

Effect of Surface Modification by Oleic Acid on Physical Properties of Cellulose Nanofibers

Hadi Almasi*, Babak Ghanbarzadeh, and Jalal Dehghannya

Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz,
Postal Code: 51666-16471, Tabriz, Iran

Received 8 March 2013, accepted 29 July 2013

ABSTRACT

Oleic acid was used as a hydrophobic agent to modify cellulose nanofiber (CNF) and the reaction time and fatty acid content were tested in relation to the hydrophilic properties of the products as well as the physicochemical properties of CNF. It was found that the degree of substitution (DS) increased by extending the reaction time though the fatty acid content had no effect on hydrophobicity of CNF. The success of the esterification reaction was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy. Higher degree of substitution led to increased contact angle of CNF surfaces with water, which indicated the increased surface hydrophobicity of modified CNF. The X-ray diffraction analyses showed a lowering trend in crystallinity index and crystallite size with increases in DS value. Surface modification changed the thermal stability of CNF by lowering the degradation temperature from 290.8°C for unmodified cellulose to 195.4°C for highly esterified cellulose. Scanning electron microscopy micrographs revealed that after esterification of CNF with oleic acid, its filamentous shape was preserved. As a result, although the surface modification of CNF by fatty acid increased its hydrophobicity and its ability to mix with non-polar polymers, but it changed CNF physicochemical characteristics and weakened its functional properties.

Keywords:

cellulose nanofibers,
surface modification,
oleic acid,
hydrophilic characteristics,
functional properties

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: almasi1985@yahoo.com

اثر اصلاح سطحی با اولئیک اسید بر خواص فیزیکی نانوالیاف سلولوز

هادی الماسی*، بابک قنبرزاده، جلال دهقان‌نیا

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی، کد پستی ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶

دریافت: ۹۱/۱۲/۱۸، پذیرش: ۹۲/۵/۷

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و ششم، شماره ۴،
صفحه ۳۰۲-۲۹۱، ۱۳۹۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

در این پژوهش، از اولئیک اسید به عنوان ماده‌ای آبریزکننده برای اصلاح نانوالیاف سلولوز (CNF) استفاده شده است و اثر زمان واکنش و غلظت اسید چرب روی خواص آبدوستی نمونه‌های حاصل و همچنین اثر آن روی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی CNF مطالعه شده است. با افزایش مدت زمان واکنش درجه استخلاف (DS) افزایش یافت، اما ازدیاد غلظت اسید چرب، اثری بر افزایش آبریزی CNF نداشت. نتایج آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR) موفقیت واکنش استری شدن را تأیید کرد. با افزایش DS، زاویه تماس سطح نمونه‌ها با آب افزایش یافت که نشان‌دهنده افزایش آبریزی CNF اصلاح شده است. نتایج آزمون پراش پرتو X نشان داد، با افزایش DS، درجه بلورینگی و اندازه بلورها کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده تخریب ساختار بلوری CNF در اثر واکنش با اولئیک اسید است. اصلاح سطحی CNF، پایداری گرمایی آن را کاهش داد و دمای تجزیه گرمایی را از 291°C برای سلولوز طبیعی به 195°C برای CNF دارای بیشترین DS کاهش داد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) نشان داد، استری شدن با اولئیک اسید، در ساختار رشته‌ای نانوالیاف تغییر قابل توجهی ایجاد نمی‌کند. بنابراین، اصلاح سطحی CNF با اسید چرب هرچند باعث افزایش آبریزی و امتزاج‌پذیری آن با پلیمرهای غیرقطبی می‌شود، اما خواص فیزیکوشیمیایی آن را تغییر داده و باعث تضعیف خواص کاربردی آن نیز می‌شود.

واژه‌های کلیدی

نانوالیاف سلولوز،
اصلاح سطحی،
اولئیک اسید،
ویژگی‌های آبدوستی،
خواص کاربردی

مقدمه

طی سال‌های اخیر، استفاده از نانوتقویت‌کننده‌ها و تولید پلاستیک‌های نانوکامپوزیتی مورد توجه پژوهشگران صنعت بسته‌بندی قرار گرفته است [۱]. نانوکامپوزیت‌ها، مواد دوفازی هستند که یکی از فازها حداقل در یک بعد، اندازه نانو دارد (۱-۱۰۰ nm) و در یک ماتریس پلیمری پراکنده شده است [۱،۲].

برای تولید نانوکامپوزیت‌ها از نانوتقویت‌کننده‌های آلی و معدنی مختلفی می‌توان استفاده کرد. از مهم‌ترین و پرکاربردترین نانومواد در کارهای پژوهشی، نانوالیاف سلولوز (CNF) است که به دلیل دسترسی آسان، قیمت مناسب، ماهیت طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیری، مطالعات روی استفاده از آن در تولید نانوکامپوزیت‌ها روز به روز در حال گسترش است [۳].

CNF پایداری شیمیایی و گرمایی زیادی در مقایسه با سایر نانوذرات آلی (مانند نانوبلورهای نشاسته و نانوکیتوسان) دارد [۴]. این سلولوز در مقایسه با سایر نانوتقویت‌کننده‌ها (نظیر نانوخاک‌رس) زیست‌تخریب‌پذیر بوده و دارای چگالی کمتری است. استفاده از نانوالیاف سلولوزی به عنوان پرکننده باعث افزایش قابل توجه استحکام و سفتی پلیمر می‌شود و افزون بر این، کاهش وزن شبکه نانوکامپوزیت را نیز به همراه دارد [۲].

استفاده از CNF در نانوکامپوزیت‌ها اساساً به ماتریس‌های پلیمری آب‌دوست محدود می‌شود که دلیل آن خاصیت آبدوستی سطحی نانوالیاف است. زمانی که حلال یا پلیمرهای آبریز جایگزین انواع آبدوست می‌شوند، رشته‌های سلولوز باید اصلاح شده و با ماتریس یا پلیمر آبریز سازگار شوند [۵-۷].

اصلاح سطحی CNF می‌تواند به روش همگن یا ناهمگن انجام شود. در اصلاح به روش همگن، از حلالی استفاده می‌شود که قابلیت انحلال سلولوز را داشته باشد. این مسئله باعث تجزیه ساختار تجمع‌یافته درشت‌مولکول سلولوز می‌شود و دسترسی به گروه‌های هیدروکسیل سطح زنجیرهای آن را آسان می‌کند. بنابراین، درجه استخلاف (degree of substitution, SD) در سلولوز اصلاح‌شده با روش همگن بیشتر از روش ناهمگن است. مهم‌ترین عیب این روش، انحلال‌پذیری کم سلولوز در بیشتر حلال‌های آلی است که باعث پیچیدگی تعیین سامانه‌های حلال و در نتیجه هزینه زیاد این روش می‌شود. زمانی که دست‌یابی به درجه استخلاف کم مدنظر باشد، اصلاح در شرایط ناهمگن انجام می‌شود. در این حالت، سلولوز در حالت منسجم و سفت یا متورم شده وجود دارد و ساختار طبیعی آن بیشتر از حالت همگن حفظ می‌شود. این بدان معنی است که اصلاح به‌طور عمده در سطح توده‌های بزرگ سلولوز رخ می‌دهد و در نتیجه

درجه استخلاف کم می‌شود [۸].

روش‌های مختلفی برای اصلاح سطحی CNF پیشنهاد شده و مطالعات متعددی در زمینه هر یک از آنها انجام شده است. استری شدن [۹]، سیلیل‌دار کردن [۱۰،۱۱] و استیل‌دار کردن [۱۲،۱۳] متداول‌ترین روش‌های استفاده شده برای اصلاح سطحی CNF است. از ترکیباتی که به عنوان ماده مورد استفاده برای آبریز کردن الباف سلولوز مطرح شده‌اند، اسیدهای چرب بلندزنجیرند. این مواد به دلیل داشتن ماهیت طبیعی، در خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری CNF خللی ایجاد نمی‌کنند. همچنین، در حالت استفاده از نانوکامپوزیت پلیمری حاوی این نوع نانوذرات برای بسته‌بندی مواد غذایی و در حالت امکان مهاجرت آن به داخل ماده غذایی، مشکلی برای سلامتی مصرف‌کننده ایجاد نمی‌شود [۱۴]. اسیدهای چرب با پیوندهای کووالانسی به وسیله واکنش استری شدن به سطح رشته‌های سلولوز متصل می‌شوند.

گزارش‌های معدودی درباره اصلاح سطحی نانوالیاف حاصل از منابع سلولوزی مختلف با اسیدهای چرب وجود دارد [۸،۱۵-۱۹]. Uschanov و همکاران [۸] از انواع مختلف اسیدهای چرب برای اصلاح CNF استفاده کردند. نتایج نشان داد، با افزایش طول زنجیر اسید چرب، درجه استخلاف کاهش می‌یابد. همچنین، با افزایش تعداد پیوندهای دوگانه در ساختار اسید چرب، درجه استخلاف کمتر می‌شود. Friere و همکاران [۱۵] اثر شرایط واکنش (زمان واکنش، طول اسید چرب و نوع حلال) را بر سرعت استری شدن و خواص CNF بررسی کردند. اثر سایر عوامل مانند نوع اسید چرب (اشباع یا غیراشباع بودن) نیز بررسی شده است [۱۸]. با وجود این، غلظت واکنشگرها نیز می‌تواند روی روند انجام واکنش مؤثر باشد، درحالی‌که هیچ مطالعه‌ای در این زمینه انجام نشده است.

طبق بررسی‌های انجام شده، اثر این نوع اصلاح روی CNF حاصل از چوب تاکنون بررسی نشده است. این نوع CNF بیشترین نسبت طول به قطر و کمترین مقطع عرضی را در مقایسه با سایر انواع نانوالیاف حاصل از سایر منابع دارد [۲]. بنابراین، CNF گزینه‌ای مناسب برای استفاده به عنوان نانوتقویت‌کننده در تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌شمار می‌آید. همچنین طبق بررسی‌های انجام شده، تاکنون مطالعه مشخصی درباره اصلاح سطحی نانوالیاف سلولوز حاصل از روش ابرآسیاب کردن، انجام نشده است. اثر شرایط واکنش اصلاح سطحی از جمله غلظت واکنشگرها روی شدت انجام واکنش و مقدار آبریزی نانوالیاف اصلاح شده نیز به تفصیل مطالعه نشده است. در این پژوهش، برای اولین بار نانوالیاف حاصل از چوب نرم (soft wood) درخت سوزنی برگ آمریکا با استفاده از اولئیک اسید به روش ناهمگن اصلاح شده و به‌طور هم‌زمان، اثر غلظت اولئیک

شد و واکنش به مدت زمان ۱ و ۴h ادامه یافت. سپس، اصلاح CNF شده، با اتانول، متانول و استون شست و شو داده شده و به مدت ۶h با روش سوکسله، اسیدهای چرب آزاد باقی مانده در آن جدا شد. در ادامه، اصلاح CNF شده، در دمای ۶۰°C به مدت ۸h خشک شد. جدول ۱ علائم اختصاری استفاده شده را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد.

تعیین درجه استخلاف

برای تعیین درجه استخلاف (DS) از روش وزن‌سنجی استفاده شده و DS نمونه‌های مختلف از معادله (۱) محاسبه شد [۱۸]:

$$DS = \frac{GAIN \times MW_{AGU}}{100 \times (MW_{ACID} - MW_{OH})} \quad (1)$$

GAIN درصد افزایش CNF پس از واکنش استری شدن است و به کمک معادله (۲) محاسبه می‌شود:

$$GAIN = [100m_3 / (m_1 - m_2)] - 100 \quad (2)$$

m_1 و m_2 وزن CNF برحسب گرم به ترتیب پیش و پس از واکنش استری شدن و m_3 کاهش وزن نانوالیاف پس از واکنش با پیریدین (بدون وجود اسید چرب) است. MW_{AGU} وزن مولکولی یک واحد انیدروگلوکوز سلولوز (۱۶۲ g/mol)، MW_{ACID} وزن مولکولی اولئیک اسید (۲۸۲/۷۴ g/mol) و MW_{OH} وزن مولکولی یک گروه هیدروکسیل (۱۷ g/mol) است.

اندازه‌گیری زاویه تماس

برای تعیین زاویه تماس، از روش قطره چسبیده (sessile drop) استفاده شد که روشی رایج برای تعیین خاصیت ترشوندگی سطوح

جدول ۱ - شرایط واکنش اصلاح CNF با اسید چرب و کد نمونه‌های مختلف تهیه شده.

| کد نمونه | مقدار اولئیک اسید (g) | زمان واکنش (h) |
|-------------|-----------------------|----------------|
| CNF | - | - |
| CNF-5FA-1h | ۵ | ۱ |
| CNF-5FA-4h | ۵ | ۴ |
| CNF-10FA-1h | ۱۰ | ۱ |
| CNF-10FA-4h | ۱۰ | ۴ |

اسید و زمان واکنش روی خواص سطحی CNF بررسی شده است. اثر شرایط مختلف اصلاح سطحی، روی خواص فیزیکوشیمیایی نانوالیاف سلولوز مانند مقدار بلورینگی و اندازه بلورها، مقاومت گرمایی، خواص ظاهری و ویژگی‌های ساختاری نیز مطالعه شده است.

تجربی

مواد

نانوالیاف سلولوز (CNF) حاصل از درخت سوزنی برگ از شرکت دانش بنیان نانونوین پلیمر ایران به حالت ژل سفیدرنگ خریداری شد. سپس این الیاف، به وسیله خشک‌کن انجمادی ساخت Shimadzu ژاپن خشک و به پودر تبدیل شد. مهم‌ترین خواص CNF تهیه شده عبارت‌اند از: میانگین قطر ~ ۲۸ nm، درجه بلورینگی ~ ۷۲٪ و اندازه بلور ۴/۶ nm. پس از خشک‌کردن انجمادی، رطوبت CNF به ۳/۵٪ رسید و درجه بلورینگی آن به حدود ۶۹٪ کاهش یافت. مواد شیمیایی استفاده شده برای اصلاح CNF، پیریدین، p-تولوئن سولفونیل کلرید و اولئیک اسید بودند که همگی از شرکت Sigma-Aldrich آلمان خریداری شدند.

دستگاه‌ها

برای انجام آزمون پراش پرتو X از پراش‌سنج Bruker مدل Advance D8 ساخت شرکت Karlsruhe آلمان استفاده شد. برای انجام آزمون FTIR طیف‌نورسنج Shimadzu 4100 ساخت ژاپن، آزمون گرماوزن‌سنجی دستگاه Shimadzu TGA 50 ساخت ژاپن و بررسی خواص ساختاری نانوالیاف، میکروسکوپ الکترونی پوششی SEM CamScan MV2300 ساخت کانادا به کار گرفته شد.

روش‌ها

اصلاح سطحی CNF

برای اصلاح CNF با اولئیک اسید، از سامانه حلال پیریدین - پاراتولوئن سولفونیل کلرید استفاده شد [۲۰]. از ۰/۵g CNF با ۱۵ mL یا ۳۰ mL پیریدین و ۳/۵g TsCl از مخلوط شد و به مدت ۱h در معرض امواج فراصوت (USD 4R، ژاپن) قرار گرفت. به ازای هر ۰/۵g نانوالیاف، از دو غلظت ۵ و ۱۰g اولئیک اسید (نسبت مولی ۱:۱ و ۱:۲ با TsCl) استفاده و این مقدار اولئیک اسید به آهستگی به مخلوط مزبور اضافه شد. مخلوط حاصل، در دمای ۵۰°C قرار داده

معین می‌شود و θ زاویه بازتابش است.

آزمون گرم‌وزن‌سنجی

آزمون گرم‌وزن‌سنجی (TGA) برای بررسی روند تجزیه گرمایی نمونه‌ها استفاده شد. آزمون زیر جو نیتروژن (با سرعت جریان mL/min ۵۰)، با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در محدوده دمایی 25°C تا 700°C انجام شد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

شکل‌شناسی نانوالیاف پیش و پس از اصلاح سطحی، به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی شد. نمونه‌ها پیش از بررسی، به مدت ۳۰ s به کمک پوشش‌دهنده پاششی Cresingtor با طلا پوشش داده شدند. سپس، ریزنگارهای الکترونی از نمونه‌ها در ولتاژ ۱۵ kV تهیه شد.

خواص ظاهری

خواص رنگی و ظاهری نمونه‌ها به وسیله دستگاه رنگ‌سنج ساخته شده در دانشکده کشاورزی ارزیابی شد. مقدار رنگ با استفاده از پارامترهای هانتز بر حسب روشنایی (L)، قرمزی - سبزی (a) و زردی - آبی (b) بیان شد. تمام نمونه‌ها روی صفحه سفید استاندارد $b = 1/99$ ، $a = -0/02$ و $L = 96/86$ به‌طور یکنواخت پخش شده و پارامترهای رنگی آن محاسبه شد. اختلاف رنگ کل (ΔE)، شاخص زردی (YI) و شاخص سفیدی (WI) نیز به کمک معادله (۵) تا (۷) محاسبه شد:

$$\Delta E = \left[\frac{(L_{\text{sample}} - L_{\text{standard}})^2 + (a_{\text{sample}} - a_{\text{standard}})^2 + (b_{\text{sample}} - b_{\text{standard}})^2}{(b_{\text{sample}} - b_{\text{standard}})^2} \right]^{0.5} \quad (5)$$

$$YI = \frac{142/86 b}{L} \quad (6)$$

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (7)$$

داده‌ها طی پنج اندازه‌گیری از نقاط مختلف نمونه‌های پخش شده روی صفحه به‌دست آمد و از آنها میانگین گرفته شد.

تحلیل آماری

آزمون‌های تعیین درجه استخلاف، زاویه تماس و خواص رنگی، در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و

جامد است. با استفاده از سرنگ، یک قطره آب مقطر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد. به کمک دوربین Canon MV50 با قدرت تفکیک ۶ برابر، از زاویه تماس قطره با سطح فیلم، در لحظه پس از قرارگرفتن روی سطح عکس گرفته شد. سپس، برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح فیلم‌ها از نرم‌افزار Adobe Acrobat 8 Professional (۲۰۰۸) [۲۱] استفاده شد. محاسبه زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خط رسم شده در راستای سطح فیلم، زاویه تماس را نشان می‌دهد. این آزمون برای هر یک از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد.

آزمون طیف‌سنجی FTIR

حدود ۲ mg از CNF به روش دستی آسیاب شده و با نسبت ۱:۱۰۰ با KBr مخلوط شد. مخلوط حاصل به کمک پرس به قرصی با ضخامت حدود ۱ mm تبدیل شد. در ادامه، آزمون طیف‌سنجی FTIR روی نمونه‌های CNF طبیعی و اصلاح شده، در محدوده 500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} انجام شد.

آزمون پراش پرتو X (XRD)

برای انجام آزمون XRD مولد پرتو X در 40 kV و 40 mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج $0/154\text{ nm}$ قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه 2θ برابر $2-40^{\circ}$ جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها، رسم شد. سرعت انجام آزمون، $1^{\circ}/\text{min}$ و اندازه گام‌ها $0/02^{\circ}$ بود. شاخص بلورینگی (crystallinity index, CI) که نشان‌دهنده مقدار نظم آرایشی رشته‌های پلیمر است، به کمک معادله (۳) محاسبه شد [۲۲]:

$$CI(\%) = [(I_{002} - I_{\text{am}})/I_{002}] \times 100 \quad (3)$$

I_{002} حداکثر شدت بازتاب ورقه بلوری ۰۰۲ در سلولوز I (فراوان‌ترین نوع بلور در سلولوز چوب) و I_{am} حداکثر شدت پراش پرتو X در ناحیه بی‌شکل (شدت پراش در 2θ برابر 18°) است. اندازه بلورها (crystallinity size, CS) نیز با استفاده از معادله Scherrer محاسبه شد [۲۲]:

$$CS = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (4)$$

λ طول موج پرتو X ($0/154\text{ nm}$)، β نصف عرض حداکثر شدت پراش (full width half maxima, FWHM) که به‌وسیله دستگاه

جدول ۲ - درجه استخلاف و زاویه تماس آب با سطح نمونه‌های CNF اصلاح شده با اولئیک اسید.

| نمونه | درجه استخلاف | زاویه تماس آب (°) |
|-------------|--------------------------|--------------------------|
| CNF | - | ۰ |
| CNF-5FA-1h | ۱/۱۸ ± ۰/۰۳ ^a | ۶۲/۱ ± ۲/۳۱ ^a |
| CNF-5FA-4h | ۱/۸۲ ± ۰/۰۳ ^b | ۷۹/۹ ± ۴/۳۳ ^a |
| CNF-10FA-1h | ۱/۰۸ ± ۰/۰۷ ^c | ۵۶/۲ ± ۱/۲۶ ^a |
| CNF-10FA-4h | ۱/۱۵ ± ۰/۱۱ ^d | ۶۶/۹ ± ۱/۸۹ ^a |

حروف متفاوت نشان‌دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ است.

کارایی اصلاح CNF نیز می‌شود.

زاویه تماس

جدول ۲ زاویه تماس آب با سطح نمونه‌های CNF را پیش و پس از واکنش استری شدن نشان می‌دهد. قطره‌های آب، به‌طور کامل روی سطح CNF طبیعی پخش شده و در واقع جذب الیاف شدند، درحالی‌که در نمونه‌های اصلاح شده، این مسئله مشاهده نشد.

افزایش زاویه تماس آب با سطح نمونه‌ها، نشان‌دهنده افزایش خاصیت آبگریزی CNF با افزایش زمان واکنش بود. روند تغییرات زاویه تماس دقیقاً مشابه با تغییرات DS بود و افزایش مقدار اسید چرب در واکنش، اثر معنی‌داری بر خاصیت آبگریزی نمونه‌ها نداشت. نمونه CNF-5FA-4h با بیشترین DS بیشترین زاویه تماس و آبگریزی را نشان داد. جنوبی و همکاران [۲۴] نیز با اندازه‌گیری زاویه تماس نشان دادند، استیل‌دار کردن CNF حاصل از Kenaf با استیک انیدرید به مدت ۴ h، ویژگی‌های سطحی آن را از آبدوستی کامل به حالت شدیداً آبگریز تبدیل می‌کند. Ifuku و همکاران [۲۵] نیز کاهش شدید آبدوستی نانوالیاف سلولوز باکتریایی را پس از ۱ h واکنش با استیک انیدرید اثبات کردند.

آزمون طیف‌سنجی FTIR

نتایج آزمون FTIR انجام واکنش استری شدن را در نمونه‌های اصلاح شده با اولئیک اسید، چرا که طیف IR نمونه‌های CNF طبیعی و اصلاح شده، تفاوت‌های قابل ملاحظه‌ای با یکدیگر داشتند (شکل ۱). مقایسه محدوده طیف 2850 cm^{-1} تا 2950 cm^{-1} نشان می‌دهد، پیک جذب CNF اصلاح نشده، به دو پیک جذب در حدود 2900 cm^{-1} برای نمونه‌های اصلاح شده تبدیل شده است. این موضوع می‌تواند مربوط به وجود گروه‌های متیلن (پیوندهای C-H) بیشتر در نمونه‌های عمل‌آوری شده

ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS 16 در سطح احتمال ۵٪ ($P < 0/05$) و آزمون چنددامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام شد.

نتایج و بحث

درجه استخلاف

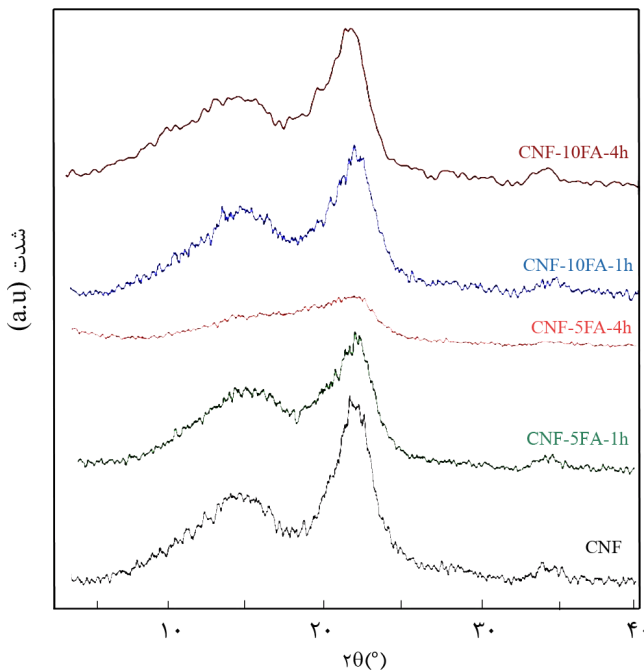
DS (درجه استخلاف) نمونه‌های CNF اصلاح شده در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، با ازدیاد زمان واکنش، شدت استری شدن به‌طور معنی‌داری افزایش می‌یابد، اما در زمان واکنش یکسان، شدت استری شدن و DS نمونه‌ها با افزایش مقدار اولئیک اسید کاهش می‌یابد. به‌طور کلی، DS نمونه‌های اصلاح شده با ۱۰ g اولئیک اسید کمتر از CNF‌های اصلاح شده با ۵ g اولئیک اسید بود. افزایش DS با ازدیاد مدت زمان واکنش (تا ۴ h) امر مسلمی است که در سایر منابع نیز به آن اشاره شده است [۸، ۱۵، ۱۸، ۱۹، ۲۳]. با وجود این، تاکنون مطالعه‌ای درباره اثر غلظت اسید چرب روی کارایی واکنش انجام نشده است. دلیلی که می‌توان برای این پدیده پیشنهاد کرد، احتمالاً افزایش گرانیوی محلول واکنش با افزایش مقدار اولئیک اسید است که باعث کاهش اختلاط مناسب و تماس کافی بین واکنشگرها می‌شود. همچنین با افزایش مقدار اولئیک اسید، امتزاج‌پذیری دو فاز آبدوست (CNF) و آبگریز (اولئیک اسید) کاهش می‌یابد. این موضوع نیز می‌تواند بر کاهش تماس کافی بین CNF و اولئیک اسید در غلظت‌های زیاد اسید چرب کمک کند.

Jandura و همکاران [۱۸] و Uschanov و همکاران [۸] درباره اصلاح سطحی نانوالیاف سلولوز با اولئیک اسید، با استفاده از روشی مشابه با روش استفاده شده در این پژوهش، مقادیر DS کمتری را گزارش کردند. این نتایج متفاوت نشان می‌دهد، ماهیت و منبع CNF بر شدت و کارایی واکنش اصلاح اثر می‌گذارد. هرچه درجه بلورینگی الیاف بیشتر باشد، ساختار آن متراکم‌تر و فشرده‌تر است. بنابراین، دسترسی اسیدهای چرب به گروه‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد و واکنش استری شدن، فقط به لایه‌های سطحی و خارجی الیاف محدود می‌شود. در مقابل، با کاهش بلورینگی و وجود درصد بیشتر از نواحی بی‌شکل (مانند CNF استفاده شده در این پژوهش)، واکنش بین گروه‌های واکنش‌دهنده با سهولت بیشتری انجام شده و در نتیجه DS‌های بیشتری به دست می‌آید. از این رو، هر چند که خواص مکانیکی و اثر تقویت‌کنندگی نانوالیاف با افزایش درجه بلورینگی افزایش می‌یابد، اما این افزایش، باعث کاهش شدت واکنش استری شدن و کاهش

زمینه به مطالعات بیشتری نیاز دارد.

آزمون پراش پرتو X

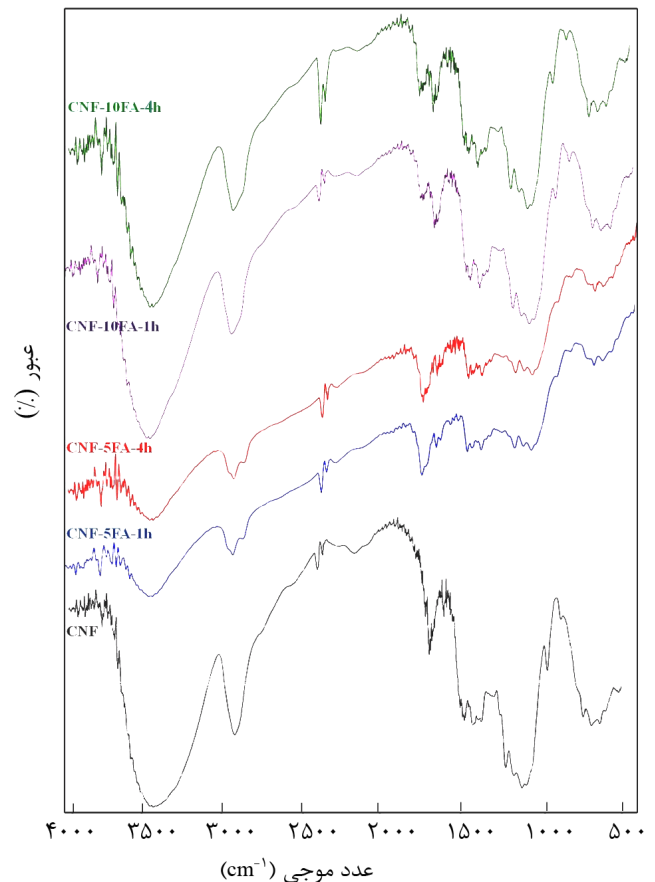
شکل ۲ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های CNF طبیعی و اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، CNF طبیعی، الگوی XRD سلولوز I را نشان داد. بیشترین شدت پراش در زاویه پراش 2θ برابر $14/9^\circ$ ، $16/3^\circ$ ، $22/5^\circ$ و $34/6^\circ$ مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری 101 ، 101^- ، 002 و 040 است [۱۵]. با افزایش زمان واکنش استری شدن، کاهش قابل توجهی در شدت پیک‌ها مشاهده می‌شود و پیک‌های مربوط به صفحه‌های 002 و 040 در نمونه‌های CNF اصلاح شده، به شکل عریض و پهن شده درآمدند. همانند سایر خواص، تغییر در ساختار بلوری CNF در نتیجه استری شدن، بستگی به شدت واکنش و مقادیر DS دارد. الگوی XRD نمونه CNF-5FA-4h که بیشترین DS را دارد، بیشترین تفاوت را با CNF طبیعی نشان داد. از طرف دیگر، شدت پراش نمونه‌ها در ناحیه بی‌شکل سلولوز (در حدود 2θ برابر 18°) که به نواحی با آرایش‌یافتگی نامنظم زنجیره‌های سلولوز نسبت داده می‌شود [۲۷]، با ازدیاد DS، افزایش یافت. نمونه CNF-5FA-4h نیز بیشترین شدت پیک را در 2θ برابر 18° نشان داد (۸۶ counts/s). جدول ۳ خواص بلوری CNF اصلاح نشده و نمونه‌های اصلاح



شکل ۲- الگوی پراش پرتو X نمونه‌های CNF طبیعی و اصلاح شده با اولئیک اسید.

با اولئیک اسید باشد [۲۶]. کاهش شدت پیک در ناحیه 3400 cm^{-1} که مربوط به گروه‌های O-H سلولوز است، دلیلی دیگر برای موفقیت انجام واکنش استری شدن محسوب می‌شود [۱۵]. همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، با افزایش DS، جذب گروه‌های استر C=O به طیف‌های بالاتر منتقل شده و شدت جذب برای گروه‌های OH کاهش می‌یابد. این نتایج با گزارش Jandura و همکاران [۱۹] کاملاً مطابقت دارد. نتایج آزمون FTIR، افزایش آبریزی CNF پس از واکنش استری شدن را نیز تأیید می‌کند، چرا که شدت پیک جذب در 1500 cm^{-1} که مربوط به مولکول‌های آب جذب شده است، به‌طور چشمگیری با افزایش مقادیر DS کاهش می‌یابد [۱۵].

در طیف IR نمونه CNF-5FA-4h با بیشترین DS این پیک به‌طور کامل حذف شده است. شایان ذکر است، ظهور پیک کربونیل در 1710 cm^{-1} احتمالاً مربوط به وجود ناخالصی‌هایی مانند همی سلولوز و لیگنین در کنار الیاف سلولوز است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مدت زمان اصلاح و کاهش این ترکیبات در CNF نهایی، شدت این پیک نیز کاهش می‌یابد. هرچند که توضیح دقیق در این



شکل ۱- طیف FTIR نمونه‌های CNF طبیعی و اصلاح شده با اولئیک اسید.

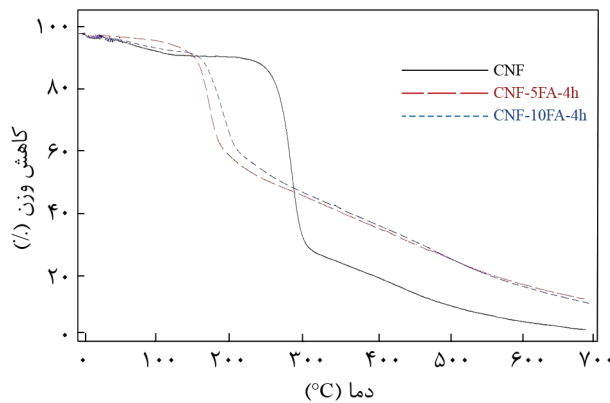
جدول ۳ - پارامترهای بلورینگی مشاهده شده و محاسبه شده حاصل از طیف XRD نمونه‌های CNF طبیعی و اصلاح شده با اولئیک اسید.

| اندازه بلور (nm) | موقعیت پیک 002 (2θ) | FWHM* (2θ) | درجه بلورینگی (%) | نمونه |
|------------------|------------------------------|---------------------|-------------------|-------------|
| ۳/۴۵ | ۲۲/۲۲ | ۲/۴۰ | ۶۹/۸۳ | CNF |
| ۳/۲۱ | ۲۲/۷۲ | ۲/۵۲ | ۵۵/۶۸ | CNF-5FA-1h |
| ۲/۹۴ | ۲۲/۲۲ | ۲/۷۵ | ۴۹/۷۰ | CNF-5FA-4h |
| ۳/۱۴ | ۲۲/۵۶ | ۲/۵۷ | ۵۲/۴۳ | CNF-10FA-1h |
| ۳/۰۷ | ۲۲/۲۰ | ۲/۶۸ | ۵۱/۲۵ | CNF-10FA-4h |

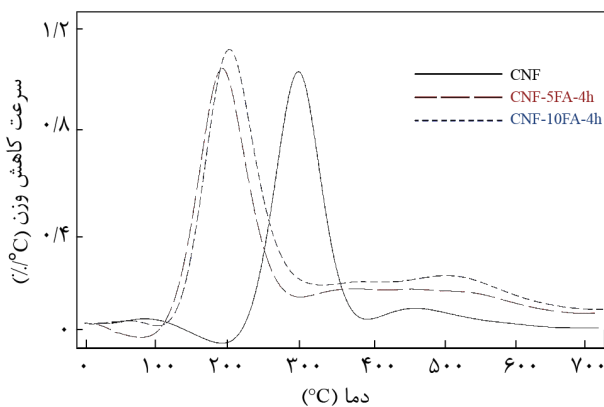
* نصف عرض حداکثر شدت پراش.

بلورها حذف می‌شود و نواحی بلوری داخلی ساختار سلولوز، تغییر می‌کند. با توجه به مطالب یادشده، می‌توان این فرضیه را ارائه کرد که انجام واکنش استری شدن و در نتیجه ایجاد تغییرات ساختاری، از نواحی سطحی نانوالیاف شروع می‌شود و با افزایش زمان واکنش،

شده را نشان می‌دهد. با افزایش زمان واکنش در هر دو غلظت اولئیک اسید، اندازه بلور و درجه بلورینگی کاهش می‌یابد، درحالی‌که مقدار FWHM پیک پراش، افزایش پیدا می‌کند. این پهن شدن پیک‌ها و افزایش FWHM را می‌توان به کوچک‌تر شدن اندازه بلورهای سلولوز در اثر واکنش استری شدن نسبت داد. با وجود این، مقدار اولئیک اسید در زمان‌های مختلف واکنش، اثر متفاوتی نشان داد. با افزایش مقدار اولئیک اسید از ۵ g به ۱۰ g، اندازه بلورها و درجه بلورینگی در مدت زمان واکنش ۱ h کاهش یافت، درحالی‌که در زمان واکنش ۴ h، با افزایش مقدار اسید چرب، این دو پارامتر افزایش پیدا کرد. به‌طور کلی، نمونه CNF-5FA-4h با بیشترین DS، بیشترین FWHM و کمترین اندازه بلور و درجه بلورینگی را نشان داد. این نتایج نشان می‌دهد، فرایند استری شدن با اسید چرب، باعث ایجاد تغییرات ساختاری در CNF شده و منجر به افزایش نواحی بی‌شکل می‌شود.



(الف)



(ب)

شکل ۳- گرمانگاشت TGA و DTG نمونه‌های CNF طبیعی و اصلاح شده با اولئیک اسید.

Jandura و همکاران [۱۸] و Freire و همکاران [۱۵] نتایج مشابهی را درباره کاهش ماهیت بلوری CNF در اثر اصلاح با اسیدهای چرب گزارش کردند. Hu و همکاران [۱۲] و جنوبی و همکاران [۲۴] نیز درباره استیل‌دار کردن نانوالیاف سلولوز با استیک انیدرید به نتایج مشابهی دست یافتند. با توجه به نتایج آزمون XRD می‌توان گفت، جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل سلولوز با زنجیرهای حجیم‌تر اسیدهای چرب، باعث شکستن پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون‌مولکولی در ساختار سلولوز شده و در نتیجه بلورینگی آن را کاهش می‌دهد. با وجود این، مقدار تخریب ساختار بلوری به DS بستگی دارد. در DSهای کم (۱/۰۸ و ۱/۱۵)، الگوهای پراش نسبتاً مشابه CNF اصلاح‌نشده است که نشان‌دهنده تغییر نکردن ساختار بلوری اولیه است. همچنین موضوع مزبور نشان می‌دهد، ابتدا گروه‌های هیدروکسیل سطحی که دسترسی به آنها آسان‌تر است، با اسیدهای چرب پیوند می‌دهند. کاهش شدت پیک بلوری در DSهای بیشتر (۱/۸۲) نشان می‌دهد، با افزایش زمان واکنش، لایه‌های سطحی

T_{dmax} نیز مشابه T_d بود. مقدار حالت بلوری، بر پایداری گرمایی CNF اثر می‌گذارد. بنابراین با کاهش مقدار بلورینیگی در اثر واکنش استری شدن، مقاومت گرمایی نیز کمتر می‌شود. Yan و همکاران [۲۸] و Li و همکاران [۲۹] نتایج مشابهی را برای استیل‌دار کردن و سوکسینیل‌دار کردن سلولوز گزارش کردند. در حالی که Hu و همکاران [۱۲] افزایش مقاومت گرمایی سلولوز باکتریایی را در اثر واکنش استیل‌دار کردن گزارش کردند.

همان‌طور که در جدول ۴ نشان داده شده است، درباره مقدار کاهش وزن در 150°C ، روند متفاوتی مشاهده شد و این پارامتر با افزایش DS کاهش یافت. کاهش تجزیه گرمایی در دماهای کمتر، احتمالاً به دلیل مقاومت گرمایی زیاد اسید چرب خالص است. از طرف دیگر، همان‌طور که در نتایج FTIR اشاره شد، مقدار رطوبت CNF با افزایش DS کاهش می‌یابد. این موضوع نیز می‌تواند دلیل دیگری برای کاهش افت وزن در دماهای کمتر، در اثر افزایش DS باشد. کاهش تخریب گرمایی در دماهای کمتر را سایر پژوهشگران نیز گزارش کرده‌اند [۸، ۱۵، ۱۸].

میکروسکوپی الکترونی پوشی

از آزمون SEM برای بررسی تغییرات شکل‌شناسی CNF پس از واکنش استری شدن استفاده شد. بدین منظور، نمونه CNF طبیعی و نمونه دارای بیشترین DS (CNF-5FA-4h) با یکدیگر مقایسه شدند (شکل ۴). جنوبی و همکاران [۳۰] گزارش کردند که استفاده از سوپراسیاب دیسکی قادر است، فرایند الیاف‌دار کردن را به‌خوبی

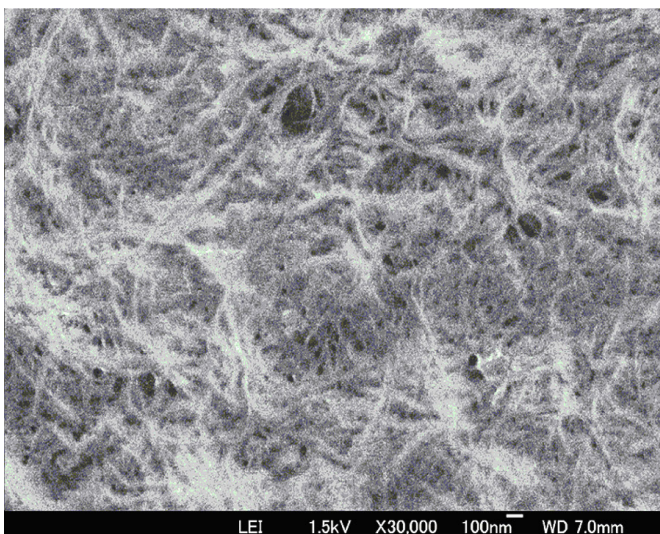
جدول ۴- داده‌های گرماوزن‌سنجی شامل کاهش وزن، دمای شروع تجزیه گرمایی (T_d) و دمای حداکثر تجزیه گرمایی (T_{dmax}) نمونه‌های CNF طبیعی و اصلاح شده با اولئیک اسید.

| نمونه | T_d ($^{\circ}\text{C}$) | کاهش وزن در 150°C (%) | T_{dmax} ($^{\circ}\text{C}$) |
|-------------|------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| CNF | ۱۹۲/۵ | ۷/۸۲ | ۲۹۰/۸ |
| CNF-5FA-4h | ۹۹/۲ | ۴/۶۷ | ۱۹۴/۵ |
| CNF-10FA-4h | ۱۰۱/۴ | ۷/۲۵ | ۱۹۹/۰ |

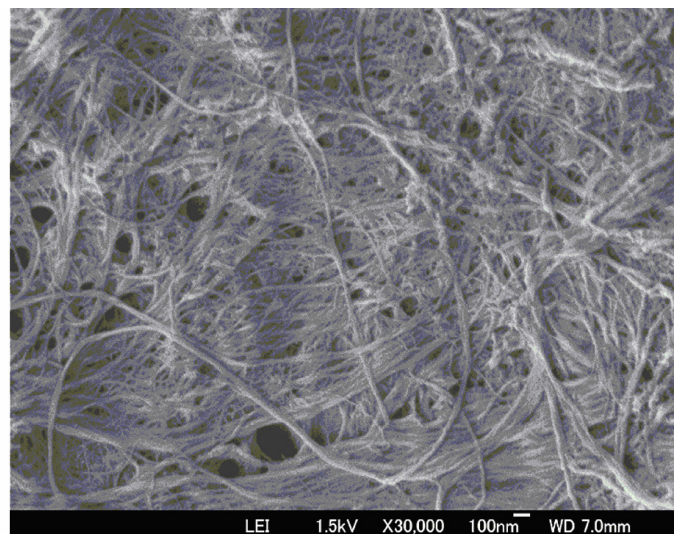
بخش‌های سطحی از بین رفته و این تغییرات به سمت بخش‌های بلوری داخلی ادامه می‌یابد. Ifuku و همکاران [۲۵] نیز درباره کاهش بلورینیگی نانوالیاف سلولوز باکتریایی در اثر استیل‌دار شدن با استیک انیدرید، عقیده مشابهی داشته‌اند.

آزمون گرماوزن‌سنجی

گرمانگاشت‌های TG و DTG نمونه‌های CNF طبیعی و نمونه‌های اصلاح شده برای مدت ۴h، در شکل ۳ نشان داده شده است. همچنین، داده‌های مربوط به کاهش وزن در 150°C ، دمای شروع تجزیه گرمایی (T_d) و دمای حداکثر تجزیه گرمایی (T_{dmax}) در جدول ۴ ارائه شده است. بررسی‌ها نشان داد، اصلاح سطحی سلولوز با اولئیک اسید، پایداری گرمایی CNF را به‌طور قابل توجهی کاهش می‌دهد. تجزیه نمونه‌های اصلاح شده، در دماهای کمتری نسبت به CNF طبیعی شروع شد و با افزایش T_d ، DS کاهش یافت. روند تغییرات



(ب)



(الف)

شکل ۴ - ریزنگار SEM نمونه‌های: (الف) CNF طبیعی و (ب) اصلاح شده با اولئیک اسید دارای بیشترین DS.

جدول ۵ - مقادیر رنگی هانتر (a, L و b)، اختلاف رنگ کلی (ΔE)، شاخص‌های زردی (YI) و سفیدی (WI) نمونه‌های CNF طبیعی و اصلاح شده با اولئیک اسید.

| WI | YI | ΔE | b | a | L | نمونه |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------|
| ۵۷/۳۷±۰/۴۴ ^a | ۱۸/۲۱±۳/۲۱ ^a | ۳۹/۳۴±۴/۰۴ ^a | ۷/۶۶±۰/۳۲ ^a | -۱۱/۳۰±۰/۶۶ ^{ab} | ۵۹/۶۱±۲/۱۳ ^{ab} | CNF |
| ۵۵/۰۸±۵/۶۵ ^b | ۳۷/۷۱±۰/۴۳ ^b | ۴۱/۴۹±۲/۸۴ ^b | ۱۶/۰۰±۰/۸۹ ^b | -۱۴/۵۵±۱/۶۵ ^b | ۶۰/۶۲±۳/۳۳ ^a | CNF-5FA-1h |
| ۴۸/۳۴±۲/۹۷ ^c | ۵۰/۶۸±۲/۳۱ ^c | ۴۸/۱۲±۱/۰۶ ^c | ۱۹/۳۴±۱/۱۳ ^c | -۱۴/۷۳±۰/۹۴ ^b | ۵۴/۴۴±۴/۰۳ ^c | CNF-5FA-4h |
| ۵۳/۵۲±۱/۶۵ ^b | ۴۳/۴۳±۲/۸۸ ^d | ۴۲/۹۷±۰/۸۸ ^b | ۱۸/۰۰±۱/۶۱ ^c | -۱۳/۱۱±۲/۲۲ ^{ab} | ۵۹/۲۰±۱/۰۰ ^{ab} | CNF-10FA-1h |
| ۵۰/۸۳±۲/۳۲ ^d | ۵۴/۴۷±۱/۳۸ ^e | ۴۵/۵۸±۲/۳۱ ^d | ۲۲/۰۰±۰/۸۷ ^d | -۱۲/۰۰±۲/۷۰ ^a | ۵۷/۷۴±۲/۲۱ ^b | CNF-10FA-4h |

حروف متفاوت نشان‌دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ است.

افزودن اولئیک اسید به فیلم زیست‌تخریب‌پذیر حاصل از کربوکسی متیل سلولوز را مطالعه کرده و تغییرات مشابهی را در پارامترهای رنگی فیلم سلولوزی، در اثر افزودن اولئیک اسید گزارش کرده‌اند [۳۱]. همان‌طور که در جدول ۵ نشان داده است، با افزایش زمان واکنش، ΔE و YI افزایش یافته در حالی که WI روند کاهشی نشان داد. در حالت انجام واکنش برای مدت ۴h، واکنش میان اولئیک اسید و حلال‌ها در ۵۰°C منجر به ایجاد رنگ قهوه‌ای شد که به هیچ‌عنوان با صاف کردن و خالص‌سازی، حذف کامل آن امکان‌پذیر نبود. با وجود آثار مهمی که واکنش اصلاح سطحی می‌تواند روی خواص ظاهری CNF داشته باشد، تاکنون مطالعه مستندی در این باره انجام نشده است و این پژوهش را می‌توان اولین گزارش در این زمینه دانست.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوالیاف سلولوز حاصل از درخت سوزنی‌برگ، به منظور افزایش سازگاری آن با پلیمرهای آبرگریز، با استفاده از اولئیک اسید، اصلاح و آبرگریز شد. اندازه‌گیری درجه استخلاف به عنوان معیار تعیین شدت واکنش استری شدن، نشان داد که با افزایش مدت زمان واکنش، مقدار پیشرفت استری شدن افزایش می‌یابد و با افزایش غلظت اسید چرب، درجه استخلاف کمتر می‌شود. بنابراین، افزایش غلظت واکنشگرها همیشه نمی‌تواند به افزایش شدت واکنش منجر شود. در ادامه مشخص شد، اصلاح سطحی CNF با اولئیک اسید، روی خواص فیزیکی آن اثر نامطلوبی برجای می‌گذارد. با افزایش مقدار آبرگریزی CNF، درجه بلورینگی و اندازه بلورهای آن کاهش یافت. همچنین مقاومت گرمایی نمونه‌های اصلاح شده، کمتر از CNF طبیعی بود. ورود اولئیک اسید به ساختار شیمیایی سلولوز

انجام داده و نانوالیاف با قطر ۷۰-۴۰ nm تولید کند. همان‌طور که در شکل مشخص است، نانوالیاف استفاده شده در این پژوهش نیز که به روش مشابهی تولید شده‌اند، حالت رشته‌ای مشخصی نشان می‌دهند. پس از اصلاح با اولئیک اسید، CNF حالت رشته‌ای خود را حفظ کرد، اما نواحی کناری نانوالیاف پس از اصلاح، نسبتاً مات بود و مانند CNF طبیعی به‌طور واضح قابل تشخیص نبود. تخریب ساختار، کاهش ماهیت بلوری و افزایش فضاهای آزاد بین زنجیرها در اثر نفوذ مولکول‌های اسید چرب را می‌توان دلیل این موضوع دانست. با وجود این به‌طور کلی، شکل‌شناسی و ساختار اولیه نانوالیاف، پس از اصلاح سطحی بدون تغییر باقی ماند. جنوبی و همکاران [۲۴] نیز دلیل تغییر در خواص ظاهری نانوالیاف Kenaf و کاهش یکنواختی سطح آنها را شرایط واکنش و اثر پیریدین و استیک انیدرید بر افزایش تورم نانوالیاف دانستند. با این حال، بررسی اثر اصلاح سطحی روی خواص ظاهری و شکل‌شناسی نانوالیاف، به مطالعات دقیق‌تری نیاز دارد.

خواص ظاهری

جدول ۵ پارامترهای رنگ نمونه‌های مختلف CNF را نشان می‌دهد. CNF طبیعی، پودری کاملاً سفید رنگ است (کمترین b و بیشترین WI). واکنش با اسید چرب اثر معنی‌داری ($p < ۰/۰۵$) روی پارامترهای رنگی CNF داشت. هرچند که اختلاف معنی‌داری ($p < ۰/۰۵$) در پارامترهای L و a نمونه‌های اصلاح شده مشاهده شد، اما مهم‌ترین تفاوت، تغییر در شاخص b (مقدار زردی) نمونه‌ها بود. با افزایش زمان واکنش و غلظت اسید چرب، مقدار شاخص b افزایش یافت. نمونه CNF-10FA-4h با بیشترین مقدار اولئیک اسید و بیشترین زمان واکنش، بیشترین شاخص b را نشان داد (۲۲/۰۰). این تغییر رنگ CNF بدون شک به وجود اولئیک اسید در ساختار CNF اصلاح شده مربوط می‌شود. مؤلفان این مقاله در بررسی‌های پیشین خود، اثر

خواص آن اثر منفی دارد و باعث تضعیف خواص کاربردی آن می‌شود. بنابراین، درباره اصلاح نانوتقویت‌کننده‌های طبیعی آبدوست، افزون بر کاهش قطبیت آنها، باید اثر شرایط فرایند روی سایر خواص نانوذرات نیز مدنظر قرار گیرد و شرایط بهینه اصلاح سطحی به‌دقت معین شود تا با وجود کاهش آبدوستی نانوذرات، سایر آثار منفی روی خواص عملکردی آنها به حداقل ممکن برسد.

روی خواص رنگی CNF نیز اثر منفی داشت و باعث افزایش مقدار زردی نمونه‌ها شد. این نتایج نشان می‌دهد، اصلاح سطحی CNF آبدوستی آن را کاهش می‌دهد و امتزاج‌پذیری آن را با پلیمرهای آبرگیز بهبود می‌بخشد. بنابراین می‌توان از نانوالیاف سلولوز به عنوان نانوتقویت‌کننده در تولید نانوکامپوزیت‌های حاصل از انواع پلیمرهای غیرقطبی از جمله پلی‌اولفین‌ها استفاده کرد. با وجود این، روی سایر

مراجع

- Sorrentino A., Gorrasi G., and Vittoria V., Potential Perspectives of Bio Nanocomposites for Food Packaging Applications, *Trends Food Sci. Technol.*, **18**, 84-95, 2007.
- Gindl W. and Keckes J., All-Cellulose Nanocomposite, *Polymer*, **46**, 10221-10225, 2005.
- 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., Review: Current International Research into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **45**, 1-33, 2010.
- Faruk O., Bledzki A.K., Fink H., and Sain M., Biocomposites Reinforced with Natural Fibers: 2000-2010, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1552-1596, 2012.
- Hamad W., On the Development and Applications of Cellulosic Nanofibrillar and Nanocrystalline Materials, *Can. J. Chem. Eng.*, **84**, 513-519, 2006.
- Cunha A.G. and Gandini A., Turning Polysaccharides into Hydrophobic Materials: A Critical Review. Part 1. Cellulose, *Cellulose*, **17**, 875-889, 2010.
- Rabbani O., Carbohydrate Polymers: Natures High Performance Materials, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **2**, 210-317, 1989.
- Uschanov P., Johansson L., Maunu S.L., and Laine J., Heterogeneous Modification of Various Celluloses with Fatty Acids, *Cellulose*, **18**, 393-404, 2011.
- Matsumura H., Sugiyama J., and Glasser W.G., Cellulosic Nanocomposites. I. Thermally Deformable Cellulose Hexanoates from Heterogeneous Reaction, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2242-2253, 2000.
- Gousse C., Chanzy H., Excoffier G., Soubeyrand L., and Fleury E., Stable Suspensions of Partially Silylated Cellulose Whiskers Dispersed in Organic Solvents, *Polymer*, **43**, 2645-2651, 2002.
- Gousse C., Chanzy H., Cerrada M.L., and Fleury E., Surface Silylation of Cellulose Microfibrils: Preparation and Rheological Properties, *Polymer*, **45**, 1569-1575, 2004.
- Hu W., Chen S., Xu Q., and Wang H., Solvent-Free Acetylation of Bacterial Cellulose under Moderate Conditions, *Carbohyd. Polym.*, **83**, 1575-1581, 2011.
- Ramos L.A., Morgado D.L., El Seoud O.A., da Silva V.C., and Frollini E., Acetylation of Cellulose in LiCl-N,N-Dimethylacetamide: First Report on the Correlation Between the Reaction Efficiency and the Aggregation Number of Dissolved Cellulose, *Cellulose*, **18**, 385-392, 2011.
- Abdul Khalil H.P.S., Bhat A.H., and Ireana Yusra A.F., Green Composites from Sustainable Cellulose Nanofibrils: A Review, *Carbohyd. Polym.*, **87**, 963-979, 2012.
- Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Pascoal Neto C., Belgacem M.N., and Gandini A., Controlled Heterogeneous Modification of Cellulose Fibers with Fatty Acids: Effect of Reaction Conditions on the Extent of Esterification and Fiber Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 1093-1102, 2006.
- Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Pascoal Neto C., Gandini A., Fardim P., and Holmbom B., Surface Characterization by XPS, Contact Angle Measurements and ToF-SIMS of Cellulose Fibers Partially Esterified with Fatty Acids, *J. Coll. Int. Sci.*, **301**, 205-209, 2006.
- Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Pascoal Neto C., Gandini A., Martin L., and Mondragon I., Composites Based on Acylated Cellulose Fibers and Low-Density Polyethylene: Effect of the

- Fiber Content, Degree of Substitution and Fatty Acid Chain Length on Final Properties, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 3358-3364, 2008.
18. Jandura P., Kokta B.V., and Riedl B., Fibrous Long-Chain Organic Acid Cellulose Esters and Their Characterization by Diffuse Reflectance FTIR Spectroscopy, Solid-State CP/MAS ¹³C-NMR, and X-Ray Diffraction, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1354-1365, 2000.
 19. Jandura P., Riedl B., and Kokta B.V., Thermal Degradation Behavior of Cellulose Fibers Partially Esterified with Some Long Chain Organic Acids, *Polym. Degrad. Stabil.*, **70**, 387-394, 2000.
 20. Shimizu Y.I. and Hayashi J., Acylation of Cellulose with Carboxylic Acids, *Cell. Chem. Technol.*, **23**, 661-670, 1989.
 21. Cyrus V.P., Manfredi L.B., Ton-That M., and Vazquez A., Physical and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposite Films, *Carbohydr. Polym.*, **73**, 55-63, 2008.
 22. Troedec M., Sedan D., Peyratout C., Bonnet P., Smith A., Guinebretiere R., Gloaguen V., and Krausz P., Influence of Various Chemical Treatments on the Composition and Structure of Hemp Fibres, *Composites: Part A*, **39**, 514-522, 2008.
 23. Pasquini D., Belgacem M.N., Gandini A., and da Silva Curvelo A., Surface Esterification of Cellulose Fibers: Characterization by DRIFT and Contact Angle Measurements, *J. Coll. Int. Sci.*, **295**, 79-83, 2006.
 24. Jonoobi M., Harun J., Mathew A.P., Hussein M.B., and Oksman K., Preparation of Cellulose Nanofibers with Hydrophobic Surface Characteristics, *Cellulose*, **17**, 299-307, 2010.
 25. Ifuku S., Nogi M., Abe K., Handa K., Nakatsubo F., and Yano H., Surface Modification of Bacterial Cellulose Nanofibers for Property Enhancement of Optically Transparent Composites: Dependence on Acetyl-Group DS, *Biomacromolecules*, **8**, 1973-1978, 2007.
 26. Neng W., Enyong D., and Rongshi C., Surface Modification of Cellulose Nanocrystals, *Front. Chem. Eng. China*, **1**, 228-232, 2007.
 27. Segal L., Creely J.J., Martin A.E., and Conrad C.M., An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer, *Text. Res. J.*, **29**, 786-794, 1959.
 28. Yan C., Jun Z., Jiasong H., Huiquan L., and Yi Z., Homogeneous Acetylation of Cellulose at Relatively High Concentrations in an Ionic Liquid, *Chin. J. Chem. Eng.*, **18**, 515-522, 2010.
 29. Li W.Y., Jin A.X., Liu C.F., Sun R.C., Zhang A.P., and Kennedy J.F., Homogeneous Modification of Cellulose with Succinic Anhydride in Ionic Liquid Using 4-Dimethylaminopyridine as a Catalyst, *Carbohydr. Polym.*, **78**, 389-395, 2009.
 30. Jonoobi M., Harun J., Mathew A.P., and Oksman K., Mechanical Properties of Cellulose Nanofiber (CNF) Reinforced Polylactic Acid (PLA) Prepared by Twin Screw Extrusion, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1742-1747, 2010.
 31. Ghanbarzadeh B. and Almasi H., Physical Properties of Edible Emulsified Films Based on Carboxymethyl Cellulose and Oleic Acid, *Int. J. Biol. Macromol.*, **48**, 44-49, 2011.