در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های موجود در ناحیه 2θ برابر با 17° درجه نشان‌دهنده منطقه‌های بی‌شکل و پیک‌ها در ناحیه 2θ برابر با 22.8° درجه، نشان‌دهنده منطقه‌های بلوری و بی‌شکل سلولز هستند. برای محاسبه درصد بلورینگی نانو فیبرهای سلولزی از روش پیشنهاد شده توسط سگال و همکاران [۱۳] استفاده شد. با استفاده از این روش درصد بلورینگی نانو فیبر سلولزی اصلاح نشده 60% محاسبه شد. همچنین درصد بلورینگی نانو فیبر سلولزی سیانواتیل‌دار شده 42% به دست آمد که نشان‌دهنده استخلاف گروه‌های نیتریل روی گروه‌های هیدروکسیل نانو فیبر سلولزی است.

پایداری گرمایی

برای بررسی پایداری گرمایی نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده و سیانواتیل‌دار شده با درجه استخلاف 0.87 از آنالیز گرمایی وزن سنجی با نرخ‌های افزایش دمای $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، $15^\circ\text{C}/\text{min}$ و $20^\circ\text{C}/\text{min}$ استفاده شد. شکل ۴ منحنی‌های TGA را برای نمونه‌های اصلاح نشده و اصلاح شده نشان می‌دهد.



شکل ۲- پرتوی FT-IR نانو فیبر سلولزی اصلاح نشده (شاهد) و نانو فیبر سلولزی سیانواتیل‌دار شده.

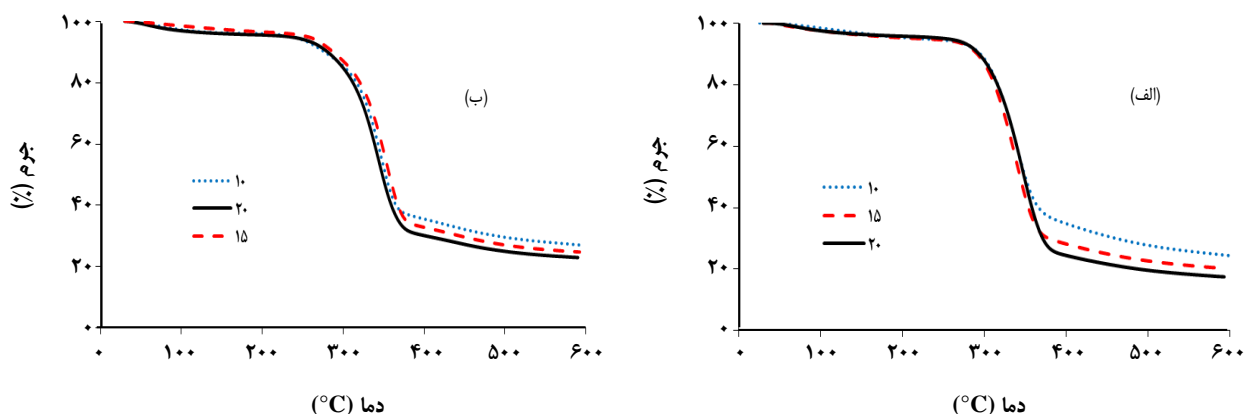
عمل‌آوری نانوفیبر سلولزی با باز (سدیم هیدروکسید) است. معادله‌های (۴) و (۵) نیز واکنش مربوط به پیوندزنی آکریلونیتریل به CNF و تشکیل نانوفیبر سلولزی سیانواتیل‌دار شده را نشان می‌دهند. همان‌گونه که دیده می‌شود این واکنش‌ها برگشت‌پذیر هستند، بنابراین شرایط واکنش به گونه‌ای انتخاب شد تا واکنش‌ها به سمت جلو باشند. به عبارت دیگر با انتخاب شرایط دمایی و زمان واکنش مناسب و همچنین استفاده از مقادیر اضافی آکریلونیتریل افزون بر پیشرفت واکنش از بروز واکنش‌های جانبی محتمل جلوگیری شد [۱۱].

پرتویی FT-IR

شکل ۲ پرتوهای FT-IR نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده و نانوفیبر سلولزی سیانواتیل‌دار شده را نشان می‌دهد. پیک جذب در عدد موجی 2250 cm^{-1} ، مربوط به نانوفیبر سلولزی سیانواتیل‌دار شده، معرف گروه‌های نیتریل می‌باشد که نتیجه سیانواتیل‌اسیون در این نمونه است. همچنین پیک‌های جذب در 3500 cm^{-1} در هر دو نمونه نشان‌دهنده گروه‌های هیدروکسیل است. پیک جذب در 2900 cm^{-1} مربوط به گروه‌های CH_2 در نانوفیبر سلولزی است. همچنین طول موج‌های 1430 cm^{-1} ، 1060 cm^{-1} و 898 cm^{-1} به ترتیب معرف گروه‌های COC ، CH و پیوند β هستند.

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

دسترس‌پذیری سلولز برای واکنش‌های شیمیایی و عملکرد مناسب آن تا حد زیادی به درصد بلورینگی آن بستگی دارد [۱۲]:



شکل ۴- منحنی‌های TGA در نرخ‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و اندازه‌گیری شده در اتمسفر نیتروژن برای (الف) نانو فیبر سلولزی اصلاح نشده و (ب) نانو فیبر سلولزی سیانو اتیل دار شده.

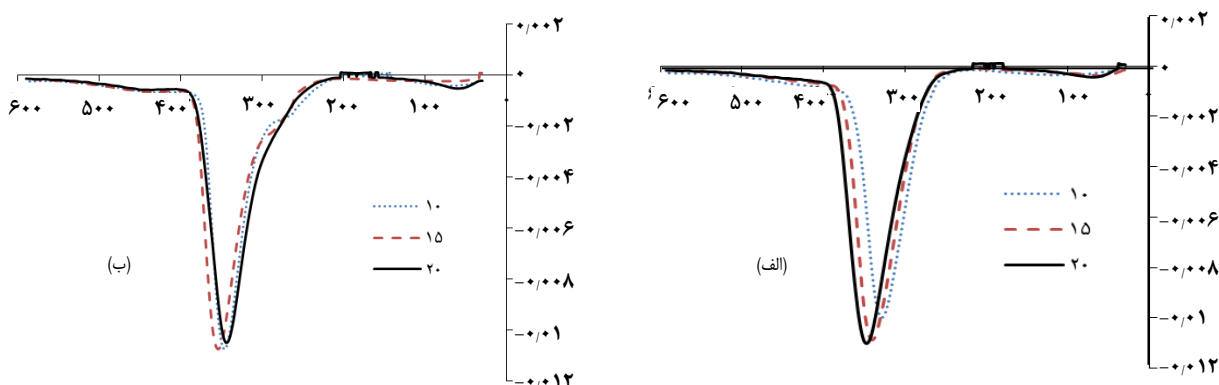
انرژی فعال‌سازی

برای محاسبه انرژی فعال‌سازی، ابتدا منحنی‌های مشتق TG (DTG) رسم شد و با توجه به منحنی‌های DTG دمای بحرانی برای هر نمونه به دست آمد. شکل ۵ منحنی‌های DTG را برای نمونه اصلاح نشده و اصلاح شده نشان می‌دهد. با توجه به نمودارهای DTG دمای بحرانی برای نمونه اصلاح نشده در نرخ‌های افزایش دمای ۱۰°C/min، ۱۵°C/min و ۲۰°C/min به ترتیب ۶۰۲K، ۶۱۲K و ۶۲۰K و برای نمونه سیانو اتیل دار شده به ترتیب ۶۲۰K، ۶۲۷K و ۶۱۶K محاسبه شد. با استفاده از دماهای بحرانی و معادله (۲)، مقدارهای $\ln(RT^2/\beta)$ محاسبه و بر حسب $(1/T)$ رسم شد (شکل ۶). عبارت (E/R) معادل شیب این خط است که از آن برای محاسبه انرژی فعال‌سازی (E) استفاده شد. عبارت $\ln(E/A)$ نیز عرض از مبدأ خط است. بر اساس نمودارهای تعیین انرژی فعال‌سازی، مقدارهای انرژی فعال‌سازی برای نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده و اصلاح شده به ترتیب برابر 109 KJ/mol و 50 KJ/mol برآورد شده است که با نتیجه‌های گزارش شده برای سلولز و مشتق‌های آن توسط حسن^(۱) و ناد^(۲) در سال ۲۰۰۰ همخوانی دارد [۱۴]. مقدار انرژی فعال‌سازی کمتر برای نمونه اصلاح شده ممکن است به دلیل رفتار پلاستیکی آن باشد. همچنین سدیم هیدروکسید استفاده شده برای فرآیند اصلاح شیمیایی نانوفیبر سلولزی باعث کاهش بلورینگی نانوفیبر سلولزی می‌شود که این نیز می‌تواند خود دلیلی برای کاهش انرژی فعال‌سازی نانوفیبر سلولزی سیانو اتیل دار شده می‌باشد.

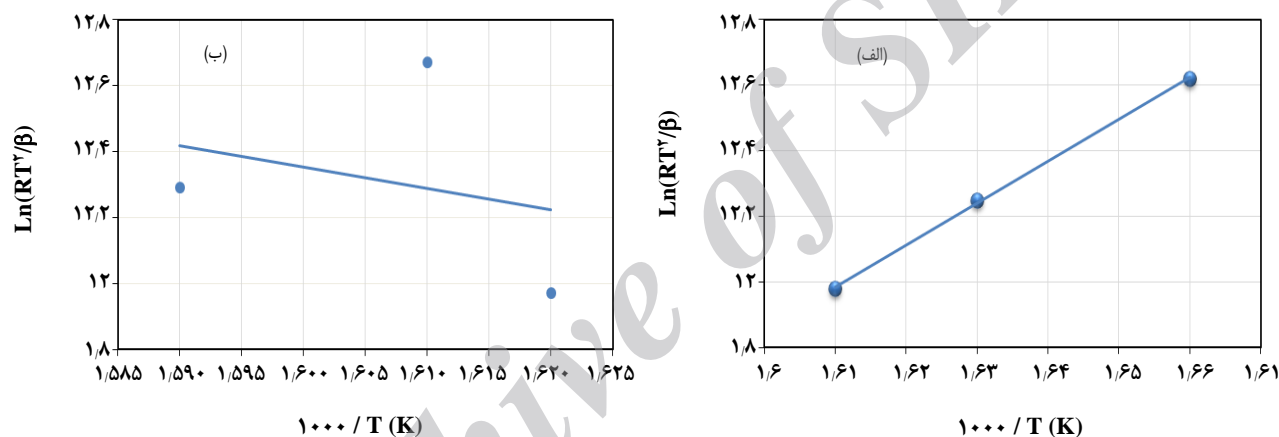
همان‌گونه که دیده می‌شود تخریب گرمایی نمونه‌ها در یک مرحله انجام می‌شود و می‌توان آن را به سه ناحیه تقسیم کرد. در ناحیه ۱ که در دمای به تقریب زیر 290°C رخ می‌دهد و بین تمام نمونه‌ها به تقریب یکسان است، کاهش جرم کمی اتفاق افتاده و به آب باقیمانده و ترکیب‌های فرار موجود در نمونه‌ها مربوط می‌شود. تخریب گرمایی اصلی (ناحیه ۲) از دمای حدود 300°C آغاز می‌شود و تا دمای حدود 360°C ، 365°C و 370°C برای نرخ‌های افزایش دمای به ترتیب 10°C/min ، 15°C/min و 20°C/min در نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده و تا دمای حدود 365°C ، 375°C و 385°C در نانوفیبر سلولزی سیانو اتیل دار شده ادامه می‌یابد. با توجه به نمودارها مشخص است که شیب منحنی‌ها برای نانوفیبر سلولزی سیانو اتیل دار شده ملایم‌تر از شیب منحنی‌ها برای نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده است که نشان‌دهنده تخریب آهسته‌تر برای نمونه اصلاح شده است. در ناحیه ۳ تخریب که در ادامه مرحله دوم رخ می‌دهد کاهش جرم نمونه‌ها ادامه یافته و رو به ثابت شدن می‌روند به طوری که در دمای 600°C جرم باقیمانده برای نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده در نرخ‌های افزایش دمای 10°C/min ، 15°C/min و 20°C/min به ترتیب برابر ۲۴/۴٪، ۲۰٪ و ۱۷٪ است و جرم باقیمانده برای نانوفیبر سلولزی سیانو اتیل دار شده به ترتیب برابر ۲۷٪، ۲۵٪ و ۲۳٪ است که نشان‌دهنده پایداری گرمایی بیشتر برای نمونه اصلاح شده است. همچنین اختلاف کاهش جرم بین نرخ‌های افزایش دما در مرحله سوم تخریب در نمونه سیانو اتیل دار شده کاهش یافته است.

(۱) Hassan

(۲) Nada



شکل ۵ - منحنی‌های مشتق TG (DTG): الف) نانو فیبر سلولزی اصلاح نشده و ب) نانو فیبر سلولزی سیانواتیل‌دار شده در نرخ‌های گرمایی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه.



شکل ۶ - نمودار تعیین انرژی فعال‌سازی برای الف) نانو فیبر سلولزی اصلاح نشده و ب) نانو فیبر سلولزی سیانواتیل‌دار شده.

نتیجه‌گیری

پیوندزنی آکریلونیتریل به نانوفیبر سلولزی طی واکنش سیانواتیلاسیون در شرایط ناهمگن با موفقیت انجام شد. سیانواتیلاسیون موجب کاهش شاخص بلورینگی نانوفیبر سلولزی شد. همچنین نتیجه‌های آنالیزهای گرمایی وزن‌سنجی (TGA) نشان دادند که نانوفیبر سلولزی سیانواتیل‌دار شده پایداری گرمایی بیشتری در مقایسه با نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده دارد، در حالی که انرژی

فعال‌سازی کم‌تری برای نانوفیبر سلولزی سیانواتیل‌دار شده در مقایسه با نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده به دست آمد.

قدردانی

این پژوهش در قالب طرح پژوهشی شماره ۲۷۹۵۹/۱/۲ با استفاده از اعتبارهای پژوهشی دانشگاه تهران انجام شده است که جای قدردانی دارد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۷/۳۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۸/۴

مراجع

- [۱] قنبرزاده، بابک؛ ابوالقاسمی فخری، لیلا؛ دهقان نیا، جلال؛ انتظامی، علی اکبر، مقایسه نفوذ پذیری، زاویه تماس و ویژگی های گرمایی نانو چندسازه های بر پایه کربوکسی متیل سلولز دارای دو نوع نانو پرکننده: نانو رس و نانو ویسکر سلولز، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳):۳۲ تا ۲۴ (۱۳۹۲).
- [2] Karim M., Mohamed N.B., Julien B., Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review, *ACI Mater. J.*, **6**: 1745-1766 (2013).
- [3] Nathalie L., Isabelle D., Alain D., Julien B., Microfibrillated Cellulose-its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review, *Carbohydr. Polym.*, **90**(6): 734-764 (2012).
- [4] Sefain M.Z., Naoum M.M., Fadl M.H., El-Wakil N.A., Thermal Behaviour of Cyanoethylated Cellulose, *Thermochim. Acta.*, **231**: 257-265 (1994).
- [5] Nakayama E., Azuma J.I., Substituent Distribution of Cyanoethyl Cellulose, *Cellulose*, **5**(3):175-185 (1998).
- [6] Kutsenko L., Bochek A., Vlasova E., Lavrent'ev V., Bychkova O., Synthesis of Cyanoethyl Ethers of Cellulose from Flax Fiber Production Waste, *Russ. J. Appl. Chem.*, **82**(1):107-111 (2009).
- [7] Nada A., Dawy M., Shabaka A., Molecular Structure and Electrical Insulating Properties of Grafted and Cyanoethylated Cellulose, *Int. J. Polymer. Mater.*, **47**(2-3):195-206 (2000).
- [8] Nakayama E., Kanei M., Kohara N., Toyoda H., Cyanoethylation of Synthetic Glucan and Dielectric Properties of Products, *Sen-i Gakkaishi*, **48**(9): 461-466 (1992).
- [9] Nakayama E., Kohara N., Toyoda H., Dielectric Properties of Cyanoethylated Amylopectins, *Sen-i Gakkaishi*, **51**(5): 200-206 (1995).
- [10] Fard H.O., Moghaddam A.G., Shamsi M., Ateei S.A., Mechanical Properties and Kinetics of Thermal Degradation of Bioplastics based on Straw Cellulose and Whole Wheat Flour, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **25**(1):65-75 (2012).
- [11] Hassan M.L., Rowell R.M., Fadl N.A., Yacou S.F., Christainsen A.W., Thermoplasticization of Bagasse. I. Preparation and Characterization of Esterified Bagasse Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**(4):561-574 (2000).
- [12] French, A. D., Cintrón, M. S., Cellulose Polymorphism, Crystallite Size, and the Segal Crystallinity Index, *Cellulose*, **20**(1), 583-588 (2009).
- [13] Segal, L., Creely J., Martin A., Conrad C., An Empirical Method For Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-ray Diffractometer, *Text. Res. J.*, **29**(10): 786-794 (1959).
- [14] Nada A., Hassan M.L., Thermal Behavior of Cellulose and Some Cellulose Derivatives, *Polym. Degrad. Stabil.*, **67**(2):111-115 (2000).