Review article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 36, No. 3, 231-258
August-September 2023
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2023.3359.2225

Latest Advances in Acid Hydrolysis Technique for Production of Cellulose Nanocrystals (CNCs) as Reinforcing Component in Epoxy-Based Nanocomposites

Reyhaneh Laghaei[1], Hossein Fashandi[1*], Seyyed Mahdi Hejazi[1], Saleh Akbarzadeh[2], Samira Shaghaghi[3], Alireza Shamaei-Kashani[3], Bijan Jahanara[3] and Elaheh Shahsavari[3]

1. Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111, Iran
2. Department of Mechanical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111, Iran
3. Mapna Pars Generator Co., Karaj, 31775-335, Iran

Received: 1 April 2023, accepted: 26 September 2023

ABSTRACT

Cellulose, as one of the most abundant natural polymers with a wide spectrum of applications, has drawn the attention of many researchers. In this regard, cellulose-base structures such as cellulose nanocrystals (CNCs) and nanocomposites are known as materials widely used in many fields. Therefore, development, production and use of cellulose-based structures by gaining the relevant insights are progressively increasing. In the present paper, the latest developments in the field of various extraction techniques of CNCs, their properties and dispersion methods in epoxy matrix to obtain desired mechanical properties in cellulose nano-crystals/epoxy nanocomposite structures are reviewed. First, cellulose nanocrystals are introduced as one of the most promising biodegradable and abundant nanomaterials widely used in various industries. The various production techniques of cellulose nanocrystals are briefly reviewed. Based on the various applications of cellulose nanocrystals in many fields, cellulose acid hydrolysis as one of the most practical and low-cost methods for cellulose nanocrystals preparation is described in details. In this regard, the source of cellulose, time and temperature of the acid hydrolysis, the concentration and type of acid as important factors of the hydrolysis process are investigated. Reinforcing epoxy-based nanocomposites using cellulose nanocrystals is the subject of another section. Dealing with problems associated with cellulose nanocrystals agglomeration phenomenon, the main challenge to achieve a homogeneous dispersion of cellulose nanocrystals within the epoxy matrix, is also thoroughly discussed. In this regard, various methods of chemical surface modification of cellulose nanocrystals are investigated. Finally, considering the investigated cases, the debate on the issue of appropriate methods for dispersing cellulose nanocrystals in the epoxy-based resin is comprehensively covered. It can be said that based on growing demands for high performance cellulose nanocrystals/epoxy nanocomposite structures, research on this field is ongoing. Therefore, in the present review, by providing a comprehensive discussion on the latest researche works conducted in this field, it has been attempted to present the new achievements of researchers and approaches to overcome the involved challenges. The most important achievement of researchers is the emphasis on selection of appropriate dispersion medium considering the cellulose nanocrystals surface energy to produce nanocomposites with suitable mechanical and thermomechanical properties.

Keywords:

cellulose nanocrystals,
acid hydrolysis,
epoxy,
nanocomposite,
particles distribution

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: h.fashandi@iut.ac.ir

Please cite this article using:
Laghaei R, Fashandi H.,, Hejazi S.M., Akbarzadeh S., Samira Shaghaghi S., Shamaei-Kashani A., Jahanara B., and Shahsavari E., Latest Advances in Acid Hydrolysis Technique for Production of Cellulose Nanocrystals (CNCs) as Reinforcing Component in Epoxy-Based Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 231-258, 2023.

مقاله مروری

آخرین پیشرفت‌ها در آب‌کافت اسیدی برای تولید نانوبلورهای سلولوز به‌عنوان جزء تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌های پایه‌اپوکسی

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

ریحانه لقایی[1]، حسین فشندی[1*]، سید مهدی حجازی[1]، صالح اکبرزاده[2]، سمیرا شقاقی[3]، علیرضا شماعی کاشانی[3]، بیژن جهان‌آرا[3]، الهه شهسواری[3]

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، کد پستی ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶:
۱- دانشکده مهندسی نساجی، ۲- دانشکده مهندسی مکانیک
۳- کرج، شرکت مهندسی و ساخت ژنراتور مپنا، کد پستی ۳۳۵-۳۱۷۷۵

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی وششم، شماره ۳،
صفحه ۲۵۸-۲۳۱، ۱۴۰۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2023.3359.2225

دریافت: ۱۴۰۲/۱/۲۲، پذیرش: ۱۴۰۲/۷/۴

چکیده

سلولوز به‌عنوان یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای طبیعی با گستره وسیعی از کاربردها، توجه پژوهشگران زیادی را جلب کرده است. ساختارهای بر پایه سلولوز مانند نانوبلورهای سلولوز و نانوکامپوزیت‌های ساخته‌شده از آن‌ها از جمله مواد پرکاربرد در بسیاری از زمینه‌ها شناخته شده‌اند. تقاضا برای توسعه، تولید و استفاده از ساختارهای بر پایه سلولوز و کسب دانش مربوط به آن‌ها به‌سرعت در حال افزایش است. از این‌رو در مقاله پیش رو، آخرین تحولات برای تولید نانوبلورهای سلولوز، خواص و روش‌های پراکنش آن‌ها در ماتریس رزین اپوکسی به‌منظور دستیابی به خواص نهایی مطلوب در ساختار نانوکامپوزیت اپوکسی-نانوبلورهای سلولوز بحث شده است. ابتدا، نانوبلورهای سلولوز ، به‌عنوان یکی از پراستنادترین نانومواد زیست‌تخریب‌پذیر و فراوان در طبیعت معرفی شدند. پس از آن، روش‌های مختلف تولید نانوبلورهای سلولوز به‌تفصیل شرح داده شده است. در ادامه، با اشاره به کاربردهای مختلف نانوبلورهای سلولوز در بسیاری از زمینه‌ها، آب‌کافت اسیدی به‌عنوان یکی از کاربردی‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش‌های تولید این نانوذرات توضیح داده شده و به عوامل مؤثر بر این فرایند مانند منبع سلولوز، زمان و دمای فرایند آب‌کافت اسیدی و غلظت و نوع اسید مصرفی نیز اشاره شده است. پدیده کلوخگی و چگونگی دستیابی به پراکنش مطلوب نانوبلورهای سلولوز در ماتریس اپوکسی به‌عنوان یکی از چالش‌های اساسی در تولید نانوکامپوزیت‌های نانوبلورهای سلولوز-اپوکسی معرفی شده است. در همین راستا، به انواع روش‌های اصلاح سطح شیمیایی نانوبلورهای سلولوز اشاره شده است. در نهایت، اختلاف نظر پژوهشگران در زمینه انتخاب بهترین روش افزودن نانوبلورهای سلولوز به ساختار اپوکسی شرح داده شده است. با توجه به تقاضای رو به رشد استفاده از نانوکامپوزیت‌های کارآمد، پژوهش‌ها در این زمینه همچنان ادامه دارد. بنابراین، با ارائه بحث جامعی از آخرین پژوهش‌ها در این زمینه، سعی شده است دستاوردهای جدید پژوهشگران و روش‌های غلبه بر چالش‌های مربوط بررسی شود. مهم‌ترین دستاورد پژوهشگران، تأکید بر استفاده از محیط پراکنش مناسب با درنظرگرفتن انرژی سطحی نانوبلورهای سلولوز به‌منظور تولید نانوکامپوزیت‌هایی با خواص مکانیکی و ترمودینامیکی مطلوب است.

واژه‌های کلیدی
نانوبلورهای سلولوز،
آب‌کافت اسیدی،
اپوکسی،
نانوکامپوزیت،
پراکنش ذرات

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
h.fashandi@iut.ac.ir

فهرست مطالب

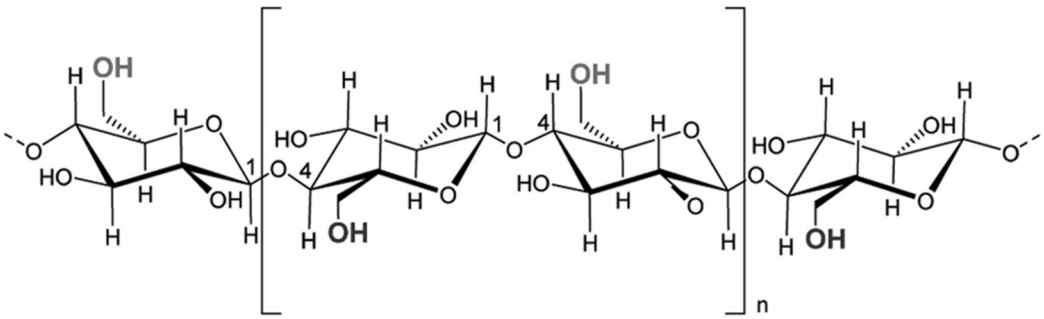
۱- مقدمه ۲۳۳
۲- بررسی مقاله‌های مروری منتشرشده در زمینه نانوبلورهای سلولوز ۲۳۵
۳- روش‌های تهیه نانوبلورهای سلولوز ۲۳۷
۴- خواص نانوبلورهای سلولوز ۲۴۱
۵- تقویت رزین اپوکسی با نانوبلورهای سلولوز ۲۴۱
۶- نتیجه‌گیری ۲۵۱
۷- مراجع ۲۵۲

۱- مقدمه

سلولوز، به‌عنوان یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و تجدیدپذیر طبیعی موجود، به‌طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شود. تخمین زده شده است، سالیانه حدود ۱۰۱۰ تا ۱۰۱۱ تن سلولوز در جهان سریع‌تر از سوخت‌های فسیلی تولید و دوباره تخریب می‌شود. این پلیمر طبیعی در گستره وسیعی از گونه‌های موجودات زنده از جمله گیاهان و باکتری‌ها یافت می‌شود. در این ماده، به‌طور طبیعی، ریزلیفچه‌ها (microfibril) با چیدمان مشخص به یکدیگر متصل می‌شوند و الیاف سلولوزی را تشکیل می‌دهند. سلولوز به‌واسطه خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب، قابلیت دسترسی آسان و قیمت کم، امروزه به‌طور گسترده، به‌عنوان ماده اولیه در تولید کاغذ و نیز به‌عنوان افزودنی در صنایع نوری، غذایی و داروسازی استفاده می‌شود. بر اساس پژوهش‌های انجام‌شده ساختار سلولوز موجود در گیاهان، از دو بخش بلوری و بی‌شکل تشکیل شده است، به‌طوری که بخش اصلی سلولوز را مناطق بلوری تشکیل می‌دهند و مناطق بی‌شکل درصد کمتری از ساختار سلولوز را شامل می‌شوند. طول مناطق بلوری در سلولوز طبیعی، حدود ۲۵۰-۱۰۰ nm بوده و سطح مقطع آن‌ها به‌شکل مستطیل با ابعادی حدود ۳۰ nm گزارش شده است [۱،۲]. در شکل ۱ ساختار مولکولی واحد تکرارشونده سلولوز نشان داده شده است.

براساس‌نظر پژوهشگران، بخش‌های بی‌شکل به‌عنوان نواحی ساختاری ضعیف در ریزلیفچه سلولوز به‌شمار می‌آیند که نفوذپذیری و واکنش‌پذیری آن‌ها در برابر عوامل فعال شیمیایی بیشتر بوده و در نتیجه نسبت به حمله اسیدی حساس‌ترند. از این‌رو، به‌کمک واکنش آب‌کافت اسیدی، بخش‌های بی‌شکل ساختار سلولوز در اسید تخریب می‌شود و بخش‌های بلوری سلولوز باقی خواهد ماند [۴]. بسته به کاربرد نهایی، طی مراحل مختلف فرایندهای شیمیایی یا مکانیکی می‌توان ساختارهای متنوعی از نانومواد سلولوزی را با عنوان نانوالیاف سلولوز (طول ۰/۱ μm – ۱۰ و قطر ۵۰ nm–۵)، نانوبلورهای سلولوز (طول ۰/۰۲ μm– ۰/۱۵ و قطر ۱۵ nm–۱۰۰)، نانوویسکرهای سلولوز (طول ۰/۳ μm – ۱ و قطر ۳ nm–۳۰) و نانولیفچه‌های سلولوز (طول ۱ μm– ۱۲ و قطر ۱۵ nm–۱۰۰) تولید کرد [۵].

طی مطالعات گسترده Siqueira و همکاران [۶]، منابع قابل استخراج سلولوز شامل سلولوز باکتریایی، والونیا (valonia)، تونکین (tunicin)، پنبه، رامی (ramie)، سیسال (sisal)، چغندر قند و چوب معرفی شده است. کاه گندم، بامبو، کنف، ساقه‌های گوشتی سیب‌زمینی، سویا، باگاس، پالپ (pulp) چغندر قند، لینتر پنبه، پوست نخود و راشیز (rachis) موز از سایر منابع قابل استخراج سلولوز گزارش‌شده توسط پژوهشگران هستند [۵،۷]. در شکل‌های ۲ و ۳ به‌ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ نیروی اتمی به‌عنوان روش‌هایی دوبعدی برای بررسی ساختار و ابعاد طولی و عرضی نانوبلورهای سلولوز در مقیاس نانومتری [۸] به‌دست‌آمده از آب‌کافت سلولوز حاصل از منبع نام‌برده نشان داده



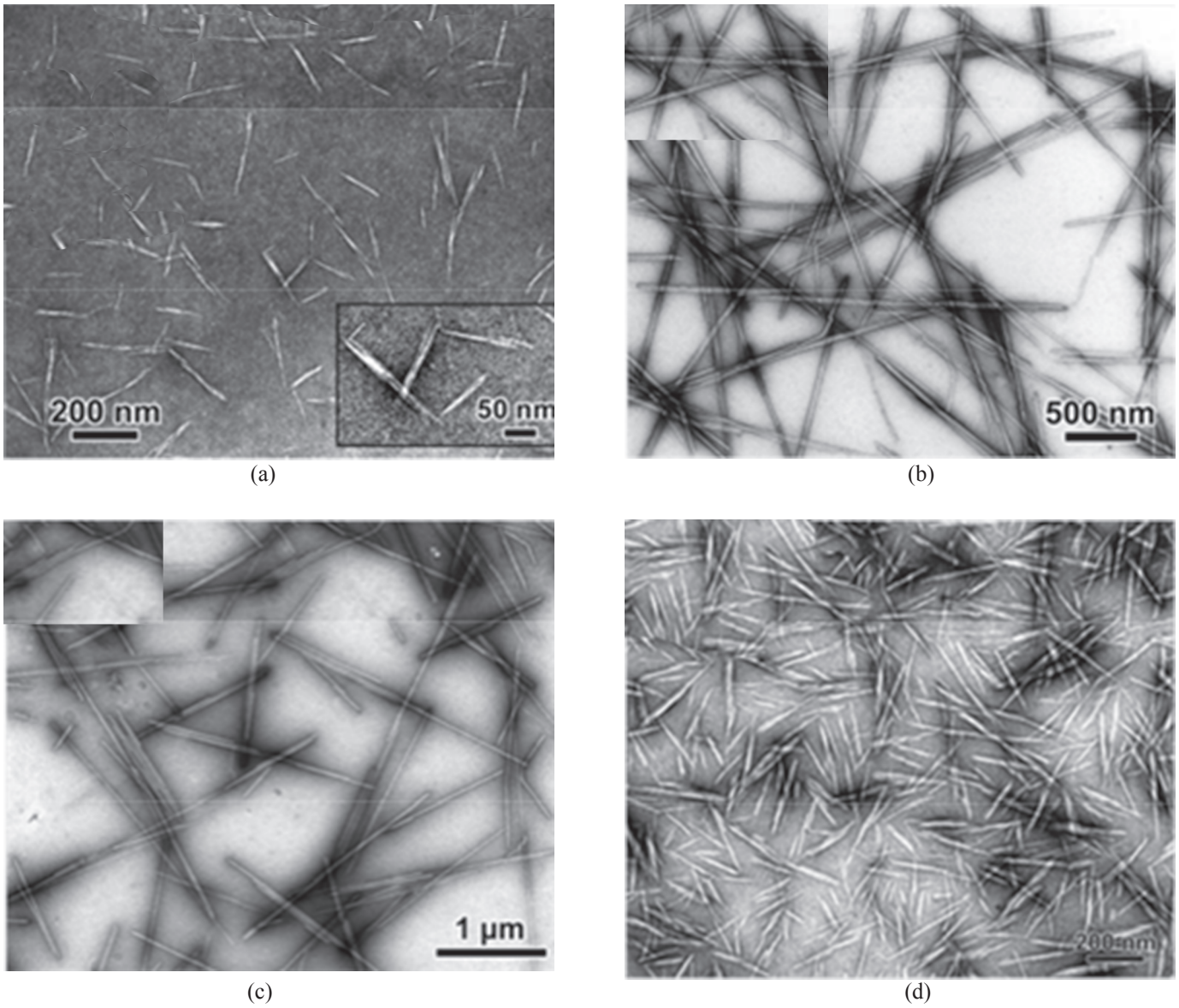
شکل ۱- ساختار شیمیایی واحد تکرارشونده سلولوز [۳].

Fig. 1. The chemical structure of the cellulose repeating unit (Reprinted with permission from Ref. 3. Copyright 2015 American Chemical Society).

شده است.

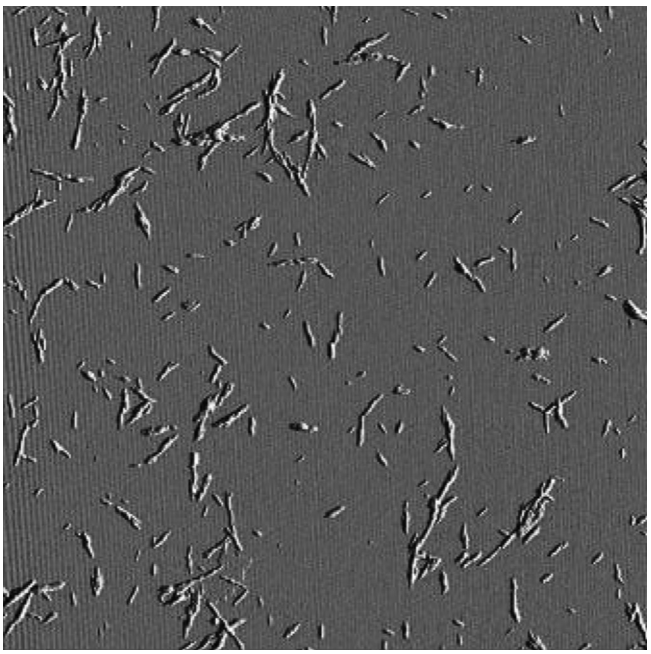
مواد سلولوزی (لیگنوسلولوزی)، زیست‌کامپوزیت‌هایی با ساختاری سلسله‌مراتبی (hierarchical) و پیچیده طراحی‌شده به‌دست طبیعت هستند. این مواد از ماتریس‌های بی‌شکل مانند همی‌سلولوز، لیگنین، موم و عناصر کمیاب تقویت‌شده با ریزلیفچه‌های نیمه‌بلوری الیافی ساخته شده‌اند [۱۱]. سلولوز از جمله ساختارهای زیست‌تخریب‌پذیر و آب‌دوست است که قابلیت حل‌پذیری در آب و اکثر حلال‌های آلی را ندارد و با جذب آب، فقط متورم می‌شود. همچنین، این مواد در اثر آنزیم یا اسید غلیظ به واحدهای گلوکوزی سازنده آن تبدیل می‌شوند.

شایان ذکر است، بخش‌های بلوری موجود در ساختار سلولوز بسیار پایدار است. خواص سلولوز، به‌طور عمده، به طول زنجیر یا درجه پلیمرشدن آن وابسته است. همان‌طور که اشاره شد، از جمله خواص برجسته نانوبلورهای سلولوز حاصل از فرایند آب‌کافت اسیدی، وزن سبک و در عین حال پایداری زیاد آن‌هاست. نانوبلورهای سلولوز، میله‌مانند و صلب هستند و ویژگی‌های هندسی آن‌ها به منشأ سلولوز خام و شرایط آب‌کافت اسیدی از قبیل زمان، دما، غلظت و درجه خلوص وابسته است. Zeng و همکاران [۱۲] خواص برجسته سلولوز را حاصل دو ویژگی اصلی یعنی ماهیت قطبی و آب‌دوست‌بودن آن



شکل ۲- تصاویر TEM نانوبلورهای سلولوز تهیه‌شده از (a) سلولوز ریز بلوری، (b) تونکین، (c) جلبک سبز و (d) رامی [۹]

Fig. 2.TEM images of cellulose nanocrystals captured from (a) microcrystalline cellulose, (b) tunicate, (c) green algae, and (d) ramie (Reprinted with permission from Ref. 9. Copyright 2014 American Chemical Society).



شکل ۳- تصویر AFM از نانوبلورهای سلولوز تولیدشده از خمیر چوب نرم [۱۰]

Fig. 3. AFM image captured from cellulose nanocrystals of softwood pulp (Reprinted with permission from Ref. 10. Copyright 2007 American Chemical Society).

عنوان کرده‌اند. همچنین، آن‌ها دمای فرایندپذیری کامپوزیت‌های دارای ذرات سلولوز را محدود به ۲۰۰°C عنوان کرده‌اند. این در حالی است که دمای تخریب سلولوز نزدیک به ۲۳۰°C گزارش شده است. محدوده تخریب گرمایی سلولوز، موضوع بسیار مهمی است که باید در تهیه کامپوزیت‌های دارای نانومواد سلولوزی مورد توجه قرار گیرد. بر اساس مقالات موجود می‌توان گفت، نانوبلورهای سلولوز، نانوسلولوزها و نانوکامپوزیت‌های تولیدشده از آن، یکی از پرطرف‌دارترین زمینه‌های علوم امروزی است که از دیر باز توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است.

۲- بررسی مقالات مروری منتشرشده در زمینه نانوبلورهای سلولوز

تاکنون، مقاله‌های مروری بسیاری با تمرکز بر نانوبلورهای سلولوز انتشار یافته‌اند. از پراستنادترین مقالات مروری این حوزه با بیش از ۲۰۰ ارجاع می‌توان به مروری بر خواص و چالش‌های نانوبلورهای سلولوز و نانوکامپوزیت‌های مربوط از Mariano و همکاران اشاره کرد. در مقاله نام‌برده، شرح کلیاتی از منابع، خواص و چالش‌های استخراج نانوبلورهای سلولوز به روش‌های شیمیایی بحث شده است [۱۱]. Charreau و همکاران [۱۳] آماری دقیق از آخرین دستاوردها و ثبت‌اختراع‌های چاپ‌شده درباره سلولوز باکتریایی، ریزلیفچه‌ها و نانوبلورهای سلولوز را بین سال‌های ۲۰۰۳ تا ۲۰۱۳ میلادی گزارش کرده‌اند. Vanderfleet و همکاران [۱۴] خلاصه‌ای از انواع روش‌های تولید نانوبلورهای سلولوز را با اشاره به بیش از ۳۰ روش تولید و ۴۰ منبع زیستی مختلف شرح دادند. در این پژوهش سه جنبه مهم خواص ذرات شامل پایداری کلوئیدی، ابعاد و شاخص بلورینگی حاصل در روش‌های مختلف تولید این نانوذرات و اثر آن‌ها بر سازگاری بین ذرات و مواد آب‌گریز، مقاومت گرمایی و ثبات کلوییدی در محیط‌های با مقاومت یونی زیاد مورد توجه قرار گرفته است Eyley و همکاران [۱۵] روش‌های اصلاح سطحی نانوبلورهای سلولوز شامل اکسایش، استری‌شدن و کربنی‌کردن که در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است را تجزیه و تحلیل کرده‌اند Habibi و همکاران [۱۶] به‌طور موشکافانه، شرح جامعی از ساختار شیمیایی، خودگردایش (self-assembly) و کاربردهای نانوبلورهای سلولوز ارائه کردند. Grishkewich و همکاران [۱۷] آخرین تحولات انجام‌شده تا ۲۰۱۷ میلادی درباره کاربردهای نانوبلورهای سلولوز تولیدشده با روش آب‌کافت اسیدی در بخش‌های مختلف پزشکی، تصفیه پساب، انرژی و الکترونیک را بررسی کردند. Trache و همکاران [۱۸] خلاصه‌ای از منابع مختلف و روش‌های تولید نانوبلورهای سلولوز را گردآوری کردند. Xie و همکاران [۱۹] آخرین روش‌های تولید نانولیفچه‌ها و نانوبلورهای سلولوز از مواد خام سلولوزی شامل روش‌های مکانیکی، شیمیایی و روش‌های پایه‌زیستی را شرح دادند. Reid و همکاران [۲۰] مطالعات مربوط به تولید نانوبلورهای سلولوز را تا ۲۰۱۷ میلادی در دو مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی تجزیه و تحلیل کردند. در این مطالعه، روش‌های ارزیابی مؤثر برای مشخصه‌یابی دقیق‌تر خواص و کارایی این نانوذرات معرفی شده‌اند. نتایج کار این پژوهشگران نشان داد، در روش استخراج با اتانول و به‌کمک سوکسله، خالص‌سازی بیشتر فرایند، اثر شایان توجهی بر خواص نهایی ذرات تولیدشده نخواهد داشت. از سوی دیگر، نانوبلورهای سلولوز تهیه‌شده با روش آب‌کافت اسیدی در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی، خواص مشابهی از نظر چگالی بار سطحی، ثبات گرمایی-کلوئیدی، بلورینگی، شکل‌شناسی و رفتار خودگردایشی نشان می‌دهند. Ng و همکاران [۲۱] اصلاحات سطحی نانوبلورهای سلولوز به‌عنوان تقویت‌کننده نانوکامپوزیت‌های پلیمری و روش‌های تولید این ذرات را از نظر شکل‌شناسی سطحی، ساختار و

جدول ۱- خلاصه‌ای از جدیدترین مقاله‌های مروری منتشرشده در زمینه نانوبلورهای سلولوز .

Table 1. Summary of the latest review articles on cellulose nanocrystals.

Year	Title of the paper	Ref.
2019	A review on cellulose nanocrystals as promising bio compounds for the synthesis of nanocomposite hydrogels	[25]
2019	Cellulose nanocrystals: a brief review on properties and general applications	[26]
2020	Recent developments and prospective food-related applications of cellulose nanocrystals: a review	[27]
2020	Cellulose nanocrystals in smart and stimuli-responsive materials: a review	[28]
2021	A review on properties and challenges associated with cellulose nanocrystals and nanocomposites	[29]
2021	Cellulose nanocrystals-based materials as hemostatic agents for wound dressings: a review	[30]
2021	A Review of Lignocellulosic-Derived Nanoparticles for Drug Delivery Applications: Lignin Nanoparticles, Xylan Nanoparticles, and Cellulose Nanocrystals	[31]
2021	Cellulose nanocrystals from ionic liquids: a critical review	[32]
2021	State-of-art review on preparation, surface functionalization and biomedical applications of cellulose nanocrystals-based materials	[33]
2021	A review on cellulose nanocrystals production and characterization methods from Elaeis guineensis empty fruit bunches	[34]
2021	A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: Pretreatment, preparation, and characterization	[35]
2021	Electroconductive cellulose nanocrystals — Synthesis, properties and applications: A review	[36]
2022	Application of cellulose nanocrystals in water treatment membranes: A review	[37]
2022	Interfacial interactions and electrospinning of cellulose nanocrystals dispersions in polymer solutions: a review	[38]
2022	Lignocellulosic Biomass Waste-Derived Cellulose Nanocrystals and Carbon Nanomaterials: A Review	[39]
2022	Cellulose nanocrystals from lignocellulosic feedstock: a review of production technology and surface chemistry modification	[40]
2022	Extraction of cellulose nanocrystals from agricultural by-products: a review	[41]
2023	Flow and assembly of cellulose nanocrystals (CNC): A bottom-up perspective - A review	[42]
2023	Using a systematic review to develop a cellulose nanocrystals production framework for use as a design baseline and optimization tool	[43]

خواص نهایی مرور کردند. Siqueira و همکاران [۶] ساخت، خواص و کاربردهای نانوکامپوزیت‌های سلولوزی را با تمرکز بر بیش از ۱۵۰ پژوهش مختلف در این حوزه، دسته‌بندی و بحث کردند. بر همین اساس فرایندهای تولید نانوکامپوزیت‌های سلولوزی به سه دسته امتزاج‌پذیر با آب، امتزاج‌ناپذیر با آب و امولسیونی تقسیم‌بندی شدند. جنوبی و همکاران [۲۲] مجموعه مقالات ارائه‌شده درباره خواص و روش‌های مختلف تولید نانوساختارهای سلولوزی از منابع طبیعی مختلف را گردآوری کردند Lin و همکاران [۲۳] روش‌های تولید، خواص ویژه و کاربردهای نانوبلورهای پلی(ساکارید) مختلف شامل سلولوز، نشاسته و گلیکوژن استفاده‌شده در نانومواد پیشرفته را مطالعه کردند. در مطالعه آن‌ها انواع روش‌های شیمیایی اصلاح سطح، خواص و برتری هر یک از روش‌ها بحث و مقایسه شد. Parker و همکاران [۲۴] خودگردایش نانوبلورهای سلولوز و ظاهر سلسله‌مراتبی آن‌ها را که از برهم‌کنش واحدهای زیستی ساختاری این نانوذرات در مقیاس نانو حاصل می‌شود، با هدف استفاده در مواد نوری بررسی کردند. تمرکز این پژوهش، بر سازوکارهای زیربنایی تشکیل مواد رنگین‌کمانی از تعلیقه کلوئیدی نانوبلورهای سلولوز بوده است. نحوه تنظیم شکل و آرایش ذرات در تعلیقه‌های مختلف بحث شده است. در جدول ۱، خلاصه‌ای از مجموعه مقالات پنج سال اخیر ارائه‌شده در این زمینه گزارش شده است.

در مقایسه با تعداد بسیار زیاد مقالات مروری چاپ‌شده در زمینه نانوبلورهای سلولوز، تعداد مقالات مروری متمرکز بر نانوکامپوزیت‌ها دارای نانوبلورهای سلولوز انگشت‌شمارند. از جمله این موارد، می‌توان به مقاله Mariano و همکاران [۱۱] درباره جنبه‌های مختلف

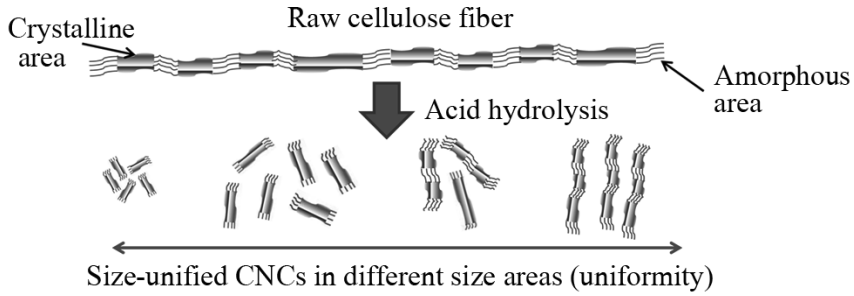
نانوبلورهای سلولوز استخراج‌شده با روش شیمیایی شامل منابع، خواص و چالش‌های موجود اشاره کرد. در پژوهش دیگری، Elaine و Alain [۴۴] خواص فیزیکی، شکل‌شناسی و نحوه تهیه نانوبلورهای سلولوز و مواد نانوکامپوزیتی مربوط به آن را بحث کردند. Ferreira و همکاران [۴۵] پژوهش‌های مختلفی در زمینه اثر نانوبلورهای سلولوز بر خواص شکل‌شناسی، گرمایی، مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری پلیمرها را مطالعه کردند. Hasan و همکاران [۲۹] نیز شرح مختصری از خواص و چالش‌های پیش‌رو در راستای تولید نانوبلورهای سلولوز و نانوکامپوزیت‌های مربوط به آن‌ها را ارائه دادند. Kim و Walia همکاران [۴۶] اثر نانوبلورهای سلولوز بر شکل‌شناسی سطحی، خواص فیزیکی و فرایند تولید انواع مختلف نانوکامپوزیت‌های پلیمری را مرور کردند. Gomri و همکاران خلاصه‌ای از رویکردهای اصلی اصلاح شیمیایی نانوبلورهای سلولوز و استفاده از آن‌ها را در غشاها و فیلم‌های نانوکامپوزیتی گزارش کردند [۴۷]. در این میان، کمبود مقاله جامع مروری در زمینه نانوبلورهای سلولوز استخراج‌شده با روش آب‌کافت اسیدی و نانوکامپوزیت‌های بر پایه اپوکسی حاصل از این نانوذرات محسوس است. از این‌رو، با توجه به کاربرد گسترده نانوکامپوزیت‌های نانوبلورهای سلولوز-اپوکسی و پژوهش‌های بسیار زیاد این حوزه، گردآوری، مرور و شرح جامعی از پژوهش‌های انجام‌شده در این زمینه ضرورت دارد.

۳- روش‌های تهیه نانوبلورهای سلولوز

روش‌های مختلفی به‌منظور تهیه نانوبلورهای سلولوز وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش آب‌کافت اسیدی، اکسایش TEMPO، روش‌های مکانیکی، تابش پرتو الکترونی، عمل‌آوری مایعات یونی، حلال اوتکتیک عمیق (deep eutectic solvent) آب‌کافت آنزیمی (organosolv treatment) اشاره کرد [۴،۳۵]. روش همگن‌سازی یا انحلال جزئی سلولوز نیز از سایر روش‌های تهیه نانوبلورهای سلولوز است که در برخی مراجع به آن اشاره شده است. آسانی و تجهیزات کمتر مورد نیاز، حل‌پذیری بیشتر بخش‌های بی‌شکل نسبت به نواحی بلوری و در نتیجه تنظیم بهتر حلال در روش همگن‌سازی [۱۶] از برتری‌های این روش گزارش شده است. اما، به‌طور کلی، به‌دلیل فراگیربودن روش آب‌کافت اسیدی، سایر روش‌ها برای تهیه و تولید نانوبلورهای سلولوز چندان مورد توجه قرار نگرفته‌اند. بنابراین، در بین این روش‌ها، مرسوم‌ترین و فراگیرترین روشی که بیشتر پژوهشگران مطالعات خود را درباره آن متمرکز کرده‌اند، روش آب‌کافت اسیدی بوده‌است [۴۸،۴۹].

همان‌طور که اشاره شد، سلولوز، پلیمری طبیعی و نیمه‌بلوری است و از بخش‌های بی‌شکل و بلوری تشکیل شده است. با انتخاب درست و سنجیده شرایط آب‌کافت اسیدی می‌توان ضمن آب‌کافت و حذف بخش‌های بی‌شکل، بخش‌های بلوری را با حفظ خواص برجسته آن از ساختار سلولوز استخراج کرد [۵۰]. شکل ۴ طرح‌واره‌ای از بخش‌های ساختاری و نحوه تولید نانوبلورهای سلولوز طی فرایند آب‌کافت اسیدی را نشان می‌دهد .

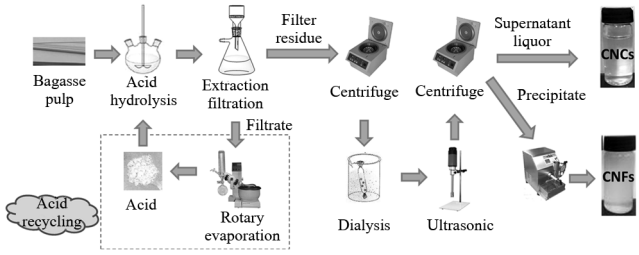
بر اساس منابع موجود، واکنش آب‌کافت اسیدی، واکنشی ناهمگن است که در آن مولکول‌های اسید به‌واسطه بی‌نظمی فضایی بخش‌های بی‌شکل، در آن راحت‌تر نفوذ می‌کنند و این بخش‌ها آب‌کافت می‌شوند. تا زمانی که بخش‌های بی‌شکل آب‌کافت می‌شوند و از بین می‌روند، واکنش آب‌کافت با سرعت زیادی پیش می‌رود. اما با کمترشدن تدریجی بخش‌های بی‌شکل، رفته‌رفته سرعت آب‌کافت اسیدی نیز به‌مقدار زیادی کاهش خواهد یافت، زیرا قابلیت اسید برای نفوذ به بخش‌های بلوری کمتر می‌شود. از این‌رو، انتخاب



شکل ۴- نمایش طرح‌واره از بخش‌های ساختاری و نحوه تولید نانوبلورهای سلولوز طی فرایند آب‌کافت اسیدی [۵۱]

Fig. 4. Schematic representation of the structure parts and production process of cellulose nanocrystals (CNC) during the acid hydrolysis technique (Reprinted with permission from Ref. 51. Copyright 2016 American Chemical Society).

سنجیده شرایط واکنش، به‌نحوی‌که مانع از آب‌کافت بخش‌های بلوری شود، بسیار حائز اهمیت است. زیرا فرایند آب‌کافت اسیدی اثر مثبتی بر افزایش درجه بلورینگی و حذف مناطق بی‌شکل دارد که در نهایت به افزایش نسبت طول به قطر نانوبلورهای سلولوز منجر می‌شود. در حقیقت، به‌کمک این روش و با انتخاب زمان و دمای بهینه [۱۶،۵۲] با توجه به کاربرد نهایی، نانوبلورهای سلولوز با ابعاد بهینه در مقیاس نانو حاصل می‌شود [۱،۴۸]. بر اساس پژوهش‌های انجام‌شده مشخص شده است، می‌توان از انواع اسیدهای معدنی مانند سولفوریک اسید (H_2SO_4) [۵۳]، کلریدریک اسید (HCl) [۵۴]، برمیک اسید (HBr) [۵۵]، فسفریک اسید (H_3PO_4) [۵۳] و ترکیبی از کلریدریک اسید و فسفریک اسید [۵۶]، ترکیبی از نیتریک اسید (HNO_3) و سولفوریک اسید [۵۷]، ترکیبی از سولفوریک اسید و اگزالیک اسید [۵۸] و ترکیبی از کلریدریک اسید و نیتریک اسید [۵۹] در تخریب ساختار بی‌شکل سلولوز با روش آب‌کافت اسیدی نیز استفاده کرد [۶۰]. شایان ذکر است، بیشتر مراجع، سولفوریک اسید یا هیدروکلریدریک اسید را به‌عنوان عامل آب‌کافت در این فرایند، درنظر گرفته‌اند. با وجود این، پژوهش‌های زیادی در زمینه انتخاب نوع اسید انجام شده است. Luo و همکاران [۶۱] در فرایند تولید نانوبلورهای سلولوز از کربوکسیلیک اسید شامل مجموعه‌ای از اسیدهای با غلظت‌های مختلف از جمله اگزالیک اسید و سیتریک اسید ۶۰، ۷۰ و (m/m) ٪۸۰ ؛ تارتاریک اسید: (m/m) ٪۵۰ و فرمیک اسید (m/m) ٪۸۰ استفاده کردند. ترکیب اسیدهای نام‌برده در محفظه فلاسک کروی‌شکل در حمام گلسیرین در دمای آب‌کافت ۱۰۰°C در شرایط تنظیم‌شده قرار گرفت. پس از آن، ۵ g تفاله باگاس نیشکر به‌عنوان منبع سلولوز به محتویات محفظه افزوده شد و با هم‌زدن



شکل ۵- نمایش طرح‌واره از فرایند تولید نانوبلورها و نانولیفچه‌های سلولوز [۶۱].

Fig. 5. Schematic representation of cellulose nanocrystals (CNC) and cellulose nanofibrils (CNF) production (Reprinted with permission from Ref. 61. Copyright 2021. American Chemical Society).

مداوم زمان آب‌کافت تا ۴ h ادامه یافت. در نهایت با افزودن ۸۰۰ mL آب در دمای ۸۰°C فرایند آب‌کافت اسیدی متوقف شد. در انتهای کار نیز از فرایند غشایی و استفاده از کاغذ صافی برای اطمینان از حذف کامل مقادیر اسید باقی‌مانده در تعلیقه تهیه‌شده استفاده شد. شکل ۵ طرح‌واره‌ای از نحوه تولید نانوبلورهای سلولوز با روش نام‌برده را نشان می‌دهد.

در مطالعه دیگری، Rana و همکاران [۴] مزایا و معایب استفاده از انواع اسیدها در فرایند آب‌کافت اسیدی را بررسی کرده‌اند. بر اساس نتایج، در شرایط استفاده از سولفوریک اسید به‌مدت زمان ۱ h، جداسازی بهتر نانوبلورهای سلولوز به دور از انتظار نخواهد بود. از طرف دیگر، به‌دلیل استری‌شدن گروه‌های هیدروکسیل، تشکیل سامانه کلوئیدی پایدار از نانوبلورهای سلولوز نیز به‌دور از انتظار نخواهد بود. همچنین قابلیت تنظیم غلظت اسید، دما و زمان واکنش و تسریع در فرایند پلیمرشدن در کنار تخریب گسترده همی‌سلولوز از مزایای دیگر استفاده از سولفوریک اسید در فرایند آب‌کافت اسیدی است. گفتنی است، در این حالت، شرایط بهینه آب‌کافت اسیدی با تغییر غلظت سولفوریک اسید بین ٪۶۰ تا ٪۷۰ قابل دستیابی است. با وجود این، تولید فاضلاب اسیدی طی عملیات شست‌وشو، مصرف زیاد آب، خوردگی تجهیزات، تخریب سلولوز در شرایط غلظت بیشتر اسید و بازده کم بین ٪ ۱۵ تا ٪۵۰ از جمله معایب به‌کارگیری این روش گزارش شده است [۴].

از نظر Fleming و همکاران [۶۲] مهم‌ترین عامل اثرگذار در انتخاب سولفوریک اسید در مقایسه با سایر اسیدها آن است که در آب‌کافت با استفاده از سولفوریک اسید به‌طور تقریبی به‌ازای هر ۱۰ گروه هیدروکسیل روی سطح نانوبلورهای سلولوز یکی از گروه‌های هیدروکسیل با گروه سولفات (OSO_3--) جایگزین می‌شود که در نهایت وجود گروه‌های سولفات سبب القای بار منفی به سطح نانوبلورهای سلولوز شده که نتیجه آن پراکنش مطلوب در محیط‌های مختلف خواهد بود. نکته شایان توجه بر اساس مطالعه Sèbe و همکاران [۶۳] در این زمینه آن است که با تنظیم شرایط آب‌کافت اسیدی با سولفوریک اسید، می‌توان به رویکردی آسان برای تولید نانوویسکر با کیفیت و مساحت جانبی بیشتر و ساختار مولکولی مطلوب‌تر برای استفاده در نانوکامپوزیت‌ها دست یافت. اما در شرایط استفاده از کلریدریک اسید، با وجود پایداری گرمایی مطلوب‌تر نانوبلورهای سلولوز تولیدشده، کلوخگی نانوبلورهای سلولوز نسبت به شرایط استفاده از کلریدریک اسید، بیشتر دیده شد [۴].

Angellier و همکاران [۶۴] نیز طی مطالعات سولفوریک اسید و هیدروکلریک اسید را برای تولید نانوبلورهای سلولوز از منبع سلولوز

نشاسته مقایسه کردند. نتایج نشان داد، انتخاب هیدروکلریک اسید در این فرایند سبب کاهش بار سطحی نانوبلورهای سلولوز می‌شود و برعکس استفاده از سولفوریک اسید سبب افزایش بار سطحی و منفی نانوبلورهای سلولوز به‌دلیل استری‌شدن گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح سلولوز و در نهایت پایداری بیشتر تعلیقه می‌شود. همچنین آن‌ها بیان کردند، استفاده از سولفوریک اسید، مانع از کلوخگی در تعلیقه شده و موجب کاهش تمایل به کلوخه‌شدن در محیط آبی می‌شود [۶]. چنین اثری بر کاهش پدیده کلوخگی نانوبلورها، به‌ویژه در تولید انواع نانوکامپوزیت‌ها بسیار حائز اهمیت است.

از دیگر انواع اسیدهای مورد توجه پژوهشگران به‌منظور استفاده در فرایند آب‌کافت اسیدی سلولوز، بخارات کلریدریک اسید است. از برتری‌های این اسید، می‌توان به کاهش و تنظیم آسان درجه پلیمرشدن در کنار تخریب سریع سلولوز اشاره کرد. اما، افزایش کلوخگی نانوبلورهای سلولوز بر اثر کاهش بار سطحی الیاف سلولوزی و احتمال پراکنش نامناسب نانوبلورهای سلولوز از جمله معایبی است که برای این روش در منابع مختلف به آن اشاره شده است. همان‌طور که اشاره شد، یکی دیگر از اسیدهای استفاده‌شده برای تخریب ساختار بی‌شکل سلولوز، فسفریک اسید است. از برتری استفاده از فسفریک اسید در مقایسه با سولفوریک اسید، پایداری گرمایی بیشتر، پراکندگی مطلوب‌تر در حلال‌های قطبی و اثر تقویت‌کنندگی مشابه در نانوبلورهای سلولوز تولیدی بیان شده است. همچنین، قابلیت استفاده به‌عنوان مواد مقاوم در برابر شعله و مقاومت بیشتر برای استفاده در مواد داربست استخوانی از دیگر موارد یادشده در استفاده از فسفریک اسید در فرایند تولید نانوبلورهای سلولوز است. یکی دیگر از انواع اسید استفاده‌شده در فرایند آب‌کافت اسیدی سلولوز، اگزالیک اسید است. بر اساس پژوهش‌های انجام‌شده این نوع اسید به‌دلیل سمی‌نبودن، ارزان‌بودن و بازدهی زیاد تولید (بین ٪۷۱ تا ٪۹۳) با رویکردی سبز، پایداری گرمایی مطلوب‌تری را برای نانوبلورهای سلولوز تولیدشده در شرایط مشابه در مقایسه با کلریدریک اسید فراهم می‌کند. اما، از جمله معایب استفاده از این نوع اسید می‌توان به کمترین اثرپذیری نسبت طول به قطر نانوبلورهای سلولوز تولیدشده نسبت به غلظت اسید و زمان واکنش اشاره کرد. در این حالت، در مقایسه با سولفوریک اسید نیز، کمترین مقدار پایداری پراکندگی نانوبلورهای سلولوز تولیدشده گزارش شده است. استفاده از سایر اسیدهای متداول و مخلوط آن‌ها برای تخریب بخش‌های بی‌شکل ساختار سلولوزی طی فرایند آب‌کافت اسیدی، توسط پژوهشگران زیادی بررسی شده است [۶۵].

یکی دیگر از مشخصه‌های اثرگذار در کیفیت نانوبلورهای تولیدشده، انتخاب غلظت اسید است. بر اساس پژوهش‌های انجام‌شده، اصولاً غلظت سولفوریک اسید مصرفی در فرایند آب‌کافت حدود ٪wt ۶۵ گزارش‌شده است. البته شرایط بهینه آب‌کافت اسیدی را پژوهشگران بسیاری بررسی کرده‌اند. به‌طور کلی، می‌توان گفت دمای فرایند آب‌کافت نیز از دمای محیط تا ۷۰°C متغیر خواهد بود. همچنین درباره مدت زمان این فرایند باید اشاره کرد، بسته به دمای انتخاب‌شده، این مشخصه از min ۳۰ تا یک شبانه‌روز متغیر خواهد بود. نکته شایان توجه آن است که به‌گفته بسیاری از پژوهشگران، بازده نهایی فرایند تولید نانوبلورهای سلولوز به عوامل مختلفی نظیر نوع اسید، دمای آب‌کافت و غلظت اسید وابسته است [۶۶].

بر اساس پژوهش‌های Oksman و همکاران [۶۷] افزایش زمان فرایند آب‌کافت اسیدی حین مراحل خالص‌سازی، به‌دلیل از بین رفتن بیشتر مناطق بی‌شکل و باقی‌ماندن مناطق بلوری، به افزایش مقدار درجه بلورینگی منجر می‌شود. همچنین، این پژوهشگران دریافتند، با افزایش بیش از حد زمان و دما در آب‌کافت اسیدی، به‌دلیل تخریب بیش از حد ساختارهای بلوری، بازده کاهش می‌یابد. در نتیجه، گزارش شده است، مطلوب‌ترین زمان و دمای بهینه آب‌کافت به‌ترتیب min ۴۰ تا min ۶۰ و ۴۵°C تا ۵۵°C است.

Mazandarani و همکاران [۶۶] نیز با استفاده از ساقه پنبه نانوبلورهای سلولوز را در سه مرحله تهیه کردند. به‌منظور دستیابی به شرایط بهینه تولید نانوبلورهای سلولوز، ابتدا آب‌کافت اسیدی با سولفوریک اسید ٪۶۴ با دو مشخصه متغیر زمان و دما انجام شد. متغیر زمان در محدوده ۲۵، ۳۵ و min ۴۵ و متغیر دما به‌صورت ۳۵°C–۴۵ و ۵۵°C درنظر گرفته شد. سپس به‌منظور تعیین ویژگی‌های کمی و کیفی از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و برای تعیین درجه بلورینگی و توزیع اندازه نانوبلورها از تحلیل‌های پراش پرتو X (XRD) و پراکندگی دینامیکی نور (DLS) استفاده شد. نتایج نشان داد، شرایط شدیدتر عملیات آب‌کافت سبب کاهش ضخامت نانوبلورهای سلولوز می‌شود. در نهایت با توجه به مطالعات پژوهشگران می‌توان نتیجه گرفت، مشخصه‌های هندسی مانند اندازه، ابعاد و شکل نانوبلورهای سلولوز به‌مقدار زیادی به ماهیت منبع سلولوز و خلوص مواد وابسته است [۶]. در جدول ۲ خلاصه‌ای از سایر مطالعات انجام‌شده در زمینه روش‌های مختلف آب‌کافت اسیدی نانوبلورهای سلولوز آمده است. در کنار این موارد، یکی دیگر از موارد حائز اهمیت در زمینه تولید نانوبلورهای سلولوز، فرایند و نحوه خشک‌کردن تعلیقه دارای آب و نانوبلورهای سلولوز است. زیرا از نظر پژوهشگران، به‌طور کلی، شکل‌شناسی نانوساختارهای سلولوزی خشک‌شده با روش خشک‌کردن ذرات و مواد اولیه آن

جدول ۲- بررسی مقایسه‌ای شرایط مختلف آب‌کافت اسیدی به‌منظور تولید نانوبلورهای سلولوز.

Table 1. Comparative investigation of different conditions of acid hydrolysis for the production of cellulose nanocrystals (CNC).

Acid name	Advantage	Disadvantage	Ref.
Sulfuric acid	Easy separation of CNCs with less agglomeration Formation of stable colloidal system from CNCs Esterification of hydroxyl groups Ability to controll process Optimum acid concentration between 60 and 70% Extensive destruction of hemicellulose	Production of acidic wastewater during washing operation High consumption of water Corrosion of equipment, destruction of cellulose under conditions of higher acid concentration Low efficiency of the process between 15 and 50%	[4,69,70]
Hydrochloric acid	Higher thermal stability of CNCs compared with sulfuric acid	More CNCs agglomeration compared with using hydrochloric acid	[54]
Phosphoric acid	Higher thermal stability of CNCs compared with sulfuric acid High efficiency of the process between 76 and 80% Better dispersion in polar solvents Rapid hydrolysis of CNCs in the amount of small acid concentration	More CNCs agglomeration compared with using sulfuric acid	[53]
Oxalic acid	Non-toxic and low-cost acid High production efficiency with a green approach Higher thermal stability of CNCs compared to hydrochloric acid	The lowest influence of acid concentration and reaction conditions on the CNCs dimensions Poor dispersion stability of CNCs compared with sulfuric acid	[65]
Mixture of sulfuric acid and acetic acid	Better dispersion of CNCs in the matrix medium Higher thermal stability of CNCs compared with typical acetic acid Better control of the CNC dimensions	% Yield decreases with an increase in hydrolysis time	[71]
Mixture of sulfuric acid and oxalic acid	Recyclable acid Increasing the power of acid hydrolysis Increase the efficiency percentage of acid hydrolysis up to 70% Increase the thermal stability of CNCs compared with typical sulfuric acid Better dispersion of CNCs in medium	Lower thermal stability of raw cellulosic materials	[58]

وابسته است. در حقیقت، نحوه خشک‌کردن تعلیقه دارای نانوذرات به‌مقدار بسیار زیادی سازوکار تجمع نانوبلورهای سلولوز را تحت تأثیر قرار می‌دهد. از این‌رو، برای تنظیم این فرایند، Peng و همکاران [۶۸] در جست‌وجوی یافتن بهترین روش مناسب خشک‌کردن نانوساختارهای سلولوزی آزمایش‌هایی از جمله بررسی اندازه ذرات و شکل‌شناسی‌آن‌ها با آزمون DLS و SEM انجام دادند. در همین رابطه

چهار روش خشک‌کردن برای نانوبلورهای سلولوز ارائه شد: (۱) خشک‌کردن درون آون، (۲) خشک‌کردن انجمادی، (۳) خشک‌کردن با خشک‌کن ابربحرانی و (۴) خشک‌کردن با خشک‌کن پاششی.

بر اساس پژوهش‌های انجام‌شده، انتخاب سنجیده روش خشک‌کردن تعلیقه دارای آب و نانوساختارها در فرایند تولید نانوبلورهای سلولوز به‌دلیل اثر مستقیم آن بر سازوکار کلوخگی در مدت زمان خشک‌کردن، بسیار حائز اهمیت است. در این میان، استفاده از خشک‌کن ابربحرانی و خشک‌کردن انجمادی به‌دلیل ایجاد مشکلات احتمالی در اثر کلوخگی نانوبلورهای سلولوز در ماتریس پلیمرهای گرمانرم، برای تولید نانوکامپوزیت‌ها کمتر توصیه می‌شود. از طرف دیگر، روش خشک‌کن پاششی به‌منظور تولید نانوکامپوزیت‌ها با ماتریس گرماسخت بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. همچنین با توجه به مطالعات پژوهشگران، برتری روش خشک‌کردن انجمادی نسبت به روش استفاده از آون گزارش شده است. همچنین گزارش شد، نگهداری نانوبلورهای سلولوز به‌صورت خشک‌شده در فضای دستگاه خشک‌کن یا خشک‌کن دارای سدیم کلرید به‌صورت بلندمدت بلامانع است. همچنین تعلیقه دارای نانوبلورهای سلولوز در دمای کمتر از ۴°C- با افزودن چند قطره تولوئن یا کلروفرم (به‌دلیل جلوگیری از رشد میکروبی) برای بلندمدت قابل نگهداری است [۷۲].

۴- خواص نانوبلورهای سلولوز

بر اساس مطالعات پژوهشگران شکل‌شناسی سطحی نانوبلورهای سلولوز، به‌صورت کروی، میله‌ای و شبکه‌ای [۷۳]، با اندکی تاب‌خوردگی در راستای محور طولی [۱۶] گزارش شده است. از طرفی، آب‌کافت اسیدی با گروه‌های سولفات سولفوریک اسید، امکان توزیع این نانوساختارها را در محیط‌های آبی و آلی مانند اتانول و دی‌متیل‌فرمامید در مدت چند ثانیه فراهم می‌آورد. همچنین با خشک‌کردن انجمادی ساختار سلولوزی آب‌کافت شده، ساختار متخلخل با میانگین اندازه حفره‌ها Å ۲/۵۷ ± ۹۱/۹۹ و سطح ویژه در حدود m^2/g ۱۳/۳۶۲ (حدود ۹ برابر سطح ویژه سلولوز خالص) حاصل می‌شود [۷۳].

درباره بررسی خواص مکانیکی این نانوساختارها باید به استحکام زیاد آن‌ها حتی بیشتر از فولاد و سفتی آن‌ها که بیشتر از آلومینیم اشاره کرد. امروزه به‌واسطه خواص مکانیکی برجسته نانوبلورهای سلولوز از جمله استحکام و سفتی ویژه زیاد، استفاده از این مواد در بسیاری از زمینه‌ها از جمله تقویت ماتریس کامپوزیت‌های پلیمری و نیز پلیمرهایی از قبیل پلی(وینیلیدن فلوئورید) [۷۴]، پلی(اتیلن)، پلی(لاکتیک اسید)، پلی(وینیل استات)، پلی(وینیل الکل) و پلی‌یورتان گسترش یافته است. Peng و همکاران [۷۵] افزون بر بررسی شکل‌شناسی نانوبلورهای سلولوز، درباره تقویت کامپوزیت اپوکسی به‌کمک نانوبلورهای سلولوز مطالعات گسترده‌ای انجام دادند و برای این نانوذرات، مدول‌های زیادی در حدود GPa ۲۵۰-۱۰۰ [۷۶] حتی بیشتر از سایر تقویت‌کننده‌ها مانند کولار و شیشه گزارش کردند. پژوهش‌های آن‌ها با گزارش سایر پژوهشگران مطابقت داشت [۷۷،۷۸]. همچنین مشاهده شده است، افزودن نانوبلورهای سلولوز به ساختار کامپوزیت‌ها مانند کامپوزیت اپوکسی، سبب افزایش خواص مکانیکی (استحکام کششی، استحکام خمشی و مدول) کامپوزیت می‌شود [۷۵]. پژوهشگران دیگر با بررسی اثر نانوبلورهای سلولوز در ساختار کامپوزیت‌های اپوکسی و اثر آن بر دمای گذار شیشه‌ای، به این نتیجه رسیدند که افزودن نانوبلورهای سلولوز به ماتریس اپوکسی روی دمای گذار شیشه‌ای (T_g) اثر معنی‌داری نداشته و در محدوده دمای معمولی تا ۱۵۰°C یعنی در محدوده دمایی کمتر از T_g اپوکسی، مدول ذخیره کششی نانوکامپوزیت افزایش یافته است. از طرف دیگر مقدار تقویت‌کنندگی در ۱۸۵°C معنادارتر به‌دست آمد، به‌طوری‌که مدول ذخیره کششی از MPa ۱۶ (برای پلیمر خالص) به GPa ۱/۶ برای تونکین و MPa ۲۱۵ برای پنبه افزایش یافت [۷۹].

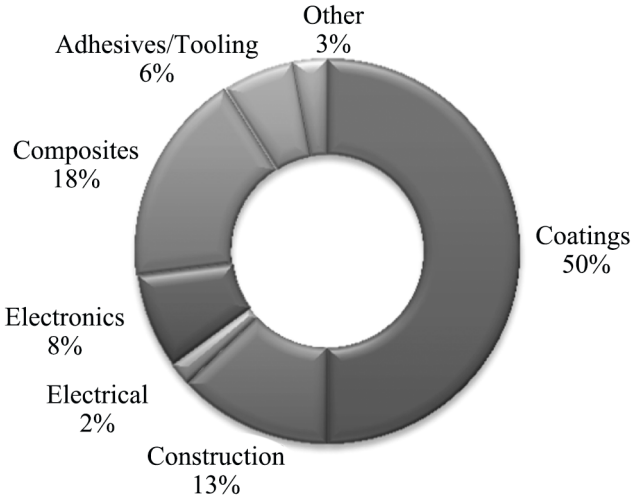
۵- تقویت رزین اپوکسی با نانوبلورهای سلولوز

به‌طور کلی، نانوبلورهای سلولوز مدول کشسان ویژه زیاد (J/g ۸۵) حتی بیشتر از فولاد (J/g ۲۵) و چگالی کمی (g/cm^3 ۱/۶-۱/۵) دارند. چنین خواص مکانیکی مطلوبی سبب شده است، این نانوذرات گزینه مناسبی برای تقویت سازه‌های کامپوزیتی مختلف درنظر گرفته شوند. بنابراین، اثر تقویت‌کنندگی نانوبلورهای سلولوز در بیشتر ماتریس‌های کامپوزیت‌های پلیمری مطالعه و بررسی شده است. رزین گرماسخت اپوکسی با داشتن خواص مکانیکی، گرمایی و الکتریکی مطلوب، یکی از پرکاربردترین رزین‌های مصرفی در صنعت کامپوزیت‌ها به‌شمار می‌آید. گروه‌های عاملی موجود در ساختار این رزین حین عملیات پخت با یکدیگر واکنش داده و شبکه‌هایی با اتصال عرضی محکم را تشکیل می‌دهند. این پدیده به افزایش چشم‌گیر خواص فیزیکی و مکانیکی، مقاومت شیمیایی و قدرت چسبندگی در این رزین منجر شده و ثبات ابعادی مناسبی را حین پخت و نیز پس از پخت کامل نتیجه می‌دهد. چنین ویژگی‌های مطلوبی استفاده گسترده این مواد

را در چسب‌های صنعتی به‌همراه داشته است. شکل ۶ طرح‌واره‌ای از کاربردهای متنوع رزین اپوکسی را در زمینه‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، بیشترین کاربرد رزین اپوکسی در صنعت پوشش‌دهی است. با وجود این، استفاده از آن در صنعت کامپوزیت با رشد سریعی در حال توسعه است تا جایی که نرخ رشد سالانه برای استفاده از رزین اپوکسی در زمینه کامپوزیت‌سازی از ۲۰۱۵ تا ۲۰۲۲ میلادی تا حدود ۷/۳٪ پیش‌بینی شده است.

با وجود کاربردهای فراوان رزین‌های اپوکسی، به‌دلیل وجود تعداد زیاد اتصال‌های عرضی در ساختار آن‌ها، این مواد به‌طور ذاتی شکننده و آسیب‌پذیر هستند. از این‌رو، به‌دلیل ایجاد تنش‌های داخلی حین فرایند پخت اپوکسی، انجام اصلاحاتی برای کاهش این تنش‌های داخلی الزامی است. در نتیجه این مسئله پژوهشگران زیادی را بر آن داشته است تا این نوع رزین پرکاربرد در صنعت را با روش‌های مختلف تقویت کنند [۸۱،۸۲].

در ۱۹۶۰ میلادی استفاده از الیاف سنتزی در ساختار کامپوزیت‌های ساخته‌شده از رزین اپوکسی به‌دلیل بهبود چشمگیر و مطلوب‌بودن خواص مکانیکی آن‌ها، افزایش یافت. اغلب در این نوع کامپوزیت‌ها، از الیاف شیشه، کربن و تلفیقی از کربن–شیشه و کربن–آرامید استفاده می‌شد. پس از آن، عمده توجه به سوی استفاده از مواد دوست‌دار محیط زیست متمرکز شد. از همین رو، به‌دلیل هزینه کم در کنار وزن سبک و تجدیدپذیری منابع گسترده، استفاده از الیافی مانند کنف،



شکل ۶– طرح‌واره‌ای از کاربردهای جهانی رزین اپوکسی [۸۰].

Fig. 6. Schematic representation of global applications of epoxy resin (Reprinted with permission from Ref. 80. Copyright 2014 American Chemical Society).

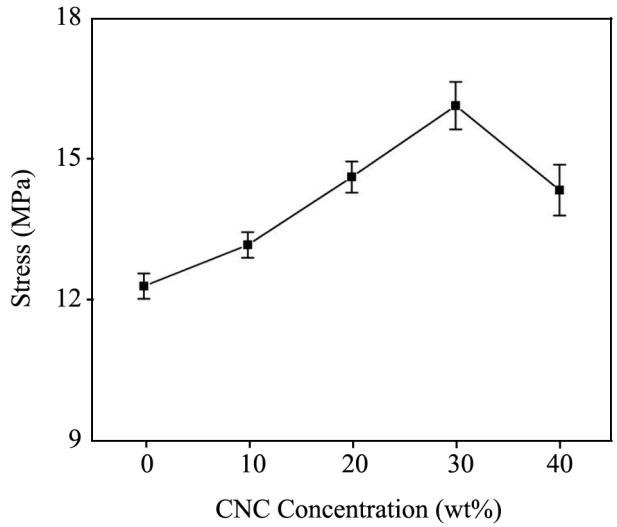
کتان و سیسال در ساختار کامپوزیت‌های ماتریس‌اپوکسی بسیار مورد توجه قرار گرفت. در کنار آن استفاده هم‌زمان از الیاف طبیعی و سنتزی به‌منظور تقویت رزین اپوکسی نیز به‌دلیل بروز خواص نهایی مطلوب پررنگ‌تر شد [۸۳،۸۴].

با گذشت زمان، پژوهشگران مختلف روش‌های متعدد دیگری را نیز برای تقویت رزین اپوکسی از جمله استفاده از ذرات گرافن [۸۵]، نانولوله‌های کربن [۸۶]، نانوذرات سیلیکا و ذرات لاستیکی [۸۷] بررسی کردند [۸۸،۸۹]. با وجود این، هزینه‌های زیاد تولید این نوع نانوکامپوزیت‌ها، سمیت برخی نانوتقویت‌کننده‌ها، مشکلات زیان‌بار زیست‌محیطی و پدیده کلوخگی در مقیاس صنعتی، استفاده از برخی نانوتقویت‌کننده‌ها را با محدودیت مواجه کرده است [۹۰].

همان‌طور که اشاره شد، با به حداقل رساندن محدودیت‌های بیان‌شده در استفاده از نانوبلورهای سلولوز، این مواد به‌عنوان یکی از گزینه‌های مطلوب برای تقویت رزین اپوکسی از سوی پژوهشگران یاد شده‌اند که توجه بسیاری از آن‌ها را جلب کرده است.

به‌عنوان مثال، وجود پیوندهای عرضی بی‌شمار رزین اپوکسی، پایداری ساختاری بسیار زیادی را در پی‌دارد، به‌طوری که برای تخریب نیازمند گرمای زیاد و عملیات شیمیایی ویژه است. از سوی دیگر، ثبات ابعادی از جمله ویژگی‌های مطلوب مواد است. با وجود این فرایند بازیافت ماده را دچار مشکل می‌کند. عملیات بازیافت، به‌ویژه برای مواد گران‌قیمت و ارزشمند از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. از این‌رو، تخریب گرمایی چسب، از جمله روش‌های استفاده‌شده در جداسازی اجزا گران‌قیمت است، اما در استفاده از این روش، دمای تخریب باید در حدی باشد که چسب تخریب شود و ماده گران‌قیمت دچار آسیب نشوند. بر همین اساس، کم‌بودن دمای تخریب چسب به‌عنوان یکی از موارد بسیار حائز اهمیت به‌شمار می‌آید. نانوبلورهای سلولوز با فراهم‌کردن دمای تخریب کم در حدود ۲۰۰°C به گزینه‌ای مطلوب برای استفاده در این مواد تبدیل شده‌اند. از سوی دیگر، نانوکامپوزیت‌های اپوکسی–نانوبلورهای سلولوز، خواص مکانیکی مطلوبی نشان داده‌اند [۹۱]. شکل ۷ تغییرات استحکام چسبندگی اپوکسی را با افزایش مقدار نانوبلورهای سلولوز نشان می‌دهد.

افزون بر مواردی که درباره ویژگی‌های مطلوب نانوکامپوزیت‌های اپوکسی–نانوبلورهای سلولوز در بازیافت مواد ارزشمند بیان شد، استفاده از نانوبلورهای سلولوز در بازیافت ماتریس اپوکسی نیز نقش حائز اهمیتی دارد. ویتریمرسازی (vitrimerization) اپوکسی (نوعی عملیات روی پلیمرهای گرماسخت) از جمله گزینه‌های ایده‌آل در بازیافت شبکه‌های با اتصال عرضی است که طی آن شبکه پایدار به شبکه ویتریمر بازیافت‌پذیر تبدیل می‌شود. چنین فرایندی نیازمند



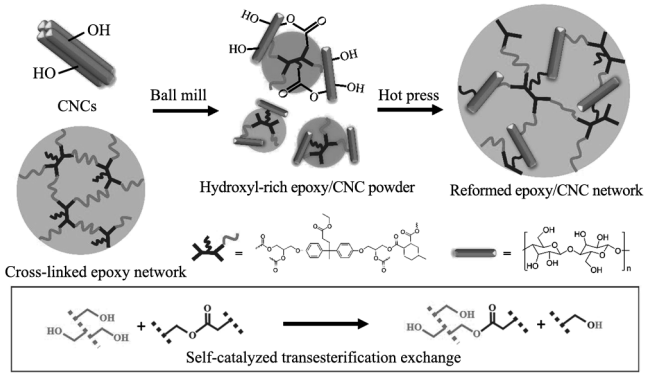
شکل ۷- استحکام چسبندگی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی- نانوبلورهای سلولوز به‌عنوان تابعی از علظت نانوبلورهای سلولوز [۹۱].

Fig. 7. Adhesive strengths of cellulose nanocrystals (CNC)/epoxy nanocomposites as a function of CNC concentration (Reprinted with permission from Ref. 91. Copyright 2020 American Chemical Society).

استفاده از کاتالیزگز برای سرعت بخشیدن به واکنش است. نکته شایان توجه آن است که وجود نانوبلورهای سلولوز در ساختار شبکه دارای اتصال‌های عرضی اپوکسی سبب می‌شود، بدون نیاز به کاتالیزگز این فرایند آسان شود. گروه‌های هیدروکسیل بی‌شمار در سطح نانوبلورهای سلولوز واکنش‌های تبادل استری را سرعت می‌بخشند و نانوکامپوزیت حاصل را تقویت می‌کند. در نتیجه به‌کمک این روش می‌توان نانوکامپوزیت‌های گرماسخت کارآمد و بازیافت‌پذیر تولید کرد. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، در پژوهش Yue و همکاران [۹۲] با استفاده از آسیاب سیاره‌ای و پرس داغ چنین خواصی به‌دست آمده است.

همواره نقش بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها با نانوذرات را بسیاری از پژوهشگران بررسی کرده‌اند. همان‌طور که اشاره شد، نانوبلورهای سلولوز به‌واسطه خواص ویژه خود در بهبود سازوکار شکست و جلوگیری از شروع و گسترش ترک نقش حائز اهمیتی دارند [۹۳،۹۴]. همان‌طور که در شکل ۹ (a)، بهبود مدول کشسانی، استحکام و چقرمگی شکست نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانوبلورهای سلولوز به‌وضوح قابل مشاهده است. همچنین در شکل ۹ (b) بهبود سازوکار شکست رزین اپوکسی در اثر وجود نانوبلورهای سلولوز نشان داده شده است. طی پژوهشی Pruksawan و همکاران [۹۵] سازوکارهای غالب در بهبود خواص مکانیکی شامل انحراف ترک، در فصل‌مشترک ماتریس-نانوذرات و رشد پلاستیک حفره‌های ناشی از جداشدن و بیرون کشیده‌شدن نانوذرات در سطح مقطع شکست رزین اپوکسی شرح داده شده است. در شکل ۱۰ نیز، مقایسه سطح مقطع شکست اپوکسی بدون تقویت‌کننده و اپوکسی تقویت‌شده با نانوبلورهای سلولوز نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، سطح مقطع شکست در نانوکامپوزیت اپوکسی-نانوبلورهای سلولوز زبرتر و نامنظم‌تر بوده و دلالت بر مقاومت بیشتر نانوکامپوزیت در برابر پیدایش ترک و گسترش آن در مقایسه با اپوکسی بدون تقویت‌کننده دارد [۹۶].

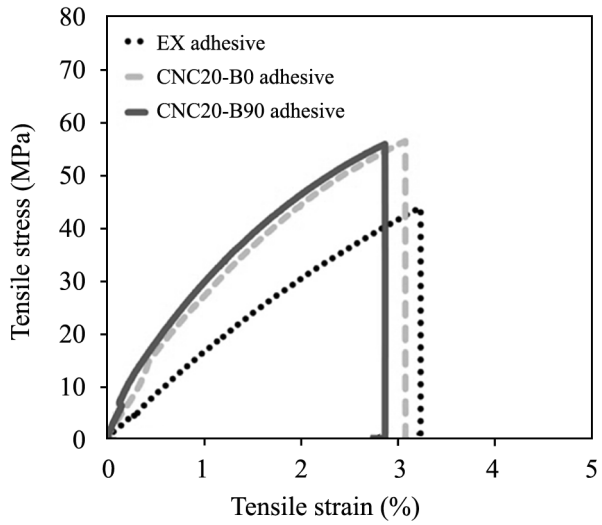
در پژوهش‌های انجام‌شده، استفاده از سایر مشتقات سلولوزی مانند نانوالیاف سلولوز (CNF)، ریزالیاف سلولوز (MFC) و ریزبلورهای سلولوز (CMC) برای تقویت رزین اپوکسی نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند [۹۷]. اما همچنان چالش اساسی، پراکنش مطلوب این نانوذرات در ساختار رزین اپوکسی به‌دلیل مغایرت ماهیت آب‌دوست نانوبلورهای سلولوز با ماهیت آب‌گریز رزین اپوکسی، نقطه عطفی برای بررسی‌های پژوهشگران در این زمینه به‌شمار می‌آید [۹۸،۹۹]. در حقیقت تمایل زیاد نانوبلورهای سلولوز به مقاومت در برابر پراکنده‌شدن در محیط‌های غیرقطبی، یکی از مشکلات اساسی استفاده این مواد در ساختار نانوکامپوزیت‌هاست. از طرف دیگر کاهش چسبندگی در فصل مشترک به‌واسطه تمایل‌نداشتن این دو محیط به‌هم، کاهش بازده انتقال تنش از ماتریس به تقویت‌کننده را به‌همراه دارد. برخی ملاحظات استفاده از نانوبلورهای سلولوز



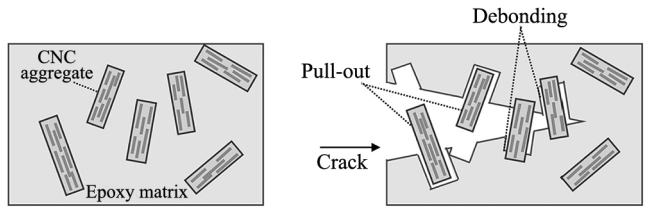
شکل ۸- مراحل تهیه نانوکامپوزیت اپوکسی-نانوبلورهای سلولوز بازیافت‌شده با واکنش‌های تبادل استری بدون کاتالیزگز [۹۲]

Fig. 8. Production steps of reprocessing cured epoxy to epoxy/CNC nanocomposites via self-catalyzed transesterification exchange reactions (Reprinted with permission from Ref. 92. Copyright 2021 American Chemical Society).

به‌عنوان تقویت‌کننده در ساختار کامپوزیت‌ها مانند جذب رطوبت زیاد، ترشوندگی کم، محدودیت دمایی و ناسازگاری نانوبلورهای سلولوز با اکثر ماتریس‌های پلیمری سبب بروز مشکلات زیادی هنگام استفاده از این مواد در ساختار کامپوزیت‌های پلیمری شده است. در نتیجه، بر اساس نکات یادشده و با توجه به خواص بالقوه این مواد، پژوهشگران زیادی را بر آن داشته که با تمرکز بر روش‌های نوین، مطالعات گسترده‌ای را درباره تولید نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با نانوبلورهای سلولوز با خواص مکانیکی برجسته



(a)

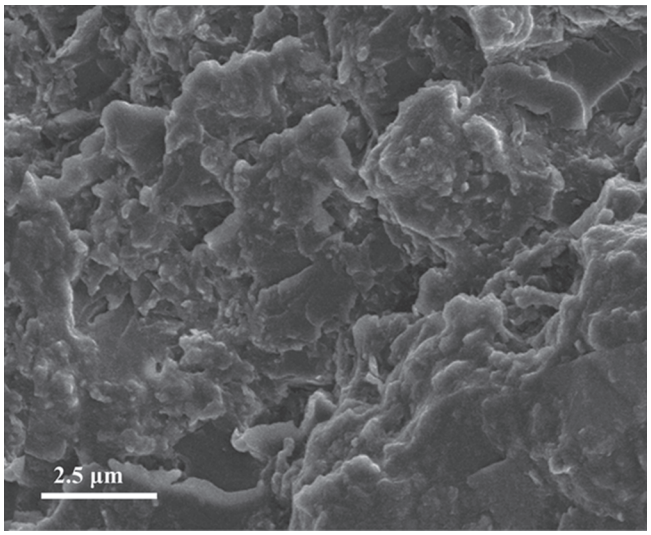


(b)

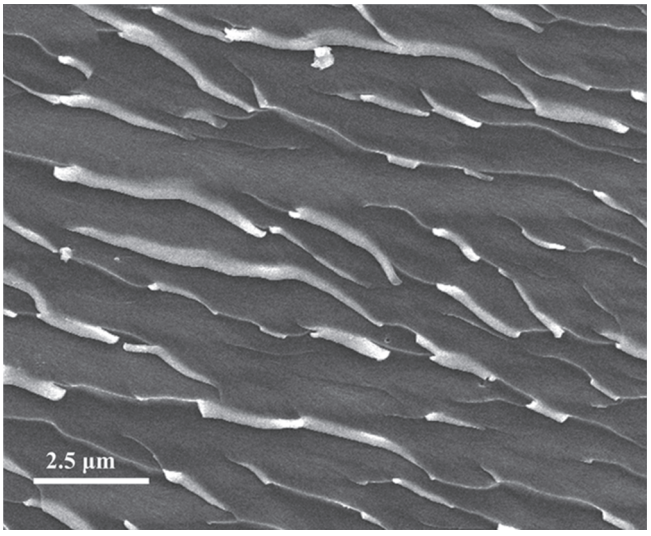
شکل ۹- (a) نمودار تنش-کرنش کششی بیانگر اثر وجود نانوبلورهای سلولوز بر بهبود رفتار کششی اپوکسی و (b) نمایی از سازوکار بهبود خواص چقرمگی شکست اپوکسی با وجود نانوبلورهای سلولوز (سازوکارهای جداشدن نانوذرات و بیرون کشیده‌شدن نانوذرات) [۹۵].

Fig. 9. (a) plot of tensile stress-strain behavior of epoxy and CNC-reinforced epoxy and (b) Schematic illustration of toughening mechanisms of CNC particles in epoxy nano-composites (debonding and pull-out mechanisms) (Reprinted with permission from Ref. 95. Copyright 2020 American Chemical Society).

انجام دهند. ازاین‌رو، برای پراکنش مطلوب نانوبلورهای سلولوز در رزین اپوکسی روش‌های متعددی از جمله روش تبادل حلال (solvent exchange method)، استفاده از اپوکسی‌های آب‌پایه، اصلاح شیمیایی (شامل مرسریزه‌کردن، سیلان‌زنی، اکسایش، استری‌شدن و پیوندزنی) و آغشته‌سازی پیش‌سازه‌ها با نانوبلورهای سلولوز را برخی پژوهشگران ارائه کرده‌اند [۸۳،۱۰۰]. اصولاً رزین‌های اپوکسی



(a)



(b)

شکل ۱۰- مقایسه تصاویر SEM از سطح مقطع شکست (a) اپوکسی خالص و (b) نانوکامپوزیت اپوکسی-نانو بلورهای سلولوز [۹۶].

Fig. 10. Comparison of SEM images of fractured cross-section: (a) neat epoxy, (b) epoxy/cellulose nanocrystals nanocomposite (Reprinted with permission from Ref. 96. Copyright 2016 American Chemical Society).

قابلیت برقراری اتصال‌های عرضی با تعداد زیادی از عامل‌های پخت مانند آمین‌ها، هیدروکسیل‌ها و کربوکسیل‌ها را دارند تا در نهایت به ساخت مواد انعطاف‌پذیر یا سخت منجر شوند [۱۰۱]. از نظر Peng و همکاران [۷۵] انواع دسته‌بندی سخت‌کننده‌ها به‌صورت آمینی، هیدروکسیل یا گروه‌های فعال کربوکسیل است. نوع سخت‌کننده چگالی اتصال‌های عرضی و خواص فیزیکی احتمالی در زمان پخت اپوکسی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. Zeng و همکاران [۱۲] نیز بیان کردند، در کامپوزیت‌ها به‌منظور تبدیل رزین اپوکسی به شبکه سخت و گرماسخت، وجود عامل ایجاد اتصال‌های عرضی لازم است. در حقیقت فرایند پخت رزین اپوکسی به‌معنی ایجاد اتصال‌های سخت شبکه سه‌بعدی به‌کمک سخت‌کننده یا عامل پخت است که بیش از دو گروه واکنش‌دهنده را فراهم می‌کند. در نتیجه، شناخت اجزای سامانه رزین اپوکسی از منظر نوع ماتریس و انتخاب روش مناسب برای پراکنش نانوبلورهای سلولوز بسیار حائز اهمیت خواهد بود.

بخش بیس‌فنول A اپوکسی به‌صورت ذاتی آب‌گریز بوده و همین موضوع، دلیل اصلی مشکل پراکنش نانوبلورهای سلولوز در رزین اپوکسی است. در مقابل بخش سخت‌کننده به‌طور ذاتی آب‌دوست است. همچنین، وجود گروه‌های آمینی در ساختار سخت‌کننده سبب ایجاد یک نیمه بار کاتیونی می‌شود که با بار منفی موجود در سطح نانوبلورهای سلولوز در تضاد است. به‌نظر می‌رسد، همین موضوع دلیل اصلی افزایش پراکنش نانوبلورهای سلولوز در سخت‌کننده است. با توجه به اهمیت اثر تقویت‌کنندگی نانوبلورهای سلولوز در ساختار اپوکسی به ساختار شیمیایی سخت‌کننده و نیز ماهیت آب‌دوستی آن که سازگار با نانوبلورهای سلولوز وابسته است، Peng و همکاران [۷۵] با تمرکز بر این اصل که همواره اثر تقویت‌کنندگی نانوبلورهای سلولوز به ساختار مولکولی سخت‌کننده و شبکه اتصال‌های عرضی به‌وجود آمده بین اپوکسی و سخت‌کننده بستگی دارد، با افزودن نانوبلورهای سلولوز به بخش سخت‌کننده، تقویت سامانه رزین اپوکسی را بررسی کردند. آن‌ها با توجه به نبود سازگاری میان ساختار آب‌دوست نانوبلورهای سلولوز با ماتریس اپوکسی آب‌گریز سه رویکرد ارائه دادند:

۱-اصلاح شیمیایی سطح نانوبلورهای سلولوز به‌منظور ایجاد گروه‌های آب‌گریز که سبب بهبود بازده بارگذاری نانوبلورهای سلولوز می‌شود. با وجود این، چنین روشی نیازمند صرف وقت و مراحل اضافه‌تر است که در نهایت به از بین رفتن مواد اولیه بسیاری منجر خواهد شد.

۲-استفاده از پلیمرهایی آب‌پایه که به‌منظور افزایش سازگاری در آن از امولسیون‌های آب‌گریز یا محلول آبی به‌عنوان ماتریس پلیمر آب‌دوست استفاده می‌شود. در این روش پراکنش مطلوب

جدول ۳- مقایسه مزایا و معایب روش‌های مختلف بهبود پراکنش نانوبلورهای سلولوز در ماتریس اپوکسی.

Table 3. Comparing the advantages and disadvantages of different methods of improving cellulose nanocrystals dispersion in the epoxy matrix.

Improving dispersion of CNCs in epoxy matrix	Advantage	Disadvantage	Ref.
Using surfactant	- It is not limited to the high viscosity of the molten polymer - Solving the problem of incompatibility between hydrophobic medium and hydrophilic CNCs - The formation of hydrogen bonds between CNCs and the medium	- Increasing complicated nanocomposite manufacturing steps - Using excess amounts of surfactant	[102,103]
Using solvent-exchange method	- Simple nanocomposite production method - No need for a freeze-drying process - No need for ultrasonication of CNCs (less mechanical damage of CNCs)	- Time-consuming process - Decrease in mechanical properties of CNCs - Environmental pollution	[104]
Surface modification of CNCs	- Increasing compatibility in the interface of the CNCs and the mixing medium	- Using additional operations - Using toxic chemical materials	[105]

نانوبلورهای سلولوز مشاهده شد.

۳-استفاده از روش تبادل حلال که از حلال آلی به‌منظور کاهش گران‌روی سامانه پلیمری استفاده می‌شود که در نهایت در پراکنش و مخلوط‌شدن مطلوب نانوبلورهای سلولوز پلیمر مفید است. با وجود این، در این زمینه نگرانی‌های زیست‌محیطی برای استفاده از حلال‌های آلی نیز وجود دارد.

در جدول ۳، خلاصه‌ای از مقایسه مزایا و معایب برخی روش‌های مختلف بهبود پراکنش نانوبلورهای سلولوز در ماتریس اپوکسی آمده است.

در نهایت می‌توان گفت، در ماتریس‌های اپوکسی به‌واسطه گران‌روی کم و ذات آب‌دوست سخت‌کننده، انتخاب آن به‌منظور پراکنده‌ساز نانوبلورهای سلولوز در محیط ماتریس راه‌حلی مناسب گزارش شده است. هرچقدر پراکنش نانوبلورهای سلولوز در سخت‌کننده بهتر انجام شود، برخی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت بهبود بیشتری می‌یابد. در نتیجه با پراکنش بهتر نانوبلورهای سلولوز در سخت‌کننده، در ادامه، قابلیت پراکنش در بخش رزین اپوکسی نیز راحت‌تر اتفاق خواهد افتاد و مقدار کلوخگی در این حالت به‌حداقل مقدار می‌رسد. می‌توان نتیجه گرفت، سخت‌کننده‌ها مانند پراکنده‌کننده‌ها عمل می‌کنند و کلوخگی را به حداقل خواهند رساند. با توجه به این ویژگی‌های مطلوب، تلاش برای پراکنش نانوبلورهای سلولوز در سخت‌کننده با استفاده از روش تبادل حلال با جدیت انجام شد. نکته شایان توجه طی این پژوهش‌ها، تأکید بر نوع ساختار سخت‌کننده بود، به‌عنوان مثال، گزارش شد، با افزودن کمتر از ۲٪ وزنی از نانوبلورهای سلولوز به سخت‌کننده نوع JD400 (Jeffamine D400) و DETA به‌ترتیب افزایش ۱۶ و ۱۹٪ در مدول کششی مشاهده می‌شود [۷۵]. اما چالش اساسی درباره تعیین مقدار بهینه نانوبلورهای سلولوز پراکنش‌پذیر در ماتریس سخت‌کننده همچنان بررسی نشده است. تا آنجا که لقایی و همکاران [۹۳،۹۴] با ارائه دو روش برای پراکنش نانوبلورهای سلولوز تولیدشده با آب‌کافت اسیدی با لینتر پنبه درون ماتریس رزین اپوکسی، مقدار بهینه نانوذرات در هر دو روش را برای دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب در رزین اپوکسی تعیین کردند. نتایج کار آن‌ها نشان داد، با انتخاب سنجیده محیط اختلاط بهبود شایان توجهی در خواص مکانیکی شیشه-اپوکسی قابل مشاهده است. از این‌رو، دو روش اختلاط ارزیابی شد: (۱) افزودن نانوبلورهای سلولوز به عامل پخت (روش H) و (۲) افزودن نانوبلورهای سلولوز به کل سامانه رزینی (روش S). مشاهده شد، نبود تغییرات معنادار استحکام کششی در هر دو روش اختلاط در نانوکامپوزیت رزین اپوکسی-نانوبلورهای سلولوز با به‌کارگیری روش S، مدول کششی نانوکامپوزیت نانوبلورهای سلولوز -اپوکسی در غلظت کمتر از ۰/۵٪ به‌دلیل افزایش موضعی اتصال‌های عرضی در ماتریس رزین اپوکسی افزایش چشمگیری داشت. اما، در روش H به‌دلیل کاهش موضعی چگالی اتصال‌های عرضی و ایجاد لایه نازک از سخت‌کننده اطراف نانوبلورهای سلولوز که سبب ایجاد لغزش در فصل مشترک در زمان اعمال تنش شد، مدول کششی کاهش یافت. تجزیه گرمایی مکانیکی دینامیکی در هر دو روش با نتایج حاصل از آزمون کشش هم‌خوانی داشت. افزایش مقدار چقرمگی نیز در راستای تأیید سازوکارهای چقرمه‌سازی نمونه‌ها از راه جلوگیری از رشد ترک در روش‌های S و H مشاهده شد. درخصوص کامپوزیت‌های دولایه از پارچه شیشه دومحوری رزین اپوکسی، افزودن نانوبلورهای سلولوز در مقدارهای بهینه در هر دو روش اختلاط سبب ایجاد اثر معنادار در بهبود مدول و استحکام کششی، چقرمگی شکست و خواص ضربه‌پذیری شد. به‌دلیل ویژگی‌های ساختاری منحصربه‌فرد سلولوز، تعداد بسیاری از پژوهشگران نیز با انتخاب سایر روش‌های پراکنش نانوبلورهای سلولوز در ساختار رزین اپوکسی برخلاف روش پراکنش در بخش سخت‌کننده، تقویت نانوکامپوزیت‌ها را بررسی کردند که در ادامه به برخی از این مطالعات اشاره شده است.

Hajlane و همکاران [۱۰۶] به‌کمک نظام سلسله‌مراتبی و با پیوندزنی ویسکرهای سلولوزی بر الیاف سلولوزی کوردنکا (Cordenka) نانوکامپوزیت اپوکسی را تقویت کردند. در این پژوهش، اصلاح سطحی ویسکرهای سلولوز به‌کمک ایزوسیانات به‌عنوان عامل جفت‌کننده انجام شد. علت اصلی انتخاب روش اصلاح سطحی، محدودیت‌های استفاده از نانوبلورهای سلولوز از جمله حساسیت زیاد به آب و محیط مرطوب، خواص آب‌دوستی زیاد و سازگاری کم با ماتریس اپوکسی آب‌گریز بود. این موضوع سبب نیروی چسبندگی ضعیف در فصل مشترک درون ماتریس شده و در نهایت در انتقال تنش از ماتریس به الیاف ضعیف‌تر عمل می‌کند. در نتیجه به‌منظور بهبود انتقال تنش از ماتریس به الیاف، اصلاح سطحی این نانوذرات از نظر آن‌ها ضروری است. آن‌ها به‌کمک همین رویکرد در مطالعه دیگری [۱۰۷] نانوکامپوزیت اپوکسی تقویت‌شده با نانوبلورهای سلولوز را تولید کردند. همچنین آن‌ها طی پژوهش‌های خود به چند روش برای اصلاح سطحی سلولوز اشاره کردند که به‌صورت فیزیکی، فیزیکی-شیمیایی و شیمیایی انجام شد. مطالعات آن‌ها با بررسی‌های Peng و همکاران [۵۲] که با هدف ارائه روش‌های مختلف اصلاح سطحی نانوبلورهای سلولوز برای افزایش پراکنش در ماتریس‌های پلیمری بود، همخوانی داشت. خلاصه این مطالعات نشان داد، با وجود خواص منحصربه‌فرد نانوبلورهای سلولوز برای

تولید کامپوزیت‌هایی با خواص مکانیکی و گرمایی زیاد، تمایل این مواد به کلوخه‌شدن و کلوخگی، پراکنش همگن در ساختار ماتریس پلیمری را دچار مشکل کرده است که سایر پژوهشگران نیز تأیید کرده‌اند [۹۳]. از این‌رو، با توجه به کاربرد نهایی نانوبلورهای سلولوز در ساختار نانوکامپوزیت، با اصلاح شیمیایی مورد نیاز آن می‌توان این مشکلات را به‌حداقل رساند. چنین عملیاتی سبب ایجاد خواص ویژه‌ای در ساختار سلولوز از قبیل آب‌گریزی، سازگاری بیشتر و مقاومت ضدباکتریایی می‌شود. بر اساس مطالعات، در غلظت‌های کم، ذرات نانوبلورهای سلولوز با آرایش‌یافتگی کاملاً تصادفی در تعلیقه آبی به‌صورت همگن پراکنده می‌شوند. اما با افزایش غلظت تا حجم بحرانی، تعلیقه دارای نانوبلورهای سلولوز از حالت همگن به ناهمگن تبدیل می‌شود [۱۶].

Peng و همکاران [۱۰۸] نیز درباره تولید نانوبلورهای و ریزلیفچه‌های سلولوزی استخراج‌شده از الیاف سیسال با دو روش مختلف به‌کمک ایزوسیانات و با روش جدید تبادل حلال مطالعاتی انجام دادند. اصلاح شیمیایی سطحی با ایزوسیانات امکان پراکنش مطلوب نانوذرات را در حلال آلی فراهم آورد. آن‌ها روش تبادل حلال را تنها روش کارآمد برای تهیه تعلیقه پایدار از نانوبلورسلولوز در تولید نانوکامپوزیت‌ها دانستند. که این نتیجه در مغایرت با نتایج برخی دیگر از پژوهشگران بود [۱۰۹]. Madhoushi و همکاران [۷۹] نیز روش تبادل حلال را برای تولید نانوکامپوزیت اپوکسی تقویت‌شده با نانوالیاف سلولوزی انتخاب کردند. آن‌ها قابلیت تقویت‌شوندگی رزین اپوکسی با استفاده از نانوالیاف سلولوزی و لیگنوسلولوزی را بررسی کرده و عملکرد آن‌ها در بهبود ویژگی‌های رزین خالص را مقایسه کردند. نکته شایان توجه کار آن‌ها پس از انجام روش تبادل حلال، افزودن نانوذرات به رزین بود، دقیقاً برخلاف رویکرد Peng و همکاران که پس از انجام روش تبادل حلال، نانوذرات را به سخت‌کننده افزودند. به دلیل زیادبون مقدار گران‌روی رزین، استفاده از همزن فراصوتی امکان‌پذیر نبود. در نتیجه، با استفاده از همزن مکانیکی با سرعت زیاد (۲۰۰۰ rpm/min در دمای معمولی) پراکنش انجام شد. در نهایت، مقدار سخت‌کننده مدنظر به سامانه افزوده شده و نمونه‌های کامپوزیتی تولید شد. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار نانوذرات تا ۰/۲٪ وزنی، خواص مکانیکی (خمشی و کششی) تا ۲ برابر بهبود یافت. اما افزایش مقدار غلظت نانوبلورهای سلولوز از ۰/۲٪ به ۰/۳٪ وزنی، این خواص را کاهش داد.

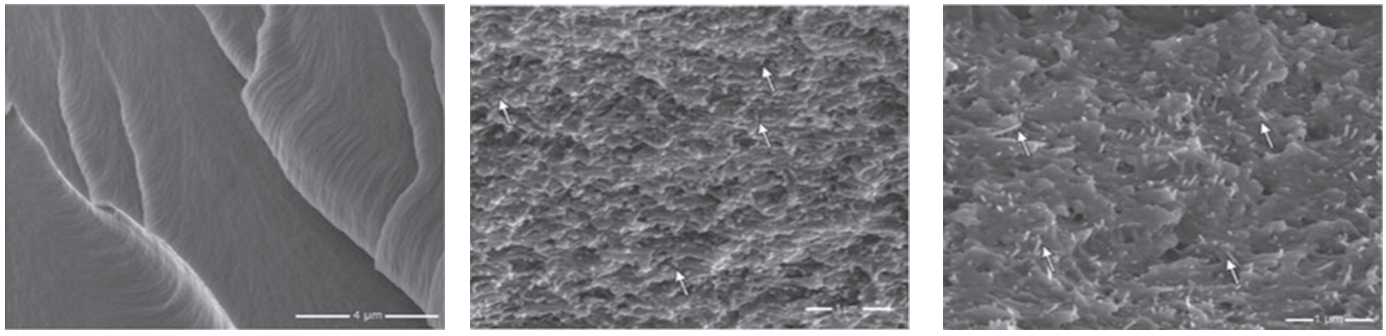
Lu و همکاران [۱۱۰] در زمینه اصلاح سطحی نانوبلورهای سلولوز برای تقویت نانوکامپوزیت‌ها، پیشتاز بودند. آن‌ها دو رویکرد متفاوت در راستای اصلاح سطحی سلولوز استخراج‌شده از گیاه بامبو را برگزیدند و در تهیه ساختار کامپوزیت اپوکسی استفاده کردند. به‌طور خلاصه اینکه کامپوزیت اپوکسی تقویت‌شده با الیاف سلولوزی اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده به‌ترتیب با NaOH و KH560 تولید شد و سپس خواص مکانیکی بررسی شد. مشاهده شد، استفاده از هر دو روش اصلاح سطح، عامل جفت‌کننده و نیز آلکالی سبب بهبود استحکام کششی و ازدیاد طول تا حد پارگی شد. زیرا، پس از انجام اصلاح سطحی با NaOH، کاهش قطر الیاف مشاهده شد که می‌توانست باعث افزایش سطح ویژه ذرات شده و برهم‌کنش الیاف با ماتریس را بیشتر کند. استفاده از KH560 نیز سبب ایجاد پیوند شیمیایی بین مولکول‌های سیلان و سلولوز شد که به‌طور شایان توجهی برهم‌کنش در فصل مشترک ماتریس–تقویت‌کننده را افزایش داد. در نهایت نشان داده شد، اصلاح سطح اثر چشم‌گیری در بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل دارد. آن‌ها همچنین با تعیین مقدار بهینه الیاف سلولوزی در ساختار کامپوزیت (۲۰٪ وزنی)، انتخاب نوع اصلاح شیمیایی سطحی سلولوز را در گرو کاربرد نهایی و خواص مواد مصرفی عنوان کردند.

Azizi و همکاران [۱۱۱] نیز راه‌حل دستیابی به پراکنش پایداری از نانوبلورهای سلولوز تونکین (Tunicin) در ماتریس را استفاده از دی‌متیل‌فرمامید دانستند. گزارش آن‌ها با مطالعات Siqueira و همکاران و Peng و همکاران نیز هم‌خوانی زیادی داشت. درحقیقت آن‌ها نشان دادند بدون نیاز به اصلاح سطحی نانوبلورها، این نانوذرات به‌خوبی در حلال آلی پراکنده می‌شوند که در مقایسه با ماتریس خام غیرقطبی، خواص مکانیکی (مدول یانگ و استحکام کششی) مطلوب‌تری حاصل می‌شود [۶،۵۲]. آن‌ها یکی از راه‌های برطرف‌کردن مشکل پراکنش این مواد در محیط‌های غیر قطبی و آلی را استفاده از سطح فعال دانستند. ماده سطح‌فعال سبب افزایش خاصیت آب‌گریزی و افزایش پراکنش مطلوب نانوبلورهای سلولوز در حلال غیرقطبی می‌شود. اما، از جمله محدودیت‌های این روش، نیاز به حجم زیادی از ماده سطح‌فعال برای افزایش خاصیت آب‌گریزی است. درباره استفاده از روش اصلاح سطحی نیز بیان کردند که به‌کمک این روش در تولید کامپوزیت‌ها، خواص مکانیکی به‌طرز چشمگیری کاهش می‌یابد که با نتایج Zeng و همکاران [۱۲] نیز هم‌خوانی داشت.

Tang و همکاران [۱۰۴] نیز از دی‌متیل‌فرمامید برای پراکنش بهتر نانوذرات در ساختار نانوکامپوزیت استفاده کردند. اساس مطالعه آن‌ها، تأکید بر اصل قابلیت پراکنش نانوبلورهای سلولوز در حلال‌های قطبی مثل دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) و N–متیل پیرولیدین (NMP) و به‌کارگیری فرایند فراصوت بود. از

این‌رو، درباره تولید نانوکامپوزیتی از رزین اپوکسی تقویت‌شده با نانوبلورهای سلولوز مطالعاتی انجام دادند. ویسکرهای سلولوز با نسبت طول به قطر به‌ترتیب ۱۰ و ۸۴ از پنبه و تونکین استخراج و استفاده شدند. تعلیقی تهیه‌شده از این ویسکرها در دی‌متیل‌فرمامید با ترکیبات اصلی سامانه رزین اپوکسی مخلوط شد. غلظت ویسکرهای تهیه‌شده در تعلیقی ٪۴ تا ٪۲۴ حجمی بود. نتایج SEM نشان‌دهنده پایداری خوب ویسکرها در ماتریس اپوکسی بود. همچنین بررسی‌ها نشان داد، دمای گذار شیشه‌ای با افزودن ویسکرها تغییر شایان توجهی نداشت و بین دمای معمولی تا ۱۵۰°C (کمتر از T_g) مدول نانوکامپوزیت به‌مقدار شایان توجهی افزایش یافت. به‌عنوان مثال، از ۱/۶ GPa برای کامپوزیت خام به‌ترتیب تا ۴/۹ و ۳/۶ GPa برای کامپوزیت دارای ٪۱۶ حجمی از نانوبلورهای تونکین و پنبه افزایش یافت. شکل ۱۱ تصاویری از مقایسه سطح مقطع شکست رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های رزین اپوکسی تقویت‌شده با ویسکر تونکین و پنبه تولیدشده در این مطالعه را نشان می‌دهد. تصاویر نشان‌دهنده افزایش مقدار زبری سطح مقطع شکست رزین اپوکسی به‌دلیل وجود ویسکرهای سلولوزی است.

اتانول حلال آلی دیگری بود که برخی پژوهشگران استفاده کردند. Ohnishi و همکاران [۱۱۲] از روش پراکنش سلولوز ریزلیفچه‌ای (MFC) خشک‌شده با خشک‌کن انجمادی در حلال آلی اتانول برای تقویت کامپوزیت اپوکسی استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، استفاده از این روش سبب بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل شد و با استفاده از اتانول برای پراکنش MFC، استحکام برشی داخلی بین MFC و رزین حدود ۲/۷ برابر بهبود یافت. همچنین خواص جذب انرژی در کامپوزیت ٪۵۸ افزایش یافت. شایان ذکر است، این نتیجه‌گیری با نتایج برخی دیگر از پژوهشگران از جمله Deng و همکاران [۱۰۹] درباره نانوکامپوزیت اپوکسی مغایرت داشت. آن‌ها نانوبلورها و ریزبلورهای سلولوز را به‌دلیل سازگاری با محیط‌زیست و زیست‌تخریب‌پذیری به‌عنوان تقویت‌کننده‌های سبز معرفی کردند. نتایج نشان داد، با وجود برطرف‌شدن مشکل پراکنش نانوبلورهای سلولوز در رزین اپوکسی با روش‌های اصلاح شیمیایی سلولوز یا استفاده از روش ریخته‌گری حلال و با وجود مؤثربودن این روش‌ها، استفاده از حلال آلی از لحاظ زیست‌محیطی مشکل‌ساز بوده، همچنین استفاده از این روش‌ها در مقیاس بزرگ‌تر صنعتی و حذف حلال نیز سخت است. در نتیجه استفاده از روش‌های جدید و ساده در این زمینه توصیه شد که افزودن سیلان طی فرایند مخلوط‌کردن نانوبلورهای سلولوز-اپوکسی یکی از این نوآوری‌ها بود. از نظر آن‌ها، این مشکل با افزودن گلیسیدوکسی پروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان GPTMS طی فرایند تولید قابل حل بود. طی فرایند تولید، این ماده به‌عنوان عامل جفت‌کننده بین نانوبلورها و و ریزبلورهای سلولوز و اپوکسی است و سبب بهبود پراکنش این ذرات در ساختار اپوکسی می‌شود. این کار سبب کاهش دمای گذار شیشه‌ای اپوکسی شد، اما انرژی شکست را دو برابر کرد. Yue و همکاران [۹۰] نیز از جمله پژوهشگرانی بودند که اساس آزمایش‌های خود را بر عدم نیاز به استفاده از حلال آلی قرار دادند و نیز با اصلاح سطحی ویسکرهای سلولوز به‌وسیله ۳-آمینوپروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (APTES) کامپوزیت اپوکسی را تقویت کردند. از جمله مزیت‌های استفاده از این ماده، بازشدن حلقه گروه‌های اپوکسی طی فرایند پراکنش در



(a) (b) (c)

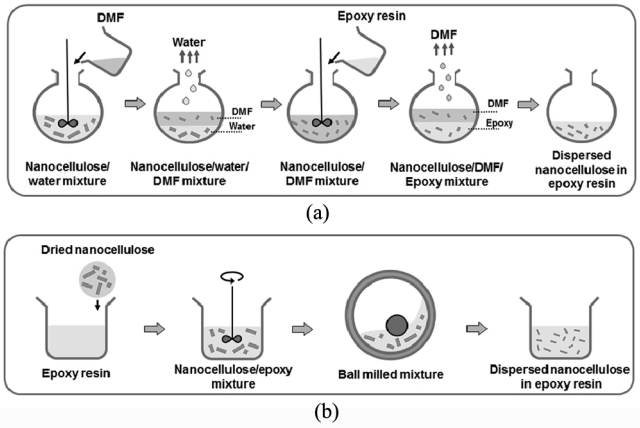
شکل ۱۱- تصاویر SEM از سطح مقطع شکست: (a) رزین اپوکسی، (b) نانوکامپوزی رزین اپوکسی-نانوبلورهای تونکین و (c) نانوکامپوزیت رزین اپوکسی-نانو بلورهای پنبه

Fig. 11. SEM images of the fractured cross-section of (a) epoxy resin, (b) epoxy/ tunicin cellulose nanocrystals nanocomposites and (c) epoxy/ cotton cellulose nanocrystals nanocomposites. (Reprinted with permission from Ref. 104. Copyright 2010 American Chemical Society).

رزین اپوکسی است. وجود گروه‌های آمینی در سطح نانوبلورهای سلولوز ، اجازه واکنش اضافی با رزین اپوکسی را خواهد داد. با این کار خواص گرمایی مکانیکی تا ۷ برابر بهبود یافت. همچنین مدول در دمای ۱۶۰°C درجه تا ۱۵/۵ MPa برای کامپوزیت با ۱۰٪ وزنی اصلاح‌شده افزایش یافت. همچنین وجود گروه‌های آمینی سبب پراکنش خوب نانوبلورهای سلولوز با رزین اپوکسی شد. این واکنش سبب بازشدن حلقه روی سطح شیمیایی نانوبلورهای سلولوز و در نهایت بهبود پراکنش نانوبلورهای سلولوز در نانوکامپوزیت اپوکسی شد. در نتیجه، این روش پراکنش به استفاده از حلال آلی نیازی ندارد. در همین راستا، Batista و همکاران [۱۱۳] نیز به‌منظور افزایش استحکام و چقرمگی کامپوزیت الیاف کربن-رزین اپوکسی، از نانوبلورهای سلولوز اصلاح‌شده با APTES استفاده کردند و نشان دادند، به‌کمک روش نام‌برده، خواص بین‌سطحی در کامپوزیت یادشده به‌طور مؤثری افزایش خواهد یافت. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد، استحکام برشی بین‌سطحی در نمونه‌های تقویت‌شده با ۱٪ وزنی از نانوبلورهای اصلاح‌شده ۸۱٪ افزایش یافت. از این‌رو، پیشنهاد ویژه آن‌ها برای استفاده از این نوع کامپوزیت در صنعت خودروسازی بود.

Zeng و همکاران [۱۲] نیز با این گروه از پژوهشگران هم‌نظر بودند و طی مطالعات جامع خواص کششی کامپوزیت‌های اپوکسی تقویت‌شده با نانوبلورهای سلولوز را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نیز نشان داد، استفاده از روش تبادل حلال‌های آلی به‌عنوان جایگزینی برای آب در پراکنش نانوذرات درون ماتریس پلیمری، روش نامناسبی است. راه‌حل آن‌ها به‌منظور اجتناب از اثر محیط حلال آلی در سامانه، خشک‌کردن انجمادی نانوبلورهای سلولوز در شرایط خلأ و روش ابربحرانی برای خشک‌کردن ایروژل نانوبلورهای سلولوز بود. نتایج حاکی از برتری روش خشک‌کردن انجمادی نانوبلورهای سلولوز در شرایط خلأ نسبت به روش استفاده از حلال آلی بود، همچنین استفاده از این روش به پراکنش بهتر نانوبلورهای سلولوز در ماتریس اپوکسی نیز کمک کرد. نمونه‌های تولیدشده با روش خشک‌کن ابربحرانی، اندکی خواص کششی مطلوب‌تری نسبت به سایر روش‌ها نشان دادند. آن‌ها افزون بر استفاده از روش نام‌برده به‌عنوان روش جایگزین برای استفاده از حلال‌های آلی، پوشش‌دهی سطح ویسکرها با سطح فعال را بررسی کردند. اما نشان داده شد، به‌دلیل زیادبودن سطح ویژه سلولوز، به مقدار زیادی از ماده سطح‌فعال برای این کار و پوشش روی سطح ویسکرها نیاز است. در نتیجه اصلاح سطحی شیمیایی سطح ویسکرها مورد توجه قرار گرفت. اما نکته شایان توجه آن است که متأسفانه پس از اصلاح شیمیایی سطحی، عملکرد نانوکامپوزیت تولیدشده از ویسکرهای کیتوسان به‌طور شایان توجهی کاهش می‌یافت.

Trinh و همکاران [۱۱۴] با پیوندزنی نانوبلورهای سلولوز به‌کمک جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل موجود بر سطح آن‌ها با اسید چرب، سطح نانوبلورهای سلولوز را اصلاح کردند. نتایج کار آن‌ها، حاکی از پراکنش مطلوب نانوذرات در ماتریس رزین اپوکسی و افزایش چشمگیر خواص چسبندگی در فصل مشترک رزین و نانوذره بود. همچنین استحکام کششی و مدول یانگ در این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های خام افزایش یافت. Pruksawan و همکاران [۹۵] با هدف افزایش استحکام و چقرمگی نقاط اتصال در ساختارهای پلیمری پایه‌اپوکسی، استفاده از نانوبلورهای سلولوز را با روش تبادل حلال و نیز روش آسیاب گلوله‌ای پیشنهاد دادند. در این روش که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، تبادل حلال در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول، تعلیقه دارای نانوبلورهای سلولوز-آب با حلال DMF جایگزین شد و پس از تبخیر آب در مرحله بعدی حلال DMF با رزین اپوکسی جایگزین شد. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد، با افزایش مدت زمان فرایند آسیاب گلوله‌ای به‌دلیل کاهش ابعاد نانوذرات، استحکام چسبندگی در محل اتصال افزایش می‌یابد. همچنین آن‌ها ادعا کردند، به‌کمک این روش، پراکنش مطلوب‌تر نانوبلورهای سلولوز در ماتریس رزین اپوکسی به دور از انتظار نیست. افزایش چقرمگی شکست در روش ارائه‌شده با مشاهده سازوکارهای چقرمگی در اثر وجود نانوبلورهای سلولوز تأیید شد. نکته شایان توجه در مطالعه



شکل ۱۲- طرح‌واره‌ای از روش‌های پراکنش نانوبلورهای سلولوز: (a) تبادل حلال و (b) آسیاب گلوله‌ای [۹۵]

Fig. 12. Schematic representation of cellulose nanocrystals dispersion methods: (a) solvent exchange and (b) ball milling (Reprinted with permission from Ref. 95. Copyright 2020 American Chemical Society).

جدول ۴- آخرین پژوهش‌ها و دستاوردها در زمینه نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانوبلورهای سلولوز (به‌دست‌آمده با آب‌کافت اسیدی).

Table 4. Latest research and achievements in the field of cellulose nanocrystal/epoxy nanocomposites (obtained by acid hydrolysis).

CNCs production method	Nanocomposite production method	Results	Year	Ref.
Acid hydrolysis (sulfuric acid / Ramie fibers)	Surface modification of CNCs (amine functionalization with an amino trimethoxy silane (APTMS))	- Increase in storage modulus (at 160 °C) from 19.5 MPa for the unmodified resin to 151.5 MPa for the nanocomposite with 10 wt% APTMS modified CNC. - Excellent CNCs dispersion in epoxy resin system using amine functionalized treatment - Improvement in thermomechanical properties of nanocomposites more than 7 times	2018	[90]
Acid hydrolysis (sulfuric acid)	CNCs were extracted from MCC Using solvent exchange method	- Increase the toughness of the CNC/epoxy resin composites using PSF - In spite of decrease in tensile and bending properties of composite, mode I and mode II interlaminar fracture toughness values were enhanced - Toughening the epoxy resin using thermoplastic polysulfone (PSF)	2019	[115]
Purchased from Alberta-Pacific Forest Company	CNCs were converted into carbonaceous materials under pyrolytic conditions	- Improvement in ultimate tensile strength (57%) of composite using 5 wt % of carbonized CNCs. - Decrease in friction coefficient (61%) of composite using 10 wt % of carbonized CNCs.	2019	[116]
Dried CNC powder was purchased from Cellu Force Inc. (Montreal, Canada).	Surface modification of CNCs using three differentiated cationic surfactants: cetyltetramethylammoniumbromide (CTAB, C16 single chain), dimethyldidodecylammonium bromide (DDAB, C12 double chains) and dimethyldihexadecylammonium (DHAB, C16 double chains)	- XRD and TGA results revealed that the crystallinities and the thermal stabilities of the modified-CNCs were protected. - Decrease in surface energy of modified CNCs using cationic surfactants - Enhance in dispersibility of modified CNCs in epoxy matrix using cationic surfactants - Improvement in the metal corrosion protection performance of modified CNCs/epoxy matrix using cationic surfactants	2020	[117]
Acid hydrolysis (sulfuric acid/soft wood pulp)	Surface modification of CNCs (unmodified CNCs were functionalized via surface-initiated reversible addition–fragmentation chain transfer/macromolecular design via interchange of xanthates (RAFT/MADIX) polymerization.)	- Increase in toughness properties of nanocomposites using surface modification of CNCs - Improvement in the maximum critical stress intensity factor (K1C) and critical fracture energy (G1C) of composite using 30 wt% of modified CNCs up to the 1.76 MN $m^{-3/2}$ and 0.66 kJ m^{-2}, respectively.	2021	[118]
Acid hydrolysis (Sulfuric acid/ industrial skimmed cotton)	Surface modification of CNCs using eugenol-based silane coupling agent (EBSCA)	- Improvement in tensile strength (2190 MPa), modulus (16.00 MPa) and storage modulus (1622 MPa) of composites using 1wt% modified CNCs - Modified CNCs displayed hydrophobic behavior (CA=102 ± 2°).	2021	[119]
Acid hydrolysis (nitric acid/ jute fibers)	Dispersion of CNCs in curing agent in the presence of water and dimethylformamide and then epoxy resin	- Improvement in tensile strength, modulus and work of fracture of composites using from 1 to 5 wt.% modified CNC - TG measurements revealed that the onset temperature and temperature at maximum decomposition rate for nano composites decreased with increasing CNC%.	2021	[120]

Purchased from USDA Forest Products	CNCs were first dispersed in the curing agent and a co-solvent and then mixed with epoxy using two different methods: bulk and dropwise mixing.	- Improvement in mechanical properties, tensile strength, tensile modulus, and work of fracture of composites with increasing CNC content - Decrease in crosslinking density and negative impact on curing behavior of the nanocomposite due to residual solvent in the composite	2021	[121]
Acid hydrolysis (hydrochloric acid/ Malaysia Indica rice straw)	No surface modification	- Hydrolysis of the cellulose specimen yielded 40.87% of CNC with 4.8 nm in width and a needle-shaped nature. - Increase of strength of Kevlar by over 300% and the elastic modulus by nearly three-fold using 1 wt% of CN	2021	[122]
Acid hydrolysis (acetic acid/bamboo)	No surface modification	- Increase in tensile strength (28.52 MPa) and modulus (0.254 GPa) at a weight fraction of 0.04% CNF and 0.39% CNC, respectively. - The highest Charpy impact resistance up to 2.19 KJ/m^2 using 0.11 g of CNCs	2021	[123]
Acid hydrolysis (sulfuric acid/ in 45ºC with during time of 30 min)	Using ultrasonic for better dispersion of CNCs	- No significant change in bending modulus and strength values with incorporation of CNCs - Negative effect on impact strength value with agglomeration of CNCs in matrix medium - Changing in fracture toughness of specimens and increase in tensile modulus with incorporation of CNCs	2022	[124]
Acid hydrolysis (sulfuric acid/Acacia Mangium pulps)	Esterification of CNCs using methacryloyl chloride	Increasing in storage modulus of specimens up to the 2850 MPa	2022	[125]
CNCs were purchased from CelluForce Inc. (Montreal, Canada).	Surface-functionalization of CNCs	- Increase in viscosity of epoxy resin (44%) due to better crosslinking with incorporation of CNCs - Better dispersion of CNCs in epoxy resin	2022	[126]

آن‌ها دلالت بر مشکل‌سازبودن فرایند حذف کامل حلال در مرحله تبادل حلال داشت. زیرا همان‌طور که سایر پژوهشگران اشاره کردند، حلال باقی‌مانده در این مرحله سبب بروز مشکلات بعدی در فرایند ساخت نانوکامپوزیت و کاهش شدید خواص خواهد شد.

در جدول ۴ خلاصه‌ای از سایر دستاوردها و جدیدترین مطالعات انجام‌شده در زمینه بهره‌گیری از نانوبلورهای سلولوز در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی و به‌کارگیری روش‌های مختلف برای بهبود برهم‌کنش بین‌سطحی در ساختار نانوکامپوزیت بر پایه اپوکسی آمده است.

۶- نتیجه‌گیری

در این مقاله، آخرین تحولات و دستاوردهای پژوهش‌های مختلف در زمینه تولید نانوبلورهای سلولوز، خواص بالقوه آن‌ها و جدیدترین روش‌های پراکنش این نانوذرات درون ماتریس رزین اپوکسی برای دستیابی به خواص نهایی مطلوب در ساختار نانوکامپوزیت رزین اپوکسی-نانوبلورهای سلولوز بحث و بررسی شد. ابتدا، نانوبلورهای سلولوز به‌عنوان یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و تجدیدپذیرترین پلیمرهای طبیعی موجود معرفی شد. در ادامه، درباره خواص، ویژگی‌ها و اهمیت این ماده پرکاربرد در حوزه نانوکامپوزیت بحث شد. عمده تمرکز این مقاله بر نحوه استخراج نانوبلورهای سلولوز بر اساس روش آب‌کافت اسیدی به‌عنوان پرتکرارترین روش استفاده‌شده در مقاله‌های مختلف استوار بود. یکی از چالش‌های اصلی تولید نانوکامپوزیت‌های رزین اپوکسی-نانوبلورهای سلولوز، برطرف‌شدن پدیده کلوخگی و چگونگی پراکنش مطلوب این نانوذرات در ماتریس رزین اپوکسی معرفی شد. با استناد به مطالعات مختلف انجام‌شده اشاره شد که با انتخاب سنجیده روش اختلاط، بهبود شایان توجهی در خواص مکانیکی نهایی نانوکامپوزیت‌ها قابل

مشاهده خواهد بود. روش‌های متنوع اصلاح سطح نظیر استفاده از ایزوسیانات و روش تبادل حلال تشریح شد. اما، در کنار روش‌های ارائه‌شده، از مهم‌ترین نکات اثرگذار در ایجاد مزیت رقابتی و برتری روش‌ها، توجه به خواص مکانیکی مطلوب ایجادشده در نانوکامپوزیت تولیدشده، هزینه‌بربودن و آثار زیست‌محیطی نامطلوب در برخی موارد است. در نهایت با توجه به موارد بیان‌شده، اختلاف نظر پژوهشگران درباره انتخاب بهترین روش افزودن نانوبلورهای سلولوز به ساختار ماتریس پلیمری از جمله رزین اپوکسی بسیار زیاد است. به‌همین منظور، با توجه به خواص بالقوه یادشده از نانوبلورهای سلولوز، تمرکز بر این پدیده همواره زمینه مطالعه بسیاری از پژوهشگران را فراهم آورده است. به‌نظر می‌رسد، با توجه به رشد سریع مصارف نانوکامپوزیت‌ها و پدیدآمدن کاربردهای جدیدتر برای این نوع مواد کارآمد، نانوکامپوزیت‌های دارای اپوکسی–نانوبلورهای سلولوز همچنان نیازمند پژوهش‌های بیشتر و دستاوردهای جدیدتر در این حوزه باشد و این موضوع در گروی شناخت دقیق ماهیت این دو ماده شامل تقویت‌کننده نانوبلورهای سلولوز و ماتریس رزین اپوکسی است. در حال حاضر، با وجود پژوهش‌های گسترده‌ای که در این زمینه انجام شده، همچنان وجود خلأ بزرگی در بهره‌گیری از روش‌های سبز و در عین حال مقرون‌به‌صرفه که قابل استفاده در صنایع به‌صورت تجاری باشد، محسوس است. این مقاله دیدگاه جامعی از معرفی نانوبلورهای سلولوز، نانوکامپوزیت‌های اپوکسی دارای این ذرات و آخرین پژوهش‌ها در این زمینه ارائه داده است تا پژوهشگران آتی با سهولت بیشتر قادر باشند با نگاهی جامع‌تر چالش‌های موجود در این حوزه را بررسی کرده و دستاوردهای جدیدتر و راه‌حل‌های عملی‌تر برای رفع چالش‌های موجود ارائه دهند.

قدردانی

از معاونت تحقیق و توسعه شرکت مپنا و نیز شرکت مهندسی و ساخت ژنراتور مپنا تشکر و قدردانی می‌شود. این پژوهش با شماره قرارداد RD-RPE-97-08 تحت حمایت مالی شرکت مپنا انجام شده است.

علائم اختصاری

APTES	3-Aminopropyltriethoxysilane
CNF	Cellulose nanofiber
CMC	Cellulose microcrystal
DET	Diethylenetriamine
DLS	Dynamic light scattering
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
GPTMS	Glycidoxypropyltrimethoxysilane
MFC	Micro-fibrillated cellulose
NMP	N-Methylpyrrolidone
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl radical
TEM	Transmission electron microscopy
XRD	X-Ray diffraction

۷-مراجع

1. Chang C-P., Wang I-C., Hung K-J., and Perng Y-S, Preparation and Characterization of Nanocrystalline Cellulose by Acid Hydrolysis of Cotton Linter, *Taiwan J. Sci.,* **25**, 251-64, 2010.
2. Taheri N., Abdolmaleki A., and Fashandi H., Pyridinium-Based Ionic Liquid/Water Mixture Intended for Efficient Dissolution of Cellulose, Chitosan and Chitin: The Pivotal Contribution of Water, *Carbohydr. Polym.,* **195**, 413-419, 2018.
3. Kaushik M., Basu K., Benoit C., Cirtiu C., Vali H., and Moores A., Cellulose Nanocrystals as Chiral Inducers: Enantioselective Catalysis and Transmission Electron Microscopy 3D Characterization, *J. Am. Chem. Soc.,* **137**, 6124-6127, 2015.
4. Rana A., Frollini E., and Thakur V., Cellulose Nanocrystals: Pretreatments, Preparation Strategies, and Surface Functionalization, *J. Biolog. Macromol.*, **182**, 1554-1581, 2021.
5. Karak N., Sustainable Epoxy Thermosets and Nanocomposites, *in Nanocomposites of Epoxy and Cellulosic Nanomaterials*, *ACS Publications*, **1385**, 235-265, 2021.
6. Siqueira G., Bras J., and Dufresne A., Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications, *Polymers,* **2**, 728-765, 2010.
7. Mali P. and Sherje A.P., Cellulose nanocrystals: Fundamentals and Biomedical Applications, *Carbohydr. Polym.,* **275**, 118668, 2022.
8. Kaushik M., Fraschini C., Chauve G., Putaux J.-L., and Moores A., *Transmission Electron Microscopy for the Characterization*

of Cellulose Nanocrystals, The Transmission Electron Microscope-Theory and Applications, 1st ed, Pakistan Institute of Nuclear, Pakistan, 130-163, 2015.

9. Domingues R.M., Gomes M.E., and Reis R.L., The Potential of Cellulose Nanocrystals in Tissue Engineering Strategies, *Biomacromolecules,* **15**, 2327-2346, 2014.
10. Dong S. and Roman M., Fluorescently Labeled Cellulose Nanocrystals for Bioimaging Applications, *J. Am. Chem. Soc.,* **129**, 13810-13811, 2007.
11. Mariano M., El Kissi N., and Dufresne A., Cellulose Nanocrystals and Related Nanocomposites: Review of Some Properties and Challenges, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.,* **52**, 791-806, 2014.
12. Zeng J., *An Experimental Study on Tensile Properties of Cellulose Nanocrystal Reinforced Epoxy Nanocomposite Material*, MSc Thesis, Oregon State University, Oregon, USA, 2009.
13. Charreau H., Foresti M.L., and Vazquez A., Nanocellulose Patents Trends: A Comprehensive Review on Patents on Cellulose Nanocrystals, Microfibrillated and Bacterial Cellulose, *Recent Patents on Nanotechnology,* **7**, 56-80, 2013.
14. Vanderfleet O.M. and Cranston E.D., Production Routes to Tailor the Performance of Cellulose Nanocrystals, *Nature Rev. Mater.,* **6**, 124-144, 2021.
15. Eyley S. and Thielemans W., Surface Modification of Cellulose Nanocrystals, *Nanoscale,* **6**, 7764-7779, 2014.
16. Habibi Y., Lucia L.A., and Rojas O.J., Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications, *Chem. Rev.,* **110**, 3479-3500, 2010.
17. Grishkewich N., Mohammed N., Tang J., and Tam K.C., Recent Advances in the Application of Cellulose Nanocrystals, *Current Opin. Colloid Interface Sci.,* **29**, 32-45, 2017.
18. Trache D., Hussin M.H., Haafiz M.K.M., and Thakur V.K., Recent Progress in Cellulose Nanocrystals: Sources and Production, *Nanoscale,* **9**, 1763-1786, 2017.
19. Xie H., Du H., Yang X., and Si C., Recent Strategies in Preparation of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Derived from Raw Cellulose Materials, *Int. J. Polym. Sci.,* **2018**, 7923068, 2018.
20. Reid M.S., Villalobos M., and Cranston E.D., Benchmarking Cellulose Nanocrystals: From the Laboratory to Industrial Production, *Langmuir,* **33**, 1583-1598, 2017.
21. Ng H.-M., Sin L.T., Tee T-T., Bee S-T., Hui D., Low C-Y., and Rahmat A.R., Extraction of Cellulose Nanocrystals from Plant sources for Application as Reinforcing Agent in Polymers, *Compos. Part B: Eng.,***75**, 176-200, 2015.
22. Jonoobi M., Oladi R., Davoudpour Y., Oksman K., Dufresne A., Hamzeh Y., and Davoodi R., Different Preparation Methods and Properties of Nanostructured Cellulose from Various Natural Resources and Residues: A Review, *Cellulose,* **22**, 935-969, 2015.
23. Lin N., Huang J., and Dufresne A., Preparation, Properties and Applications of Polysaccharide Nanocrystals in Advanced Functional Nanomaterials: A Review, *Nanoscale,* **4**, 3274-3294, 2012.
24. Parker R.M., Guidetti G., Williams C.A., Zhao T., Narkevicius A., Vignolini S., and Frka-Petesic B., The Self-Assembly of Cellulose Nanocrystals: Hierarchical Design of Visual Appearance, *Adv. Mater.,* **30**, 1704477, 2018.
25. Shojaeiarani J., Bajwa D., and Shirzadifar A., A Review on Cellulose Nanocrystals as Promising Biocompounds for the Synthesis of Nanocomposite Hydrogels, *Carbohydr. Polym.,* **216**, 247-259, 2019.
26. Razali S.A., Sidik N.A.C., and Koten H., Cellulose Nanocrystals: A Brief Review on Properties and General Applications, *J. Adv. Res. Design,* **60**, 1-15, 2019.
27. Huang S., Liu X., Chang C., and Wang Y., Recent Developments and Prospective Food-Related Applications of Cellulose Nanocrystals: A Review, *Cellulose,* **27**, 2991-3011, 2020.
28. Nasseri R., Deutschman C.P., Han L., Pope M.A., and Tam K.C., Cellulose Nanocrystals in Smart and Stimuli-Responsive Materials: A Review, *Mater. Today Adv.,* **5**, 100055, 2020.
29. Hasan I. and Walia S., A Review on Properties and Challenges Associated with Cellulose Nanocrystals and Nanocomposites, *Mater. Today: Proceedings,* **45**, 3365-3369, 2021.
30. Cidreira A.C.M., De Castro K.C., Hatami T., Linan L.Z., and Mei L.H.I., Cellulose Nanocrystals-Based Materials as Hemostatic Agents for Wound Dressings: A Review, *Biomed. Microdevices,* **23**, 43, 2021.
31. Wijaya C.J., Ismadji S., and Gunawan S., A Review of Lignocellulosic-Derived Nanoparticles for Drug Delivery Applications: Lignin Nanoparticles, Xylan Nanoparticles, and Cellulose Nanocrystals, *Molecules,* **26**, 676, 2021.
32. Shamshina J.L. and Abidi N., Cellulose Nanocrystals from Ionic Liquids: A Critical Review, *Green Chem.,* **23**, 6205-6222, 2021.

33. Long W., Ouyang H., Hu X., Liu M., Zhang X., Feng Y., and Wei Y., State-of-Art Review on Preparation, Surface Functionalization and Biomedical Applications of Cellulose Nanocrystals-Based Materials, *Int. J. Biolog. Macromol.,* **186**, 591-615, 2021.
34. Ng L.Y., Wong T.J., Ng C.Y., and Amelia C.K.M., A Review on Cellulose Nanocrystals Production and Characterization Methods from Elaeis Guineensis Empty Fruit Bunches, *Arabian J. Chem.,* **14**, 103339, 2021.
35. Nagarajan K., Ramanujam N.R., Sanjay M.R., Siengchin S., Surya Rajan B., Sathick Basha K., Madhu P., and Raghav G.R., A Comprehensive Review on Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibers: Pretreatment, Preparation, and Characterization, *Polym. Compos.,* **42**, 1588-1630, 2021.
36. Lee Y., Zhang H., Yu H.-Y., and Tam K.C., Electroconductive Cellulose Nanocrystals-Synthesis, Properties and Applications: A Review, *Carbohydr. Polym.,* **289**, 119419, 2022.
37. Bai L., Ding A., Li G., and Liang H., Application of Cellulose Nanocrystals in Water Treatment Membranes: A Review, *Chemosphere,* **308**, 136426, 2022.
38. Gong X., Kalantari M., Aslanzadeh S., and Boluk Y., Interfacial Interactions and Electrospinning of Cellulose Nanocrystals Dispersions in Polymer Solutions: A Review, *J. Dispersion Sci. Technol.,* **43**, 945-977, 2022.
39. Magagula L.P., Masemola C.M., Ballim M.A. Tetana Z.N., Moloto N., and Linganiso E.C., Lignocellulosic Biomass Waste-Derived Cellulose Nanocrystals and Carbon Nanomaterials: A Review, *Int. J. Molecul. Sci.,* **23**, 4310, 2022.
40. Raza M. and Abu-Jdayil B., Cellulose Nanocrystals from Lignocellulosic Feedstock: A Review of Production Technology and surface Chemistry Modification, *Cellulose,* **29**, 685-722, 2022.
41. Chaka K.T., Extraction of Cellulose Nanocrystals from Agricultural by-Products: A Review, *Green Chem. Lett. Rev.,* **15**, 582-597, 2022.
42. Abbasi Moud A. and Abbasi Moud A., Flow and Assembly of Cellulose Nanocrystals (CNC): A Bottom-up Perspective - A Review, *Int. J. Biolog. Macromol.,* **232**, 123391, 2023.
43. Roopchund R., Andrew J., and Sithole B., Using a Systematic Review to Develop a Cellulose Nanocrystals Production Framework for Use as a Design Baseline and Optimization Tool, *South African J. Chem. Eng.,* **44**, 344-355, 2023.
44. Elaine C.R. and Alain D., A Review of Cellulose Nanocrystals and Nanocomposites, *TAPPI*, **10**, 9-16, 2011.
45. Ferreira F.V., Dufresne A., Pinheiro I.F., Souza D.H.S., Gouveia R.F., Mei L.H.I., and Lona L.M.F., How do Cellulose Nanocrystals Affect the Overall Properties of Biodegradable Polymer Nanocomposites: A Comprehensive Review, *Eur. Polym. J.,* **108**, 274-285, 2018.
46. Kim H.J. Jeong J.H., Choi Y.H., and Eom Y., Review on Cellulose Nanocrystal-Reinforced Polymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Rheology, *Korea-Australia Rheol. J.,* **33**, 165-185, 2021.
47. Gomri C., Cretin M., and Semsarilar M., Recent Progress on Chemical Modification of Cellulose Nanocrystal (CNC) and Its Application in Nanocomposite Films and Membranes-A Comprehensive Review, *Carbohydr. Polym.,* **294**, 119790, 2022.
48. Thompson L., Azadmanjiri J., Nikzad M., Sbarski I., Wang J., and Yu A., Cellulose Nanocrystals: Production, Functionalization and Advanced Applications, *Rev. Adv. Mater. Sci.,* **58**, 1-16, 2019.
49. Tang Y., Yang H., and Vignolini S., Recent Progress in Production Methods for Cellulose Nanocrystals: Leading to More Sustainable Processes, *Adv. Sustain. Systems,* **6**, 2100100, 2022.
50. Chakrabarty A. and Teramoto Y., Recent Advances in Nanocellulose Composites with Polymers: Aguide for Choosing Partners and How to Incorporate Them, *Polymers,* **10**, 517, 2018.
51. Hu Y. and Abidi N., Distinct Chiral Nematic Self-assembling Behavior Caused by Different Size-Unified Cellulose Nanocrystals via a Multistage Separation, *Langmuir,* **32**, 9863-9872, 2016.
52. Peng B.L., Dhar N., Liu H., and Tam K., Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and Its Derivatives: A Nanotechnology Perspective, *Canadian J. Chem. Eng.,* **89**, 1191-1206, 2011.
53. Gan I. and Chow W.S., Synthesis of Phosphoric Acid-treated Sugarcane Bagasse Cellulose Nanocrystal and Its Thermal Properties Enhancement for Poly(lactic acid) Nanocomposites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **32**, 619-634, 2019.
54. Yu H., Qin Z., Liang B., Liu N., Zhou Z., and Chen L., Facile Extraction of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals with a High Yield of 93% through Hydrochloric Acid Hydrolysis under Hydrothermal Conditions, *J. Mater. Chem.,* **1**, 3938-

3944, 2013.

55. Sadeghifar H., Filpponen I., Clarke S.P., Brougham D.F., and Argyropoulos D.S.J.J., Production of Cellulose Nanocrystals Using Hydrobromic Acid and Click Reactions on Their Surface, **46**, 7344-7355, 2011.
56. Koshani R., van de Ven T.G., and Madadlou A., Characterization of Carboxylated Cellulose Nanocrytals Isolated through Catalyst-assisted H_2O_2 Oxidation in a One-Step Procedure, *J. Agricult. Food Chem.,* **66**, 7692-7700, 2018.
57. Cheng M., Qin Z., Hu J., Liu Q., Wei T., Li W., Ling Y., and Liu B., Facile and Rapid One–Step Extraction of Carboxylated Cellulose Nanocrystals by H_2SO_4/HNO_3 Mixed Acid Hydrolysis, *Carbohydr. Polym.,* **231**, 115701, 2020.
58. Xie H., Zou Z., Du H., Zhang X., Wang X., Yang X., Wang H., Li G., Li L., and Si C., Preparation of Thermally Stable and Surface-Functionalized Cellulose Nanocrystals via Mixed H_2SO_4/Oxalic Acid Hydrolysis, *Carbohydr. Polym.,* **223**, 115116, 2019.
59. Cheng M., Qin Z., Chen Y., Liu J., and Ren Z., Facile One-Step Extraction and Oxidative Carboxylation of Cellulose Nanocrystals through Hydrothermal Reaction by Using Mixed Inorganic Acids, *Cellulose,* **24**, 3243-3254, 2017.
60. Beck-Candanedo S., Roman M., and Gray D.G., Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions, *Biomacromolecules,* **6**, 1048-1054, 2005.
61. Luo Y., Song T., Ji H., Qi H., Xiang Z., Xiong H., Cen Y., Chen G., Han T., and Pranovich A., Preliminary Investigations of the Mechanisms Involved in the Ultrasonication-Assisted Production of Carboxylic Cellulose Nanocrystals with Different Structural Carboxylic Acids, *ACS Sustain. Chem. Eng.,* **9**, 4531-4542, 2021.
62. Fleming K., Gray D., Prasannan S., and Matthews S., Cellulose Crystallites: A New and Robust Liquid Crystalline Medium for the Measurement of Residual Dipolar Couplings, *J. Am. Chem. Soci.,* **122**, 5224-5225, 2000.
63. Sèbe G., Ham-Pichavant F., Ibarboure E., Koffi A.L.C., and Tingaut P., Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates, *Biomacromolecules,* **13**, 570-578, 2012.
64. Angellier H., Putaux J.L., Molina-Boisseau S., Dupeyre D., and Dufresne A., Starch Nanocrystal Fillers in an Acrylic polymer Matrix, *Macromol. Sympos.*, **221**, 95-104, 2005.
65. Wang W., Sun N., Cai Z., Sun K., Gu F., Jin Y., and Xiao H., Sustainable High Yield Production of Cellulose Nanomaterials for Easy-Cleaning Surfaces of Cellulose-Based Materials, *BioResources,* **15**, 1014-1025, 2020.
66. Mazandarani M., Ghasemian A., Saraeyan A., Mashkour M., and Jafari Petroudy S., Optimum Production of Cellulose NanoCrystal from Cotton Stalk under Acidic Hydrolysis Condition, *Iran. J. Wood Paper Sci. Res.,* **30**, 1-13, 2015.
67. Oksman K., Aitomäki Y., Mathew A., Siqueira G., Zhou Q., Butylina S., Tanpichai S., Zhou X., and Hooshmand S., Review of the Recent Developments in Cellulose Nanocomposite Processing, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **83**, 2-18, 2016.
68. Peng Y., Gardner D.J., and Han Y., Drying Cellulose Nanofibrils: In Search of a Suitable Method, *Cellulose,* **19**, 91-102, 2012.
69. Hafemann E., Battisti R., Bresolin D., Marangoni C., and Machado R.A.F., Enhancing Chlorine-Free Purification Routes of Rice Husk Biomass Waste to Obtain Cellulose Nanocrystals, *Waste and Biomass Valorization,* **11**, 6595-6611, 2020.
70. Nang An V., Chi Nhan H.T., Tap T.D., Van T.T.T., Van Viet P., and Van Hieu L., Extraction of High Crystalline Nanocellulose from Biorenewable Sources of Vietnamese Agricultural Wastes, *J. Polym. Environ.,* **28**, 1465-1474, 2020.
71. Wang H., Xie H., Du H., Wang X., Liu W., Duan Y., Zhang X., Sun L., Zhang X., and Si C., Highly Efficient Preparation of Functional and Thermostable Cellulose Nanocrystals via H_2SO_4 Intensified Acetic Acid Hydrolysis, *Carbohydr. Polym.,* **239**,116233, 2020.
72. Hassan M.L., Moorefield C.M., Elbatal H.S., Newkome G.R., Modarelli D.A., and Romano N.C., Fluorescent Cellulose Nanocrystals via Supramolecular Assembly of Terpyridine-Modified Cellulose Nanocrystals and Terpyridine-Modified Perylene, *Mater. Sci. Eng. B,* **177**, 350-358, 2012.
73. Lu P. and Hsieh Y.-L., Preparation and Properties of Cellulose Nanocrystals: Rods, Spheres, and Network, *Carbohydr. Polym.,* **82**, 329-336, 2010.
74. Fashandi H., Abolhasani M.M., Sandoghdar P., Zohdi N., Li Q., and Naebe M., Morphological Changes towards Enhancing Piezoelectric Properties of PVDF Electrical Generators Using Cellulose Nanocrystals, *Cellulose,* **23**, 3625-3637, 2016.
75. Peng S.X., Moon R.J., and Youngblood J.P., Design and Characterization of Cellulose Nanocrystal-Enhanced Epoxy Hardeners, *Green Mater.,* **2**, 193-205, 2014.

76. Capadona J., Van Den Berg O., Capadona L., Schroeter M., Rowan S., Tyler D., and Weder C., A Versatile Approach for the Processing of Polymer Nanocomposites with Self-assembled Nanofibre Templates, *Nature Nanotechnol.,* **2**, 12, 765, 2007.
77. Yang F., Wu Y., Zhang S., Zhang H., Zhao S., Zhang J., and Fei B., Mechanical and Thermal Properties of Waterborne Polyurethane Coating Modified through One-Step Cellulose Nanocrystals/Graphene Materials Sols Method, *Coating,* **10**, 40, 2020.
78. Roohani M., Kord B., Motie N., and Behzadi F., Barrier Properties of Cellulose Nanocrystals-PVA Nanocomposites, *Forest and Wood Products,* **67**, 517-528, 2014.
79. Madhoushi M., Mehdinia M., and Yousefi H., Study of Physical and Mechanical Properties of Cellulosic and Lignocellulosic Nanofibers Reinforced Epoxy Resin, *J. Wood Forest*, 2016.
80. Ding C. and Matharu A.S., Recent Developments on Biobased Curing Agents: A Review of Their Preparation and Use, *ACS Sustain. Chem. Eng.,* **2**, 2217-2236, 2014.
81. Sprenger S., Epoxy resin composites with Surface-Modified Silicon Dioxide Nanoparticles: A Review, *J. Appl. Polym. Sci.,* **130**, 1421-1428, 2013.
82. Jin F.-L., Li X., Park S., and Chemistry E., Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review, *J. Ind. Eng. Chem*., **29**, 1-11, 2015.
83. Neves R.M., Ornaghi Jr H.L., Zattera A.J., and Amico S.C.J.C.P., Recent Studies on Modified Cellulose/Nanocellulose Epoxy Composites: A Systematic Review, *Carbohydr. Polym.,* **255**, 117366, 2021.
84. Laghaei R., Hejazi S.M., Fashandi H., Akbarzadeh S., Shaghaghi S., and Shamaei-Kashani A., Improvement in Fracture Toughness and Impact Resistance of E-Glass/Epoxy Composites Using Layers Composed of Hollow Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *J. Ind. Text.,* **51**, 4860S-4879S, 2022.
85. Yavari F., Rafiee M., Rafiee J., Yu Z.-Z., and Koratkar N.J.A.., Dramatic Increase in Fatigue Life in Hierarchical Graphene Composites, *ACS Appl. Mater.*, **2**, 2738-2743, 2010.
86. Pontefisso A., and Mishnaevsky Jr L.J.C.P.B.E., Nanomorphology of Graphene and CNT Reinforced Polymer and Its effect on Damage: Micromechanical Numerical Study, *Compos. B. Eng.* **96**, 338-349, 2016.
87. Kinloch A., Mohammed R., Taylor A., Eger C., Sprenger S., and Egan D., The Effect of Silica Nano Particles and Rubber Particles on the Toughness of Multiphase Thermosetting Epoxy Polymers, *J. Mater. Sci.,* **40**, 5083-5086, 2005.
88. Zhou H., Mishnaevsky Jr.L., Yi H., Liu Y., Hu X., and Warrier A., Carbon Fiber/Carbon Nanotube Reinforced Hierarchical Composites: Effect of CNT Distribution on Shearing Strength, *Compos. Part B: Eng.,* **88**, 201-211, 2016.
89. Ma P.-C. and Zhang Y.J.R., Perspectives of Carbon Nanotubes/ Polymer Nanocomposites for Wind Blade Materials, *Renew. Sustainable Energy Rev.,* **30**, 651-660, 2014.
90. Yue L., Maiorana *A*., Khelifa F., Patel A., Raquez J-M,, Bonnaud L., Gross R., Dubois P., and Manas-Zloczower L., Surface-Modified Cellulose Nanocrystals for Biobased Epoxy Nanocomposites, *Polymer,* **134**, 155-162, 2018.
91. Kang J.S., Myles A.J., and Harris K.D., Thermally-Degradable Thermoset Adhesive Based on a Cellulose Nanocrystals/Epoxy Nanocomposite, *ACS Appl. Polym. Mater.,* **2**, 4626-4631, 2020.
92. Yue L., Ke K., Amirkhosravi M., Gray T.G., and Manas-Zloczower I., Catalyst-Free Mechanochemical Recycling of Biobased Epoxy with Cellulose Nanocrystals, *ACS Appl. Bio Mater.,* **4**, 4176-4183, 2021.
93. Laghaei R., Fashandi H., Hejazi S.M., Shaghaghi S., and Shamaei-Kashani A., Enhancing Mechanical Properties of Biaxial E-glass Fabric/Epoxy Composite Using Cellulose Nanocrystals: Impact of Mixing Medium, *J. Compos. Mater.,* **55**, 1-19, 2021.
94. Laghaei R., Hejazi S.M., Fashandi H., Akbarzadeh S., Shaghaghi S., Shamaei-Kashani A., Jahanara A., and Shahsavari E., Reinforcement Contribution of Cellulose Nanocrystals (CNCs) to Tensile Properties and Fracture Behavior of Triaxial E-glass Fabric/Epoxy Composites, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.,* **164**, 107258, 2023.
95. Pruksawan S., Samitsu S., Fujii Y., Torikai N., and Naito M., Toughening Effect of Rodlike Cellulose Nanocrystals in Epoxy Adhesive, *ACS Appl. Polym. Mater.,* **2**, 1234-1243, 2020.
96. Yue L., Amirkhosravi M., Ke K., Gray T.G., and Manas-Zloczower I., Cellulose Nanocrystals: Accelerator and Reinforcing Filler for Epoxy Vitrimerization, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **13**, 3419-3425, 2021.
97. Vijay R., James Dhilip J., Gowtham S., Harikrishnan SBMA., Chandru B., Amarnath M., and Khan A., Characterization of Natural Cellulose Fiber from the Barks of Vachellia Farnesiana, *J. Natural Fibers*, **19**, 1-10, 2020.
98. Parker R., Guidetti G., Williams C., Zhao T., Narkevicius A., Vignolini S., and Frka-Petesic B., The Self-Assembly

of Cellulose Nanocrystals: Hierarchical Design of Visual Appearance, *Adv. Mater.*, **30**, 1704477, 2018.

99. Narkevicius A., Steiner M.L., Parker R., Ogawa Y., Frka-Petesic B., and Vignolini S., Controlling the self-Assembly Behavior of Aqueous Chitin Nanocrystal Suspensions, *Biomacromolecules,* **20**, 2830-2838, 2019.
100. Bangar S. P., Harussani M., Ilyas RA., Ashogbon A., Singh A., Trif M., and Jafari S., Surface modifications of cellulose nanocrystals: Processes, properties, and applications, *Food Hydrocolloids*, **130**, 107689, 2022.
101. Xu S., Girouard N., Schueneman G., Shofner M. L., and Meredith J.C., Mechanical and Thermal Properties of Waterborne Epoxy Composites Containing Cellulose Nanocrystals, *Polymer,* **54**, 6589-6598, 2013.
102. Emami Z., Meng Q., Pircheraghi G., and Manas-Zloczower I., Use of Surfactants in Cellulose Nanowhisker/Epoxy Nanocomposites: Effect on Filler Dispersion and System Properties, *Cellulose,* **22**, 3161-3176, 2015.
103. Matos Ruiz M., Cavaillé J.Y., Dufresne A., Gérard J.F., and Graillat C., Processing and Characterization of New Thermoset Nanocomposites Based on Cellulose Whiskers, *Compos. Interfaces,* **7**, 117-131, 2000.
104. Tang L. and Weder C., Cellulose Whisker/Epoxy Resin Nanocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2**, 1073-1080, 2010.
105. Abraham E., Kam *D.*, Nevo Y., Slattegard R., Rivkin A., Lapidot S., and Shoseyov O., Highly Modified Cellulose Nanocrystals and Formation of Epoxy-Nanocrystalline Cellulose (CNC) Nanocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **8**, 28086-28095, 2016.
106. Hajlane A., Kaddami H., Joffe R., and Wallström L., Design and Characterization of Cellulose Fibers with Hierarchical Structure for Polymer Reinforcement, *Cellulose,* **20**, 2765-2778, 2013.
107. Hajlane A., Kaddami H., and Joffe R., Chemical Modification of Regenerated Cellulose Fibres by Cellulose Nano-crystals: Towards Hierarchical Structure for Structural Composites Reinforcement, *Industrial Crops and Products,* **100**, 41-50, 2017.
108. Siqueira G., Bras J., and Dufresne A., New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate, *Langmuir,* **26**, 402-411, 2009.
109. Deng X., Kinloch A., Pimenta S., Schueneman G., Sprenger S., Taylor A., and Teo W., Homogeneous and Toughened Cellulose Epoxy Composites, *Presented at the 21st International Conference on Composite Materials*, August 2017.
110. Lu T., Jiang M., Jiang Z., Hui D., Wang Z., and Zhou Z., Effect of Surface Modification of Bamboo Cellulose Fibers on Mechanical Properties of Cellulose/Epoxy Composites, *Compos. Part B: Eng.,* **51**, 28-34, 2013.
111. Azizi Samir M.A.S., Alloin F., and Dufresne A., Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field, *Biomacromolecules,* **6**, 612-626, 2005.
112. Ohnishi Y., Fujii T., and Okubo K., Improvement in the Mechanical Properties of Light Curing Epoxy Resin with Micro-Fibrillated Cellulose, *WIT Transactions on State-of-the-art in Science and Engineering,* **87**, 95-104, 2015.
113. Batista M.D.R., and Drzal L.T.J.C.S., Carbon Fiber/Epoxy Matrix Composite Interphases Modified with Cellulose Nanocrystals, *Compos. Sci. Technol.*, **164**, 274-281, 2018.
114. Trinh B.M. and Mekonnen T.J.P., Hydrophobic Esterification of Cellulose Nanocrystals for Epoxy Reinforcement, *Polymer*, **155**, 64-74, 2018.
115. Cai S., Li Y., Liu H.-Y., and Mai Y.-W.J.C.S., Effect of Electrospun Polysulfone/Cellulose Nanocrystals Interleaves on the Interlaminar Fracture Toughness of Carbon Fiber/Epoxy Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **181**, 107673, 2019.
116. Bartoli M., Rosso C., Giorcelli M., Rovere M., Jagdale P., Tagliaferro A., Chae M., and Bressler D., Effect of Incorporation of Microstructured Carbonized Cellulose on Surface and Mechanical Properties of Epoxy Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 48896, 2020.
117. Ly M. and Mekonnen T.H., Cationic Surfactant Modified Cellulose Nanocrystals for Corrosion Protective Nanocomposite Surface Coatings, *J. Indust. Eng. Chem.,* **83**, 409-420, 2020.
118. Qin X., Ge W., Mei H., Li L., and Zheng S.J.P.I., Toughness Improvement of Epoxy Thermosets with Cellulose Nanocrystals, *Polym. Int.*, **70**, 1640-1648, 2021.
119. Aziz T., Zheng J., Jamil M., Fan H., Ullah R., Iqbal M., Ali A., Khan F., and Ullah A., Enhancement in Adhesive and Thermal Properties of Bio-based Epoxy Resin by Using Eugenol Grafted Cellulose Nanocrystals, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **31**, 3290-3300, 2021.
120. Huang X., Yang L., Meng L., and Lu J., Mechanical and Thermal Properties of Cellulose Nanocrystals from Jute Fibers

Reinforced Epoxy Composites, *J. Text. Institute,* **113***,* 1-5, 2021.

121. Qiu K., Tannenbaum R., and Jacob K. I., Effect of Processing Techniques and Residual Solvent on the Thermal/Mechanical Properties of Epoxy-Cellulose Nanocrystal Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.,* **61**, 1281-1294, 2021.
122. Mamat Razali N.A., Ismail M.F., and Abdul Aziz F., Characterization of Nanocellulose from Indica Rice Straw as Reinforcing Agent in Epoxy-Based Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.,* **61**, 1594-1606, 2021.
123. Nadendla S. and Kopparthi P.K., Chemo-Mechanical Synthesis, Characterization of Nanocellulose from Okra Fibre and Their Epoxy Composites, *Adv. Mater. Process. Technol.,* **8***,* 1-19, 2021.
124. Nascimento N.R.d., Pinheiro I.F., Alves G.F., Mei L.H.I., Macedo Neto J.C.d., and Morales A.R.J.P., Role of Cellulose Nanocrystals in Epoxy-Based Nanocomposites: Mechanical Properties, Morphology and Thermal Behavior, *Polímeros*, **31**, 1-13, 2022.
125. Thompson L., Nikzad M., Sbarski I., and Yu A., Esterified Cellulose Nanocrystals for Reinforced Epoxy Nanocomposites, *Prog. Natural Sci.: Mater. Int.,* **32**, 328-333, 2022.
126. Haney R., Kollarigowda R. H., Wiegart L., and Ramakrishnan S., Surface-Functionalized Cellulose Nanocrystals as Nanofillers for Crosslinking Processes: Implications for Thermosetting Resins, *ACS Appl. Nano Mater.,* **5**, 1891-1901, 2022.