

Preparation and Characterization of Cellulose Microfibers/Nanofibers from Agricultural Wastes via Ball Milling Method and their Modification with Polymers

Nima Mahmoodi-Esfandarani, Maral Ghahramani*, Mahdi Abdollahi

Polymer Reaction Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received: 2 June 2025, accepted: 3 August 2025

ABSTRACT

Keywords:

cellulose,
nanofiber/microfiber,
ball mill,
composite,
thermal stability

Hypothesis: Ball milling is an effective method for producing micro/nanofibers. Cellulose micro/nanofibers (CMFs/CNFs) prepared from agricultural waste (rice husk and corn stover) can be used as base materials for producing polymer composites with enhanced properties through environmentally friendly and mechanochemical processes. Chemical modification of these fibers with polymers is expected to improve their thermal stability and functional performance.

Methods: Cellulose was extracted from rice husk (RH) and corn stover (CS) using a green solvent-free method, with purity confirmed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). CMFs/CNFs were produced via ball milling, and the effects of milling time (1-5 h) and cellulose source on fiber diameter were investigated. The morphology of the cellulose fibers has been investigated via scanning electron microscopy (SEM). Chemical modification of the prepared cellulose fibers was performed using three hydrophilic polymers: poly(acrylamide) (PAAm), poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS), and poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) by in-situ polymerization with varying compositions. The chemical structure of the synthesized copolymers has been investigated via FTIR and proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) spectroscopies. The thermal stability of the composites was assessed using thermogravimetric analysis (TGA).

Findings: FTIR results confirmed the successful extraction of cellulose. The crystallinity index of extracted cellulose was higher for corn stover (62%) than for rice husk (55%). Nanofibers produced from corn stover reached an average diameter of 106 nm after 5 hours of ball milling. FTIR and ¹H-NMR analyses verified the successful chemical modification of cellulose fibers. Chemical modification with the copolymer P(AAm-co-AMPS-co-DADMAC) enhanced the thermal stability of the cellulose fibers from 240 °C to 320 °C.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: maral.ghahramani@modares.ac.ir

Please cite this article using:

Mahmoodi-Esfandarani N., Ghahramani M., Abdollahi M., Preparation and Characterization of Cellulose Microfibers/Nanofibers from Agricultural Wastes via Ball Milling Method and their Modification with Polymers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 38, 55-72, 2025.

تهیه و مشخصه‌یابی میکرو/نانوالیاف سلولوزی از پسماندهای کشاورزی با روش آسیاب گلوله‌ای و اصلاح آن‌ها با پلیمرها

نیما محمودی اسفندرانی، مارال قهرمانی^{*}، مهدی عبداللهی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمرشدن،

صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۵

دریافت: ۱۴۰۴/۳/۱۲، پذیرش: ۱۴۰۴/۵/۱۲

چکیده

فرضیه: آسیاب گلوله‌ای روش مؤثری به منظور تهیه میکرو/نانوالیاف است. میکرو/نانوالیاف سلولوزی (CMFs/CNFs) تهیه‌شده از ضایعات کشاورزی (پوسته برنج و کاه ذرت) می‌توانند با روش‌های سازگار با محیط‌زیست و فرایندهای مکانیکی-شیمیایی به‌عنوان مواد پایه برای تولید کامپوزیت‌های پلیمری با خواص بهبودیافته استفاده شوند. انتظار می‌رود، اصلاح شیمیایی این الیاف با پلیمرها، به افزایش پایداری گرمایی و عملکردی آن‌ها منجر شود.

روش‌ها: سلولوز از پوسته برنج (RH) و کاه ذرت (CS) با روشی سبز و بدون حلال‌های آلی، استخراج شد و سپس خلوص آن با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو X (XRD) تأیید شد. تولید CMFs/CNFs با آسیاب گلوله‌ای و بررسی اثر زمان آسیاب (۱ h تا ۵ h) و منبع سلولوز بر قطر الیاف انجام شد. شکل‌شناسی الیاف سلولوز تهیه‌شده به‌کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی شد. اصلاح شیمیایی الیاف سلولوز تهیه‌شده با سه پلیمر آبدوست پلی(آکریل آمید) (PAAm)، پلی(۲-آکریل آمیدو-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید) (PAMPS) و پلی(دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید) (PDADMAC) با ترکیبات مختلف، با روش پلیمرشدن درجا، انجام شد. ساختار شیمیایی پلیمرهای سنتز شده به‌کمک طیف‌سنجی FTIR و آزمون رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (¹H-NMR) بررسی شد. سنجش پایداری گرمایی کامپوزیت‌ها به‌کمک گرمایزن‌سنجی (TGA) انجام شد.

یافته‌ها: نتایج آزمون FTIR استخراج موفقیت‌آمیز سلولوز را تأیید کرد. شاخص بلورینگی سلولوز استخراج‌شده از کاه ذرت (۶۲٪) بیشتر از پوسته برنج (۵۵٪) بود. نانوالیاف تولیدشده از کاه ذرت پس از ۵ h آسیاب به میانگین قطر ۱۰۶ nm رسیدند. نتایج آزمون‌های FTIR و ¹H-NMR اصلاح شیمیایی موفقیت‌آمیز الیاف سلولوز را تأیید کردند. اصلاح شیمیایی الیاف سلولوز تهیه‌شده با کوپلیمر P(AAm-co-AMPS-co-DADMAC) پایداری گرمایی الیاف را از ۲۴۰ °C به ۳۲۰ °C افزایش داد.

واژه‌های کلیدی

سلولوز،

میکرو/نانوالیاف،

آسیاب گلوله‌ای،

کامپوزیت،

پایداری گرمایی

^{*} مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

maral.ghahramani@modares.ac.ir

مقدمه

میکرو/نانوالیاف سلولوز (CMF/CNF) در زمینه‌های مختلفی از جمله کامپوزیت‌ها، خمیر کاغذ، حسگرها، الکترونیک، غشاها، لخته‌سازها، مخازن نفت، هیدروژل‌ها، کامپوزیت‌های پلیمری و بسیاری از صنایع دیگر کاربرد دارد [۳-۱]. بازار جهانی نانوسلولوز در ۲۰۲۱ میلادی حدود ۲۹۷ میلیون دلار برآورد شد. اما پیش‌بینی می‌شد، این رقم تا ۲۰۲۵ میلادی به ۷۸۳ میلیون دلار افزایش یابد که نشان‌دهنده رشد کاربرد این نانوذره در صنایع مختلف است [۲]. CNF از بخش‌های بی‌شکل و بلوری تشکیل شده و ساختاری طناب‌مانند دارد که با ابعاد نانومتری در عرض (قطر کمتر از ۱۰۰ nm) و طول چند میکرومتر مشخص می‌شود [۴، ۵]. از ویژگی‌های منحصربه‌فرد نانوسلولوز می‌توان به نسبت سطح به حجم و بلور زیاد، خواص مکانیکی عالی (استحکام کششی زیاد، مدول ینگ و سختی مناسب) و نیز خواص رئولوژیکی، الکتریکی و گرمایی مطلوب اشاره کرد [۶، ۷]. خواص ساختاری، شکل و سایر ویژگی‌های CNF به نوع گیاه، منطقه رشد گیاه، روش استخراج سلولوز و روش‌های فراوری بستگی دارد [۸]. CNF/ها CMF‌ها را می‌توان با روش‌های مکانیکی مختلفی مانند آسیاب گلوله‌ای [۹]، آسیاب PFI [۱۰]، سایش [۱۰]، فراصوت [۱۱]، همگن‌ساز فشار زیاد [۱۲]، ریزسیال‌سازها (microfluidizer) [۱۳]، اکستروژن [۱۴] و انفجار بخار [۱۵] تولید کرد. این فرایندهای مکانیکی با اعمال نیروی برشی زیاد، به برش عرضی ساختار میکروالیاف سلولوز منجر شده و الیافی با قطر متغیر (۵۰ nm تا ۱۰۰۰ nm) تولید می‌کنند [۱۶، ۱۷]. در میان روش‌های ذکر شده، آسیاب گلوله‌ای به دلیل مزایایی مانند سهولت استفاده، تجهیزات ارزان، قابلیت استفاده در شرایط مختلف (خشک یا پراکنده‌شده در حلال‌های گوناگون) و قابلیت تولید الیاف در مقیاس میکرو تا نانو، روشی نوظهور به‌شمار می‌آید [۱۸]. این فرایند تحت تأثیر شرایط متغیر زیادی مانند پیش‌عمل‌آوری، نسبت جرم گلوله به سلولوز، قطر گلوله، زمان آسیاب‌کاری، سرعت چرخش و حلال استفاده‌شده قرار دارد که تغییر هر یک از آن‌ها به‌طور مستقیم بر ویژگی‌های نانوذره اثر می‌گذارد [۵]. منبع سلولوز و خلوص آن نیز می‌تواند بر کیفیت تولید میکرو/نانوسلولوز با روش آسیاب گلوله‌ای مؤثر باشد. تلاش‌های بسیاری برای استخراج سلولوز از ضایعات کشاورزی مختلف [۱۹] از جمله کاه گندم [۱]، پوسته برنج [۲۰]، کاه ذرت [۶]، باگاس نیشکر [۲۱]، پرزهای پنبه [۱۱]، پوسته گردو [۲۲]، نخل خرما [۲۳]، شاهدانه [۲۴]، تفاله کرفس [۲۵]، پوست موز [۲۶]، تفاله سیب [۲۷]، برگ آناناس [۲۸] و بسیاری دیگر از ضایعات به‌عنوان منابع کم‌هزینه سلولوز برای استفاده در فرایند تولید نانوالیاف سلولوزی (CNF) یا میکروالیاف

سلولوزی (CMF) صورت گرفته است. Zhang و همکاران [۵] با روش آسیاب گلوله‌ای در مجاورت آب و گلوله‌های زیرکونیا با قطر ۰/۴-۰/۶ mm نانوالیافی با میانگین قطر ۱۰۰ nm تولید کردند. آن‌ها متغیرهای متعددی مانند نسبت جرم گلوله به سلولوز، قطر گلوله، پیش‌عمل‌آوری قلیایی و زمان آسیاب‌کاری را بررسی کرده و شرایط بهینه برای تولید نانوالیاف مناسب را تعیین کردند. یکی از مهم‌ترین متغیرهای بررسی‌شده، زمان آسیاب‌کاری بود که نشان داد، با افزایش زمان آسیاب، قطر نانوالیاف کاهش می‌یابد، هرچند در این پژوهش فقط بازه زمانی ۳۰ min تا ۱۵۰ min بررسی شد. Ewulonu و همکاران [۲۹] با استفاده از فرایند آسیاب گلوله‌ای واکنشی، نانوالیاف لیگنوسلولوزی با قطر ۱۵ nm تا ۲۶ nm را از دانه‌های آفتابگردان (SFS) تولید کردند. آن‌ها پودر SFS را با نسبت جرمی گلوله به سلولوز ۱:۶۶ همراه با سولفوریک اسید در محفظه آسیاب قرار داده و تحت فرایند آسیاب گلوله‌ای با سرعت ۳۰۰ rpm به مدت ۱، ۲ و ۳ h و سپس به مدت ۲ h تحت امواج فراصوت با توان ۴۵۰ W قرار دادند. به دلیل نبود انجام هرگونه پیش‌عمل‌آوری روی پودر SFS، نانوالیاف دارای مقادیر شایان توجهی لیگنین بودند.

با توجه به خواص نانوسلولوز/میکروسلولوز، می‌توان از اصلاحات سطحی مناسب برای بهبود عملکرد آن‌ها استفاده کرد. یکی از روش‌های بهبود عملکرد CNF/CMF، اصلاح آن‌ها با مواد پلیمری محلول در آب و تهیه کامپوزیت‌های پلیمری است. Chen و همکاران [۳۰] کامپوزیت‌های پلی‌آکریل‌آمید (PAAm) تقویت‌شده با CNF را تولید کردند. نانوالیاف سلولوزی تهیه شده و در پلیمرشدن رادیکالی درجا در حضور آکریل‌آمید و آغازگرهای پراکسید استفاده شدند. زنجیره‌های PAAm با روش پیوندزنی از (grafting-from) به ساختار CNF متصل شدند. این کامپوزیت‌ها قابلیت کاربرد به‌عنوان هیدروژل در مصارف پزشکی را داشتند. Mahfoudhi و همکاران [۳۱] از روش مشابهی برای پیوند پلی (آکرلیک اسید-co-آکریل‌آمید) روی CNF و تهیه هیدروژل‌ها با استفاده از آغازگرهای پراکسید استفاده کردند. Wen و همکاران [۳۲] نیز هیدروژل کامپوزیتی پلی (۲-آکریل‌آمیدو-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید) (PAMPS/CNF) را از روش پلیمرشدن درجا با استفاده از روش پلیمرشدن در مجاورت آمونیوم نیترات سربک تهیه کردند. زنجیره‌های PAMPS با روش پیوندزنی از به ساختار CNF متصل شدند. نتایج نشان داد، پایداری گرمایی CNF با واردکردن PAMPS بهبود یافته است. پلیمرهای محلول در آب و آب‌دوست مانند PAAm، پلی (۲-آکریل‌آمید و-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید) (PAMPS) و پلی (دی‌آلیل دی‌متیل‌آمونیوم کلرید) (PDADMAC) که دارای قابلیت زیادی در تشکیل پیوندهای

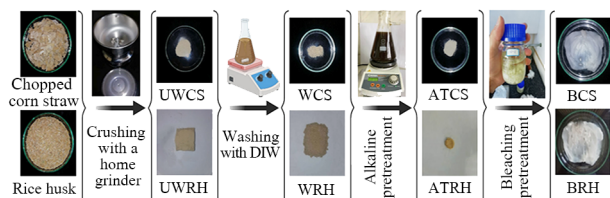
ضایعات کشاورزی استخراج شود. پس از عمل‌آوری قلیایی، سلولوز استخراج‌شده تحت عمل‌آوری سفیدکنندگی قرار گرفت تا استخراج بهتری انجام شود. پس از استخراج موفقیت‌آمیز سلولوز از ضایعات کشاورزی، سلولوز به‌دست‌آمده تحت عمل‌آوری مکانیکی با آسیاب گلوله‌ای قرار گرفت تا نانو/میکروالیاف سلولوزی تولید شود.

اولین مرحله در تهیه نانو/میکروالیاف سلولوزی، استخراج سلولوز از ضایعات کشاورزی بود. استخراج سلولوز شامل سه مرحله اصلی است که به‌صورت طرح‌واره در شکل ۱ نشان داده شده است. پس از آسیاب‌کردن کاه ذرت و پوسته برنج با دستگاه آسیاب خانگی، پودرهای کاه ذرت شسته‌نشده (UWCS) و پوسته برنج شسته‌نشده (UWRH) با استفاده از آب یون‌زدوده (DIW) در دمای 80°C شست‌وشو داده شدند تا آلودگی‌های سطحی آن‌ها برطرف شود. پس از این مرحله، کاه ذرت شسته‌شده (WCS) و پوسته برنج شسته‌شده (WRH) تحت عمل‌آوری قلیایی با محلول سدیم هیدروکسید قرار گرفتند و سپس کاه ذرت عمل‌آوری‌شده قلیایی (ATCS) و پوسته برنج عمل‌آوری‌شده قلیایی (ATRH) به‌دست آمد. منابع گیاهی به‌مدت ۱۲ h در دمای 80°C با محلول ۲ مولار سدیم هیدروکسید عمل‌آوری شدند. در نهایت با آب مقطر شست‌وشو داده شدند تا به pH خنثی برسند [۳۴].

پس از مرحله عمل‌آوری قلیایی، مرحله عمل‌آوری سفیدکنندگی برای حذف ناخالصی‌های باقی‌مانده در منابع گیاهی از جمله لیگنین و همی‌سلولوز در نظر گرفته شد. در این مرحله، محلول بافری سدیم هیپوکلریت و استیک اسید با pH=۱۱ تهیه شد و منابع گیاهی به‌مدت ۳۰ min در دمای 60°C سفید شدند. در نهایت، خمیر به‌دست‌آمده با آب یون‌زدوده شست‌وشو داده شد تا به pH خنثی برسد [۳۵، ۲۵]. نمونه‌های به‌دست‌آمده در این مرحله با نام‌های BCS (کاه ذرت) و BRH (پوسته برنج) نام‌گذاری شدند.

آسیاب گلوله‌ای

برای دستیابی به نانوالیاف سلولوزی (CNF)، یک مرحله نهایی



شکل ۱- نمایشی از فرایند استخراج سلولوز.

Fig.1. Schematic representation of cellulose extraction process.

هیدروژنی هستند، می‌توانند به‌عنوان اتصال‌دهنده‌های فیزیکی عمل کرده و نیز تشکیل هیدروژل‌ها و موارد مشابه را آسان کنند [۳۳].

در این پژوهش، میکرو/نانوالیاف سلولوزی (CMF/CNF) از دو نوع ضایعات کشاورزی، کاه ذرت و پوسته برنج، با روش آسیاب گلوله‌ای تهیه و استخراج شدند. ابتدا، سلولوز از این منابع با روش‌های سازگار با محیط‌زیست استخراج شد. سپس، اثر زمان آسیاب‌کاری بر کیفیت میکرو/نانوالیاف تولیدشده بررسی شد. کامپوزیت‌های میکرو/نانوالیاف سلولوزی با روش پلیمرشدن درجا تهیه شدند. سه پلیمر محلول در آب شامل PAMPS، PAAm و PDADMAC در مجاورت الیاف سلولوز و با استفاده از آغازگرهای پراکسیدی (پلیمرشدن درجا) پلیمر شدند. ساختار شیمیایی و پایداری گرمایی کامپوزیت‌های سنتز شده به‌تفصیل بررسی و تحلیل شد. کامپوزیت‌های تهیه‌شده دارای قابلیت کاربرد در زمینه‌های مختلفی مانند هیدروژل‌ها، بهبوددهنده‌های شاخص گران‌روی و موارد مشابه هستند. مطابق بررسی‌های ما، در این پژوهش برای اولین بار میکروالیاف/نانوالیاف سلولوز به‌کمک روش آسیاب گلوله‌ای از ضایعات کشاورزی بومی ایران تهیه شده و اصلاح آن‌ها به‌کمک کوپلیمرهای P(AAm-co-AMPS-co-DADMAC) با ترکیب درصدهای مختلف انجام شده است.

تجربی

مواد

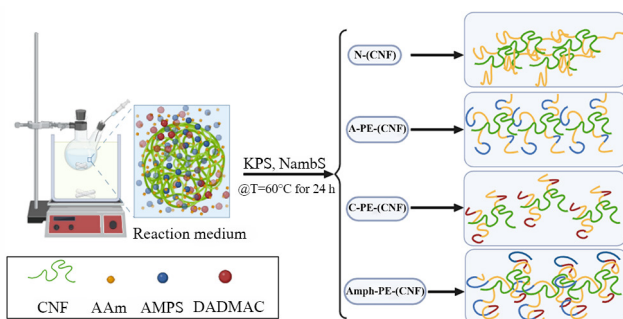
کاه ذرت (CS) و پوسته برنج (RH) به‌عنوان دو نوع از مهم‌ترین ضایعات کشاورزی برای استخراج سلولوز انتخاب شدند. این منابع لیگنوسلولوزی از منابع داخلی (ایران) تهیه شدند. مونومرهای استفاده‌شده شامل آکریل آمید (AAm)، ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید (AMPS) و دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید (DADMAC) به‌ترتیب از شرکت‌های Alfa Aesar، Merck و Sigma-Aldrich تهیه شدند. سایر مواد استفاده‌شده شامل سدیم هیدروکسید (شرکت دکتر مجللی)، استیک اسید (شرکت دکتر مجللی)، متانول (شرکت دکتر مجللی)، سدیم هیپوکلریت (شرکت دکتر مجللی)، پتاسیم پرسولفات (Merck) و سدیم متابی سولفیت (تترا شیمی) بودند.

روش‌ها و دستگاه‌ها

تهیه نانو/میکروالیاف سلولوزی (CNF/CMF)

استخراج سلولوز

برای تهیه نانو/میکروالیاف سلولوزی، ابتدا لازم بود، سلولوز از



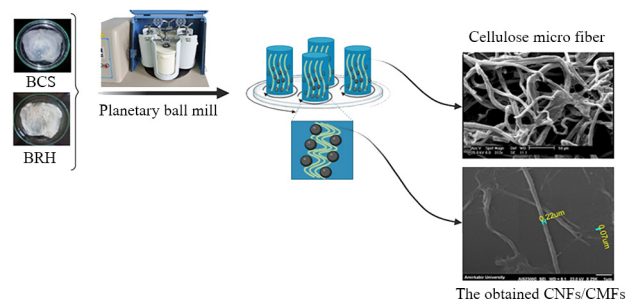
شکل ۳- نمایی از مراحل تهیه کامپوزیت‌های پلیمری CNF.

Fig 3. Schematic representation for preparation of CNF polymeric composites.

کاهش (پتاسیم پرسولفات و سدیم متابی‌سولفیت)، ظرف محیط واکنش به مدت ۳۰ min در حمام روغن با دمای 60°C قرار داده شد. پس از گرم کردن محیط واکنش، مونومرهای به ترتیب AAm، AMPS و DADMAC بسته به نوع کوپلیمر مدنظر به ظرف واکنش تزریق شدند. سپس محیط واکنش مجدداً به مدت ۲۰ min تحت گاز نیتروژن قرار گرفت. در نهایت، ظرف واکنش به مدت ۲۴ h در حمام روغن با دمای 60°C قرار داده شد. پس از تکمیل واکنش، کوپلیمرهای سنتز شده در متانول رسوب داده شده و در دمای 60°C درون آون خلأ خشک شدند [۳۱، ۳۲]. نسبت مولی مواد برای سنتز کامپوزیت‌های CNF در جدول ۲ نشان داده شده است. شکل ۳ نمایی از فرایند کوپلیمر شدن را نشان می‌دهد.

مشخصه‌یابی

تغییرات شیمیایی که در مراحل مختلف عمل‌آوری‌های شیمیایی رخ داد و نیز ساختار پلیمرهای سنتز شده با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شد. در این پژوهش، طیف FTIR با طیف‌سنج Perkin-Elmer در محدوده عدد موجی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. تمام نمونه‌ها پیش از تجزیه و تحلیل FTIR به مدت یک روز در دمای 60°C درون آون خلأ خشک شدند. الگوهای پراش پرتو X (XRD) الیاف سلولوزی پودر شده در ولتاژ



شکل ۲- نمایی از فرایند عمل‌آوری مکانیکی.

Fig. 2. Schematic representation of mechanical treatment process.

عمل‌آوری مکانیکی مورد نیاز است که در شکل ۲ نشان داده شده است. در این مرحله، براساس آرایه متعامد L8 از نرم‌افزار طراحی آزمایش تاگوچی که در جدول ۱ نشان داده شده است، خمیرهای سلولوزی به دست آمده از هر منبع گیاهی تحت عمل‌آوری آسیاب گلوله‌ای در زمان‌های مختلف قرار گرفتند. عمل‌آوری آسیاب گلوله‌ای در دمای محیط، با سرعت ۳۰۰ rpm و نسبت جرمی گلوله به سلولوز ۶۶:۱ در زمان‌های مختلف انجام شد (دستگاه آسیاب مکانیکی متداول، دانشگاه تربیت مدرس) [۵]. اثر منبع سلولوز و زمان آسیاب‌کاری بر میانگین قطر رشته‌ها مطالعه شد.

تهیه کامپوزیت‌های پلیمری

نانوالیاف سلولوزی (CNF) به طور کلی به عنوان پلیمر نامحلول در آب شناخته می‌شوند. این ویژگی CNF اثر منفی بر تشکیل رادیکال‌های آزاد با آغازگر اکسایشی-کاهش‌ی دارد. برای ایجاد رادیکال آزاد یکنواخت‌تر روی CNF، پس از جداسازی الیاف سلولوزی از یکدیگر در مرحله عمل‌آوری قلیایی، آن‌ها به طور کامل خشک نشدند (CNF هرگز خشک نشده) تا از تجمع مجدد الیاف و تشکیل توده در آن‌ها جلوگیری شود [۳۶].

خمیر CNF در آب رقیق شد و به مدت ۱ h تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا الیاف به خوبی در آب پراکنده شده و سپس با تزریق گاز نیتروژن هوازادایی شدند. پس از تزریق جفت آغازگر اکسایشی-

جدول ۱- طراحی آزمایش تهیه CNF.

Table 1. CNF preparation experimental design.

Factor	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4	Level 5	Level 6	Level 7	Level 8
Source	BRH	BCS	-	-	-	-	-	-
Time (h)	0	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5

جدول ۲- نسبت‌های مولی واکنش‌دهنده‌های استفاده‌شده در سنتز کامپوزیت‌های پلیمری CNF.

Table 2. Molar ratio of ingredients used for the synthesis of CNF polymeric composites.

Sample	N-(CNF)	A-PE-(CNF)	C-PE-(CNF)	Amph-PE-(CNF)
CNF (g)	0.1	0.1	0.1	0.1
AAm (g)	2	1.66	1.66	1.32
AAm (mmol)	28	23.3	23.3	18.4
AMPS (g)	-	0.34	-	0.34
AMPS (mmol)	-	1.6	-	1.6
DADMAC (g)	-	-	0.34	0.34
DADMAC (mmol)	-	-	2.1	2.1
KPS (mmol)	0.0125	0.0125	0.0125	0.0125
NambS (mmol)	0.0125	0.0125	0.0125	0.0125
DIW (mL)	66	66	66	66
Monomer/cellulose (g/g)	20	20	20	20
Monomer/Initiator (mol%)	11.2	9.96	10.16	8.84
Reaction medium solid content (wt/v%)	3.1	3.1	3.1	3.1

در ولتاژ شتاب‌دهنده ۵ kV انجام شد. یک قطره از نمونه‌های رقیق‌شده با غلظت ۰/۰۰۱٪ وزنی روی فویل آلومینیومی ریخته و خشک شد. از آزمون رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (¹H-NMR) برای مطالعه ساختار شیمیایی کامپوزیت‌های سنتز شده استفاده شد. طیف ¹H-NMR با طیف‌سنج Bruker، ۴۰۰ MHz، و حلال D₂O به دست آمد. پایداری گرمایی کوپلیمرهای سنتز شده بر پایه CNF با گرمایزن‌سنجی (TGA) و نمودار مشتق گرمایزن‌سنجی (DTG) و استفاده از گرمایزن‌سنج STA 409 PC Luxx تخمین زده شد. برای انجام این آزمون، حدود ۱۰ mg از کوپلیمرهای سنتز شده در جو نیتروژن با سرعت ثابت (۱۰ °C/min) تا ۶۰۰ °C گرم شدند.

نتایج و بحث

استخراج سلولوز از ضایعات کشاورزی

الیاف سلولوزی در ساختار گیاهان با لیگنین و همی‌سلولوز احاطه شده‌اند (شکل ۴). بزرگ‌ترین چالش در فرایند استخراج سلولوز، حذف این لایه‌های خارجی لیگنین و همی‌سلولوز از ساختارهای لیگنوسلولوزی است [۲۵، ۳۷]. روش‌های استخراج سلولوز به سه

۴۰ kV و جریان ۴۰ mA با دستگاه XPert MPD ساخت Philips به دست آمد. الگوها در محدوده ۲θ از ۵° تا ۷۰° با سرعت ۰/۲ °C/min ثبت شدند. شاخص بلورینگی (CrI) مطابق معادله (۱) محاسبه شد [۲۵]:

$$CrI(\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \quad (1)$$

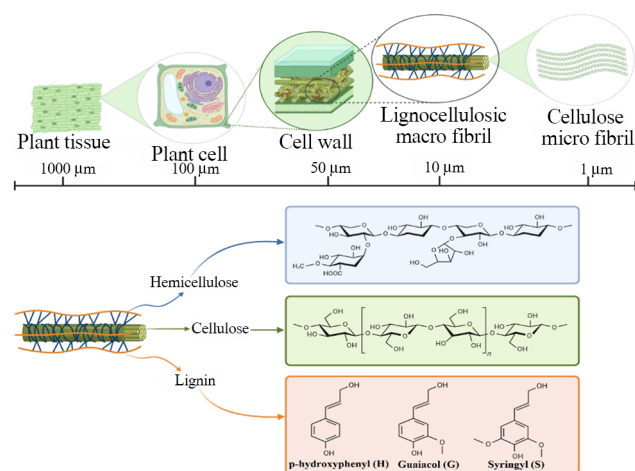
که در آن I₂₀₀ شدت پراش بخش‌های بلوری در ۲θ برابر ۲۲° و I_{am} شدت پراش ماده بی‌شکل در ۲θ برابر ۱۸° است. تغییرات شکل‌شناسی که در دو مرحله عمل‌آوری شیمیایی و مکانیکی رخ داد، با تصاویر میکروسکوپ نوری (OMP) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی شد. از میکروسکوپ نوری مدل BX20 ساخت شرکت Olympus استفاده شد. از نمونه به دست آمده در هر مرحله از عمل‌آوری شیمیایی، تصاویری با بزرگ‌نمایی ۴۰ برابر با استفاده از میکروسکوپ نوری گرفته شد. برای این آزمون، ابتدا مقداری از نمونه‌ها در آب پراکنده شده و سپس بین لام و لامل قرار داده شده و با میکروسکوپ نوری عکس‌برداری شد.

شکل‌شناسی الیاف با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل XL30 ساخت Philips بررسی شد. این بررسی

می‌شود که این موضوع نیز حل‌پذیری همی‌سلولوز و لیگنین را در محیط قلیایی افزایش می‌دهد [۳۹].

فرایند سفیدکردن یکی از فرایندهای عمل‌آوری شیمیایی است که در آن از مواد شیمیایی مختلفی مانند هیدروژن پراکسید، سدیم کلریت، سدیم هیپوکلریت و پراستیک اسید برای حذف تمام ناخالصی‌های باقی‌مانده از فرایند عمل‌آوری قلیایی از جمله لیگنین و همی‌سلولوز استفاده می‌شود [۲۰، ۲۵، ۴۰]. در این مطالعه، فرایند لیگنین‌زدایی و استخراج سلولوز از ضایعات کشاورزی با استفاده از آزمون‌های FTIR و WAXD بررسی شدند. برای بررسی دقیق اثر هر مرحله از عمل‌آوری شیمیایی بر دو نمونه RH و CS، طیف‌های FTIR چهار نمونه به‌دست‌آمده از RH شامل نمونه‌های UWRH، WRH، ATRH و BRH و نیز نمونه‌های به‌دست‌آمده از CS شامل ATCS، WCS، UWCS و BCS بحث شدند. طیف نوار جذبی چهار نمونه تهیه‌شده از دو منبع ضایعات کشاورزی RH و CS را می‌توان در شکل ۵ مشاهده کرد.

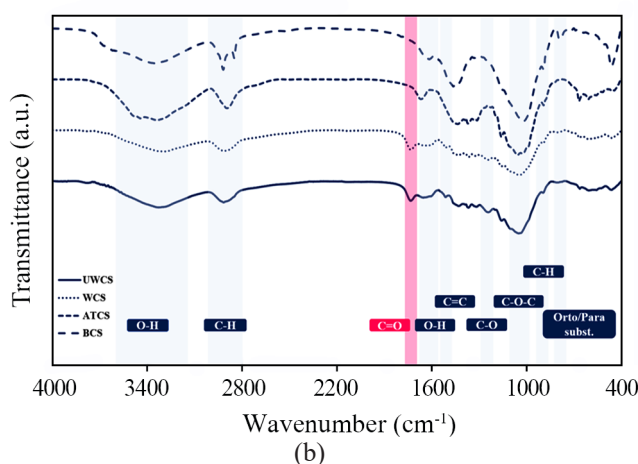
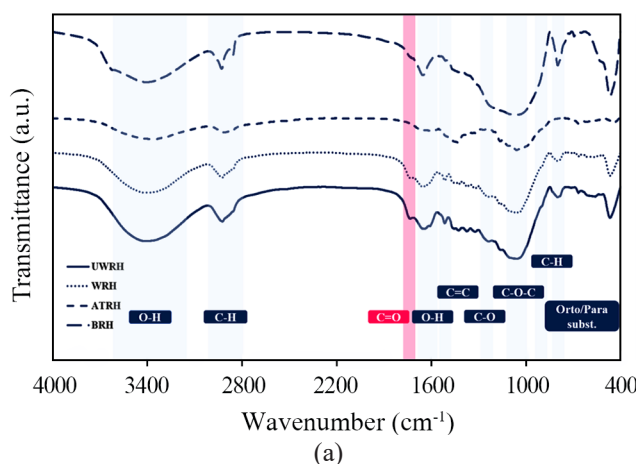
پیک پهن در نوار جذبی 3400 cm^{-1} که در تمام نمونه‌ها وجود دارد، به پیوند گروه هیدروکسیل مربوط بوده و نشان‌دهنده پیوندهای هیدروژنی درون‌مولکولی یا مولکول‌های آب جذب شده است [۲۲]. پیک در نوار جذبی 2850 cm^{-1} تا 3000 cm^{-1} به پیوند کششی C-H مربوط است [۲۵]. این پیک با پیک CH_2 - در نوار جذبی 2925 cm^{-1} هم‌پوشانی دارد، اما در نمونه‌های BRH و BCS قابل تشخیص است. پیک در نوار جذبی 1730 cm^{-1} به گروه کربونیل در ساختار لیگنین یا گروه استیل در همی‌سلولوز مربوط است که شدت آن با انجام فرایندهای مختلف خالص‌سازی کاهش می‌یابد [۲۵]. ظهور یک پیک کوچک در نمونه BRH ممکن است، به دلیل



شکل ۴- بخش‌های مختلف موجود در ساختار دیواره یاخته منابع گیاهی.

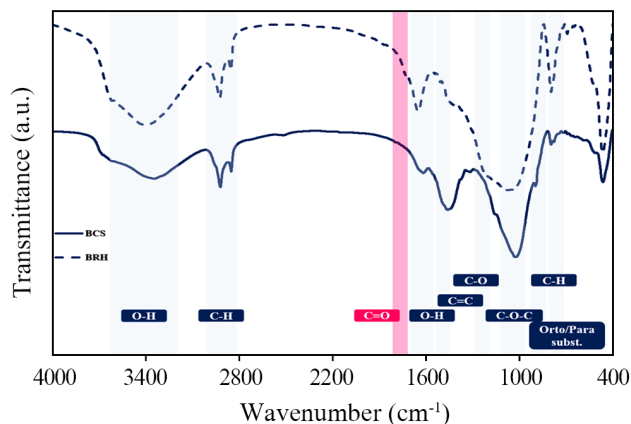
Fig. 4. Different parts in the cell wall structure of plant sources.

گروه اصلی فیزیکی، شیمیایی و فیزیکی-شیمیایی تقسیم می‌شود. در بین تمام روش‌های موجود برای پیش‌عمل‌آوری شیمیایی، پرکاربردترین روش، استفاده از عمل‌آوری قلیایی و سپس سفیدکردن است. از مزایای اصلی این فرایند در مقایسه با سایر فرایندهای موجود می‌توان به سادگی، مقرون‌به‌صرفه‌بودن، بازده استخراج زیاد، آسیب کمتر به ساختار سلولوز، عدم تولید ضایعات با نگرانی‌های زیست‌محیطی و سهولت کنترل شرایط واکنش اشاره کرد. این موضوع باعث می‌شود، سلولوز به‌دست‌آمده از این فرایند افزون بر حفظ پایداری گرمایی، از بلورش خوبی برخوردار باشد [۲، ۳۸]. پیش‌عمل‌آوری قلیایی به آب‌کافت پیوندهای گلیکوزیدی در همی‌سلولوزها و شکستن پیوندهای اتر β -آریل در لیگنین منجر



شکل ۵- طیف FTIR نمونه‌ها طی استخراج سلولوز از: (a) پوسته برنج و (b) کاه ذرت.

Fig. 5. FTIR spectra of samples during extraction of cellulose from (a) rice husk and (b) corn straw.



شکل ۶- مقایسه نوارهای جذبی طیف FTIR برای دو نمونه BCS و BRH.

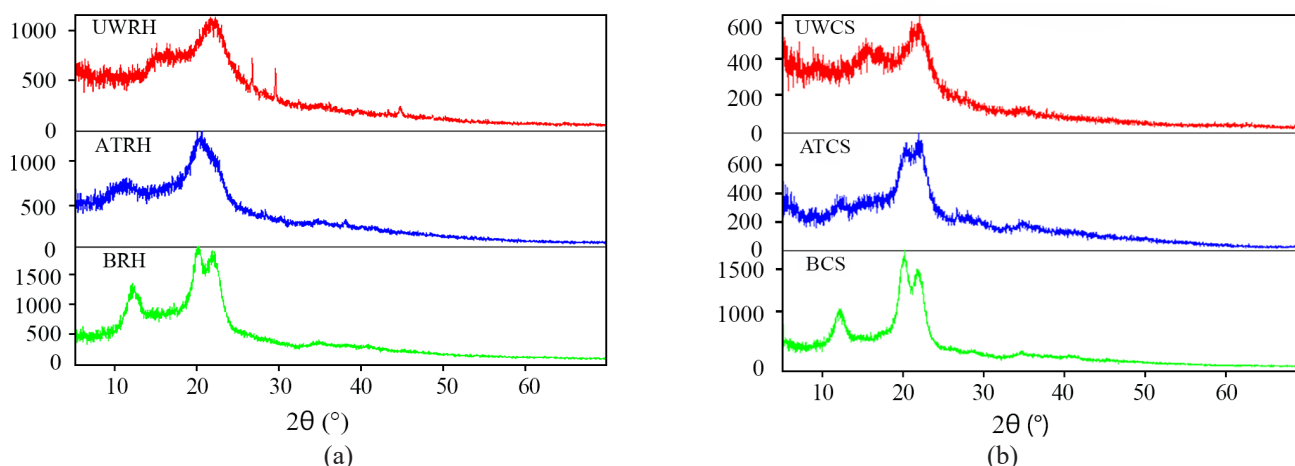
Fig. 6. Comparison of absorption bands of FTIR spectrum for two BCS and BRH samples.

همان‌طور که اشاره شد، از آزمون WAXD نیز برای ارزیابی فرایند استخراج سلولوز استفاده شد. الگوهای پراش پرتو X الیاف سلولوز برای سه نمونه RH و سه نمونه CS در مراحل مختلف عمل‌آوری شیمیایی در شکل ۷ مقایسه شده است. شاخص بلورش (CrI) هر نمونه نیز به عنوان یک مشخصه در تحلیل نتایج XRD در نظر گرفته شده و مقادیر آن در جدول ۳ نشان داده شده است. بلورش در سلولوز ناشی از تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی بین گروه‌های هیدروکسیل سلولوز است. CrI نشان‌دهنده ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی سلولوز است [۸]. مقدار کم CrI در میکروالیاف سلولوز استخراج‌شده از منابع گیاهی به دلیل وجود ساختارهای بی‌شکل غیرسلولوزی مانند لیگنین و همی سلولوز است. افزایش مقدار CrI نشان‌دهنده حذف موفقیت‌آمیز لیگنین و همی سلولوز از ساختار آلفا-سلولوز است [۲۵]. CrI به دست آمده از آزمون پراش پرتو X با بررسی شدت پیک در 2θ برابر 22° (نواحی بلوری) و 18° (نواحی بی‌شکل) تعیین می‌شود [۸، ۲۸]. با توجه به مقادیر CrI به دست آمده از هر نمونه می‌توان نتیجه گرفت، با هر مرحله از عمل‌آوری شیمیایی، CrI افزایش یافته و این نشان‌دهنده اثر موفقیت‌آمیز عمل‌آوری شیمیایی بر هر دو منبع گیاهی است. مقادیر CrI به دست آمده از هر نمونه با نتایج مطالعات مختلف در جدول ۳ مقایسه شده است. مقادیر CrI دو نمونه BRH و BCS نشان می‌دهد، مقدار آلفا-سلولوز باقی‌مانده که بخش عمده‌ای از فاز بلوری را تشکیل می‌دهد، در نمونه BCS بیشتر بوده و نمونه BRH دارای لیگنین و همی سلولوز بیشتری است. شکل‌شناسی الیاف سلولوزی (پیش از فرایند آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای) با استفاده از میکروسکوپ نوری (OMP) بررسی شد.

استیل‌دارشدن جزئی سلولوز طی فرایند سفیدکردن باشد [۲۳]. با دقت در منحنی جذبی نمونه‌های ATRH و ATCS مشاهده می‌شود، پیک نوار جذبی 1730 cm^{-1} ناپدید شده است که این موضوع می‌تواند به قلیایی شدن مربوط باشد. در محیط قلیایی، گروه کربونیل به گروه کربوکسیلات تبدیل می‌شود که به تغییر ناحیه پیک از 1730 cm^{-1} به دو پیک در ناحیه 1610 و 1410 cm^{-1} منجر می‌شود و به ترتیب نشان‌دهنده نوار جذبی کششی متقارن و نامتقارن گروه CO-O- هستند.

پیک در نوار جذبی 1640 cm^{-1} که در تمام طیف‌ها مشاهده می‌شود، نشان‌دهنده گروه هیدروکسیل خمشی در آب جذب شده است [۲۴]. پیک در حدود نوار جذبی 1515 cm^{-1} نشان‌دهنده C=C در حلقه آروماتیک است که در ساختار لیگنین وجود دارد [۲۰، ۲۵]. کاهش شدت این پیک در نمونه‌های BRH و BCS نشان‌دهنده کاهش مقدار زیادی از لیگنین در این نمونه‌هاست. پیک در نوار جذبی 1250 cm^{-1} به C-O آریل خارج صفحه یا گروه استیل در لیگنین مربوط است [۳۸]. حذف این پیک پس از مرحله عمل‌آوری قلیایی بدین معنی بوده که این مرحله در حذف لیگنین موفق بوده است. پیک پهن در نوار جذبی 1060 cm^{-1} به جذب کششی پیوند C-O-C در حلقه‌های پیرانوز سلولوز مربوط است [۲۳]. همچنین این پیک می‌تواند نشان‌دهنده پیوند Si-O-Si در ناخالصی‌های موجود در منابع گیاهی باشد [۴۱]. پیک در نوار جذبی 900 cm^{-1} به گروه‌های کششی C-H در آلفا-سلولوز اختصاص یافت که در تمام طیف‌ها با شدت ثابت جذب می‌شوند (نمونه BRH) [۳۸]. پیک در نوار جذبی 800 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-H مربوط است که جایگزینی ارتو و پارا در حلقه آروماتیک در لیگنین را نشان می‌دهد [۴۲]. وجود این پیک در نمونه‌های BRH و BCS به دلیل تشکیل گروه‌های آلکیل هالید در عمل‌آوری سفیدکردن است. نتایج نشان می‌دهد، عمل‌آوری‌های شیمیایی در کاهش مقدار لیگنین و همی سلولوز مؤثر بوده‌اند، اما به دلیل درصد زیاد لیگنین و همی سلولوز در ساختار سیوس برنج، امکان حذف تمام لیگنین و همی سلولوز وجود ندارد و مقداری از آن همچنان در ساختار باقی می‌ماند.

مقایسه طیف FTIR نمونه‌های BCS و BRH در شکل ۶ نشان می‌دهد، با استفاده از روش یکسان عمل‌آوری شیمیایی، لیگنین و همی سلولوز بیشتری از نمونه کاه ذرت حذف شده است. این نتیجه با بررسی پیک‌های نوار جذبی 1730 cm^{-1} (گروه C=O در لیگنین و همی سلولوز)، 1515 cm^{-1} (C=C در گروه آروماتیک لیگنین)، 1250 cm^{-1} (C-O خارج صفحه در گروه آریل یا استیل لیگنین) و 800 cm^{-1} (C-H= مربوط به جایگزینی ارتو و پارا در حلقه آروماتیک لیگنین) به دست آمده است.



شکل ۷- الگوهای پراش پرتو X سلولوز خالص‌سازی‌شده.

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of purified cellulose from.

برابر از نمونه‌های ATRH، BRH، ATCS و BCS نمای دقیق‌تری ارائه می‌دهند. در تصاویر نمونه‌های ATRH و ATCS، الیاف سلولوزی حاصل قابل مشاهده است که حاکی از موفقیت مرحله عمل‌آوری قلیایی در حل کردن لیگنین و همی‌سلولوز و جداسازی الیاف سلولوزی از دیواره یاخته گیاه است. پس از مرحله سفیدکردن، به دلیل قرارگرفتن الیاف در محیط قلیایی شدید، الیاف در امتداد عرض شکسته شده و طول آن‌ها به‌طور مشهودی نسبت به نمونه‌های اولیه کاهش می‌یابد [۲۵].

تهیه نانو/میکروالیاف سلولوزی (CNF/CMF) با روش آسیاب گلوله‌ای

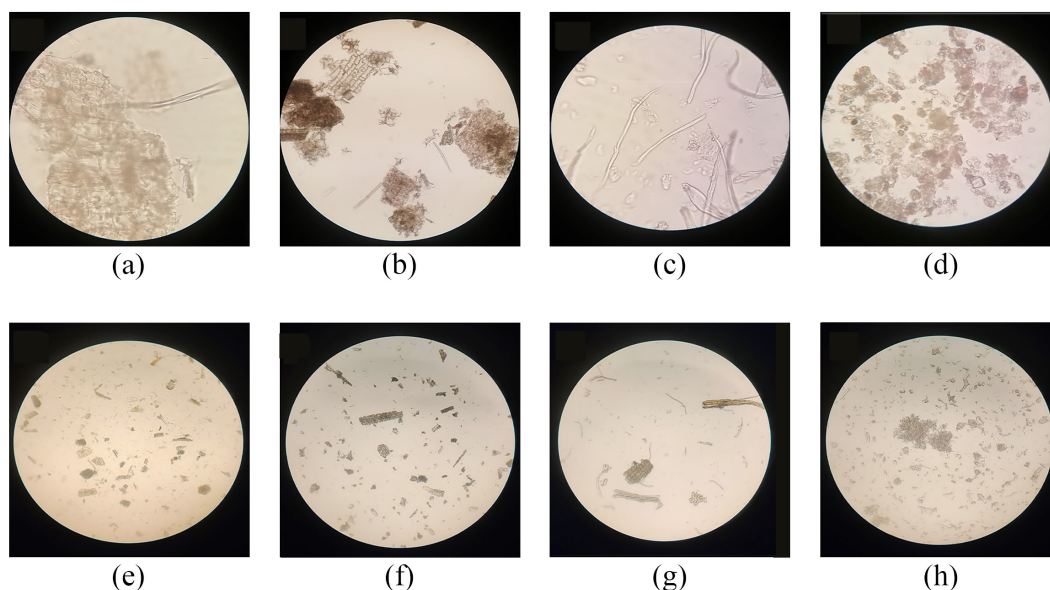
الیاف سلولوزی استخراج‌شده از ضایعات کشاورزی در بخش قبل، مطابق با طرح آزمایش متعادل L8 از روش تاگوچی (جدول ۱) تحت عمل‌آوری مکانیکی با دستگاه آسیاب گلوله‌ای قرار گرفتند. شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مربوط به هر یک از آزمایش‌های طراحی‌شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که نتایج نشان داد، با افزایش زمان آسیاب‌کاری، میانگین قطر نمونه‌ها کاهش یافت. ناخالصی‌های روی الیاف به وجود ترکیباتی مانند لیگنین، همی‌سلولوز، پکتین یا موم مربوط است [۲۱، ۲۵، ۳۸]. نبود چنین ناخالصی‌هایی در این مطالعه، نشان‌دهنده عمل‌آوری شیمیایی موفقیت‌آمیز الیاف سلولوزی است. در تصاویر SEM به‌دست‌آمده، در برخی مناطق بلوری نانوالیاف سلولوزی، به‌جای مشاهده نانوالیاف منفرد، دسته‌هایی از نانوالیاف مشاهده می‌شود. در نتیجه آب‌کافت در شرایط اسیدی یا قلیایی شدید، این دسته‌های نانوالیاف، بخش‌های بی‌شکل سطح خود را از دست داده‌اند که به تشکیل سطحی ناهموار روی نانوالیاف سلولوزی منجر شده است [۳۸]. عوامل و نتایج

شکل ۸ تصاویر نمونه‌های پوسته برنج (RH) و کاه ذرت (CS) را در مراحل مختلف عمل‌آوری شیمیایی نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ نوری، ویژگی‌ها و آرایش ساختاری هر نمونه را در مراحل مختلف فرایند ضایعات کشاورزی نشان می‌دهد. تصاویر با بزرگ‌نمایی ۱۰ برابر نشان می‌دهند، مرحله شست‌وشوی منابع گیاهی با آب یون‌زدوده (DIW) به کاهش شایان توجه ضایعات در ساختار نمونه لیگنوسلولوزی منجر می‌شود. تصاویر با بزرگ‌نمایی ۴۰

جدول ۳- مقایسه درصد CRI الیاف سلولوزی از منابع گیاهی مختلف.

Table 3. Comparison of CRI percentage of cellulosic fibers obtained from different plant sources.

Source		Cri (%)	Reference
Walnut shell		60	[1]
Sugarcane bagasse		61	[2]
Palmyra fruit		58	[3]
Rice bran		45	[4]
Pineapple leaf		63	[5]
Celery pulp		46	[6]
Rice husk	UWRH	25	This work
	ATRH	29	
	BRH	55	
Corn straw	UWCS	33	
	ATCS	55	
	BCS	62	



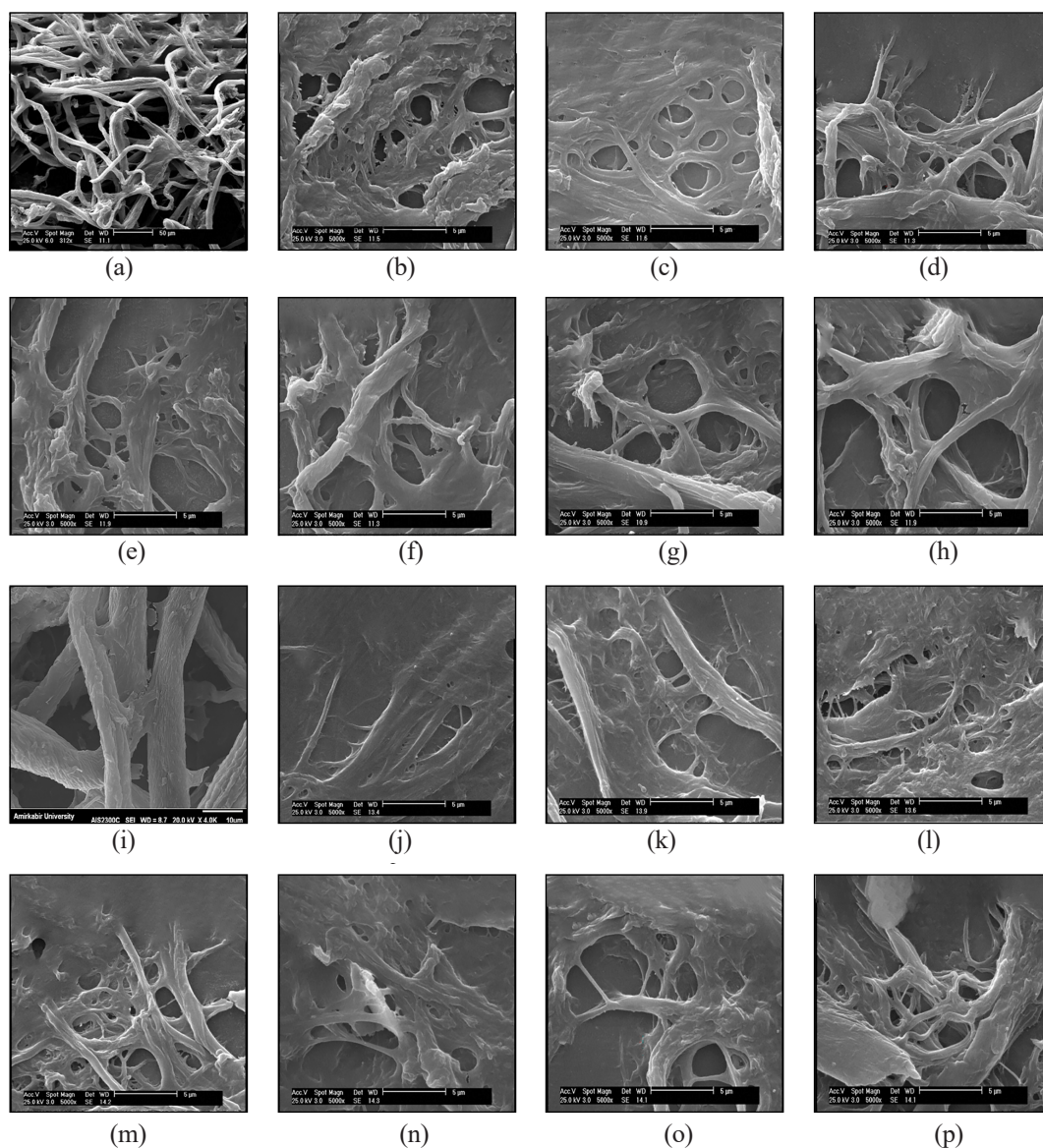
شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ نوری از هشت نمونه پوسته برنج: (a) شسته نشده (UWRH)، (b) شسته شده (WRH)، (c) عمل آوری شده قلیایی (ATRH) و (d) سفید شده (BRH) و کاه ذرت (e) شسته نشده (UWCS)، (f) شسته شده (WCS)، (g) عمل آوری شده قلیایی (ATCS) و (h) سفید شده (BCS).

Fig. 8. Optical microscope pictures of eight samples: (a) UWRH, (b) WRH, (c) ATRH, (d) BRH, (e) UWCS, (f) WCS, (g) ATCS and (h) BCS, with 10x and 40x magnification. Four samples UWRH, WRH, UWCS and WCS are shown with 10x magnification, and the other four samples with 40x magnification.

جدول ۴- طراحی آزمایش‌ها، فاکتورها و نتایج.

Table 4. Experimental layout, factors and results.

Expt. No.	Source	Time (h)	Min. fd (nm)	Max. fd (nm)	Avg. fd (nm)	StdDev	PDI=(StdDev/avg. fd)	S/N ratio
1	BCS	0	714	9609	3414	2.610	0.484	-70.6
2	BCS	2	47.2	394	157	0.143	0.606	-43.9
3	BCS	2.5	84.2	321	190	0.314	0.729	-45.5
4	BCS	3	33.4	419	129	0.244	0.790	-42.2
5	BCS	3.5	29.6	265	137	0.679	0.615	-42.7
6	BCS	4	29.8	444	116	0.668	0.574	-41.3
7	BCS	4.5	29.6	239	118	0.190	0.785	-41.4
8	BCS	5	29.8	240	106	0.164	0.781	-40.5
9	BRH	0	121	5579	972	2.644	1.206	-59.7
10	BRH	2	93.6	451	271	0.339	0.843	-48.6
11	BRH	2.5	133	539	239	0.243	0.829	-47.5
12	BRH	3	53.4	331	192	0.123	0.577	-45.6
13	BRH	3.5	100	334	186	0.179	0.707	-45.4
14	BRH	4	74.1	286	160	0.221	0.840	-44.1
15	BRH	4.5	46.8	262	120	0.230	0.939	-41.6
16	BRH	5	62.8	272	120	0.164	0.752	-41.6



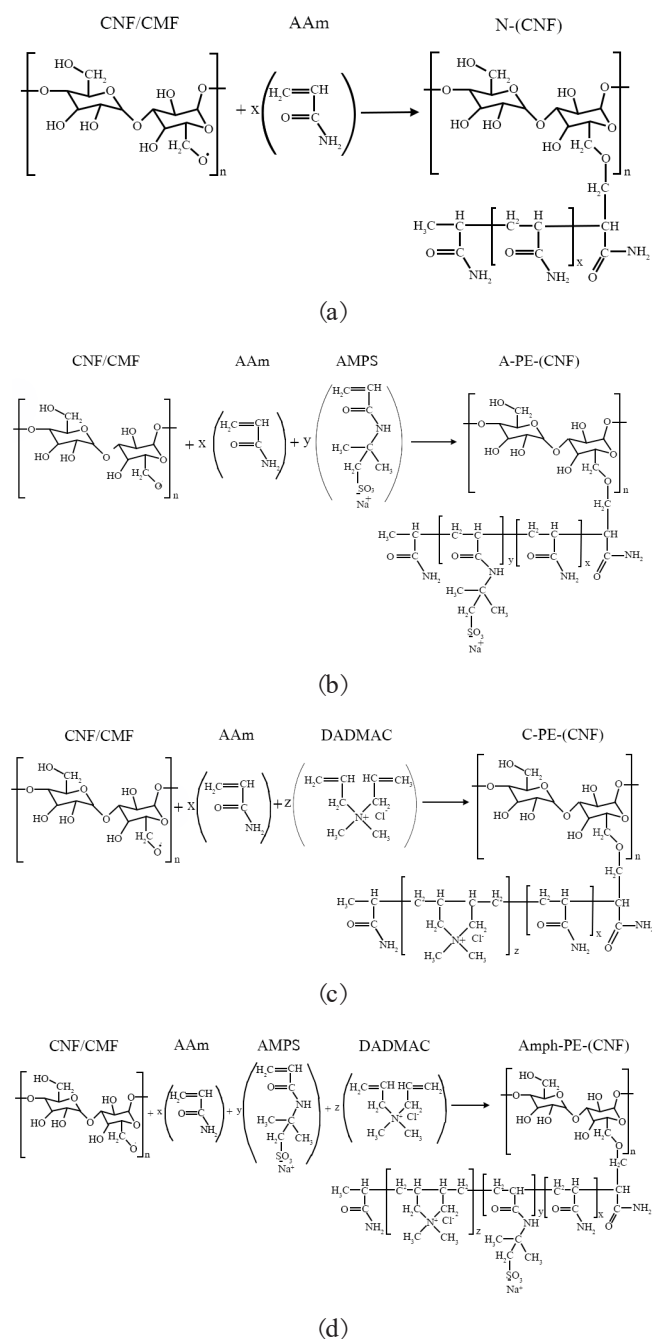
شکل ۹- تصاویر SEM مربوط به هر یک از آزمایش‌های طراحی شده (تصاویر SEM از a تا h به ترتیب مربوط به آزمایش‌های ۱ تا ۸ هستند و تصاویر i تا p به ترتیب به آزمایش‌های ۹ تا ۱۶ مربوط هستند).

Fig. 9. SEM images for each of the designed experiments (SEM images a-h correspond to test numbers 1-8, respectively, and SEM images i-p correspond to test numbers 9-16).

شایان توجهی کاهش می‌یابد. این کاهش در دو ساعت ابتدایی آسیاب گلوله‌ای به وضوح قابل مشاهده است، اگرچه با افزایش بیشتر زمان آسیاب‌کاری، مقدار کاهش قطر الیاف کمتر می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد، با افزایش زمان آسیاب‌کاری به بیش از مدت ۵ h، ممکن است الیاف دوباره تجمع شوند [۵]. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند، نمونه BCS تقریباً در تمام بازه‌های زمانی بررسی شده، الیافی با قطر کمتر نسبت به نمونه BRH تشکیل می‌دهد. این موضوع می‌تواند ناشی از استخراج بهتر لیگنین و همی سلولوز در نمونه CS

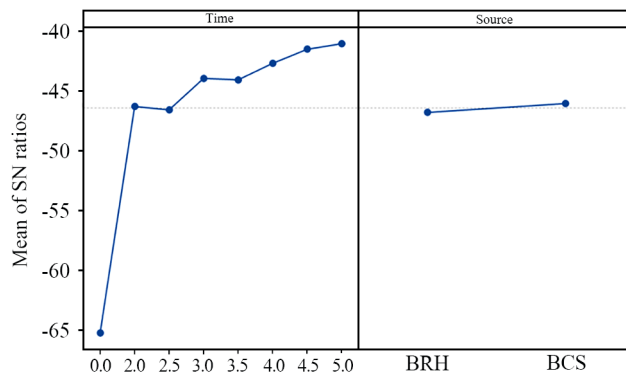
به دست آمده برای هر آزمایش در جدول ۴ نشان داده شده‌اند. به‌طور کلی، سه عامل قطر حداقل الیاف (Min. fd)، قطر حداکثر (Max. fd) و میانگین قطر الیاف (Avg. fd) برای هر آزمایش با استفاده از نرم‌افزار ImageJ محاسبه شده‌اند. همچنین انحراف معیار (StdDev) و نسبت سیگنال به نویز (S/N ratio) با روش تاگوچی محاسبه شده است.

شکل ۱۰ نمودار نسبت سیگنال به نویز (S/N) را برای دو عامل منبع نمونه و زمان آسیاب‌کاری بر میانگین قطر الیاف نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، با افزایش زمان آسیاب‌کاری، قطر الیاف به‌طور



شکل ۱۲- سازوکار واکنش برای تهیه کامپوزیت‌های CNF/CMF: (a) مربوط به کامپوزیت N-(CNF)، (b) مربوط به کامپوزیت A-PE-(CNF)، (c) مربوط به کامپوزیت C-PE-(CNF) و (d) مربوط به کامپوزیت Amph-PE-(CNF).

Fig. 12. The reaction mechanism for preparation of CNF/CMF composites, which (a) reaction shows the N-(CNF) composite, (b) reaction shows the A-PE-(CNF) composite, (c) reaction shows the C-PE-(CNF), and (d) reaction shows the Amph-PE-(CNF).



شکل ۱۰- نمودار نسبت سیگنال به نویز برای دو عامل منبع نمونه و زمان آسیاب‌کاری.

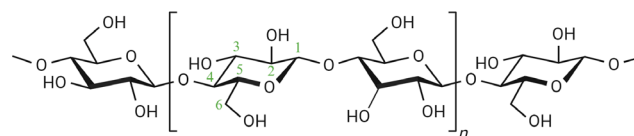
Fig. 10. S/N ratio diagram for two factors of sample source and milling time.

با ساختار بی‌شکل باشد و می‌تواند در کاهش تنش وارد بر الیاف سلولوزی مؤثر باشد. کمترین میانگین قطر الیاف مشاهده‌شده مربوط به نمونه BCS پس از ۵ h عمل‌آوری مکانیکی بود که حدود ۱۰۶ nm اندازه‌گیری شد و از آن برای تهیه کوپلیمر پیوندی (کامپوزیت‌های پلیمری) استفاده شد.

تهیه کامپوزیت‌های پلیمری CNF/CMF

همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، در هر واحد آن‌هیدروگلوکوز (AGU) سه گروه هیدروکسیل C2، C3 و C6 وجود دارد. گروه‌های C2 و C3 از الکل نوع دوم بوده و گروه هیدروکسیل C6 از الکل نوع اول است. از میان آن‌ها، گروه الکل C6 واکنش‌پذیری بیشتری دارد، بنابراین CNF مستعد اصلاحات شیمیایی مختلف است [۷، ۴۳].

برای تهیه کامپوزیت‌ها، CNF/CMF به‌صورت درجا (in-situ) در مجاورت مونومرهای AAm، AMPS و DADMAC و نیز در مجاورت آغازگرهای کاهشی-اکسایشی پلیمر شدند. آغازگرهای کاهشی-اکسایشی می‌توانند برای پیوند زنی پلیمرهای سنتزی به پلیمرهای طبیعی مانند سلولوز استفاده شوند [۴۴]. البته بخشی از مونومرها نیز می‌توانند به‌صورت هوموپلیمر در مجاورت CNF/CMF تشکیل شوند. بنابراین، در سامانه نهایی انتظار می‌رود، مخلوطی از



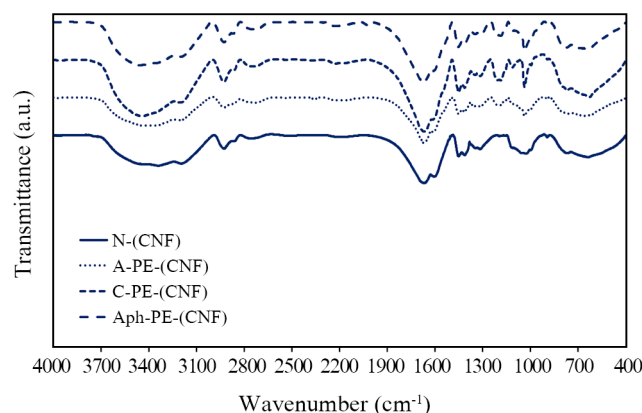
شکل ۱۱- ساختار سلولوز.

Fig. 11. Cellulose structure.

است [۴۲]. این نمک احتمالاً از راه یون‌های مونومرها و واکنش آغازگر تشکیل شده و در تمام نمونه‌ها وجود دارد. پیک در نوار جذبی 1670 cm^{-1} به پیوند کربونیل در گروه آمید مربوط است [۴۵].

وجود این قله نشان‌دهنده وجود گروه آمید در کوپلیمر سنتزی در تمام نمونه‌هاست. قله ظاهر شده در نوار جذبی 1600 cm^{-1} افزون بر نشان‌دادن گروه خمشی هیدروکسیل آب، به ارتعاش خمشی پیوند N-H در گروه آمید نیز مربوط است [۴۲]. نوارهای جذبی 1450 cm^{-1} نمایانگر ارتعاش خمشی پیوند C-H هستند [۴۶]. نوارهای جذبی 1100 و 1317 cm^{-1} به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای S=O در گروه سولفونیک اسید مربوط هستند [۴۵]. ظهور این قله‌ها تأیید وجود مونومر AMPS در ساختار کوپلیمرهای پیوندی A-PE-(CNF) و Amph-PE-(CNF) است. نوارهای جذبی 650 و 1200 cm^{-1} به ارتعاش کششی و خمشی پیوندهای C-N در آمین‌های اولیه و ثانویه مربوط هستند [۴۶]. پیک جذبی 970 cm^{-1} نمایانگر شاخص آمین نوع چهارم است [۴۶]. وجود این قله نشانه وجود مونومر DADMAC در کوپلیمر پیوندی است که تنها در دو نمونه C-PE-(CNF) و Amph-PE-(CNF) مشاهده می‌شود. پیک در 770 cm^{-1} به پیوند N-H خارج از صفحه در آمین‌های نوع اول و دوم مربوط است و در تمام نمونه‌ها دیده می‌شود [۴۲]. در نمونه کوپلیمر A-PE-(CNF) افزون بر پیک‌های CNF و گروه آمید نوع اول و دوم، پیک‌های گروه سولفونیک اسید نیز مشاهده شده که می‌توان آن را به مونومر AMPS نسبت داد. در نمونه C-PE-(CNF) افزون بر قله‌های CNF و گروه آمید نوع اول، قله شاخص آمین نوع چهارم نیز مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده وجود مونومر DADMAC در کوپلیمر است. در نمونه Amph-PE-(CNF) افزون بر قله‌های CNF و گروه آمید نوع اول و دوم، قله گروه سولفونیک اسید و نیز شاخص آمین نوع چهارم مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده موفقیت فرایند کوپلیمر شدن پیوندی است.

ساختار شیمیایی کامپوزیت‌های سنتز شده با $^1\text{H-NMR}$ نیز بررسی شد. پیک ظاهر شده در طیف کامپوزیت‌ها به پروتون متعلق به ساختار شیمیایی آن‌ها اختصاص داده شد (شکل ۱۴). در نمونه N-(CNF)، دو پیک شاخص در مقادیر $1/5$ و $2/1 \text{ ppm}$ مشاهده شد که به پروتون‌های آکریل آمید ۱ و ۲ مربوط هستند [۴۵]. وجود این دو پیک در تمام نمونه‌ها تأییدکننده وجود آکریل آمید است. هیدروژن‌های آمین اولیه موجود در آکریل آمید دو پیک کم‌دامنه در بازه $6/5 \text{ ppm}$ تا $7/8 \text{ ppm}$ نشان می‌دهند [۴۷] (شکل ۱۴). از آنجا که مونومر AMPS و مونومر AAm زنجیر اصلی یکسانی دارند و فقط در شاخه جانبی تفاوت دارند، انتظار می‌رود، پیک‌های شاخص زنجیر اصلی در دو



شکل ۱۳- طیف FTIR نمونه‌های N-(CNF)، A-PE-(CNF)، C-PE-(CNF) و Amph-PE-(CNF).

Fig. 13. FTIR spectrum for four samples N-(CNF), A-PE-(CNF), C-PE-(CNF), and Amph-PE-(CNF).

پلیمر سنتز شده آزاد/پیوندی و CNF/CMF تشکیل شود. شکل ۱۲ سازوکار تشکیل کامپوزیت‌های CNF/CMF را نشان می‌دهد. پلیمر شدن و پیوند زنی (کو) پلیمرها روی پیکره CNF/CMF از راه انتقال رادیکال‌ها از آغازگرهای پراکسید و گروه‌های OH موجود در CNF/CMF انجام می‌شود. به عبارت دیگر، تراکم زیاد گروه‌های OH روی سطح CNF/CMF می‌تواند این واکنش را آسان کند [۳۱]. ساختار شیمیایی کامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از آزمون‌های FTIR، $^1\text{H-NMR}$ و TGA بررسی شد. شکل ۱۳ طیف FTIR نمونه‌های N-(CNF)، A-PE-(CNF)، C-PE-(CNF) و Amph-PE-(CNF) را نشان می‌دهد. پیکی که در 3400 cm^{-1} ظاهر می‌شود، نمایانگر گروه هیدروکسیل CNF است. پیک‌های جذب 2925 و 2850 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه‌های C-H و C-H_2 مربوط هستند. پیک در نوار جذبی 1600 cm^{-1} به ارتعاش خمشی گروه هیدروکسیل آب مربوط بوده و نیز پیک در نوار جذبی 1040 cm^{-1} به گروه C-O-C در حلقه پیرانوز سلولوز تعلق دارد. گروه C-H در آلفا-سلولوز در نوار جذبی 900 cm^{-1} قابل مشاهده است. براساس پیک‌های شاخص آلفا-سلولوز در نوارهای جذبی ذکر شده، می‌توان تأیید کرد که نمونه دارای سلولوز است. پیک در نوار جذبی 3400 cm^{-1} که به گروه هیدروکسیل در CNF مربوط است، با پیک ناشی از ارتعاش کششی N-H در آمین‌های نوع اول و دوم نیز هم‌پوشانی دارد [۴۵]. ارتعاش کششی پیوند N-H آمین نوع اول دو پیک دارد که پیک دوم آن در نوار جذبی 3200 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۴۲]. پیک در مکان 2750 cm^{-1} و نیز پیک گسترده و ضعیف در 2200 cm^{-1} به پیوند N-H موجود در نمک آمینی مربوط

گروه پروتون ۱، ۱" و ۵ در مقدار ppm ۱/۵ و دو گروه پروتون ۲ و ۴ در مقدار ppm ۲/۲ ظاهر شدند. همچنین، پیک‌هایی برای گروه‌های ۶ و ۷ مربوط به آمین چهار ظرفیتی در ۳/۲ ppm و ۳/۹ ppm به ترتیب شناسایی شدند [۴۹]. گروه‌های پروتونی که در ساختار نمونه Amph-PE-(CNF) نشان داده شده‌اند، نیز به پیک‌های متناظر آن‌ها نسبت داده شدند. نسبت مولی هر پلیمر سنتزی در ساختار کوپلیمرها نیز براساس شدت قله‌های مربوط و معادلات زیر محاسبه شد:

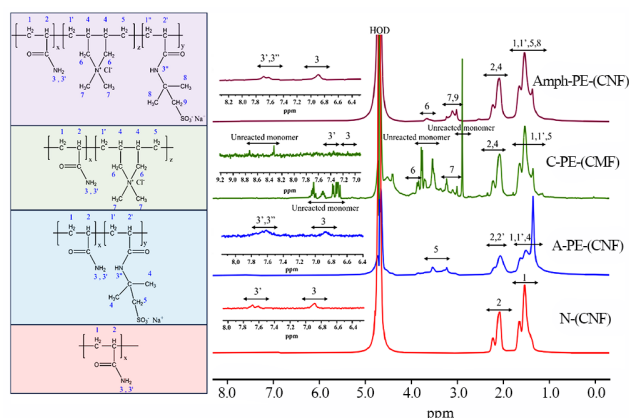
$$F_{\text{AMPS, A-PE-(CNF)}} = \frac{I_5}{2I_{2,2'}} \times 100 \quad (2)$$

$$F_{\text{DADMAC, C-PE-(CNF)}} = \frac{I_6}{4I_{2,4}} \times 100 \quad (3)$$

$$F_{\text{DADMAC, Amph-PE-(CNF)}} = \frac{I_6}{4I_{2,2',4}} \times 100 \quad (4)$$

$$F_{\text{AMPS, Amph-PE-(CNF)}} = \frac{I_{7,9} - 2I_6}{8I_{2,4,2'}} \times 100 \quad (5)$$

کسر مولی مونومر در خوراک و کسر مولی کومونومر وارد شده در ساختار هر کوپلیمر در جدول ۵ آمده است. پایداری گرمایی نمونه‌ها نیز با استفاده از تحلیل بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۱۵ مشاهده می‌شود و انتظار می‌رفت، سنتز کوپلیمر روی CNF باعث

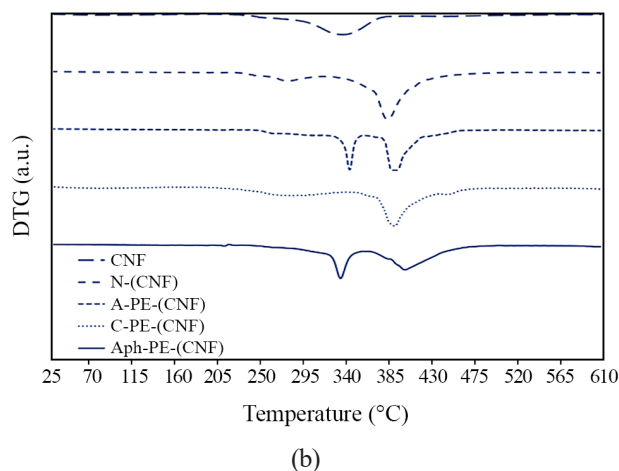
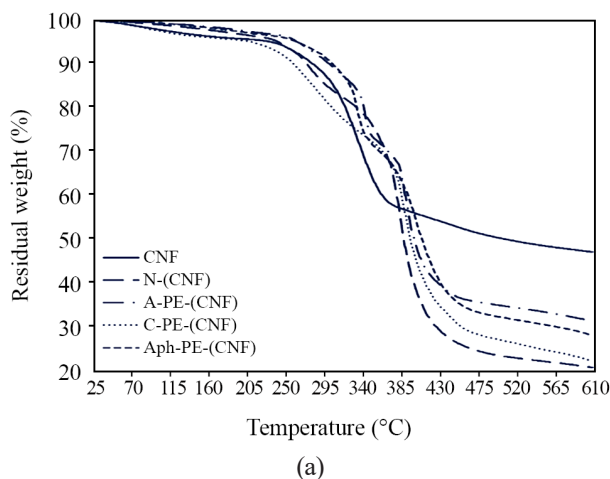


شکل ۱۴- طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ چهار نوع کامپوزیت CNF/CMF شامل Amph-PE-(CNF) و N-(CNF)، A-PE-(CNF)، C-PE-(CNF).

Fig. 14. $^1\text{H-NMR}$ spectra of four type of CNF/CMF composites including N-(CNF), A-PE-(CNF), C-PE-(CNF) and Amph-PE-(CNF).

نمونه A-PE-(CNF) و Amph-PE-(CNF) هم‌پوشانی داشته باشند. به دلیل وجود گروه آنیونی در شاخه جانبی مونومر AMPS، پیک‌های شاخه جانبی دچار جابه‌جایی شیمیایی می‌شوند. دو پیک ظاهر شده در مقادیر ۱/۳ و ۳/۲ ppm به ترتیب به دو گروه پروتون ۴ و ۵ مربوط هستند [۴۸].

در نمونه C-PE-(CNF)، به دلیل واکنش‌پذیری کم و تمایل مونومر DADMAC و هوموپلیمر آن به برهم‌کنش فیزیکی با ساختار سلولوز، به دلیل دو مرحله شست‌وشوی پلیمر با حلال، بخشی از مونومرها به صورت واکنش‌نکرده در ساختار نمونه باقی ماندند. پیک‌های سه



شکل ۱۵- (a) نمودار TGA و (b) DTG کامپوزیت‌های سنتز شده.

Fig. 15. (a) TGA and (b) DTG of the synthesized composites.

جدول ۵- جزء مولی مونومرها در خوراک اولیه و در کوپلیمرهای تولیدشده.

Table 5. Molar fraction of monomers in the initial feed and the produced copolymer.

Sample	f_{AAm}^0	F_{AAm}^0	f_{AMPS}^0	F_{AMPS}^0	f_{DADMAC}^0	F_{DADMAC}^0
A-PE-(CNF)	93	82	7	18	-	-
C-PE-(CNF)	92	98	-	-	8	2
Amph-PE-(CNF)	86	78	6	19	8	2

در کوپلیمرهای سنتز شده در محدوده دمایی تقریباً 330°C تا 400°C اتفاق می‌افتد [۵۲، ۵۳]. در حالی که بخش‌های PAMPS در نمونه A-PE-(CNF) از دمای 380°C شروع به تجزیه کرده و تا دمای 470°C ادامه می‌دهند [۵۴]. نمونه C-PE-(CNF) در دمای 200°C تا 250°C یک پیک تجزیه نشان می‌دهد که به وجود اولیگومرها و مونومرهای DADMAC مربوط است. بخش‌های PDADMAC در ساختار C-PE-(CNF) دارای تجزیه دومرحله‌ای هستند؛ مرحله اول در بازه دمایی 290°C تا 355°C و مرحله دوم در بازه 435°C تا 460°C رخ می‌دهد [۵۵]. افزون بر دمای تخریب اولیه و ثانویه، پارامترهای دیگری مانند دمای کاهش ۱۰، ۳۰، ۵۰ و ۷۰٪ وزن نمونه‌ها و نیز دمای بیشترین سرعت تخریب و محتوای خاکستر در جدول ۶ آمده است. دمای از دست دادن ۱۰٪ از وزن در نمونه‌های A-PE-(CNF) و Aph-PE-(CNF) بیش از سایر نمونه‌هاست که به وجود گروه‌های سولفون با پایداری گرمایی بیشتر مرتبط شده است.

بهبود خواص گرمایی CNF شده است. تغییرات پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به CNF، تحت اثر پایداری گرمایی پلیمرهای پیوندخورده بر سطح CNF است. با توجه به تخریب چندمرحله‌ای پلیمرها، دمای تخریب گرمایی اولیه (T1) و ثانویه (T2) به عنوان معیاری از پایداری گرمایی آن‌ها در نظر گرفته شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های دارای A-PE-(CNF)، AMPS و Aph-PE-(CNF)، به ترتیب دمای تخریب اولیه حدود 325°C و 320°C اندازه‌گیری شده که بیش از نمونه CNF با دمای تخریب اولیه 240°C است. در نمونه‌هایی که دارای مونومر AMPS هستند، به دلیل وجود گروه‌های سولفون، پایداری گرمایی بیشتری ایجاد شده است [۵۰]. کاهش وزن در محدوده دمایی 80°C تا 150°C به مولکول‌های آب جذب شده نسبت داده شده است. کاهش وزن در محدوده 170°C تا 240°C به بخش بی‌شکل CNF مربوط است. سپس، بخش بلوری CNF از 240°C تا 330°C تجزیه می‌شود [۵۱]. تجزیه زنجیرهای PAAm

جدول ۶- نتایج نمودارهای TGA و DTG کوپلیمرهای سنتز شده.

Table 6. The results obtained from TGA and DTG graphs for the synthesized copolymers.

Sample	T_1^a ($^{\circ}\text{C}$)	T_2^b ($^{\circ}\text{C}$)	Temperature in desired reduced weight percent ($^{\circ}\text{C}$)				Max. degradation temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Char content (%)	Ref.
			10%	30%	50%	70%			
CNF	240	370	281	338	510	-	330	47	This work
N-(CNF)	230	340	273	365	385	425	382	21	
A-PE-(CNF)	325	375	300	370	400	602	390	32	
C-PE-(CNF)	240	370	255	360	394	455	389	23	
Amph-PE-(CNF)	320	370	304	360	408	571	331	28	
CNF	234	-	-	-	-	-	333	10	[7]
PAAm	155	352	-	-	-	-	320	-	[8]
PAMPS	200	-	200	-	315	376	-	15	[9]
PDADMAC	287	467	-	-	-	-	435	0	[10]

(a) Initial degradation temperature, (b) Secondary degradation temperature.

از مراحل متعدد عمل‌آوری قلیایی و سفیدسازی استخراج شد. آزمون‌های WAXD و FTIR فرایند موفق لیگنین‌زدایی را با شاخص بلورش حدود ۶۲٪ برای الیاف سلولوزی استخراج‌شده از منبع CS تأیید کردند. اثر نوع منبع سلولوز و زمان آسیاب بر قطر متوسط CNF/CMF‌های به‌دست‌آمده از روش آسیاب گلوله‌ای بررسی شد. براساس تصاویر SEM، قطر متوسط بهینه الیاف ۱۰۶ nm پس از ۵ h آسیاب گلوله‌ای برای منبع CS به‌دست آمد. CNF/CMF‌های به‌دست‌آمده با روش پلیمرشدن درجا در مجاورت مونومرهای محلول در آب AMPS، AAm و DADMAC به‌صورت شیمیایی اصلاح شدند. ساختار شیمیایی کامپوزیت‌های پلیمری سنتز شده با FTIR و $^1\text{H-NMR}$ بررسی شد. آزمون TGA تأیید کرد که پایداری گرمایی CNF/CMF‌ها می‌تواند با عمل‌آوری شیمیایی آن‌ها با کوپلیمرهای سنتزی (P(AAm-co-AMPS-co-DADMAC) از حدود 240°C به حدود 320°C افزایش یابد.

از دست‌دادن ۳۰، ۵۰ و ۷۰٪ وزن در نمونه A-PE-(CNF) نیز به‌ترتیب در ۳۷۰، ۴۰۰ و 602°C اتفاق افتاده که بیش از سایر نمونه‌هاست. مقدار خاکستر باقی‌مانده در نمونه‌های مختلف را می‌توان به ناخالصی‌ها و نیز وجود مواد معدنی نسبت داد. مقدار خاکستر نمونه CNF بیش از سایر نمونه‌هاست، این در حالی است که در نمونه‌های اصلاح‌شده با پلیمرها مقدار خاکستر باقی‌مانده، به‌دلیل تخریب زنجیرهای آلی پلیمرهای پیوندیافته بر CNF، کمتر است [۵۶، ۵۷]. نمودارهای DTG نیز تجزیه گرمایی چندمرحله‌ای کامپوزیت‌ها را تأیید کردند. جدول ۶ جزئیات رفتار پایداری گرمایی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

سلولوز با موفقیت از ضایعات کشاورزی برنج (RH) و ساقه ذرت (CS) به‌روش زیست‌محیطی و بدون استفاده از هیچ حلال آلی،

مراجع

- Bian H., Yan G., Tu P., and Chen J.Y., Value-Added Utilization of Wheat Straw :From Cellulose and Cellulose Nanofiber to all-Cellulose Nanocomposite Film, *Membranes*, **12**, 475, 2022.
- Baghel R.S., Reddy C., and Singh R.P., Seaweed-Based Cellulose: Applications, and Future Perspectives, *Carbohydr. Polym.*, **267**, 118241, 2021.
- Li M.C., Wu Q., Song K., Qing Y., and Wu Y., Cellulose Nanoparticles as Modifiers for Rheology and Fluid Loss in Bentonite Water-based Fluids, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 5006-5016, 2015.
- Narkpiban K., Sakdaronnarong C., Nimchua T., Pinmanee P., Thongkred P., and Poonsawat T., The Effect of Mechano-enzymatic Treatment on the Characteristics of Cellulose Nanofiber Obtained from Kenaf (*Hibiscus cannabinus*) Bark, *BioResources*, **14**, 99-119, 2019.
- Zhang L., Tsuzuki T., and Wang X., Preparation of Cellulose Nanofiber from Softwood Pulp by Ball Milling, *Cellulose*, **22**, 1729-1741, 2015.
- Bian H., Tu P., and Chen J.Y., Fabrication of All-cellulose Nanocomposites from Corn Stalk, *J. Sci. Food Agric.*, **100**, 4390-4399, 2020.
- Börjesson M. and Westman G., Crystalline Nanocellulose-Preparation, Modification, and Properties, *Cellulose*, **7**, 2015.
- Trache D., Hussin M.H., Haafiz M.K.M., and Thakur V.K., Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications, *Front. Chem.*, **8**, 392, 2020.
- Rao X., Kuga S., Wu M., and Huang Y., Influence of Solvent Polarity on Surface-Fluorination of Cellulose Nanofiber by Ball Milling, *Cellulose*, **22**, 2341-2348, 2015.
- Zeng J., Hu F., Cheng Z., Wang B., and Chen K., Isolation and Rheological Characterization of Cellulose Nanofibrils (CNFs) Produced by Microfluidic Homogenization, Ball-Milling, Grinding and Refining, *Cellulose*, **28**, 3389-3408, 2021.
- Ibrahim M.M. and El-Zawawy W.K., Extraction of Cellulose Nanofibers from Cotton Linter and Their Composites, *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application: Volume C: Polymer Nanocomposites of Cellulose Nanoparticles*, 145-164, 2015.
- Spence K.L., Venditti R.A., Rojas O.J., Habibi Y., and Pawlak J.J., A Comparative Study of Energy Consumption and Physical Properties of Microfibrillated Cellulose Produced by Different Processing Methods, *Cellulose*, **18**, 1097-1111, 2011.
- Carrillo C.A., Laine J., and Rojas O.J., Microemulsion Systems for Fiber Deconstruction into Cellulose Nanofibrils,

- ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 22622-22627, 2014.
14. Ho T.T.T., Abe K., Zimmermann T., and Yano H., Nanofibrillation of Pulp Fibers by Twin-Screw Extrusion, *Cellulose*, **22**, 421-433, 2015.
 15. Deepa B., Abraham E., Cherian B.M., Bismarck A., Blaker J.J., Pothan L.A., Leao A.L., de Souza S.F., and Kottaisamy M., Structure, Morphology and Thermal Characteristics of Banana Nano Fibers Obtained by Steam Explosion, *Bioresour. Technol.*, **102**, 1988-1997, 2011.
 16. Vazquez A., Foresti M.L., Moran J.I., and Cyran V.P., Extraction and Production of Cellulose Nanofibers, *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application: Volume C: Polymer Nanocomposites of Cellulose Nanoparticles*, 81-118, 2015.
 17. Islam M.T., Alam M.M., Patrucco A., Montarsolo A., and Zoccola M., Preparation of Nanocellulose: A Review, *AATCC J. Res.*, **15**, 17-23, 2014.
 18. Piras C.C., Fernández-Prieto S., and De Borggraeve W.M., Ball milling: A Green Technology for the Preparation and Functionalisation of Nanocellulose Derivatives, *Nanoscale Adv.*, **1**, 937-947, 2019.
 19. Farooq A., Patoary M.K., Zhang M., Mussana H., Li M., Naeem M.A., Mushtaq M., Farooq A., and Liu L., Cellulose from Sources to Nanocellulose and an Overview of Synthesis and Properties of Nanocellulose/Zinc Oxide Nanocomposite Materials, *Int. J. Biol. Macromol.*, **154**, 1050-1073, 2020.
 20. Arun V., Perumal E.M., Prakash K.A., Rajesh M., and Tamilarasan K., Sequential Fractionation and Characterization of Lignin and Cellulose Fiber from Waste Rice Bran, *J. Environ. Chem. Eng.*, **8**, 104124, 2020.
 21. Casanova F., Pereira C.F., Ribeiro L.S., Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., and Vilela C., Comparative Study of Green and Traditional Routes for Cellulose Extraction from a Sugarcane by-Product, *Polymers*, **15**, 1251, 2023.
 22. Hemmati F., Jafari S.M., Kashaninejad M., and Motlagh M.B., Synthesis and Characterization of Cellulose Nanocrystals Derived from Walnut Shell Agricultural Residues, *Int. J. Biol. Macromol.*, **120**, 1216-1224, 2018.
 23. Galiwango E., Rahman N.S.A., Al-Marzouqi A.H., Abu-Omar M.M., and Khaleel A.A., Isolation and Characterization of Cellulose and α -Cellulose from Date Palm Biomass Waste, *Heliyon*, **5**, 12, 2019.
 24. Rana S. and Gupta M., Isolation of Nanocellulose from Hemp (*Cannabis sativa*) Fibers by Chemo-mechanical Method and its Characterization, *Polym. Compos.*, **41**, 5257-5268, 2020.
 25. Abzan N., Abbasian A., Jonoobi M., and Ghasemi I., Cellulose Microfiber Extraction from Leftover Celery Pulp: Chemomechanical Treatments, Structural, Morphological, and Thermal Characterization, *Int. J. Biol. Macromol.*, **253**, 126834, 2023.
 26. Harini K., Ramya K., and Sukumar M., Extraction of Nano Cellulose Fibers from the Banana Peel and Bract for Production of Acetyl and Lauroyl Cellulose, *Carbohydr. Polym.*, **201**, 329-339, 2018.
 27. Melikoğlu A.Y., Bilek S.E., and Cesur S., Optimum Alkaline Treatment Parameters for the Extraction of Cellulose and Production of Cellulose Nanocrystals from Apple Pomace, *Carbohydr. Polym.*, **215**, 330-337, 2019.
 28. Ravindran L., Sreekala M., and Thomas S., Novel Processing Parameters for the Extraction of Cellulose Nanofibres (CNF) from Environmentally Benign Pineapple Leaf Fibres (PALF): Structure-Property Relationships, *Int. J. Biol. Macromol.*, **131**, 858-870, 2019.
 29. Ewulonu C.M., Liu X., Wu M., and Huang Y., Ultrasound-Assisted Mild Sulphuric Acid Ball Milling Preparation of Lignocellulose Nanofibers (LCNFs) from Sunflower Stalks (SFS), *Cellulose*, **26**, 4371-4389, 2019.
 30. Chen C., Wang H., Li S., Fang L., and Li D., Reinforcement of Cellulose Nanofibers in Polyacrylamide Gels, *Cellulose*, **24**, 5487-5493, 2017.
 31. Mahfoudhi N. and Boufi S., Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/Cellulose Nanofibrils Nanocomposite Hydrogels: Effects of CNFs Content on the Hydrogel Properties, *Cellulose*, **23**, 3691-3701, 2016.
 32. Wen Y., Wei B., Cheng D., An X., and Ni Y., Stability Enhancement of Nanofibrillated Cellulose in Electrolytes through Grafting of 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid, *Cellulose*, **24**, 731-738, 2017.
 33. Tchameni A.P., Xie B., Zhang H., Zhao L., Luo M., and Wen J., Thermo-associating Polymers Based on Cross-linked 2-Acrylamido-Methylpropane Sulfonic Acid, Part A: Synthesis and Solution Behavior, *Colloids Surf. A*, **593**, 124611, 2020.
 34. Kampeerappun P., Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid Hydrolysis from Corn Husk, *J. Met. Mater. Miner.*, **25**, 19-26, 2015.
 35. Islam M.S., Kao N., Bhattacharya S.N., Gupta R., and Bhattacharjee P.K., Effect of Low Pressure Alkaline Delignification Process on the Production of Nanocrystalline Cellulose from Rice Husk, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **80**, 820-834, 2017.

36. Siqueira G., Bras J., and Dufresne A., New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate, *Langmuir*, **26**, 402-411, 2010.
37. Korhonen M., *Flocculation/Deflocculation of Cellulosic Materials and Mineral Particles by Polyelectrolyte Complexes and Nanocelluloses*, Aalto University, Helsinki, 2015.
38. Balasubramani V., Nagarajan K., Karthic M., and Pandiyarajan R., Extraction of Lignocellulosic Fiber and Cellulose Microfibrils from Agro Waste-Palmyra Fruit Peduncle: Water Retting, Chlorine-free Chemical Treatments, Physio-chemical, Morphological, and Thermal Characterization, *Int. J. Biol. Macromol.*, **259**, 129273, 2024.
39. Ahuja D., Kaushik A., and Singh M., Simultaneous Extraction of Lignin and Cellulose Nanofibrils from Waste Jute Bags Using One Pot Pre-treatment, *Int. J. Biol. Macromol.*, **107**, 1294-1301, 2018.
40. Baghaei B. and Skrifvars M., All-cellulose Composites: A Review of Recent Studies on Structure, Properties and Applications, *Molecules*, **25**, 2836, 2020.
41. Ludueña L.N., Fasce D.P., Alvarez V.A., and Stefani P.M., Nanocellulose from Rice Husk Following Alkaline Treatment to Remove Silica, *BioResources*, **6**, 1440-1453, 2011.
42. Pavi D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., and Vyvyan J.R., *Introduction to spectroscopy*, 2015.
43. Yi T., Zhang H., Yang Z., Zhao S., Yang K., and Liu M., From Cellulose to Cellulose Nanofibrils-A Comprehensive Review of the Preparation and Modification of Cellulose Nanofibrils, *Materials*, **13**, 5062, 2020.
44. Misra B., Mehta I., and Khetarpal R., Grafting onto Cellulose. VIII. Graft Copolymerization of Poly(ethylacrylate) onto Cellulose by Use of Redox Initiators, Comparison of Initiator Reactivities, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **22**, 2767-2775, 1984.
45. Jamshidi H. and Rabiee A., Synthesis and Characterization of Acrylamide-based Anionic Copolymer and Investigation of Solution Properties, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2014**, 728675, 2014.
46. Bi K. and Zhang Y., Kinetic Study of the Polymerization of Dimethyldiallylammonium Chloride and Acrylamide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 1636-1641, 2012.
47. Khakpour H., Abdollahi M., and Nasiri A., Synthesis, Microstructural Characterization and Hydrophobic Intermolecular Nano-aggregation Behavior of Acrylamide/2-Acrylamido-2-Methy-1-Propane Sulfonic Acid/Butyl Acrylate Co- and Terpolymers, *J. Polym. Res.*, **22**, 1-13, 2015.
48. Zhang X., Jiang G., Xuan Y., Wang L., and Huang X., Associating Copolymer Acrylamide/Diallyldimethylammonium Chloride/Butyl Acrylate/2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonic Acid as a Tackifier in Clay-free and Water-Based Drilling Fluids, *Energy Fuels*, **31**, 5, 4655-4662, 2017.
49. Yavari-Gohar M., Kabiri K., Zohuriaan-Mehr M., and Hashemi S., Thermo-hydrolytic Stability of Swelling Capacity of Super-absorbing Composite Hydrogels Based on AMPS and Acrylamide, *J. Polym. Res.*, **17**, 151-159, 2010.
50. Lichtenstein K. and Lavoine N., Toward a Deeper Understanding of the Thermal Degradation Mechanism of Nanocellulose, *Polym. Degrad. Stab.*, **146**, 53-60, 2017.
51. Sun J., Chang Y., Zhang L., Wang E., and Li Z., Salt-responsive Zwitterionic Polymer Brush Based on Modified Silica Nanoparticles as a Fluid-loss Additive in Water-based Drilling Fluids, *Energy Fuels*, **34**, 1669-1679, 2020.
52. Kabiri K., Mirzadeh H., Zohuriaan-Mehr M.J., and Daliri M., Chitosan-modified Nanoclay-Poly(AMPS) Nanocomposite Hydrogels with Improved Gel Strength, *Polym. Int.*, **58**, 1252-1259, 2009.
53. Saghandali F., Salehi M. B., and Taghikhani V., Synthesis of Cobalt Hydrogel Nanocomposite Based on Acrylamide as an Efficient Chemical for Sand Production Control in Oil Reservoirs, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 543-556, 2023.
54. Francis S., Varshney L., Mitra D., and Sabharwal S., Thermo-gravimetric Approach for Determining the Degree of Conversion in Radiation-Polymerized DADMAC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 668-672, 2009.
55. Hosseinipour A., Abdolrasouli M. H., and Mirzaei M. A., Bioplastic Nanocomposites Based on Polybutylene Succinate Adipate (PBSA)/Aminosilane Modified Noncrystalline Cellulose: Structural, Thermal and Physical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 499-516, 2021.
56. Borsoi C., Zimmermann M. V., Zattera A. J., Santana R. M., and Ferreira C. A., Thermal Degradation Behavior of Cellulose Nanofibers and Nanowhiskers, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **126**, 1867-1878, 2016.
57. De Lima G. F., De Souza A. G., Bauli C. R., Barbosa R. F. d. S., Rocha D. B., and Rosa D. d. S., Surface Modification Effects on the Thermal Stability of Cellulose Nanostructures Obtained from Lignocellulosic Residues, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **141**, 1263-1277, 2020.