



## Woodiconf-15

# تاثیر ژل نانوالیاف سلولزی بر خواص کاغذ (مطالعه مروری)

هادی کنعانی سولا<sup>۱\*</sup>

\* ۱ مسئول مکاتبه، دانش آموخته کارشناسی ارشد فرآورده های چندسازه چوب، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

رایانامه:

Hadi.kanani249@ut.ac.ir

## چکیده:

ژل های نانوالیاف سلولزی یکی از مشتقات سلولز هستند که در زمره ایروژل ها قرار دارند و بنا به دلایلی چون قیمت نسبتاً ارزان، فراوانی و سهولت در تولید، قابلیت اصلاح و بهبود کامپوزیت ها اخیراً مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته اند. ایرژل ها موادی با ساختار نانو محسوب می شوند و کمترین چگالی را نسبت به سایر مواد به خود اختصاص داده اند و به عنوان سبک ترین مواد جامد شناخته شده اند؛ تحقیقات نشان می دهد که این مواد در سال های اخیر در کاربردهای مختلف و متنوعی مورد استفاده قرار گرفته است که صنایع خمیر و کاغذ نیز از این قاعده مستثنی نیست و تحقیقات مختلفی بر روی تاثیر این مواد بر روی برخی ویژگی های کاغذ و مقوا انجام شده است. در این مطالعه مروری که حول همین موضوع بحث می کند، سعی بر آن شده است که تاثیر استفاده از ژل نانوالیاف سلولزی و همچنین شاخص های مهم جربان شناختی (رئولوژی) نانوالیاف سلولزی نظیر نقطه تسلیم، ضریب میرایی، مدول ذخیره و مدول اتلاف و کرنش بحرانی و ارتباط آن ها در تعیین قابلیت تقویت کنندگی شاخص های کششی و ترکیبگی محصولات کاغذ و مقوا مورد بررسی قرار گیرد. یافته های محققان حاکی از آن است که کم تر بودن ضریب میرایی ژل نانوالیاف سلولزی از ۰/۳، بیانگر کشسان بودن زیاد این ژل ها در مقیاس نانومتر می باشد که این خصوصیات دلالت بر وجود ساختار درهم فرورفته شبکه ای نانوالیاف سلولزی و در نتیجه قابلیت تقویتی بیش تر برای کاربردهای مختلف از جمله تقویت استحکام کاغذ و مقوا است. همچنین بطور کلی می توان گفت که کرنش بحرانی در مورد رفتار رئولوژی نانوالیاف سلولزی، تقریباً مستقل از درصد خشکی آن است که این امر نیز نشانگر پایداری خصوصیات ویسکوالاستیکی این ژل ها است و هر میزان شاخص های الاستیک بیش تری داشته باشد، ضریب لاغری نانوالیاف نیز بیشتر خواهد بود و این موضوع به نوبه خود می تواند نقش موثرتری در بهبود خواص استحکامی محصولات کاغذ و مقوا داشته باشد.

کلمات کلیدی: ژل نانوالیاف سلولزی، شاخص های رئولوژی، شاخص های الاستیک، مدول ذخیره و مدول اتلاف



## مقدمه

مواد سلولزی مانند کاغذ و مقوا به دلیل سازگاری با محیط زیست و زیست تخریب پذیری بالا، بازیافت و چاپ پذیری خوب صنایع نقش مهمی در بخش های مختلفی از جامعه مانند ارتباطات، بسته بندی و بهداشتی ایفاء می کنند و متناسب با تغییرات سطح زندگی بشریت همواره در حال ارتقاء کیفیت می باشد. برای تولید این محصولات از مواد سلولزی و غیر سلولزی متنوعی در محیط آبی استفاده می شود که رفتار رئولوژی این مواد به عنوان یک سیال در فرآیندهای تبدیل به محصول می تواند نقش مهمی در شناسایی عملکرد آنها در حین فرآیند تولید و نیز بر ویژگیهای محصولات نهایی داشته باشد.

آرئوژل ها متشکل از دو کلمه هوا (*Air*) و ژل (*Gel*) می باشند و مواد جامدی با تخلخل بالا (منافذ باز زیاد)، مساحت سطح داخلی بالا و هدایت گرمایی پایین هستند و همین موارد آن ها را بدل به موادی با خصوصیات استثنایی و منحصر به فرد می کند. این مواد سرعت صوت پایین (عایق صوتی) و گذردهی اپتیکی یا نوری بالا دارند و به دلیل داشتن چگالی پایین به عنوان سبک، رئولوژی، شکل و جریان مواد علم تغییر تحت شرایط کنترل شده می باشد (۱).

رئولوژی (به فارسی روانه شناسی) در اصل علم جریان و تغییر شکل جریان ها که برهمکنش بین نیروها، تغییر شکل و زمان را توصیف می کند، می باشد؛ یکی از اولین پژوهش های منتشر شده در خصوص رئولوژی مواد در صنایع کاغذ سازی مربوط به سال ۱۹۶۰ می باشد که بر رفتار جریان تبدیل چوب به خمیر کاغذ و سپس نوار کاغذ و تغییر شکل کاغذ در طول فرآیند تبدیل به کاغذ نهایی تمرکز دارد (۲). پژوهش مهم دیگری نیز در سال ۲۰۰۸ به مطالعه مروری خصوصیات جریان سوسپانسیون الیاف خمیر کاغذ بر پوشدهی کاغذ های رنگی به عنوان سیال های غیر نیوتنی پرداخته است (۳). در سال های اخیر نیز پژوهش های فراوانی در خصوص تولید و استفاده از انواع نانوسلولز انجام شده است (۴). خانواده نانوسلولزها عموماً به ۳ شاخه سلولز باکتریایی<sup>۱</sup>، نانوکریستال سلولزی<sup>۲</sup> و نانوالیاف سلولزی<sup>۳</sup> تقسیم می شوند که مهمترین تفاوت آن ها در روش استخراج و شکل ظاهری است، *CNFs* با استفاده از فرایندهای استخراج مکانیکی نظیر هموژنیزاسیون فشار بالا، آسیاب و تخلیص، جداسازی می شوند، در حالی که استخراج *CNCs* عمدتاً توسط هیدرولیز اسیدی صورت می گیرد و اخیراً نیز مطالعات اندکی در خصوص استخراج نانو سلولز از زیست توده ها با استفاده از سایر مواد شیمیایی نظیر آمونیوم پرسولفات و هیدروژن پراکساید انجام شده است (۷۵).

در این مطالعه، به طور مشخص بر روابط بین شاخص های رئولوژی نانوالیاف سلولزی (۵، ۶، ۷) به عنوان کوچکترین واحدهای گیاهی که دارای دسته جاتی از رشته های سلولزی با مناطق بی شکل و منظم، دارای پهنای ۵ تا ۲۰ نانومتر و طول چند صد نانومتر، بر خصوصیات نهایی محصولات کاغذی پرداخته شده است. نانوالیاف سلولزی (*CNFs*) به دلیل سطح ویژه (۸)، ضریب لاغری (۹)، مدول ینگ زیاد (۹، ۱۰) و همچنین هزینه کم (۱۱)، وزن کم (۱۰) فراوانی (۱۲)، تجدید پذیری و زیست تخریب پذیر بودن (۱۳) غیرسمی بودن، پایداری، سختی بالا، واکنش پذیری سطح بالا، اثر تقویت کننده خوب و پتانسیل بالا (۷۴) برای کاربردهای مشابه

<sup>1</sup> Bacterial cellulose

<sup>2</sup> Cellulose nanocrystal

<sup>3</sup> Cellulose nanofibers



در قیاس با رقبای خود، به عنوان معرف های چندکاره در زمینه های مختلف مثل کاغذ (۱۴، ۱۵)، فیلم های بسته بندی (۱۶، ۱۷)، فرآورده های مرکب مهندسی (۱۸)، مواد زیست پزشکی (۱۹)، هیدروژل ها (۲۰)، آبروژل ها (۲۱) ابرخازن ها (۲۲) کاربرد دارند.

آبروژل ها شامل نانوذراتی هستند که در یک شبکه سه بعدی با درجه تخلخل بالا قرار دارند (۷۴). در مورد خصوصیات رئولوژی ژل نانوالیاف سلولزی از خمیر کاغذهای مختلف موارد دیگری نیز گزارش شده است (۳، ۲۳، ۲۴، ۲۵، ۲۶، ۲۷). عموماً عملکرد مواد ساخته شده بر پایه *CNFs* به شدت به خصوصیات آنها، مانند اندازه سه بعدی، بار الکتریکی سطحی، درجه بلوری، ضریب لاغری، ریز ساختار پراکنش و ویژگی های رئولوژی (۲۳، ۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱، ۳۲، ۳۳) وابسته است. بنابراین، محصولاتی که در آنها از *CNFs* استفاده شده است می توانند با خصوصیات انحصاری تولید شوند. بنابراین شناخت روابط بین خصوصیات *CNFs* با خصوصیات محصولات تولیدی برای آشکارسازی و کاربردی کردن عملکرد *CNFs* می تواند مفید باشد. به همین دلیل، بررسی عوامل فرآیند تولید، ساختار، مرفولوژی و رفتار رئولوژی *CNFs* در سال های اخیر همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است (۵، ۲۳، ۲۵، ۳۱، ۳۲، ۳۴، ۳۵، ۳۶، ۳۷، ۳۸، ۳۹، ۴۰، ۴۱). بر اساس این پژوهش ها مشخص شده است که رفتار رئولوژی *CNFs* شبه پلاستیک و تیکسوتراپی (وابسته زمان) است (۲۳، ۲۶، ۳۲، ۴۲، ۴۳، ۴۴، ۴۵). در ضمن، *CNFs* تولیدی از منابع سلولزی مختلف، نظر به تفاوت در ترکیبات شیمیایی، درجه بلوری، درجه فیبریلی شدن، ضریب لاغری، طول الیاف و مراحل تولید، خصوصیات متمایزی دارند که ضرورت دارد برای استفاده هدفمند *CNFs* در کاغذسازی، روابط بین خواص رئولوژی *CNFs* و خصوصیات محصولات کاغذ و مقوا برای ارزیابی عملکرد *CNFs* مورد بررسی قرار گیرد.

با وجود اینکه رئولوژی سوسپانسیون خمیر کاغذ برای کاغذسازی طور به گسترده مورد بررسی قرار گرفته است (۳، ۴۶، ۴۷، ۴۸)، رئولوژی و خصوصیات *CNFs* به نیز طور گسترده بررسی شده است (۲۷، ۳۱، ۳۶، ۳۷، ۳۹، ۴۵، ۴۷، ۴۹، ۵۰، ۵۱، ۵۲، ۵۳، ۵۴، ۵۵). اما گزارش های محدودی در خصوص اثر خصوصیات رئولوژی نانوسلولز در کاغذسازی گزارش شده است (۱۵، ۵۶، ۵۷، ۵۸، ۵۹) که در آنها هم به بررسی محدود اکتفا شده است؛

در این مطالعه مروری به بررسی رئولوژی ژل نانوالیاف سلولزی به عنوان نوعی سیال غیریونی برای تولید کاغذ و مقوادرخته شده است. در جدول ذیل برخی از پارامترهای مهم در رئولوژی ارائه شده است. استفاده از علم رئولوژی با توجه به تنوع منابع لیگنوسلولزی مورد استفاده و روش های تولید نانوالیاف سلولزی از آن ها می تواند روش اقتصادی تری برای شناسایی و معرفی خصوصیات و عملکرد نانوالیاف سلولزی تولید شده باشد. عملکرد و خصوصیات نانوالیاف سلولزی از طریق بررسی شاخص های رئولوژی (جدول ۱) می تواند قابلیت آن در بهبود ویژگی های کاغذ تولیدی را نشان دهد (۵، ۶۰). بنابراین انتظار می رود با شناسایی شاخص های رئولوژی ژل و حتی سوسپانسیون نانوالیاف تولیدی از خمیر کاغذهای مختلف قبل از استفاده در تولید کاغذ و مقوا، بتوان قابلیت آنها را در اصلاح خصوصیات محصول تولیدی پیش بینی کرد.



جدول ۱: برخی از پارامترهای متداول در علوم رئولوژی

گرانروی	Viscosity, $\eta$ , Pascal.sec
مدول یانگ	Young's modulus (Shear, Rigidity modulus) (G), N/m <sup>2</sup> , Pascals
مدول ذخیره	Storage modulus (Elastic, Viscoelastic modulus) (G'), Pascals
مدول اتلاف یا گرانروی	Loss modulus (Viscous modulus) (G''), Pascals
بسامد نیروی وارده	Angular frequency (Frequency of oscillation) ( $\omega$ )
سرعت برشی	Shear rate ( $\dot{\gamma}$ ), s <sup>-1</sup>
کرنش برشی	Shear strain ( $\gamma$ ), %
تنش برشی	shear stress ( $\tau$ ), N/m <sup>2</sup> = Pa
تنش گرانروی	viscous stress ( $\tau'$ ), N/m <sup>2</sup> = Pa
تنش الاستیک	Elastic stress ( $\tau''$ ), N/m <sup>2</sup> = Pa
نقطه تسلیم	Yield point
تنش تسلیم	Yield stress ( $\sigma$ )
کرنش تسلیم (کرنش بحرانی)	(Yield strain (Critical strain) ( $\gamma_c$ ))
رویش کرنش نوسانی	Oscillatory strain sweep
کنترل کرنش نوسانی	Oscillatory strain control
رویش سرعت برشی	Shear rate sweep
ضریب میرایی	damping coefficient, (G''/G'), Tang $\delta$

از لحاظ علم رئولوژی، سیال ها با توجه به پیروی از قانون نیوتن، به دو دسته نیوتنی<sup>۱</sup> و غیرنیوتنی<sup>۲</sup> تقسیم می شوند (۶۱). در سیال های نیوتنی، گرانروی، فقط تابع دما و فشار بوده و مستقل از جریان شدت اعمال شده (سرعت برشی) است. همچنین رابطه تنش برشی نیز در این نوع سیال ها با سرعت برشی خطی است. در حالیکه، در سیال های غیرنیوتنی، گرانروی علاوه بر دما و فشار، تابعی از سرعت برشی می باشد و رابطه تنش برشی نیز در این نوع سیال ها با سرعت برشی غیرخطی است.

این سیال ها با توجه به رابطه آن ها با زمان به دو گروه زیر تقسیم می شوند:

الف) **مستقل از زمان:** شامل سیال های شبه پلاستیک، برش-سخت (دیلاتانت<sup>۳</sup>)، برش-نرم، شبه پلاستیک با نقطه تسلیم برابر با نقطه پلاستیک.

ب) **وابسته به زمان:** شامل سیال های تیکسوتروپی<sup>۴</sup> (کاهش گرانروی با گذشت زمان) و رئوپکسی<sup>۵</sup> (افزایش گرانروی با گذشت زمان) (شکل ۱) تقسیم می شوند (۶۲، ۶۳).

<sup>1</sup> Newtonian liquids

<sup>2</sup> Non-Newtonian liquids

<sup>3</sup> Pseudo plastic

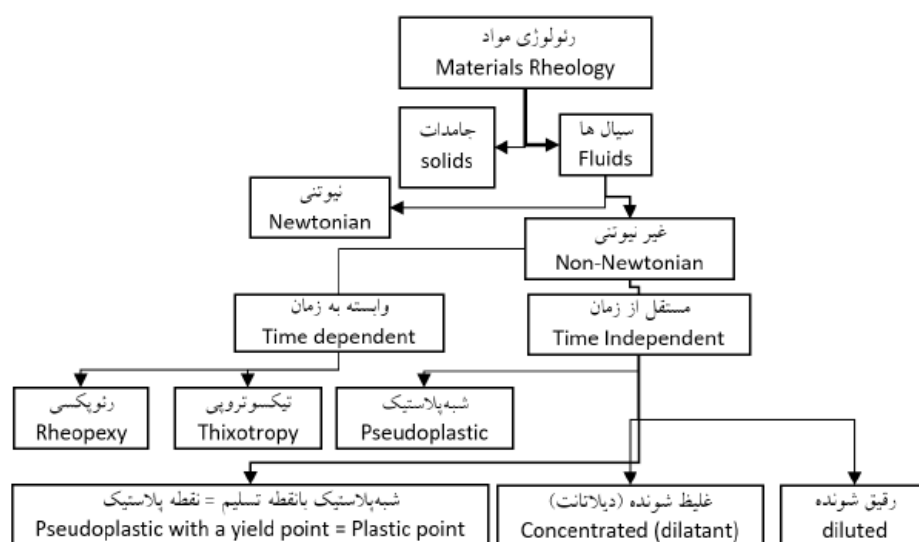
<sup>4</sup> Thixotropic

<sup>5</sup> Rheopexy



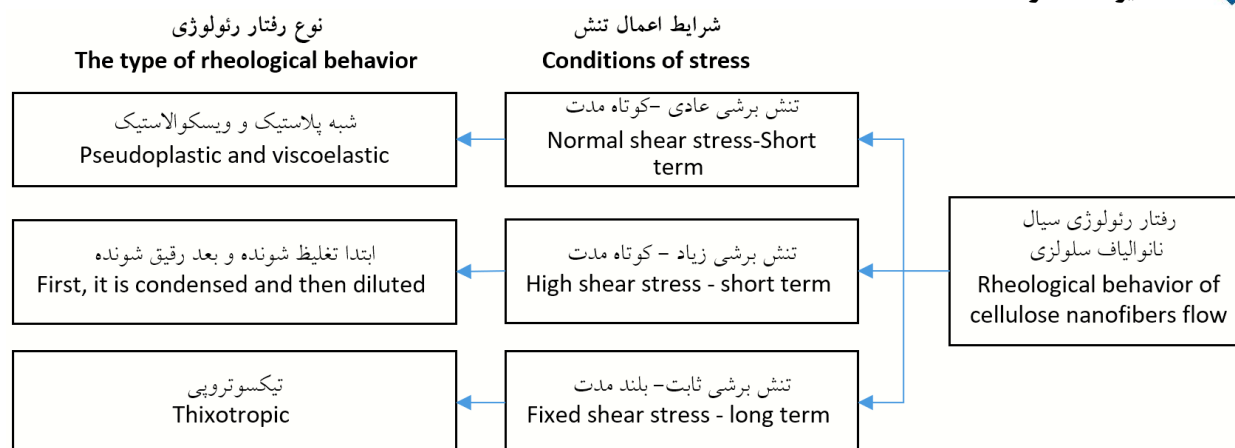
گران روی نانوالیاف سلولزی تحت تنش برشی کم و متوسط، با افزایش سرعت برشی کاهش می یابد، بنابراین رفتار شبه پلاستیک دارد (۲۳)، اما در سرعت های برشی زیاد ابتدا گرانروی نانوالیاف سلولزی افزایش و سپس کاهش می یابد (۲۵).

این رفتار نانو الیاف سلولزی چنین توجیه می شود که در سرعت برشی زیاد، به دلیل عدم توانایی آب برای پر نمودن فواصل بین الیاف در سیال، گران روی افزایش می یابد. اما با گذشت زمان کم کم آب جای خود را در بین نانو الیاف باز نموده و اصطکاک بین نانوالیاف کاهش می یابد که منتهی به افت گرانروی می شود. کاهش گرانروی نانوالیاف سلولزی تحت سرعت برشی ثابت با گذشت زمان دلالت بر رفتار تیکسوتروپی دارند (۲۷، ۲۹).



شکل ۱: تقسیم بندی شماتیکی رفتار رئولوژیکی مواد (۶۲، ۶۳).

سیال ها همچنین بر مبنای نوع پاسخ به تنش اعمالی و کرنش ایجاد شده، به دو دسته گرانرو و ویسکوالاستیک تقسیم بندی می شوند. در سیال های گرانرو تنش های اعمالی صرف جریان یا تغییر شکل غیر قابل برگشت می شود؛ در حالی که سیال های ویسکوالاستیک، درصدی از تنش های اعمالی در آن ها صرف جریان یا تغییر شکل و بقیه به صورت انرژی قابل برگشت ذخیره می شود. نانو الیاف سلولزی در این تقسیم بندی جزء سیال های ویسکوالاستیک قرار می گیرد (۲۳ و ۴۲). سیال های ویسکوالاستیک به معرفی رفتار مواد نیمه جامد/ نیمه جامد می پردازد. این سیال ها رفتاری وابسته به زمان در بلند مدت دارند. در بررسی شاخص های رئولوژی، نشان داده شده است که نانو الیاف سلولزی با ساختار رشته ای درهم فرو رفته، ویژگی های خود را به طور ثابت در کوتاه مدت، حفظ می کند (۲۶). خصوصیات رئولوژی نانو الیاف سلولزی را می توان به صورت شکل ۲ خلاصه نمود.



شکل ۲: تقسیم بندی شماتیکی رفتار رئولوژیکی سیال نانوالیاف سلولزی (۲۳).

با توجه به رفتار خصوصیات رئولوژی نانوالیاف سلولزی در شکل ۲، نانوالیاف سلولزی تولید شده از منابع خمیرکاغذی های مختلف انتظار می رود خصوصیات رئولوژی معینی داشته باشند. بنابراین از دانش رئولوژی می توان به عنوان ابزاری برای شناسایی این خصوصیات استفاده نمود. از این رو با مطالعه رفتار رئولوژی نانوالیاف سلولزی به عنوان یک محصول، به نانو بودن یا نبودن الیاف سلولزی و حتی میزان توانمندی آن به عنوان یک ژل در صورت استفاده برای بهبود خصوصیات خمیر کاغذ می توان پی برد (۲۳).

برای این منظور خصوصیات رئولوژی یک ژل نانوالیاف سلولزی را به عنوان نمونه مورد تحلیل و بررسی قرار می دهیم.

### رئولوژی ژل نانوالیاف سلولزی - تأثیر ویژگی های نانوالیاف سلولزی:

ویژگی های رئولوژی ژل نانوالیاف سلولزی معمولاً مشابه هر ژل به غلظت و دمای کل ژل و خصوصیات مرفولوژی و شیمیایی مواد سازنده ژل وابسته می باشد (۶۴). در بسیاری از ژل پل مرها، مدول ذخیره و اتلاف تابع غلظت محلول مورد بررسی قرار می گیرد و رابطه ای چون  $G' \propto \eta^n$  مشاهده شده است که  $\eta$  همان غلظت پلیمر و  $n \approx 2 - 1/8$  است؛ درحالی که برای برخی از پلیمرها نظیر پلی ساکاریدها  $n$  در حدود ۴ الی ۷ گزارش شده است، مقدار  $n$  برای سوسپانسیون حاصل از خمیر حل شونده در حلال آلی، نانوکریستال سلولز و میکروکریستال در حدود ۲/۱۴ گزارش شده است (۲).

بر پایه این گزارش ها، پلیمرهایی که دارای ساختار شبکه ای محکم می باشند اگر با افزایش غلظت آنها مقاومت شبکه ای نیز افزایش شدید نشان دهد، مقدار  $n$  بیشتری خواهند داشت. مقدار  $n$  برای نانوالیاف سلولزی حدود ۲/۲۵ تا ۳ گزارش شده است (۲۶). با توجه به این که مقدار  $n$  یک مشخصه برای هر ماده ای از پلیمرها است، با تعیین آن می توان نوع ژل را مشخص نمود. به عنوان مثال بیش تر بودن  $n$  دلالت بر بیش تر بودن شاخص های الاستیسیته آن می باشد. معمولاً دمای محیط و مدت زمان نگهداری نیز بر مدول ژل ها تأثیر می گذارد. رویه موجود در مورد ژل نانوالیاف سلولزی نیز تأیید شده است که افزایش دمای ژل و مدت زمان نگهداری آن نه تنها موجب کاهش گرانیوی می گردد بلکه مدول ذخیره و مدول اتلاف را نیز کاهش می دهد (۲۴، ۴۴، ۶۶).



خصوصیات ریزساختار و شیمیایی خمیرکاغذ مصرفی برای تولید ژل نانوالیاف سلولزی، ویژگی های رئولوژی محصول را تحت تأثیر قرار می دهد. گزارش شده است که بیش تر بودن درجه بسپارش سلولز در نانوالیاف سلولزی موجب افزایش رفتار ویسکوالاستیک می شود؛ از آنجایی که بیش تر بودن درجه بسپارش نانوالیاف به نوعی دلالت بر بلند بودن رشته های سلولزی و تشکیل شبکه های در هم تنیده می کند، خواص الاستیک بیش تری به ژل نانوالیاف سلولزی می دهد (۲۶). در رابطه با تأثیر خصوصیات شیمیایی نانوالیاف سلولزی بر ویژگی های رئولوژی، منبع این نانوالیاف از خمیرکاغذ است که معمولاً به روش مکانیکی و یا شیمیایی و یا ترکیبی از دو روش تولید می شوند. روش های خمیرسازی مکانیکی نسبت به شیمیایی، خمیرکاغذی با الیاف کوتاه و با مقدار ریز ذره بیش تری تولید می کند که علاوه بر سلولز، دارای همی سلولزها، لیگنین و مقدار کمی پکتین و مواد استخراجی هستند.

این در حالی است که الیاف خمیرکاغذ تولیدی به روش شیمیایی عمده تاً دارای سلولز می باشد و درصد دیگر ترکیبات ناچیز است. این تفاوت ها می تواند منجر به انعطاف پذیری بیش تر ژل نانوالیاف حاصل از خمیرکاغذ شیمیایی شود. در بررسی دقیق تر، با توجه به ساختار رشته ای سلولز در مقابل ساختار شاخه ای همی سلولزها و ساختار متراکم در لیگنین موجود در خمیرکاغذ شیمیایی می توان انتظار داشت که ژل نانوالیاف تولیدی از خمیرکاغذ شیمیایی در شرایط مشابه، خصوصیات رئولوژی قوی تری داشته باشد. البته، در خمیرکاغذ مکانیکی، به دلیل وجود پکتین، همی سلولزها و حتی لیگنین به صورت تقریباً طبیعی، حالت چسبندگی بیش تری در ژل نانوالیاف تولیدی ایجاد می کنند که شرایط حاضر می تواند منتهی به ایجاد خواص ویسکوالاستیک بیش تری شود (۲۳). در ضمن میزان اسیدیته و مقدار بار الکتریکی ژل نانوالیاف سلولزی نیز می تواند در خصوصیات رئولوژی آن تأثیرگذار باشد (۶۷).

در این رابطه سلولز و همی سلولزها به طور ذاتی بار منفی دارند و لیگنین نیز می تواند تقریباً بدون بار تلقی شود. بنابراین به لحاظ شیمیایی انتظار می رود هر گونه مواد باردار کاتیونی که به سوسپانسیون اضافه شود موجب تقویت خواص ویسکوالاستیکی ژل نانوالیاف سلولزی شود. بنابراین همین پتانسیل ها همراه سطح ویژه زیاد، نسبت طول به عرض زیاد و انعطاف پذیری نانوالیاف حاصل از خمیرکاغذ برای ایجاد شبکه، سبب انتقال تنش در آن و به عبارتی رفتار متمایل به الاستیک می شود و آن را از دیگر سوسپانسیون مواد جامد متفاوت می سازد (۶۸).

مشابه همه ژل ها، ویژگی های رئولوژی نانوالیاف سلولزی علاوه بر موارد فوق، وابسته به غلظت آن نیز می باشد (۲۳، ۶۴)؛ در ضمن اگر روش تولید این ژل مکانیکی باشد، غلظت اولیه ماده سلولزی قبل از همگن سازی و شرایط همگن سازی می تواند ویژگی های رئولوژی ژل حاصل را تغییر دهد، به طوری که با افزایش غلظت ژل نانوالیاف سلولزی می توان انتظار مدول ذخیره و اتلاف بیش تری را داشت، اگرچه میزان کرنش بحرانی و تنش تسلیم تغییر چشمگیری نخواهد داشت (۲۳).

## شاخص های رئولوژی مهم در ارزیابی ژل نانوالیاف سلولزی

در سیال های گرانیو کلاسیک، تغییرات مدول ذخیره و اتلاف وابسته به تغییرات بسامد نیروی وارده ( $\omega$ ) می باشد. به طوریکه  $G' \propto \omega^1$  و  $G'' \propto \omega^2$  بوده و  $G' \gg G''$  است. در حالی که یک ژل ایده آل که به طور کشسان عمل می کند،  $G' \propto \omega^0$  است و این یعنی تغییرات مدول ذخیره مستقل از تغییرات بسامد نیروی وارده می باشد و نیز  $G' \gg G''$  است (۶۹). در سنجش های ویسکوالاستیکی نیز مدول ذخیره یا کشسانی ( $G'$ ) به عنوان حساسترین پارامتر بیش از ۳ برابر مدول اتلاف یا گرانیو ( $G''$ ) می باشد (۴۵)؛ مضافاً این که، ضریب میرایی یا مقدار تانژانت اختلاف فاز، از نسبت مدول اتلاف به مدول ذخیره ( $G''/G'$ ) به دست





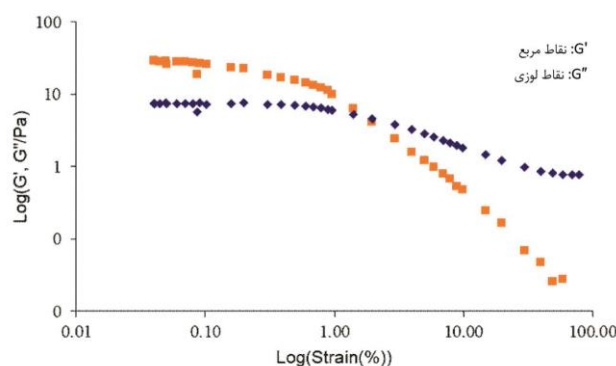
اولین همایش ملی فناوری های نوین در سازه های چوبی و مهندسی مبلمان با رویکرد فنی و مهارتی  
۲۸ آذر ۱۴۰۲  
ایران - تهران

می آید، به عنوان معیاری برای میزان کشسان بودن ژل نانوالیاف لحاظ می شود که هر چقدر کم تر باشد میزان الاستیسیته ژل نانوالیاف بیش تر خواهد بود (۲۶). از دیگر ویژگی های مهم رئولوژی که در مورد ژل نانوالیاف هم دارای اهمیت است، می توان به کرنش بحرانی، تنش تسلیم، نقطه تسلیم و رابطه بین مدول با غلظت ژل اشاره نمود.

بیش تر بودن کرنش بحرانی - حداکثر مقدار کرنشی که ماده هنگام وارد شدن تنش دریافت می کند - و تنش تسلیم - حداکثر مقدار تنشی که ماده هنگام کرنش دریافت می کند - می تواند به عنوان شاخص هایی برای الاستیک و همگنی بیش تر ژل نانوالیاف محسوب گردد که هر چه مقدار تنش تسلیم بیش تر باشد نشان دهنده قابلیت تقویت کنندگی استحکامی بیش تر نانوالیاف سلولزی محسوب می شود.

از طرفی هر چه مقدار کرنش بحرانی بیش تر باشد می تواند منتهی به افزایش انرژی جذب کششی محصول کاغذی نهایی شود. در واقع، با افزایش تنش از یک مرحله، همگنی ژل کاهش می یابد و از حالت تک فازی که به صورت کشسان رفتار می کند و به حالت چندفازی با رفتار ویسکوز تبدیل می شود. این عمل سبب افت مدول ذخیره و اتلاف می شود. کرنش بحرانی نیز معمولاً برای پیش بینی تنش تسلیم ژل با هدف ارزیابی میزان پایداری یک ژل ویسکوالاستیک مورد استفاده قرار می گیرد.

نقطه تسلیم به عنوان نقطه تلاقی مدول ذخیره و اتلاف در مد کرنش برشی نیز به دلیل تغییر ماهیت ژل از این نقطه به بعد از حالت شبه جامد به شبه مایع، دارای اهمیت می باشد (شکل ۳). ژل نانوالیاف سلولزی نیز به همین صورت رفتار می کند و بنابراین به طور خلاصه ژل نانوالیاف سلولزی در دسته ژل های ویسکوالاستیکی قرار می گیرد، که در این نوع ژل ها بیش تر بودن شاخص های ویسکوالاستیکی آن دلالت بر عملکرد بهتر آن برای بهبود خواص استحکامی در صورت استفاده در فرآورده های مرکب می کند (۷۰) و در مورد نانوالیاف سلولز، داشتن گرانشی بیش تر در غلظت معین نشان از بیش تر بودن ضریب لاغری گزارش شده است (۷۱) که انتظار می رود با افزایش ضریب لاغری نانوالیاف سلولزی، عملکرد آن برای بهبود خواص استحکامی تقویت شود (۷۲، ۷۳)؛ بنابراین، بیش تر بودن شاخص های الاستیک ژل نانوالیاف سلولزی می تواند نشانه مناسب تر بودن کیفیت و در نهایت قابلیت بیش تر در تقویت خواص استحکامی مانند شاخص های کششی، ترکیبگی محصولاتی مثل کاغذ و مقوا باشد.



شکل ۳- نقطه تسلیم به عنوان نقطه تلاقی مدول ذخیره و مدول اتلاف ژل نانوالیاف سلولزی (۲۳).

جدول ۲ نمونه ای از خصوصیات یک ژل نانوالیاف سلولزی را نشان می دهد که به عنوان مطالعه موردی به اختصار مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس تحلیل این اطلاعات، ملاحظه می شود که:





اولین همایش ملی فناوری های نوین در سازه های چوبی و مهندسی مبلمان با رویکرد فنی و مهارتی  
۲۸ آذر ۱۴۰۲  
ایران - تهران

۱- مقادیر عددی مدول ذخیره، به عنوان حساس ترین پارامتر در سنجش های ویسکوالاستیکی، حدود ۴ برابر مدول اتلاف در غلظت های مشابه می باشد که دلالت بر رفتار مشابه ژل ویسکوالاستیک، با میزان الاستیسیته قابل توجه، برای همه ژل ها با درصد خشکی مختلف می باشد.

۲- مقادیر ضریب میرایی برای همه ژل ها تقریباً برابر با هم و کمتر از ۰/۳ است ( $\tan \delta \approx 0/25$ ) که نشان دهنده کشسان بودن زیاد این ژل ها می باشد. این خصوصیات خود دلالت بر وجود ساختار درهم فرورفته شبکه ای نانوالیاف سلولزی و در نتیجه قابلیت تقویتی بیش تر برای کاربردهای مختلف از جمله تقویت استحکام کاغذ و مقوا است.

۳- اگرچه مدول ذخیره و اتلاف با افزایش غلظت ژل های نانوالیاف سلولزی بهبود نشان می دهد، ولی نسبت  $G''/G'$  یا همان تانژانت دلتا - ضریب میرایی - همواره ثابت مانده است که دلالت بر ثبات خصوصیات رئولوژی ژل نانوالیاف سلولزی است. البته کاهش جزئی مقدار ضریب میرایی نشان می دهد که ژل نانوالیاف در غلظت های کم تر، خواص گراندرو بیش تری را دارد. در عوض، در غلظت های زیاد تر، خواص الاستیسیته آن بیش تر می شود.

۴- کرنش بحرانی در مورد رفتار رئولوژی نانوالیاف سلولزی، تقریباً مستقل از درصد خشکی آن ظاهر شده است که دلالت بر پایداری خصوصیات ویسکوالاستیکی این ژل ها دارد.

جدول ۲: مشخصات رئولوژی ژل نانوالیاف تولیدی از سوسپانسیون های خمیر کاغذ کرافت رنگ بری نشده پوست کف با درصد خشکی متفاوت و نیز پس از رقیق سازی به درصد خشکی برابر (حدود یک درصد) (۲۳).

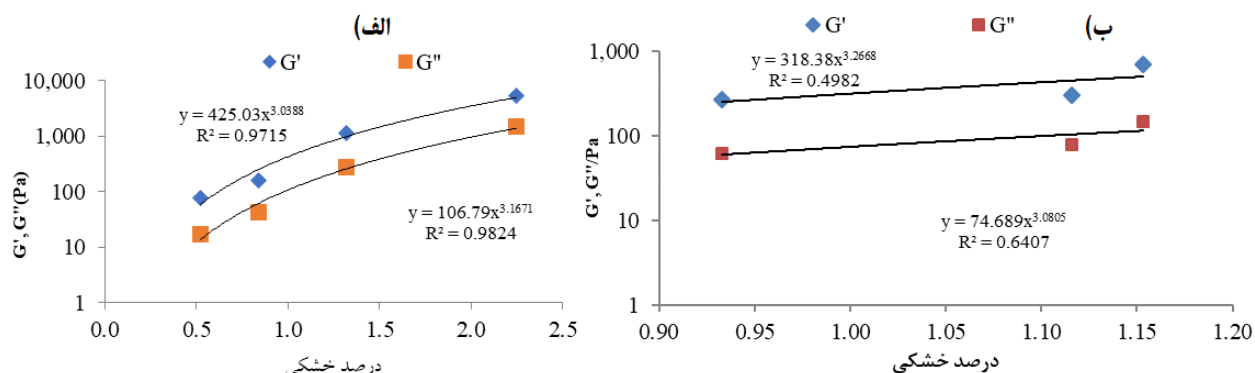
$\sigma$	$\gamma_c$ (%)	$G''/G'$	$G''$ (Pa)	$G'$ (Pa)	درصد خشکی ژل نانوالیاف Nanofibers gel consistency percentage
15.89	0.52	0.28	1516	5325	2.25
13.51	0.52	0.24	274	1140	1.32
15.07	0.52	0.27	42	156	0.84
11.89	0.52	0.22	17	76	0.52
13.97	0.52	0.25	147	593	1.5 from 5.5
13.09	0.52	0.23	63	271	0.93 from 3.68
14.52	0.52	0.26	79	305	1.12 from 2.74

$G'$  و  $G''$ : اولین اعداد به دست آمده از اندازه گیری روابط بسامد - مدول؛  $\gamma_c$ : کرنش بحرانی؛  $\sigma$ :  $\text{Arc tang}(G''/G')$

در شکل ۴ دو نمونه موردی از رابطه مدول ذخیره و اتلاف با درصد خشکی ژل نانوالیاف سلولزی نشان داده شده است که به اختصار بررسی می کنیم.



اولین همایش ملی فناوری های نوین در سازه های چوبی و مهندسی مبلمان با رویکرد فنی و مهارتی  
۲۸ آذر ۱۴۰۲  
ایران - تهران



شکل ۴- روابط لگاریتمی مدول ذخیره و اتلاف، با تغییرات درصد خشکی سوسپانسیون های به کار گرفته شده در بسامد ۰/۱ هرتز: (الف) خمیر کاغذ کرافت رنگ بری نشده پوست کنف جهت تولید ژل نانوالیاف، (ب) ژل نانوالیاف رقیق حاصل از ژل نانوالیاف تولیدی غلیظ (۲۳).

#### بر اساس اطلاعات شکل ۴ می توان گفت که:

- مدول ذخیره و اتلاف با افزایش درصد خشکی ژل نانوالیاف سلولزی افزایش می یابد.
- ژل نانوالیاف تولیدی غلیظ و رقیق شده دارای رابطه نمایی با توان ۳ با درصد خشکی ( $\Delta G \propto x^3$ ) می باشند.
- رابطه نمایی با توان ۳ بین مدول و درصد خشکی، به عنوان یکی از معیارهای دست یابی به ژل الیاف سلولزی در مقیاس نانو می باشد که بدون نیاز به بررسی تصاویر الکترونی دست یابی به ژل های نانوالیاف سلولزی از الیاف سلولزی، با ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر را پیش بینی می کند (۲۶).

#### نتیجه گیری

ژل های نانوالیاف سلولزی با توجه به داشتن خواص منحصر به فردی چون ساختار اسفنجی و بسیار متخلخل، عایق حرارتی خوب، دانسیته کم و سطح داخلی زیاد امروزه در بسیاری از کاربردهای سلولزی بویژه تولید کاغذ و مقوا مورد توجه محققین قرار گرفته است. از طرفی نیز سلولز به عنوان یک ماده تجدید پذیر، دوستدار محیط زیست، ارزان قیمت و زیست تخریب پذیر جایگاه خاصی در صنعت دارد. ژل نانوالیاف سلولزی امروزه با روش های مختلفی تولید و برای کاربردهای متنوع از جمله تولید فرآورده های کاغذ و مقوا مورد تحقیق و پژوهش می باشد. یکی از بهترین و ساده ترین روش های ارزیابی کیفیت این ژل های تولیدی از منابع گوناگون و با روش های مختلف، ارزیابی شاخص های رئولوژی آنها مانند نقطه تسلیم، ضریب میرایی و رابطه مدول های ذخیره و اتلاف با درصد خشکی می باشد. این شاخص ها نه تنها تفاوت کیفی ژل ها را نسبت به هم مشخص می سازند، بلکه میزان توانمندی آنها را از طریق آشکارسازی قابلیت الاستیکی بودنشان، برای تقویت ویژگی های استحکامی مثل شاخص های کششی و ترکیب در محصول کاغذ و مقوا مشخص خواهد نمود. در مجموع ژل نانوالیاف سلولزی در دسته ژل های ویسکوالاستیک قرار می گیرد که بیش تر بودن شاخص های ویسکوالاستیک آن، در درصد خشکی یکسان، نشانه همگنی و ضریب لاغری بیش تر و در نهایت قابلیت بیش تر در تقویت خواص استحکامی محصولات کاغذ و مقوا را دارد.



1. Bao, X., Lee, N.C., Raj, R.B., Rangan, K., and Maria, A. 1998. Engineering solder paste performance through controlled stress rheology analysis. *Soldering & Surface Mount Technology*. 10: 26-35.
2. Nissan, A.H., Higgins, H.G., and Lagani Jr, A. 1960. The significance of rheology in the making and using of paper. *Transactions of the Society of Rheology*. 4: 1. 207-232.
3. Bousfield, D.W. 2008. Rheological issues in the paper industry. *Rheology Reviews*. 6: 47-70.
4. Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A. and Guan, G. 2018. Nanocellulose: extraction and application. *Carbon Resources Conversion*. 1: 1. 32-43.
5. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., and Dorris, A. 2011. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 50: 5438-5466.
6. Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M., and Isogai, A. 2006. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from tempocatalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*. 7: 1687-1691.
7. Sakurada, I., Nukushina, Y., and Ito, T. 1962. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry*. 57: 651-660.
8. Liu, P., Borrell, P.F., Božič, M., Kokol, V., Oksman, K., and Mathew, A.P. 2015. Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> And Fe<sup>3+</sup> from industrial effluents. *J. Hazard. Mater.* 294: 177-185.
9. Dufresne, A. 2013. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. *Materials Today*. 16: 220-227.
10. Maiti, S., Jayaramudu, J., Das, K., Reddy, S.M., Sadiku, R., Ray, S.S., and Liu, D. 2013. Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor. *Carbohydrate Polymers*. 98: 562-567.
11. Yan, C., Wang, J., Kang, W., Cui, M., Wang, X., Foo, C.Y., Chee, K.J., and Lee, P.S. 2014. Highly stretchable piezoresistive graphene-nanocellulose nanopaper for strain sensors. *Advanced Materials*. 26: 2022-2027.
12. Wicklein, B., Kocjan, A., Salazar- Alvarez, G., Carosio, F., Camino, G., Antonietti, M., and Bergström, L. 2015. Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide. *Nature Nanotechnology*. 10: 277-283.
13. Kim, J.H., Shim, B.S., Kim, H.S., Lee, Y.J., Min, S.K., Jang, D., Abas, Z., and Kim, J. 2015. Review of nanocellulose for sustainable future materials. *Inter. J. Prec. Engin. Manufact. Green Technol.* 2: 197-213.
14. Rezayati-Charani, P., Dehghani- Firouzabadi, M., Afra, E., Blademo, Å., Naderi, A., and Lindström, T. 2013. Production of microfibrillated cellulose from unbleached kraft pulp of kenaf and scotch pine and its effect on the properties of hardwood kraft: microfibrillated cellulose paper. *Cellulose*. 20: 2559-2567.
15. Brodin, F.W., Gregersen, O.W., and Syverud, K. 2014. Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material-A Review. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 29: 156-166.
16. Choo, K., Ching, Y., and Chuah, C. 2017. Physiochemical and barrier properties of polyvinyl alcohol/chitosan/ tempo-oxidized cellulose nanofibers composite films. *J. Polymer Mater.* 34: 223.
17. Rezayati-Charani, P., and Dehghani Firouzabadi, M. 2015. Comparison of produced film of cellulose nanofibers by dried and vacuum filtrated method from unbleached kraft pulp of kenaf bast fiber. *J. For. Wood Prod.* 62: 2. 317-328. (In Persian)



18. Mavelil-Sam, R., Deepa, B., Koshy, R.R., Mary, S.K., Pothan, L.A., and Thomas, S. 2017. Rheological properties of nanocomposites based on cellulose nanofibrils and cellulose nanocrystals. Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites. Wiley-VCH verlag GmbH & Co. KGaA. USA. Pp: 481-521.
19. Toivonen, M.S., Kurki-Suonio, S., Wagermaier, W., Hynninen, V., Hietala, S., and Ikkala, O. 2017. Interfacial polyelectrolyte complex spinning of cellulose nanofibrils for advanced bicomponent fibers. Biomacromolecules. 18: 1293-1301.
20. Aarstad, O., Heggset, E.B., Pedersen, I.S., Bjørnøy, S.H., Syverud, K., and Strand, B.L. 2017. Mechanical properties of composite hydrogels of alginate and cellulose nanofibrils. Polymers. 9: 378. 1-19.
21. Zhang, C., Zhai, T., and Turng, L.S. 2017. Aerogel microspheres based on cellulose nanofibrils as potential cell culture scaffolds. Cellulose. 24: 7. 2791-2799. 22. Virtanen, J., Pammo, A., Keskinen, J.,
22. Sarlin, E., and Tuukkanen, S. 2017. Pyrolysed cellulose nanofibrils and dandelion pappus in supercapacitor application. Cellulose. 24: 3387-3397.
23. Rezayati-Charani, P., Dehghani- Firouzabadi, M., Afra, E., and Shakeri, A. 2013. Rheological characterization of high concentrated mfc gel from kenaf unbleached pulp. Cellulose. 20: 727-740.
24. Chen, X., Zhang, Y., Cheng, L., and Wang, H. 2009. Rheology of concentrated cellulose solutions in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. J. Polymer Environ. 17: 273-279.
25. Iotti, M., Gregersen, Ø.W., Moe, S., and Lenes, M. 2011. Rheological studies of microfibrillar cellulose water dispersions. J. Polymer Environ. 19: 137-145.
26. Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., and Ikkala, O. 2007. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. Biomacromolecules. 8: 1934-1941.
27. Saarinen, T., Lille, M., and Seppälä, J. 2009. Technical aspects on rheological characterization of microfibrillar cellulose water suspensions. Annu Trans Nord Rheol Soc. 17: 121-128.
28. Dimic-Misic, K., Maloney, T., and Gane, P. 2018. Effect of fibril length, aspect ratio and surface charge on ultralow shear-induced structuring in micro and nanofibrillated cellulose aqueous suspensions. Cellulose. 25: 117-136.
29. Dimić-Mišić, K., Nieminen, K., Maloney, T., Sixta, H., and Paltakari, J. 2014. Processing plate-plate immobilization data of mnfc furnishes. J. Appl. Engin. Sci. 12: 145-152.
30. Fall, A., Bertrand, F., Ovarlez, G., and Bonn, D. 2009. Yield stress and shear 87 banding in granular suspensions. Physical review letters. 103: 17.1-5.
31. Lasseuguette, E., Roux, D., and Nishiyama, Y. 2008. Rheological properties of microfibrillar suspension of tempo-oxidized pulp. Cellulose. 15: 425-433.
32. Afsahi, G., Dimic-Misic, K., Gane, P., Budtova, T., Maloney, T., and Vuorinen, T. 2018. The Investigation of rheological and strength properties of nfc hydrogels and aerogels from hardwood pulp by short catalytic bleaching (H Cat). Cellulose. 25: 1637-1655.
33. Colson, J., Bauer, W., Mayr, M., Fischer, W., and Gindl-Altmutter, W. 2016. Morphology and rheology of cellulose nanofibrils derived from mixtures of pulp fibres and papermaking fines. Cellulose. 23: 2439-2448.



34. Li, M.C., Wu, Q., Song, K., Lee, S., Qing, Y., and Wu, Y. 2015. Cellulose nanoparticles: structure–morphology–rheology relationships. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*. 3: 821-832.
35. Gourlay, K., Van Der Zwan, T., Shourav, M., and Saddler, J. 2018. The potential of endoglucanases to rapidly and specifically enhance the rheological properties of micro/nanofibrillated cellulose. *Cellulose*. 25: 977-986.
36. Yue, D., and Qian, X. 2018. Isolation and rheological characterization of cellulose nanofibrils (CNFS) from coir fibers in comparison to wood and cotton. *Polymers*. 10: 3. 1-18.
37. Hubbe, M.A., Tayeb, P., Joyce, M., Tyagi, P., Kehoe, M., Dimic-Misic, K., and Pal, L. 2017. Rheology of nanocellulose-rich aqueous suspensions: a review. *Bioresources*. 12: 9556-9661.
38. Naderi, A., and Lindström, T. 2015. Rheological measurements on nanofibrillated cellulose systems: a science in progress. *Cellulose and Cellulose Derivatives: Synthesis, modification and applications*. New York. Pp: 187-202.
39. Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., and Pignon, F.D.R. 2016. Current progress in rheology of cellulose nanofibril suspensions. *Biomacromolecules*. 17: 2311-2320.
40. Martoia, F., Perge, C., Dumont, P., Orgéas, L., Fardin, M., Manneville, S., and Belgacem, M. 2015. Heterogeneous flow kinematics of cellulose nanofibril suspensions under shear. *Soft Matter*. 11: 4742-4755.
41. Mohtaschemi, M., Sorvari, A., Puisto, A., Nuopponen, M., Seppälä, J., and Alava, M.J. 2014. The vane method and kinetic modeling: shear rheology of nanofibrillated cellulose suspensions. *Cellulose*. 21: 3913-3925.
42. Benhamou, K., Dufresne, A., Magnin, A., Mortha, G., and Kaddami, H. 2014. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the tempomediated oxidation time. *Carbohydrate Polymers*. 99: 74-83.
43. Damani, R., Powell, R.L., and Hagen, N. 1993. Viscoelastic characterization of medium consistency pulp suspensions. *Can. J. Chem. Engin.* 71: 676-684.
44. Agoda-Tandjawa, G., Durand, S., Berot, S., Blassel, C., Gaillard, C., Garnier, C., and Doublier, J.L. 2010. Rheological characterization of microfibrillated cellulose suspensions after freezing. *Carbohydrate Polymers*. 80: 677-686.
45. Rudraraju, V.S., and Wyandt, C.M. 2005. Rheological Characterization of microcrystalline cellulose/sodiumcarboxymethyl cellulose hydrogels using a controlled stress rheometer: Part I. *Inter. J. Pharm.* 292: 53-61.
46. Derakhshandeh, B., Kerekes, R., Hatzikiriakos, S., and Bennington, C. 2011. Rheology of pulp fibre suspensions: a critical review. *Chemical Engineering Science*. 66: 3460-3470.
47. Swerin, A. 1998. Rheological properties of cellulosic fiber suspensions flocculated by cationic polyacrylamides. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*. 133: 279-294.
48. Lindström, S. 2008. Modelling and simulation of paper structure development. Doctorate thesis, Mid Sweden University, 64 p. 139888
49. Lê, H.Q., Dimic-Misic, K., Johansson, L.S., Maloney, T., and Sixta, H. 2018. Effect of lignin on the morphology and rheological properties of nanofibrillated cellulose produced from  $\gamma$ -valerolactone/water fractionation process. *Cellulose*. 25: 179-194.



50. Puisto, A., Illa, X., Mohtaschemi, M., and Alava, M. 2012. Modeling The rheology of nanocellulose suspensions. Nord. Pulp Paper Res. J. 27:2. 277-281.

51. Dimić-Mišić, K., Sanavane, Y., Paltakari, J., and Maloney, T. 2013. Small scale rheological observation of high consistency nanofibrillar material based furnishes. J. Appl. Engin. Sci. 11: 145-151.

52. Ferrer, A., Salas, C., and Rojas, O.J. 2016. Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls. Industrial crops and products. 84: 337-343.

53. Schenker, M., Schoelkopf, J., Gane, P., and Mangin, P.J.C. 2019. Rheology of microfibrillated cellulose (MFC) suspensions: influence of the degree of fibrillation and residual fibre content on flow and viscoelastic properties. 26: 2. 845-60.

54. Hubbe, M.A., Tayeb, P., Joyce, M., Tyagi, P., Kehoe, M., Dimic-Misic, K., and Pal, L. 2017. Rheology of nanocellulose-rich aqueous suspensions: a review. Bioresources. 12: 4. 9556-661.

55. Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., and Pignon, F. 2016. Current progress in rheology of cellulose nanofibril suspensions. Biomacromolecules. 17: 7. 2311-2320.

56. Osong, S.H., Norgren, S., and Engstrand, P. 2016. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose and applications relating to papermaking: a review. Cellulose. 23: 93-123.

57. Subramanian, R., Hiltunen, E., and Gane, P.A. 2011. Potential use of micro-and nanofibrillated cellulose composites exemplified by paper. P 121-152, In: , S. Kalia, B.S. Kaith and I. Kaur (eds), Cellulose Fibers: bio-and nano-polymer composites, Springer, Germany.

58. Vesterinen, A., and Seppälä, J. 2008. Rheological study of microfibrillar cellulose and dynamic mechanical analysis of paper sheet. Ann. Trans. Nord. Rheol. Soc. 16: 259-262.

59. Grüneberger, F., Künniger, T., Zimmermann, T., and Arnold, M. 2014. Rheology of nano fibrillated cellulose/acrylate systems for coating applications. Cellulose. 21: 1313-1326.

60. Lindström, T., Naderi, A., and Wiberg, A. 2015. Large scale applications of nanocellulosic materials a comprehensive review. J. Korea Technic. Assoc. Pulp Paper Indus. 47: 6. 5-21.

61. Harris, J. 1977. Rheology and nonnewtonian flow, Longman Publishing Group. Newyork, Pp: 28-33.

62. Deshpande, A.P. 2010. Oscillatory shear rheology for probing nonlinear viscoelasticity of complex fluids: Large amplitude oscillatory shear. In rheology of complex fluids springer, New York, NY, Pp: 87-110.

63. Barrachina, E., Llop, J., Notari, M.D., Fraga, D., Martí, R., Calvet, I., Rey, A., Lyubenova, T.S., Kozhukharov, S.V., and Kozhukharov, V.S. 2015. Rheological effect of different deflocculation mechanisms on a porcelain ceramic composition. J. Chem. Technol. Metallur. 50: 4. 493- 502.

64. Shafiei-Sabet, S., Martinez, M., and

Olson, J. 2016. Shear rheology of microfibrillar cellulose aqueous suspensions. Cellulose. 23: 2943-2953.

65. Guenet, J.M. 2000. Structure versus rheological properties in fibrillar thermoreversible gels from polymers and biopolymers. J. Rheol. (1978-Present). 44: 947-960.

66. Petrovan, S., Collier, J., and Negulescu, I. 2001. Rheology of cellulosic n-methylmorpholine oxide monohydrate solutions of different degrees of polymerization. J. Appl. Polymer Sci. 79: 396-405.

67. Karppinen, A., Vesterinen, A.H., Saarinen, T., Pietikäinen, P., and Seppälä, J. 2011. Effect of cationic polymethacrylates on the rheology and flocculation of microfibrillated cellulose. Cellulose. 18: 1381-1390.





68. Haavisto, S., Liukkonen, J., Jäsberg, A., Koponen, A., Lille, M., and Salmela, J. 2011. Laboratory-scale pipe rheometry: a study of a microfibrillated cellulose suspension. Pp: 357-370, In: Proc. Papercon, TAPPI Press, 1-4 May 2011, Northern Kentucky.
69. Garaita, M.G., and Kennedy, J.F. 2001. Chemical and physical networks, Formation and control of properties. Carbohydrate Polymers. 44. 2: 175-178.
70. Gernaat, C.R. 2008. Correlation between rheological and mechanical properties in a low-temperature cure prepreg composite. Master of science thesis. Wichita State university, Kansas 106p.
71. Tanaka, R., Saito, T., Hondo, H., and Isogai, A. 2015. Influence of flexibility and dimensions of nanocelluloses on the flow properties of their aqueous dispersions. Biomacromolecules. 16: 7. 2127-2131.
72. Sarcheshmeh, T.G., Roudsari, A.F., and Tabei, A. 2013. Comparative study of chemical components and morphological features of trunk and cone fibers from loblolly pine grown in Gilan province. Iran. J. Wood Paper Sci. Res. 28: 3. 545-560. ( In persion)
73. Goodarzi, V., Jafari, S.H., Khonakdar, H.A., and Seyfi, J. 2011. Morphology, rheology and dynamic mechanical properties of PP/EVA/clay nanocomposites. J. Polymer Res. 18: 6. 1829-39.
74. Rahamin, H., Jonoobi, M., Abzan, N. et al. Development of Cellulose Aerogel as a New Material for the Reduction of Harmful Substances in Cigarette Smoke. J Polym Environ 30, 4418–4426 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02517-y>
75. Jonoobi, M, Rahamin, H & Rafiyan, F. (2014). Properties and applications of cellulose nanocrystals. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 6(1), 167-192.





## Effect of cellulose nanofiber gel on paper properties (a review study)

Hadi Kan'ani Soula\*<sup>1</sup>

\*1: Corresponding Author' Graduated in Master's degree in Wood Based Composite,  
Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Hadi.kanani249@ut.ac.ir

### Abstract:

Cellulose nanofiber gels are one of the derivatives of cellulose, which are among aerogels, and due to some reasons such as relatively cheap price, abundance and ease of production, ability to modify and improve composites, have recently attracted the attention of many researchers. Aerogels are nano-structured materials and have the lowest density compared to other materials and are known as the lightest solid materials. Researches show that these materials have been used in various applications in recent years and the pulp and paper industry is no exception to this rule, and various researches have been conducted on the effect of these materials on some properties of paper and Cardboards. In this review study that discusses around this topic, it has been tried to determine the effect of using cellulose nanofiber gel as well as important rheology indicators of cellulose nanofiber gels such as yield point, damping coefficient, storage modulus, loss modulus, critical strain and their relationship in determining the reinforcement capability of the tensile and bursting indices of paper and cardboard products should be investigated. The researchers' findings show that if the damping coefficient of cellulose nanofiber gel is less than 0.3, it indicates the high elasticity of these nanometer-scale gels. These characteristics indicate the interwoven network structure of cellulose nanofibers and, as a result, the ability to strengthen more for various applications, including strengthening the strength of paper and cardboard. Also, in general, it can be said that the critical strain in the rheological behavior of cellulose nanofibers is almost independent of its dryness percentage. This also indicates the stability of the viscoelastic properties of these gels. And the higher elastic index, the higher the thinness coefficient of nanofibers, and this issue can play an effective role in improving the strength properties of paper and cardboard products.

**Keywords:** Cellulose nanofiber gel, rheological indices, elastic indices, storage modulus and loss modulus