Archive of SID

شناخت انواع نانو ذرات سلولزی و بررسی امکان استفاده از نانو ذرات سلولز در اصلاح رزین ها

[۱]عبدالله الیاسی [۲] تقی طبرسا [۳]مسلم فدایی

[۱]- دانشجوی دکتری فرآورده های چندسازه چوبی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، کارشناس تولید شرکت صنعت چوب شمال
[۲] - استاد گروه فرآورده های چندسازه چوبی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
[۳] - دانشجوی دکتری دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، مدیر عامل و عضو هیئت مدیره شرکت صنعت چوب شمال
نویسنده مسئول: ab.elyasi.a@gmail.com

چکیده

پارامترهای مختلفی در رزین ها از جمله کیفیت سطح، چسبندگی و مقاومت در برابر تنش های مکانیکی و نشر گازهای مضر ، اشتعال پذیری،کیفیت و کاربری این رزین ها را تحت تأثیر قرار می دهد. با استفاده از نانو مواد متفاوت می توان برخی از ویژگی های مطرح شده ی رزین را تحت تأثیر قرار داد و بهبود بخشید. اخیرا با توجه به تحقیقات صورت پذیرفته بر روی نانومواد مختلف و کاربرد آن ها در پلیمرهای متفاوت بسیاری از ویژگی های پلیمرها بهبود بخشیده شده است. با توجه به این که برخی از این نانومواد خواصی علاوه بر تقویت کنندگی مانند نشر گازهای مضر و اشتعال پذیری و ضد باکتریایی را تا حد قابل قبولی بهبود می دهند می توان در رزین های مورد نظر در صنعت چندسازه های لیگنوسلولزی آن ها رامورد استفاده قرار داد. یکی از این نانو مواد، که برخلاف نانومواد مصنوعی مانند نانولوله‌های کربنی و شیشه‌ای، دوستدار محیط زیست است، نانو ذرات سلولزی می‌باشند. این مواد، در کنار رفع نگرانی‌های زیست‌محیطی، استفاده از نانو ذرات سلولزی به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در رزین ها مزایای قابل توجه زیادی نسبت به دیگر مواد دارند، نظیر: مقاومت و سختی بالا، شفافیت، سطح ویژه وسیع، تداوم دسترس‌بودن،انعطاف‌پذیری بالا، خواص حرارتی و الکتریکی بهتر، دانسیته پایین، مصرف انرژی پایین، ساییدگی نسبتا کم در طی فرایند، سطح نسبتا فعال که می‌تواند برای پیوند زنی گروه‌های ویژه و تقریبا همیشه در دسترس استفاده شود دارد.

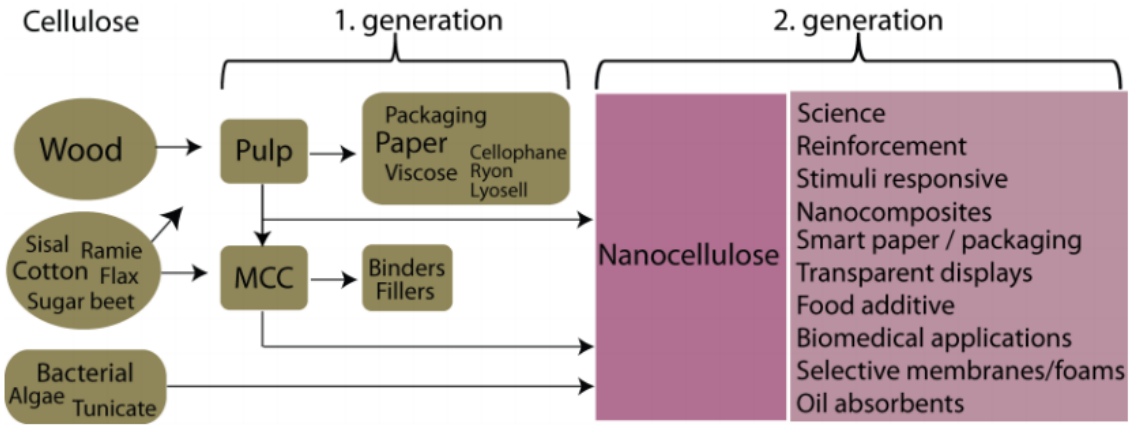
واژه های کلیدی: نانوسلولز، رزین، فرآورده های چندسازه،الیاف لیگنوسلولزی، انتشار فرمالدهید.

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

در طی دو دهه اخیر با توجه به اهمیت مسائل زیست محیطی استفاده از الیاف لیگنوسلولزی به‌عنوان عامل تقویت‌کننده به جای الیاف مصنوعی و کاربرد این محصولات در کاربردهایی همچون صنعت اتومبیل، بسته بندی و مواد ساختمانی رشد قابل توجهی داشته است. سلولز یکی از مهم ترین پلیمر های طبیعی است و به عنوان یک ماده خام پایان نا پذیر، ماده ای زیست سازگار در مقیاس صنعتی است. این ماده سال هاست که در قالب چوب و الیاف گیاهی به عنوان یک منبع انرژی، مصالح ساختمانی و پوشاک بکار برده می شود [۱۷] نانوسلولز، متشکل از فیبر های سلولز با ابعاد نانو است، که نوعًا دارای ابعاد عرضی ۵-۲۰ نانومتر و ابعاد طولی در محدوده گسترده ای از ده ها نانومتر تا چند میکرون است. نانوسلولز دارای ظاهری بسیار رزیناک بوده و نواری ژل مانند و شفاف است.فراوانی، مقاومت و سفتی بالا، وزن کم و زیست تخریب پذیری برخی از ویژگی های فوق العاده مفید از مواد فیبری سلولزی در اندازه نانو هستند که آن ها را به عنوان یک گزینه امیدوار کننده برای تولیدات نانو چندسازه های زیست تخریب پذیر بدل کرده است. [۲۵] ابعاد نانویی از عناصر در ساختار باعث به وجود آمدن سطوح ویژه بالا و عملکرد بالا بین سلولز با فضاهای اطراف مانند آب و تولیدات آلی و پلیمری، نانو ذرات دیگر و سلول های زنده را ایجاد کرده است. در شکل های زیر منابع تولید نانوسلولز را مشاهده می کنید.



شکل -۱ منابع تولید نانوسلولز[۲۵]

اولین بار اصطلاح میکروفیبر (میکروالیاف) نانوسلولز توسط توربک (Turbak)، سایندر (Synder) وسندبرگ (Sendberg) در اواخر دهه ۱۹۷۰ به کار گرفته شد. این ترکیب ژل مانندی بود که از خمیرچوب در دمای بالا و فشار زیاد ایجاد می شد. اصطلاحMicrofibrillated(Cellulose MFC) برای اولین بار در اوایل دهه ۱۹۸۰ ظهور کرد، و تعدادی از اختراعات ثبت شده روی این ترکیب نانو سلولزی جدید به نام ریونیر(Rayonier) معرفی گردید. در کار های بعد، هریک (Herrick) پودر خشک این ژل را تهیه کردند [۲۸]. توربک و همکارانش کاربرد های جدیدی برای MFC/Nanocellulose یافتند. از این جمله می توان به استفاده از این ترکیبات به عنوان عوامل تغلیظ کننده و رزیناک کننده در صنایع غذایی، لوازم آرایشی، فرآیندهای تولید کاغذ، منسوجات و الیاف نبافته اشاره کرد. تحقیقات بر روی میکرو/نانو الیاف های سلولزی (NFC/MFC)(Nanofibrillated Cellulose) و نانو بلور های سلولز از سال ۲۰۰۰ افزایش یافت[۵].

www.SID.ir

Archive of SID

انواع نانو سلولز

نانوسلولز ها بر اساس ابعاد، عملکرد و روش تهیه که به نوبه خود وابسته به منابع سلولزی وشرایط تولید است، عمدتًا در سه شاخه طبقه بندی می شوند [۱۷]:

جدول شماره ۱- انواع نانو سلولز [۱۷]

نانوسلولز	مشابه	منابع	روش تولید
MFC	نانو/میکرو فیبریل و نانوسلولزفیبریل شده	چوب، چغندرقند، سیب زمینی، کنف و کتان	لایه لایه شدگی خمیر چوب با فشار مکانیکی قبل و/یا بعد از فراوری شیمیایی یا آنزیمی قطر: ۶۰-۵ نانومتر و طول چند میکرومتر
NCC Nanocrystalline Cellulose	میکروسلولزهای سلولز میله مانند، کریستال منفرد کوچک	چوب، چغنبه، کتان، کاه گندم، پوست درخت توت، سلولز جلبک و باکتری‌ها	هیدرولیز اسیدی از منابع بسیاری قطر: ۷۰-۵ نانومتروطول:۲۵۰-۱۰۰ نانومتر(سلولزگیاهی) و ۱۰۰ نانومتر تاچندمیکرومتر(سلولزجلبک و باکتری)
BNC Bacterial Nanocellulose	سلولز میکروبی و بیوسلولز	قندها و الکل‌های با وزن مولکولی پایین	سنتز باکتریایی قطر: ۱۰۰-۲۰ نانومترو با انواع شبکه‌های مختلف نانوالیاف

هر یک از خصوصیات ترکیبات نانو سلولزی توسط روش های دستگاهی خاص مورد مطالعه قرار می گیرد که در زیر آورده شده است:

۱. قطر: AFM (Atomic Force Microscopy) / TEM (Transmission Electron Microscopy) SEM) (Scanning Electron Microscopy
۲. طول: الکترون میکروسکوپ / Rheology
۳. خواص سطح (NMR(Nuclear Magnetic Resonance / IR (Infrared Spectroscopy) و تیتراسیون
۴.سطح ویژه: BET
۵.تبلور (WAXS(Wide Angle X-ray Scattering

۱) نانو فیبر های سلولزی (NFC)

www.SID.ir

Archive of SID

اخیرا توسعه هایی در خرد کردن نانو سلولز از مواد سلولی گیاهان و چوب جذابیت های قابل ملاحظه ای در علم مواد داشته است. خصوصیات نانوکامپوزیت های بر پایه نانو فیبرهای سلولزی: ۱) مقاومت بالا ۲) کارایی بالا بدون شکست ۳) جذب رطوبت پایین ۴) گسترش حرارتی کم ۵) پایداری حرارتی بالا ۶) رسانایی حرارتی بالا ۷) خواص ممانعتی استثنایی ۸) شفافیت نوری بالا[۲۵]

۲) نانو کریستال های سلولزی (NCC)

ساختار سلولز از بخش های کریستالی با ابعاد خاص و بخش های آمورف تشکیل شده است. با استفاده از هیدرولیز اسیدی تحت شرایط کنترل شده می توان قسمت های کریستالی را حفظ و قسمت های آمورف را هیدرولیز کرد که نتیجه این فرآیند کریستال های سلولزی با ابعاد نانو خواهد بود. پس اولین روشی که برای استخراج CNC به کار رفت استفاده از اسید سولفوریک برای حذف سلولز بی شکل بود. اما از آن جایی که این روش گران و دشوار بود و دوستدار محیط زیست نبود پس محققان به دنبال روش ارزان، ساده و منطبق با محیط زیست شدند. در نتیجه فرآیند تک مرحله ای که در آن اکسید کننده ای استفاده می شود تا فیبری با کیفیت بالا به نام کربوکسیلات (CNC) را تولیدکنند، جایگزین شد.[۲۲] نانو کریستال سلولز کوچکترین بخش ساختاری گیاه به شمار می رود و دست کم یک بعد در مقیاس نانومتر (۱۰۰-۱ نانومتر) دارد. [۲۰]

جدول شماره ۲- مقایسه خواص نانو کریستال های سلولزی با سایر مواد [۱۳]

	Density (g/cm^3)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)
NCC	1.5	10,000	150	6.7
SWCNT	1.2	30,000	1054	6
MWCNT	2.6	30,000	1000-1280	12.5
Carbon	1.7	4,000	230-240	1.4-1.8
Kevlar 29	1.44	2,800	183	4
Aramid	1.4	3,000-3,150	63-67	3.3-3.7
E-glass	2.5	2,000-3,500	70	2.5
302 Stainless steel	7.7-8.1	1,280	210	
Kraft softwood	~1.5	~700	~20	~2-4
Cotton	1.5-1.6	287-800	5.5-12.6	~7-8
Jute	1.3-1.45	393-773	13-26.5	1.16-1.5
Flax	1.50	345-1,100	27.6	2.7-3.2

نانو ویسکرهای سلولزی با ساختار سوزنی شکل از بخش های کریستالی سلولز اساسا برای رفتارهای کریستالی مایع در سوسپانسیون های آبی اشباع نشده و همچنین برای تأثیرات تقویت کنندگی شان و هنگامی که به ماتریس پلیمر افزوده می شوند با ایجاد پیوندهای هیدروژنی باعث ایجاد مقاومت ها و سختی خیلی بالا می شوند مطالعه می شود. ویسکرهای سلولزی موادی تجدید پذیر که قابل دسترس بودن بالا، وزن کم و ویژگی های مکانیکی بالا را دارا هستند، می باشند.

www.SID.ir

Archive of SID

۳) نانو سلولز باکتریایی (NBC)

سلولز باکتریایی نانوفیبرهای سلولز باکتریایی یک نانو ماده اشتقاق یافته از انواع گونه Acetobacter. اگرچه گونه های از Achrobacter, Pseudomonas, Alcaligene, Aerobacter و Azotobactor هم می توانند برای تولید سلولز استفاده شوند [۴].

سلولز تولید شده توسط آزوتو باکتر زایلینیوم دو نوع است. سلولز نوع I پلیمر روبان شکل (میله ای) است و سلولز نوع II پلیمر آمورف با پایداری بیشتر ترمودینامیکی است [۱۵]. و یک مجموعه گزارش کاملی از بیوسنتز و عملکرد سلولز در باکتری ها در سال های اخیر توسط Ross و همکارانش ارائه شده است. سلولز باکتریایی در شبکه ای شامل غشاهای نازکی از فیبرهای سلولزی به شکل روبان است که پهنایی کمتر از ۱۰۰nm دارد و از میکروفیبریل هایی با قطر ۲ تا ۴ نانومتر ساخته شده است. انواع کاربردها برای نانو سلولز تولید شده باکتریایی دامنه ای از کاربردهای پزشکی و تقویت کاغذهای با کیفیت بالا ، دیافراگم هایی برای مبدل های الکترو آکوستیک ، افزودنی رنگ، پوشش ها، آرایشی و بهداشتی و برای تقویت فیلم های شفاف نوری را در بر می گیرد [۴]. نانو سلولز باکتریایی به تولیدات ویژه از متابولیسم اولیه متعلق است و در مقایسه با مواد نانوسلولزی گیاهی، نانوسلولز باکتریایی (BNC) ویژگی های منحصر به فردی مانند مقاومت مکانیکی بالا، ظرفیت جذب آب بالا و کریستالیته بالا را نشان می دهد [۸]. هیسانو یک پایه نانو کامپوزیت زیست سازگار جدید از نانوسلولز باکتریایی که روی غشایش هیدراته شده بود با رزین پلی اورتان را تولید کرد [۱۲].

روش های تهیه

به طور کلی فیبر های نانو سلولزی از پیش ماده های چوبی با استفاده از یک ماده همگن کننده(Hemogenizer) در فشار بالا تهیه می شود. این فرآیند منجر به فیبریله شدن دیواره های سلولی الیاف ها گیاهی شده و فیبریل های سلولزی نانوساختار به صورت مجزا به دست می آیند.حالت بلوری نانو سلولز توسط هیدرولیز اسیدی (Acidic Hydrolysis) فیبر های سلولزی طبیعی با استفاده از محلول های غلیظ نمک معدنی و اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک بدست می آید. حالت آمورف سلولز طبیعی نیز از محصول هیدرولیز شده، پس از زمان بندی دقیق وجداسازی از بخش های بلوری و مزاحل شستشو قابل استحصال است [۲۳].

روش های تهیه نانوسلولزها به تفصیل در جدول بیان شده است [۹]:

www.SID.ir

Archive of SID

جدول شماره ۳- روش‌های تهیه نانو سلولز [۹]

روشها	انواع	
روش مکانیکی	۱-روش های مکانیکی-شیمیایی	تغییر و تبدیلات طی واکنش مکانیکی-شیمیایی و تشکیل ماکروراديکالها، پیشرفت واکنش و پایداری ماکروراديکالها تا بازترکیب آنها
	۲-خردکردن	غوطهوری مواد سلولزی متورم شده با آب در نیتروژن مایع و فشردن و شکست مواد با هاون و پودر کردن
روش فیزیکی	۱-Ultrasonication	نانو فیبرهایی با اندازه ۲۳-۲۱ نانومتر با عملکرد Ultrasonic به همراه هیدرولیز اسیدی
	۲-Microvawe	تجزیه فیبرهای سلولزی تا مقیاس نانو
	۳-Gama Rays Irradiation	جداسازی نانوفیبرهای سلولزی در مخلوطی از گازهابه علت دهیدروژنه شدن، دهلیمره شدن و تخریب زنجیره گلیکوزیدی
روش شیمیایی	۱-هیدرولیز اسیدی	استفاده از اسیدهای معدنی مانند اسید سولفوریک، هیدروکلریک و اسید فسفریک که موجب جداسازی میکرو/نانوفیبرها با درجه بالایی از بلورینگی با برطرف کردن نواحی آمورفی مواد خام سلولزی
	۲-هیدرولیز بازی	به کار بردن ۴ عمل قلیایی متفاوت(محلول قلیایی پراکسید، قلیایی پراکسید-اسی هیدروکلریک، محلول ۵ درصد وزنی پتاسیم هیدروکسید و ۱۸ درصد وزنی پتاسیم هیدروکسید)برای بدست آوردن فیبر سلولزی با قطر متوسط ۵-۳ نانومتر
	۳-عملکرد حلال آلی	تورم فیبرهای سلولزی در یک سیستم حلال(N,N دی-متیل استامید و لیتیم کلرید) تا جداسازی نانوفیبرهای سلولزی در فیبرهای نازک یا فیلمنتها
	۴-عملکرد مایعات یونی (Ionic Liquids)	حل شدن سلولز با مایعات یونی آبدوست مانند ۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید و ۱-آلیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید
روش بیولوژیکی	عمل آنزیمی مواد سلولزی وتخریب ساختار اولیه و اجزاء سلولزی مثل لیگنین در حضور میکروارگانیسمها(قارچ و باکتری)	
روش ترکیبی	ترکیبی از روشهای شیمیایی و تصفیه مکانیکی و هموژنه کردن و فشردن مواد خیس شده با آب در حضور نیتروژن مایع تا بدست آوردن فیبرهای سلولزی	

توزیع نانو ذرات در بستر

نانو فیبرها فقط وقتی می توانند مفید باشند، که آن ها یک پتانسیل تقویت کننده ای برای یک ماده چندسازه ای را نشان دهند. یکی از مشکلاتی که در هنگام استفاده از این مواد به عنوان فیلر با آن مواجه می شوید، سختی پراکنده شدن خوب فیلر در مواد کامپوزیتی است. این پدیده متراکم شدن غالبا برای نانو فیبرهای سلولزی که به صورت فیلر کامپوزیت هایی با مواد زمینه رزین ترموپلاستیک استفاده می شوند مشاهده می گردد. نانو ساختارهای سلولزی با سطح ویژه بالایی که دارد (S) یک افزایش پتانسیل ترمودینامیکی (G) که موجب ناپایداری اجزای نانو می شود را موجب می شود. بر طبق اصول اصول ترمو دینامیک برای بدست آمدن حالت پایدار بیشتر، سطوح ویژه در فاز یا اجزاء نانو باید کاهش یابد.

www.SID.ir

Archive of SID

$$\Delta G = \sigma \Delta S < 0$$

که σ انرژی سطح ویژه می باشد.

بنابراین، فاز نانو به شکل های ساختاری بزرگی از طریق متراکم شدن و کلوخه شدن گرایش دارد [۱۶]. پراکندگی کم از فیلر درون ماده زمینه در یک ماده کامپوزیت تأثیرات جدی بر روی خواص مکانیکی دارد. سلولوز نانو فیبرها یک حجم بالایی از گروه های OH- روی سطح دارند که سعی می کنند با گروه های OH- همسایه (مجاور) پیوند هیدروژنی برقرار کنند. که نتیجه آن کلوخه شدن نانو فیبرها می باشد. بنابراین نیاز است اغلب نانوفیبرها تیمار شیمیایی و مکانیکی شوند تا در سوسپانسیون آبی نگهداشته شوند. غالبا از آب برای پراکنده کردن نانوفیبرهای سلولزی استفاده می شود. نانوفیبرهای سلولزی تمایل زیادی دارند به ایجاد پیوندهای هیدروژنی با فیبرهای مجاور و از همین رو پراکنده کردن آن ها یک معضل بزرگ در حلال های غیر قطبی است. استراتژی اصلی برای جلوگیری از ساختار شاخه ای شدن معرفی یک فرم فضایی یا گروه های الکترواستاتیک برای بلوکه کردن مشارکت باندهای هیدروژنی در زنجیره های سلولزی می باشد. فراوانی گروه های هیدروکسیل در سطح نانو فیبرهای سلولزی امکان تلاش برای اصلاحات متفاوت شیمیایی شامل استرفیکاسیون، اترفیکاسیون، اکسیداسیون، سیلاسیون، پیوند پلیمری و ... را فراهم می سازد. اصلاح سطح بدون کوالانس، استفاده از جذب سورفاکتانت و پوشش پلیمری را شامل می شود. همه عملکردهای شیمیایی اساسا با موارد ذیل رفتار کرده اند: ۱) نشان دادن پایداری بارهای مثبت یا منفی الکترواستاتیک روی سطح CNFs برای کسب توزیع بهتر ۲) تنظیم کردن ویژگی های انرژی سطحی از CNFs برای بهبود سازگاری مخصوصا وقتی که از یک اجتماع ماده زمینه غیر قطبی یا آبگریز در نانو کامپوزیت استفاده می شود. مشکل اصلی برای عملکرد شیمیایی از CNFs در ارتباط با فرآیند است. نام برخی از روش های اصلاح CNFs در زیر آمده است:

الف) اصلاح سطح:

۱) استیلاسیون
۲) سیلاسیون
۳) پیوند پلیمری
۴) سطح عامل فعال (سورفاکتانت)
۵) اکسیداسیون میانی TEMPO

ب) تعویض حلال

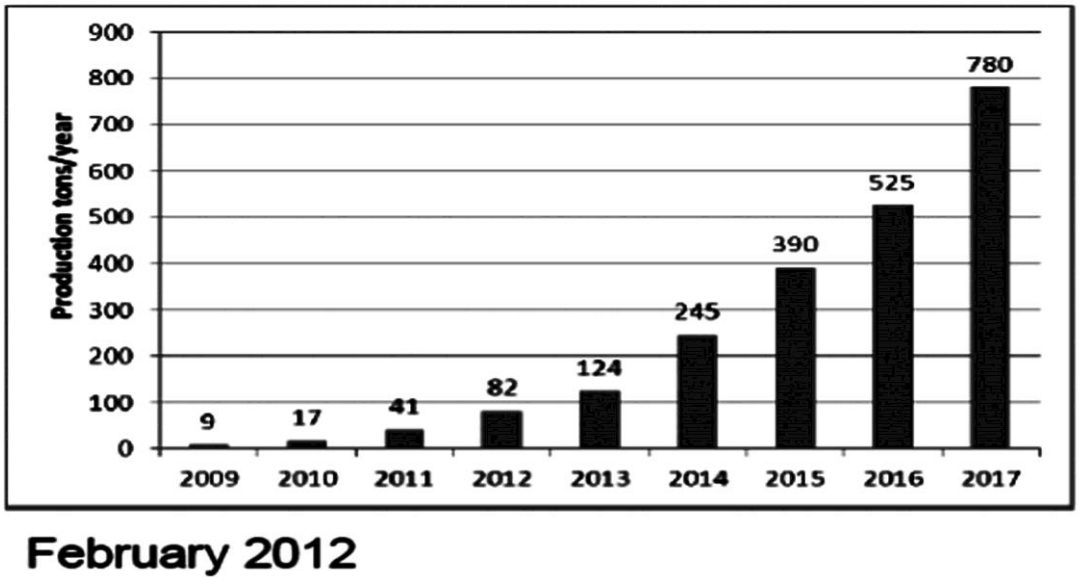
ج) اصلاح فیزیکی نانو فیبر

کاربردها

در نمودار با روند تولید نانو سلولز از سال ۲۰۰۹ تا ۲۰۱۲ و پیش بینی این روند تا سال ۲۰۱۷ آشنا خواهید شد. همچنین در ادامه با مطالعه بازار در زمینه های مصرف این مواد و مقایسه در زمینه مصرف محصولات در بین سال های ۲۰۱۱ و ۲۰۱۷ به روند پیشرفت بازار استفاده از محصولات این مواد در زمینه های گوناگون پی خواهید برید [۲۱].

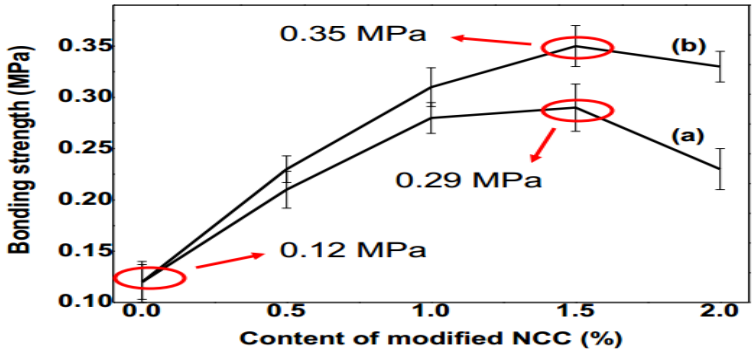
www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱- روند تولید نانو سلولز [۲۱]

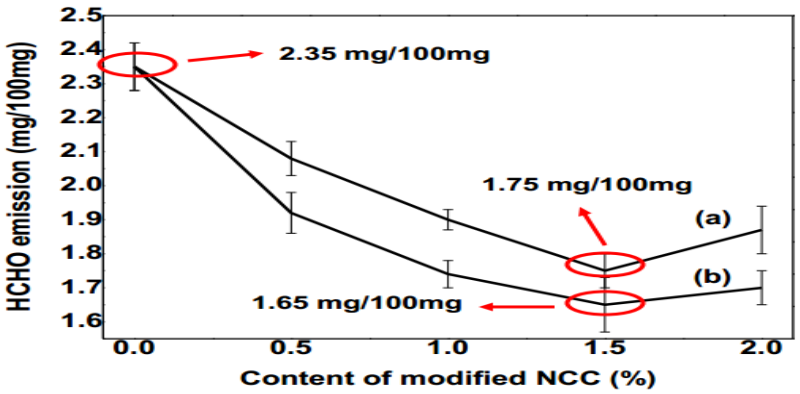
خواص نانوسلولز (مانند خواص مکانیکی، خواص لایه نازک، ویسکوزیته و غیره) آن را ماده ای جالب برای بسیاری از برنامه های کاربردی می سازد. در صنایع کاغذ و مقوا از نانوسلولز به دلیل اثر تقویتی قوی بر روی مواد کاغذ بهره می برند. در صنایع غذایی، پزشکی، آرایشی و دارویی این مواد به دلیل مصرف در ابرجاذب های آب و فیلم های ضد باکتری کاربرد دارند. از جمله دیگر کاربرد های این مواد می توان به ساخت کامپوزیت ها، تجهیزات الکترونیکی، صنایع چوب و مواد ساختمانی، بازیافت نفت (در شکست زنجیره های هیدروکربنی) و خودروسازی اشاره کرد. [۳] در این بخش سعی شده تا در مورد کاربرد این نانو مواد یعنی تولید چندسازه ها با رزین و مختصری از تحقیقات صورت پذیرفته در این زمینه مطالبی اجمالی آورده شود. در مطالعه ای Hao zhang نشان داد افزودن نانو کریستال های سلولز به رزین اوره فرمالدهید به میزان ۱/۵ درصد وزنی به تخته خرده های حاصل از کاج اروپایی به میزان ۲۳/۶ درصد نسبت به تخته خرده های صنوبر، مقاومت به خمش را بیشتر افزایش می دهد. و همچنین میزان کاهش انتشار اوره فرمالدهید در تخته های حاصل از صنوبر ۲۵/۵ درصد بوده در حالی که میزان کاهش برای تخته های حاصل از کاج، ۲۹/۸ درصد می باشد. [۱۳]



www.SID.ir

Archive of SID

شکل ۲- تاثیرات نانو کریستال های سلولز بر روی مقاومت خمشی [۱۳]



شکل ۳- تاثیرات نانو کریستال های سلولز بر روی نشر گاز فرمالدهید [۱۳]

در سال های اخیر نانو کامپوزیت ها یکی از موضوعات مورد علاقه پژوهشگران بوده اند. زیرا خواص مکانیکی و پایداری حرارتی معنی دار بالایی را نسبت به پلیمرهای خالص و کامپوزیت های پلیمری متداول از خود نشان داده اند [۱۴].نانو کامپوزیت های بر پایه نانو سلولز به منظور تقویت کامپوزیت دو نوع اند.

الف) استفاده شده در ماتریس پلیمری (PLA, PVA, PE و ...)

ب) در تخته های برپایه چوب

در فراورده های پانلی بر پایه چوب نانوفیبرهای سلولزی به دو شکل در ساختار خود پانل ها و در حالت دیگر در رزین ها استفاده می شود.

استفاده از نانو سلولز، نانوکربن و نانورس در رزین های چوب مانند اوره فرمالدهید، اوره ملامین فرمالدهید، متیل فرمالدهید، ملامین اوره فنل فرمالدهید، ایزوسیانات و اپوکسی و ... در اندازه های متفاوت برای تولیداتی از انواع متفاوتی از تخته ها. نتایج نشان داد که نانو مواد اضافه شده ویژگی های ساختاری از رزین و اساسا ویژگی های مکانیکی تخته ها را بهبود می بخشد. در تحقیق دیگری محتوای نانوفیبرهای سلولزی از ۳ و ۰/۱ درصد وزنی با رزین های اوره فرمالدهید و ملامین اوره فرمالدهید ترکیب شدند. با افزودن ۱ درصد وزنی نانوفیبرهای سلولزی به اوره فرمالدهید، کاهش واکشیدگی ضخامت و بهتر شدن پیوندهای داخلی و در نتیجه بهبود مقاومت به خمش نسبت به تخته های تولید شده با اوره خالص مشاهده شد. به علاوه در هر دو نوع تخته ساخته شده (OSB و PB) هم انرژی شکست و هم مقاومت در برابر شکست بسیار بهبود یافت. [۲۶] لو و همکاران به طور موفقیت‌آمیزی MFC را با استفاده از ۳ عامل جفت‌کننده متفاوت شامل ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان، ۳-گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و تیتانات به منظور بهبود چسبندگی بین میکروفیبریل‌ها و رزین اپوکسی اصلاح کردند. این اصلاحات موجب تغییر آبدوستی MFC به آبگریزی شد در حالی‌که کریستالیته آن تغییر نکرد. در میان عوامل جفت‌کننده تیتانات آبگریزترین سطح را فراهم آورد که احتمالا به خاطر قطبیت کمتر زنجیره قلیایی تیتانات باشد [۲۷]. در مطالعه ای دیگر افزودن میکروکریستال های سلولزی (MCC) در رزین فنول فرمالدهید در سطوح ۰، ۳، ۶ و ۱۰

www.SID.ir

Archive of SID

درصد وزنی صورت پذیرفت و خواص حرارتی و مقاومت های برش در آن ها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد افزایش ویسکوزیته رزین و همچنین به مقدار کمی کاهش در دمای گیرایی رزین حدود ۴ درجه سانتیگراد اتفاق افتاده بود. در نهایت مقاومت های برشی رزین فنول فرمالدهید در سطح استفاده ۱۰ درصدی از میکروفیبریل های سلولزی به میزان ۱/۷ برابر افزایش نشان داد. [۸] در مطالعه دیگر آن ها، افزودن ۱۰٪ نانو کریستال سلولز به رزین فنول فرمالدهید نتایج کاهش خواص مکانیکی و افزایش واکشیدگی ضخامت و کاهش برگشت ضخامت را نشان دادند. [۷] همچنین Chimir و همکارانش از فیبرهای نانو سلولزی برای تقویت در پلیمرهای فنولیک و رزین اپوکسی استفاده کردند. آن ها در نهایت مشاهده کردند که مناسب ترین نانوکامپوزیت زیست تخریب پذیر از نظر کاربرد و مقاومت ها، کامپوزیت های حاصل از فیبرهای نانوسلولز و رزین اپوکسی بودند. [۱۱] یک نشریه مطالعه Richter و همکارانش (۲۰۰۹) را برای اولین بار بر روی تقویت رزین های چوب با نانو فیبریل های سلولز گزارش داده است. در این مطالعه دو رزین با پایه های پلی ونیل استات (PVA) و پلی اورتان (PUR) استفاده شد. در کامپوزیت های حاوی پلی ونیل استات (PVA) تغییرات معنی داری در مقاومت برشی مشاهده شد. اما در مورد نانوکامپوزیت های حاوی پلی اورتان تأثیرات معنی داری در مقاومت برشی مشاهده نشد. [۲۴] تانگ و ودر جهت ساخت نانوکامپوزیت اپوکسی/نانوسلولز، پس از تهیه نانوسلولز از پنبه و Tunicate سوسپانسیون آن را در دی متیل فرمامید با یک دی گلیسیدیل اتر الیگومریک و یک اپوکسید ترکیب کرده و عامل پخت دی اتیل تولوئن دی آمین را به آن اضافه کردند و سپس فیلم نازکی از آن را با روش قالب‌گیری تولید کردند. میزان نانوالیاف در این فیلم‌ها از ۴ تا ۲۴٪ حجمی متغیر بود. بررسی‌های دینامیکی-مکانیکی نشان داد که افزودن نانوویسکرهای سلولزی به ماتریکس اپوکسید بر روی Tg آن اثر معنی-داری نداشت و بین دمای اتاق و ۱۵۰ درجه سلسیوس یعنی زیر Tg، مدول ذخیره کششی نانوکامپوزیت افزایش یافت. میزان تقویت‌کنندگی در ۱۸۵ درجه سلسیوس معنی‌داری بیشتری داشت، به‌طوریکه مدول ذخیره کششی از ۱۶ مگاپاسکال (برای پلی‌مر خالص) به ۱/۶ گیگاپاسکال (برای Tunicate) و ۲۱۵ مگاپاسکال (برای پنبه) افزایش یافت. [۱۹] همچنین در مطالعه ای دیگر از نانو سلولز برای تقویت اپوکسی در دو سطح ۰/۲۵ درصد و ۰/۵ درصد استفاده شد. مواد تولید شده در ظاهر با اپوکسی خالص تفاوتی نداشته و محدودیت های شکست مضاعف را نشان دادند و پیشنهاد می شود از استفاده در مقدار های زیاد نانو کریستال های سلولز به دلیل کلوخه شدن در چندسازه خودداری شود. استفاده از نانو کریستال های سلولز در اپوکسی به صورت معنی داری خواص گرمایی و مکانیکی کامپوزیت را بهبود بخشید. البته در Tg (دمای انتقال شیشه ای) میزان کمی افزایش مشاهده شد. به هر حال در دماهای بالا مدول E به طور معنی داری در کامپوزیت های دارای نانو کریستال بالاتر از اپوکسی خالص بود. [۲]

بروس و همکاران کامپوزیتی بر اساس MFC حاصل از Swede root و انواع مختلفی از رزین‌ها شامل ۴ نوع اکریلیک و دو نوع اپوکسی تولید کردند. تمامی کامپوزیت‌های تولید شده به‌طور معنی‌داری سفت‌تر و قوی‌تر از رزین‌های تقویت نشده بودند. همچنین در کنار بهبود ویژگی‌های مکانیکی، شفافیت بالای کامپوزیت برای برخی از کاربردها ممکن است مهم باشد. لذا به-دلیل اندازه نانوالیاف شفافیت محصول نهایی حفظ می‌شود. افزودن سوسپانسیون CNF تاثیر معنی‌داری بر رفتار رئولوژیکی و ویژگی‌های گیرایی رزین‌ها دارد. در مورد UF، ویسکوزیته به آرامی با افزایش مقدار سلولز افزایش می‌یابد. در مورد MUF، زمانی‌که میزان رزین خشک برای رزین خالص و پرشده با سلولز یکسان بود، افزایش ویسکوزیته مشهودتر بود. بنابراین نتیجه میگیریم که در یک میزان رزین خشک معین، افزودن فقط درصد کمی از CNF موجب افزایش قابل توجه ویسکوزیته می-شود.[۱] نظر به این‌که ویسکوزیته جهت داشتن قابلیت چسبندگی بر سطوح چوبی می‌بایست به اندازه کافی پایین باشد،

www.SID.ir

Archive of SID

افزایش سریع ویسکوزیته مقدار CNF که می‌توان به رزین افزود را به مقادیر کم محدود می‌کند. تخته‌های تولید شده با اوره فرمالدهید حاوی ۱٪ نانوکریستال‌های سلولزی واکشیدگی کمتری در مقایسه با نمونه‌های کنترل داشت. گروه فوق مقادیر مقاومت چسبندگی داخلی و مقاومت خمشی بالاتر در مقایسه با نمونه‌های کنترل داشتند. در تخته‌های با ۳٪ نانوکریستال‌های سلولزی به‌طور معنی داری ویژگی‌های مکانیکی و شکست بدتری داشت. با افزایش مقدار نانوکریستال‌های سلولزی ویژگی‌های مکانیکی باید افزایش یابد، ولی همچنان که توضیح داده شد، با افزایش مقدار نانوکریستال‌های سلولزی، ویسکوزیته یک عامل محدود کننده است [۱۸]. لو و همکاران به طور موفقیت‌آمیزی MFC را با استفاده از ۳ عامل جفت‌کننده متفاوت شامل ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان، ۳-گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و تیتانات به منظور بهبود چسبندگی بین میکروفیبریل‌ها و رزین اپوکسی اصلاح کردند. این اصلاحات موجب تغییر آبدوستی MFC به آبگریزی شد در حالی‌که کریستالیته آن تغییر نکرد. در میان عوامل جفت‌کننده تیتانات آبگریزترین سطح را فراهم آورد که احتمالا به خاطر قطبیت کمتر زنجیره قلیایی تیتانات باشد. [۲۷].

بحث و نتیجه گیری

نانوسلولز به عنوان یکی از نانو مواد جدید با قابلیت های بالا همچون پایداری مناسب، عامل دار شدن شیمیایی و کنترل بر هم کنش های سطحی، سطح بالا و ... بسیار قابل توجه است و کاربردهای متعدد و قابل دسترسی پیدا کرده است. اهمّیت این دست از مواد از دیدگاه علمی به دلیل کاربرد مواد اولیه تجدید پذیر و دوستدار محیط زیست است که باعث حرکت حیاتی توسعه نانوسلولز ها در صنایع غذایی، نانوکامپوزیت ها و تجهیزات پزشکی شده است. در زمینه استفاده از این مواد در اصلاح رزین ها مطالعات اندکی صورت پذیرفته است اما همین مطالعات اندک نشان دهنده قابلیت های بالای این نانو ماده به عنوان تقویت کننده خواص مکانیکی و کاهش دهنده نشر گاز فرمالدهید در مقادیر بسیار پایین کاربرد می باشد. امید است در آینده نزدیک با مطالعات وسیعی در زمینه پراکنده سازی در بستر پلی مری و کاهش بهاء تمام شده این نانو ماده، استفاده از آن در زمینه های گوناگون در عرصه صنعت هموارتر گردد.

منابع

1 -Bruce, D.M., Hobson, R.N., Farrent, J.W., Hepworth, D.G. 2005. High-performance composites from low-cost plant primary cell walls. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 36 (11):1486-1493.

2- Cross. L., Schueneman. G. , Mintz. E. , Xu. Shanhong. , Girouard. N., Shofner. M., Meredith. C., Nanocellulose Reinforced Epoxy Elastomer, Department of Chemistry, Clark Atlanta University, Atlanta, GA, USA,2013.

www.SID.ir

Archive of SID

3- Data collected by Dr. Juha Merta, Aalto University School of Science and Technology.ش۲۴

4- Douglas J.G, Gloria S.O, Mills R, Samir A.S.A, Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose. Journal of Adhesion Science and Technology 22 (2008) 545–567 ش۱۷

5- Eichhon, "Current International Research into Cellulose Nanofibers and Nanocomposites", Journal Material Science", Vol.45, pp.1-33, (2010).ش۲

6- Electrical Characterization of Strain Effects on Bacterial Nanocellulose Treated with Carbon Nanoparticles, PHD Thesis, Department of Microtechnology and Nanosciences Chalmers University of Technology, Sweden, 2012.

7-Emmanuel Atta-Obeng (2010), Effect of microcrystaline cellulose, spices and particlesize on mechanical and physical properties of particleboard.Thesis, Aluburn Universityمطالعات

8-Emmanuel Atta-Obeng, Brian K. Via, Oladiran Fasina, Maria L. Auad, Wei Jiang, (2013) Cellulose Reinforcement of Phenol Formaldehyde: Characterization and Chemometric Elucidation

9- Frone, N.A., Panaitescu, D.M., Donescu, D. "Some Aspects Concerning the Isolation of Cellulose Micro-and Nano-Fibers", Vol.73, pp.133-152, (2011).ش۱۹

10- Hamad. W., On the development and application of cellulosic nanofibrillar and nanocrystalline materials, The Canadian of chemical engineering, Vol.84, No.5,513-519,(2006)ش۱۵

11- Hellas. C., CRES. S. A., Nanotechnology Enhanced Bio-composites from Lignocellulosic Materials, Sciences, Dalian Polytechnic University, Liaoyang Yimeng Carpet Manufacturing Co., 2013.

12-Hisano, C.: Desenvolvimento de materiais compósitos baseados em celulosebacterianaproduzida por Acetobacter xylinum, 2006. Masters dissertation—Institute of Chemistry, SãoPaulo State University, Araraquara (2006)

13- Hoa Zhang, Nanocrystalline cellulose for tow kind of materials used for improving formaldehyde emission and bonding strength of urea formaldehyde resin adhesive. International conference on wood adhesives, china, 2013.

14-Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M. and Gorga, R. E. “Review article: Polymer–matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview”, Journal of Composite Materials, vol.40, pp. 1511–1575, 2006.

15-Iguchi, M., Yamanaka, S., Budhiono, A.: Bacterial cellulose—A masterpiece ofnature’s arts.J. Mater. Sci. 35, 261-270 (2000)

www.SID.ir

Archive of SID

16- Ioelovich, M. “Nanostructured cellulose : Review”, BioResources, vol. 3, pp. 1403-1418, 2008

17-142- Klemm, D., Krame, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D.,Dorris, A. " ANew Family OF Nature-Based Materials " Angewandte Chemie,Vol.50, pp.5438-5466,(2011).

18- López-Suevos, F., Eyholzer, C., Bordeanu, N., Richter, K. 2010. DMA analysis and wood bonding of PVAc latex reinforced with cellulose nanofibrils. Cellulose. 17 (2):387-398.

19- Lu, J., Askeland, P., Drzal, L.T. 2008. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. Polymer. 49 (5):1285-1296.

20- M.A.S.A, Alloin, F., Dufresne, A. "Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field", Biomacromolecules, Vol.6,pp.612-626, (2005).

21- Nanocellulose: A technology and market study; future market, Inc. 2012; The Global Market for nanocellulose to 2017, future markets Inc.2012.ش۲۲و۲۳

22- Noorani, S., Simonsen J., Atre S. Nano-enabled microtechnology: polysulfone nanocomposites incorporating cellulose nanocrystals. Cellulose. 2009, 14, 577 – 584

23- Paako, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M.,Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., Lindstrom, T. "Enzymatic hydrolysiscombined with mechanicalshearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulosefibrils and strong gels", Biomacromolecules, Vol.8, pp.1934-1941, (2007).

24- Richter K, Bordeanu N, Lopez-Suervos F, Zimmermann T, Performance of cellulose nanofibrils in wood adhesives. Swiss Bonding, Rapperswil, 239-246. 2009

25- Siro´, I. and Plackett, D. “Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review”, Cellulose, vol. 17, pp. 459–494, 2010.

26- Stefen Veigel, Jörn Rathke, Martin Weigl, Wolfgaug Gindl-Altmutter (2012), particleboard and OSB prepared with nanocellulose - Reinforced Adhesives. Jounal of Nanomaterials, Volume 2012.مطالعات

27-Tang, L., Weder, C. 2010. Cellulose Whisker/Epoxy Resin Nanocomposites. ACS Applied Materials & Interfaces. 2 (4):1073-1080.

137- T. Nishino, I. Matsuda and K. Hirao, Macromolecules 37, 7683 (2004)

28-Turbek, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R. "Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential", Applied Polymer Symposia, Vo l.37, pp.815-827,(2010).

www.SID.ir

Archive of SID

Understanding the types of cellulose nanoparticles and study on possibility of using nano-particles of cellulose in modifying resins

A. Elyasi[1] T.Tabarsa[2] M.Fadayi[3]

1 - PHD. Dept Candidate Wood based panels engineering Gorgan University of agricultural science and natural resource.
2 - Prof. Dept Wood based panels engineering Gorgan University of agricultural science and natural resource.
3 – PHD. Dept Candidate industrial engineering Islamic Azad university.

Abstract

Various parameters such as the quality of the surface, adhesion and resistance to mechanical stress and harmful gas emissions, flammability, affect the quality and use of these resins. With the use of different nanomaterial, some of the properties of the resin can be affected and improved. Recently according to the researches done on various Nanomaterials and their application in different polymers , many characteristics of polymers have been improved. Considering that some of these nanomaterials improve some properties such as the publication of harmful gases and antibacterial flammability to an acceptable extent, we can use theme in the industry of composite in singly resins. One of these nanomaterials, which unlike the artificial carbon and glass nanotubes is eco-friendly is nano cellulose particles. These materials , in addition to Elimination of environmental concerns, environmental care, the use of cellulose nanoparticles in the boost phase, as Amplifier in resins, have a lot of remarkable advantages such as: high hardness and resistance, transparency, continuity, accessibility, high thermal properties, flexibility, and low density, better electrical and thermal properties, low energy consumption, low attrition during the process, which could be used for linking special and almost always available groups.

Keywords: Nano-cellulose, resin, composite products, lignocellulosic fibers, formaldehyde emissions.

www.SID.ir