



دانشگاه گوارش و علوم فناوری چوب و جنگل

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و ششم، شماره دوم، ۱۳۹۸

۷۵-۹۰

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2019.14690.1748

مروری بر رئولوژی نانوالیاف سلولزی در کاغذسازی

پژمان رضایتی چرانی*

استادیار گروه مهندسی صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیاء (ص) بهبهان، بهبهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۲۶

چکیده

سابقه و هدف: امروزه کاربرد نانوالیاف سلولزی برای ساخت محصولات مختلف از جمله کاغذ و مقوا، به شدت مورد تحقیق و پژوهش قرار گرفته است. نانوالیاف سلولزی از خمیر کاغذ حاصل از منابع لیگنوسلولزی مختلف و با روش‌های متنوعی ساخته می‌شود. کیفیت این مواد می‌تواند با روش‌های مختلفی مورد ارزیابی قرار گیرد. در این میان، شاخص‌های رئولوژی نانوالیاف سلولزی یکی از ساده‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش‌ها برای پیش‌بینی عملکرد آن‌ها در صورت استفاده برای ساخت کاغذ و مقوا محسوب می‌شود. در این مطالعه، به‌طور مشخص بر روابط بین شاخص‌های رئولوژی نانوالیاف سلولزی بر خصوصیات نهایی محصولات کاغذی پرداخته می‌شود.

مواد و روش‌ها: در این مقاله، به دست‌بندی مواد از لحاظ علوم رئولوژی پرداخته شد و جایگاه نانوالیاف سلولزی در بین آن‌ها مشخص شد. سپس ضمن معرفی شاخص‌های مهم رئولوژی نانوالیاف سلولزی مثل نقطه تسلیم، ضریب میرایی، مدول ذخیره و مدول اتلاف و کرنش بحرانی، با ارائه مواردی از نتایج اندازه‌گیری شاخص‌های رئولوژی نانوالیاف سلولزی ارتباط آن‌ها برای تعیین قابلیت تقویت‌کنندگی شاخص‌های کششی و ترکیب‌دهی محصولات کاغذ و مقوا مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: مقادیر مدول ذخیره، به‌عنوان حساس‌ترین پارامتر در سنجش‌های ویسکوالاستیکی، هرچه نسبت به مدول اتلاف بیش‌تر باشد نشان از قابلیت ویسکوالاستیکی با گرایش الاستیک بیش‌تر می‌باشد که در مورد نانوالیاف سلولزی در صورتی که نسبت مقدار مدول ذخیره حدود ۴ برابر مدول اتلاف در غلظت‌های یکسان برسد دلالت بر ویسکوالاستیک بودن ماده با میزان الاستیسیته قابل توجه است. در صورتی که مقدار ضریب میرایی برای ژل نانوالیاف سلولزی کم‌تر از ۰/۳ به دست آید نشان‌دهنده کشسان بودن زیاد این ژل‌ها با اجزایی در مقیاس نانومتر می‌باشد که این خصوصیات دلالت بر وجود ساختار درهم فرورفته شبکه‌ای نانوالیاف سلولزی و در نتیجه قابلیت تقویتی بیش‌تر برای کاربردهای مختلف از جمله تقویت استحکام کاغذ و مقوا است. کرنش بحرانی در مورد رفتار رئولوژی نانوالیاف سلولزی، تقریباً مستقل از درصد خشکی آن ظاهر می‌شود که دلالت بر پایداری خصوصیات ویسکوالاستیکی این ژل‌ها است. ژل‌های نانوالیاف تولیدی غلیظ و رقیق‌شده دارای رابطه‌نمایی با توان ۳ با درصد خشکی می‌باشند. رابطه‌نمایی با توان ۳ بین مدول و درصد خشکی، به‌عنوان یکی از معیارهای دستیابی به ژل نانوالیاف سلولزی در مقیاس نانومتری می‌باشد.

* مسئول مکاتبه: p.rezayati@gmail.com

نتیجه‌گیری: در مجموع ژل نانوالیاف سلولزی جز سیال‌های ویسکوالاستیک و تیسکوتروپیک محسوب می‌شود که در استفاده برای تولید کاغذ و مقوا هر میزان شاخص‌های الاستیک بیش‌تری داشته باشد نشان‌دهنده نانوالیاف با ضریب لاغری بیش‌تری است که می‌تواند نقش بهتری برای بهبود خواص استحکامی محصولات کاغذ و مقوا ایفاء کند. بنابراین هنگام تولید برای پیش‌بینی دستیابی به ژل نانوالیاف سلولزی در مقیاس نانو، می‌توان از ارزیابی ارزان‌قیمت تعیین شاخص‌های رئولوژی نانوالیاف سلولزی به جای تهیه تصاویر الکترونی گران‌قیمت استفاده نمود و حتی در قیاس دو نوع نانوالیاف سلولزی، با ارزیابی خواص رئولوژی آن‌ها عملکردشان را برای تقویت کاغذ و مقوا پیش‌بینی نمود.

واژه‌های کلیدی: ژل ویسکوالاستیکی، شاخص‌های رئولوژی، کاغذ و مقوا، نانوالیاف سلولزی

مقدمه

انواع نانوسلولز انجام شده است (۴). خانواده نانوسلولزها عموماً به سه شاخه سلولز باکتری^۱، نانوکریستال سلولزی^۲ و نانوالیاف سلولزی^۳ تقسیم می‌شوند. در این مطالعه، به‌طور مشخص بر روابط بین شاخص‌های رئولوژی نانوالیاف سلولزی (۵، ۶ و ۷) - به‌عنوان کوچک‌ترین واحد الیاف گیاهی که دارای دستجاتی از رشته‌های سلولزی با مناطق بی‌شکل و منظم، دارای پهنای ۵-۲۰ نانومتر و طول چند صد نانومتر- بر خصوصیات نهایی محصولات کاغذی پرداخته شد. نانوالیاف سلولزی (CNFs) به روش‌های شیمیایی، مکانیکی، ترکیبی از مکانیکی و شیمیایی و بعضاً همراه با تیمارهای آنزیمی تولید می‌شوند که به‌دلیل سطح ویژه (۸)، ضریب لاغری (۹)، مدول یانگ زیاد (۹ و ۱۰) و همچنین هزینه کم (۱۱)، وزن سبک (۱۰)، فراوانی (۱۲)، تجدیدپذیری (۱۳) و زیست‌تخریب‌پذیری (۱۳) برای کاربردهای مشابه در قیاس با رقبای خود، به‌عنوان معرف‌های چندکاره در زمینه‌های مختلف مثل کاغذ (۱۴ و ۱۵)، فیلم‌های بسته‌بندی (۱۶ و ۱۷)، فرآورده‌های مرکب مهندسی (۱۸)، مواد زیست‌پزشکی (۱۹)، هیدروژل‌ها (۲۰)، آیروژل‌ها (۲۱)، ابرخازن‌ها (۲۲) کاربرد دارند. در خصوص خصوصیات رئولوژی ژل نانوالیاف سلولزی

صنایع کاغذ و مقوا به‌عنوان یکی از صنایع مهم اشتغال‌زا در جامعه محسوب می‌شوند. محصولات این صنایع نقش مهمی در بخش‌های مختلفی از جامعه مانند ارتباطات، بسته‌بندی و بهداشتی ایفاء می‌کنند و متناسب با تغییرات سطح زندگی بشریت همواره در حال ارتقاء کیفیت می‌باشد. برای تولید این محصولات از مواد سلولزی و غیرسلولزی متنوعی در محیط آبی استفاده می‌شود که رفتار رئولوژی این مواد به‌عنوان یک سیال در فرآیندهای تبدیل به محصول می‌تواند نقش مهمی در شناسایی عملکرد آن‌ها در حین فرآیند تولید و نیز بر ویژگی‌های محصولات نهایی داشته باشد. رئولوژی، علم تغییر شکل و جریان مواد تحت شرایط کنترل‌شده می‌باشد (۱). یکی از اولین پژوهش‌های منتشرشده در خصوص رئولوژی این مواد در صنایع کاغذسازی مربوط به سال ۱۹۶۰ می‌باشد که بر رفتار جریان تبدیل چوب به خمیرکاغذ 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 خمیرکاغذ و پوشش‌دهی کاغذهای رنگی به‌عنوان سیال‌های غیرنیوتنی پرداخته است (۳). در سال‌های اخیر نیز پژوهش‌های فراوانی در خصوص تولید و استفاده از

- 1- Bacterial cellulose
- 2- Cellulose nanocrystal
- 3- Cellulose nanofibers

نانوسلولز در کاغذسازی گزارش شده است (۱۵، ۵۶، ۵۷، ۵۸ و ۵۹) که در آن‌ها هم به بررسی محدود اکتفا شده است، بنابراین در پژوهش حاضر به بررسی مروری رئولوژی ژل نانوالیاف سلولزی به‌عنوان نوعی سیال غیرنیوتنی برای تولید کاغذ و مقوا پرداخته می‌شود. 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 روش‌های تولید نانوالیاف سلولزی از آن‌ها می‌تواند روش اقتصادی‌تری برای شناسایی و معرفی خصوصیات و عملکرد نانوالیاف سلولزی تولید شده باشد. عملکرد خصوصیات نانوالیاف سلولزی از طریق بررسی شاخص‌های رئولوژی (جدول ۱) می‌تواند قابلیت آن در بهبود ویژگی‌های کاغذ تولیدی نشان دهد (۵ و ۶۰). بنابراین انتظار می‌رود با شناسایی شاخص‌های رئولوژی ژل و حتی سوسپانسیون نانوالیاف تولیدی از خمیرکاغذهای مختلف قبل از استفاده در تولید کاغذ و مقوا، بتوان قابلیت آن‌ها را در اصلاح خصوصیات محصول تولیدی پیش‌بینی کرد.

از لحاظ علم رئولوژی، سیال‌ها با توجه به پیروی از قانون نیوتن، به دو دسته نیوتنی^۱ و غیرنیوتنی^۲ تقسیم می‌شوند (۶۱). در سیال‌های نیوتنی، گرانروی، فقط تابع دما، فشار و مستقل از شدت جریان اعمال‌شده (سرعت برشی) است. همچنین رابطه تنش برشی نیز در این نوع سیال‌ها با سرعت برشی خطی است. در حالی‌که، در سیال‌های غیرنیوتنی، گرانروی علاوه بر دما و فشار، تابعی از سرعت برشی می‌باشد و رابطه تنش برشی نیز در این نوع سیال‌ها با سرعت برشی غیرخطی است (شکل ۱). این سیال‌ها با توجه به رابطه آن‌ها با زمان به دو گروه مستقل از زمان، شامل سیال‌های شبه‌پلاستیک^۱، برش-سخت

از خمیرکاغذهای مختلف موارد دیگری نیز گزارش شده است (۳، ۲۳، ۲۴، ۲۵، ۲۶ و ۲۷). عموماً، عملکرد مواد ساخته شده بر پایه CNFs به‌شدت به خصوصیات آن‌ها، مانند اندازه سه‌بعدی، بار الکتریکی سطحی، درجه بلوری، ضریب لاغری، ریز ساختار پراکنش و ویژگی‌های رئولوژی (۲۳، ۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱، ۳۲ و ۳۳) وابسته است. بنابراین، محصولاتی که در آن‌ها از CNFs استفاده شده است می‌تواند با خصوصیات انحصاری تولید شوند. بنابراین شناخت روابط بین خصوصیات CNFs با خصوصیات محصولات تولیدی برای آشکارسازی و کاربردی کردن عملکرد CNFs می‌تواند مفید باشد. به همین دلیل، بررسی عوامل فرآیند تولید، ساختار، مرفولوژی و رفتار رئولوژی CNFs در سال‌های اخیر همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است (۵، ۲۳، ۲۵، ۳۱، ۳۲، ۳۴، ۳۵، ۳۶، ۳۷، ۳۸، ۳۹، ۴۰ و ۴۱). بر اساس این پژوهش‌ها، مشخص شده است که رفتار رئولوژی CNFs شبه‌پلاستیک و تیکسوترابی (وابسته زمان) است (۲۳، ۲۶، ۳۲، ۴۲، ۴۳، ۴۴ و 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 خمیرکاغذ برای کاغذسازی به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است (۳، ۴۶، ۴۷ و ۴۸) و خصوصیات رئولوژی CNFs نیز به‌طور گسترده بررسی شده است (۲۷، ۳۱، ۳۶، ۳۷، ۳۹، ۴۵، ۴۷، ۴۹، ۵۰، ۵۱، ۵۲، ۵۳، ۵۴ و ۵۵) اما گزارش‌های محدودی در خصوص اثر خصوصیات رئولوژی

1- Newton liquids

2- Non-Newtonian liquids

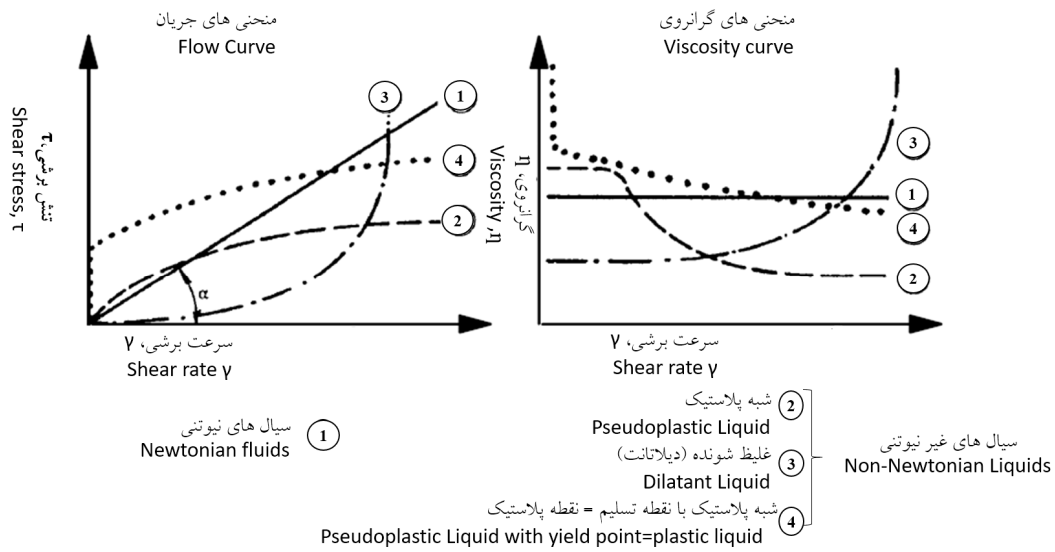
(دیلاتانت) ^۲، برش - نرم ^۳، شبه پلاستیک با نقطه تسلیم برابر با نقطه پلاستیک ^۴ و سیال‌های وابسته به زمان شامل سیال‌های تیکسوتروپی ^۵ (کاهش گرانروی با گذشت زمان) و رئوپیکسی ^۶ (افزایش گرانروی با گذشت زمان) تقسیم می‌شوند (شکل ۲) (۶۲ و ۶۳).

جدول ۱- برخی از پارامترهای متداول در علوم رئولوژی.

Table 1. Some common parameters in rheological sciences.

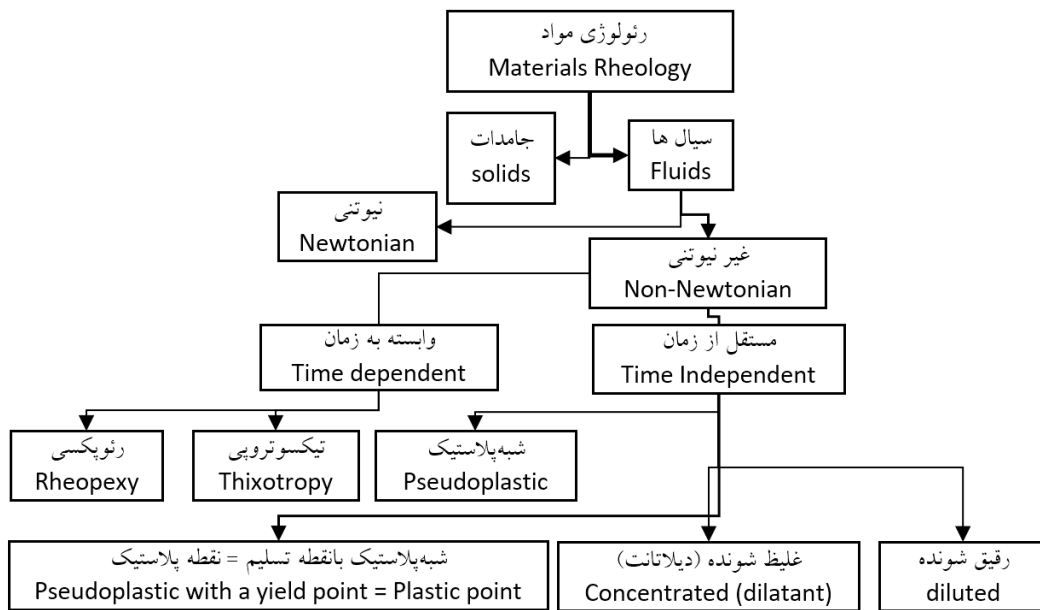
Viscosity, η , Pascal.sec	گرانروی
Young's modulus (Shear, Rigidity modulus) (G), N/m ² , Pascals	مدول یانگ
Storage modulus (Elastic, Viscoelastic modulus) (G'), Pascals	مدول ذخیره
Loss modulus (Viscous modulus) (G''), Pascals	مدول اتلاف یا گرانروی
Angular frequency (Frequency of oscillation) (ω)	بسامد نیروی وارده
Shear rate ($\dot{\gamma}$), $\frac{l}{s}$	سرعت برشی
Shear strain (γ), %	کرنش برشی
shear stress (τ), N/m ² = Pa	تنش برشی
viscous stress (τ'), N/m ² = Pa	تنش گرانروی
Elastic stress (τ''), N/m ² = Pa	تنش الاستیک
Yield point	نقطه تسلیم
Yield stress (σ)	تنش تسلیم
Yield strain (Critical strain) (γ_c)	کرنش تسلیم (کرنش بحرانی)
Oscillatory strain sweep	رویش کرنش نوسانی
Oscillatory strain control	کنترل کرنش نوسانی
Shear rate sweep	رویش سرعت برشی
Damping coefficient, (G''/G'), Tang δ	ضریب میرایی

- 1- Pseudoplastic
- 2- Shear thickening (Dilatant)
- 3- Shear thinning
- 4- Pseudoplastic liquid with yield point = plastic point
- 5- Thixotropic
- 6- Rheopexy



شکل ۱- رفتار سیال های نیوتنی و غیر نیوتنی (مستقل از زمان) (۶۳).

Figure 1. The behavior of Newtonian and non-Newtonian fluids (independent of time) (63).



شکل ۲- یک تقسیم بندی شماتیکی رفتار رئولوژیکی مواد.

Figure 2. A Schematic classification of the rheological behavior of materials.

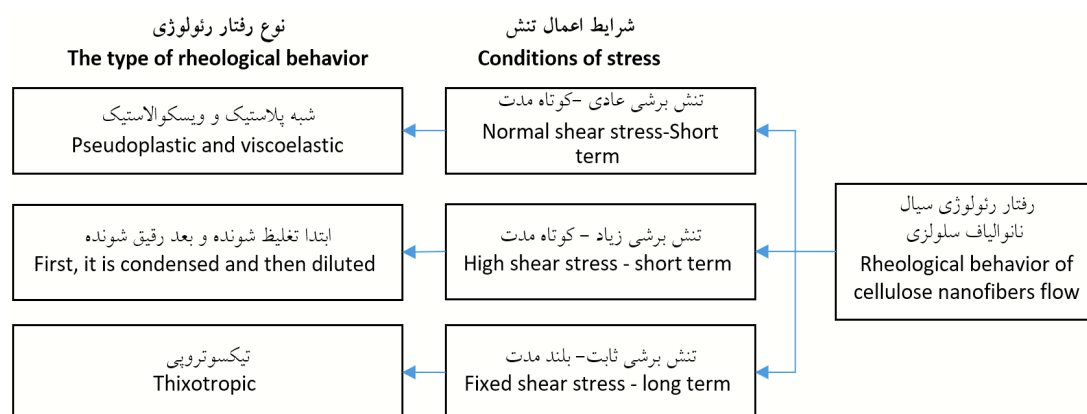
گرانروی نانوالیاف سلولزی چنین توجیه می شود که در سرعت برشی زیاد، به دلیل عدم توانایی آب برای پر نمودن فواصل بین الیاف در سیال، گرانروی افزایش می یابد. اما با گذشت زمان کم کم آب جای خود را در بین نانوالیاف باز نموده و اصطکاک بین نانوالیاف کاهش

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

قابل برگشت ذخیره می‌شود. نانوالیاف سلولزی در این تقسیم‌بندی جزء سیال‌های ویسکوالاستیک قرار می‌گیرد (۲۳ و ۴۲). سیال‌های ویسکوالاستیک به معرفی رفتار مواد نیمه مایع/ نیمه جامد می‌پردازد. این سیال‌ها رفتاری وابسته به زمان در بلندمدت دارند. در بررسی شاخص‌های رئولوژی، نشان داده شده است که ژل (سیال) نانوالیاف سلولزی با ساختار رشته‌ای درهم فرورفته، ویژگی‌های خود را به‌طور ثابت در کوتاه‌مدت، حفظ می‌کند (۲۶). خصوصیات رئولوژی نانوالیاف سلولزی را می‌توان به‌صورت خلاصه در شکل ۳ خلاصه نمود.

می‌یابد که منتهی به افت گرانروی می‌شود. کاهش گرانروی نانوالیاف سلولزی تحت سرعت برشی ثابت با گذشت زمان دلالت بر رفتار تیکسوتروپی دارند (۲۷ و ۴۹).

سیال‌ها همچنین بر مبنای نوع پاسخ به تنش اعمالی و کرنش ایجاد شده، به دو دسته گرانرو و ویسکوالاستیک تقسیم‌بندی می‌شوند. در سیال‌های گرانرو تنش‌های اعمالی صرف جریان یا تغییر شکل غیرقابل برگشت می‌شود؛ در حالی که سیال‌های ویسکوالاستیک، درصدی از تنش‌های اعمالی در آن‌ها صرف جریان یا تغییر شکل و بقیه به‌صورت انرژی



شکل ۳- تقسیم‌بندی شماتیکی رفتار رئولوژیکی سیال نانوالیاف سلولزی.

Figure 3. Schematic classification of the rheological behavior of cellulose nanofibers fluid.

پی برد (۲۳). در ادامه خصوصیات رئولوژی یک ژل نانوالیاف سلولزی به‌عنوان نمونه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

رئولوژی ژل نانوالیاف سلولزی - تأثیر ویژگی‌های نانوالیاف سلولزی: ویژگی‌های رئولوژی ژل نانوالیاف سلولزی معمولاً مشابه هر ژل به غلظت و دمای کل ژل و خصوصیات مرفولوژی و شیمیایی مواد سازنده ژل وابسته می‌باشد (۶۴). در بسیاری از ژل پلی‌مرها، مدول ذخیره و اتلاف تابع غلظت محلول مورد بررسی است و رابطه‌ای چون $\sigma \propto \phi^n$ مشاهده شده

با توجه به رفتار خصوصیات رئولوژی نانوالیاف سلولزی در شکل ۳، نانوالیاف سلولزی تولیدی حاصل از منابع خمیرکاغذهای مختلف انتظار می‌رود خصوصیات رئولوژی معینی داشته باشند. بنابراین از دانش رئولوژی می‌توان به‌عنوان ابزاری برای شناسایی این خصوصیات استفاده نمود. از این‌رو با مطالعه رفتار رئولوژی نانوالیاف سلولزی به‌عنوان یک محصول، به نانو بودن یا نبودن الیاف سلولزی و حتی میزان توانمندی آن به‌عنوان یک ژل در صورت استفاده برای بهبود خصوصیات خمیر کاغذ می‌توان

مکانیکی و یا شیمیایی و یا ترکیبی از دو روش تولید می‌شوند. روش‌های خمیرسازی مکانیکی نسبت به شیمیایی، خمیرکاغذی با الیاف کوتاه و با مقدار ریز ذره بیش‌تری تولید می‌کند که علاوه بر سلولز، دارای همی‌سلولزها، لیگنین و مقدار کمی پکتین و مواد استخراجی می‌باشند. این در حالی است که الیاف خمیرکاغذ تولیدی به روش شیمیایی عمدتاً دارای سلولز می‌باشد و درصد دیگر ترکیبات ناچیز است. این تفاوت‌ها می‌تواند منجر به انعطاف‌پذیری بیش‌تر ژل نانوالیاف حاصل از خمیرکاغذ شیمیایی شود. در بررسی دقیق‌تر، با توجه به ساختار رشته‌ای سلولز در مقابل ساختار شاخه‌ای همی‌سلولزها و ساختار متراکم در لیگنین موجود در خمیرکاغذ شیمیایی می‌توان انتظار داشت که ژل نانوالیاف تولیدی از خمیرکاغذ شیمیایی در شرایط مشابه، خصوصیات رئولوژی قوی‌تری داشته باشد. البته، در خمیرکاغذ مکانیکی، به دلیل وجود پکتین، همی‌سلولزها و حتی لیگنین به صورت تقریباً طبیعی، حالت چسبندگی بیش‌تری در ژل نانوالیاف تولیدی ایجاد می‌کند که شرایط حاضر می‌تواند منتهی به ایجاد خواص ویسکوالاستیک بیش‌تری شود (۲۳). در ضمن میزان اسیدیته و مقدار بار الکتریکی ژل نانوالیاف سلولزی نیز می‌تواند در خصوصیات رئولوژی آن تأثیرگذار باشد (۶۷). در این رابطه سلولز و همی‌سلولزها به‌طور ذاتی بار منفی دارند و لیگنین نیز می‌تواند تقریباً بدون بار تلقی شود. بنابراین به لحاظ شیمیایی انتظار می‌رود هر گونه مواد باردار کاتیونی که به سوسپانسیون اضافه شود موجب تقویت خواص ویسکوالاستیکی ژل نانوالیاف سلولزی شود. بنابراین همین پتانسیل‌ها همراه سطح ویژه زیاد، نسبت طول به عرض زیاد و انعطاف‌پذیری نانوالیاف حاصل از خمیرکاغذ برای ایجاد شبکه، سبب انتقال تنش در آن و به عبارتی رفتار متمایل به الاستیک می‌شود و آن را از دیگر سوسپانسیون مواد جامد متفاوت می‌سازد (۶۸).

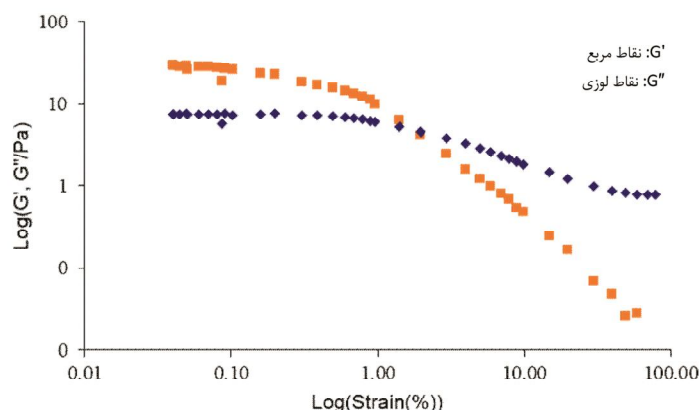
است که \emptyset همان غلظت پلی‌مر و $2 - 1/8 \cong n$ می‌باشد، در حالی‌که برای برخی از پلی‌مرها مانند پلی‌ساکاریدها، $7 - 4 \cong n$ گزارش شده است (۶۵). مقدار n برای سوسپانسیون حاصل از خمیر حل‌شونده در حلال آلی، نانوکریستال سلولز و میکروکریستال سلولز حدود $2/14$ گزارش شده است (۲). بر پایه این گزارش‌ها، پلیمرهایی که دارای ساختار شبکه‌ای محکم می‌باشند اگر با افزایش غلظت آن‌ها مقاومت شبکه‌ای‌شان افزایش شدید یابد، مقدار n بیش‌تری خواهند داشت. مقدار n برای نانوالیاف سلولزی حدود $2/25$ تا 3 گزارش شده است (۲۶). با توجه به این‌که مقدار n یک مشخصه هر ماده‌ای از پلیمرها است بنابراین با تعیین آن می‌توان نوع ژل را مشخص نمود. به‌عنوان مثال بیش‌تر بودن n دلالت بر بیش‌تر بودن شاخص‌های الاستیسیته آن می‌باشد.

معمولاً در مورد ژل‌ها، دمای محیط و مدت زمان نگهداری نیز بر مدول آن‌ها تأثیر می‌گذارد. رویه موجود در مورد ژل نانوالیاف سلولزی نیز تأیید شده است که افزایش دمای ژل و مدت زمان نگهداری آن نه تنها موجب کاهش گرانروی بلکه مدول ذخیره و مدول اتلاف را نیز کاهش خواهد داد (۲۴، ۴۴ و ۶۶). خصوصیات ریزساختار و شیمیایی خمیرکاغذ مصرفی برای تولید ژل نانوالیاف سلولزی، ویژگی‌های رئولوژی محصول را تحت تأثیر قرار می‌دهد. گزارش شده است که بیش‌تر بودن درجه بسپارس سلولز در نانوالیاف سلولزی موجب افزایش رفتار ویسکوالاستیک می‌شود. از آنجایی‌که بیش‌تر بودن درجه بسپارش نانوالیاف به نوعی دلالت بر بلند بودن رشته‌های سلولزی و تشکیل شبکه‌ای در هم تنیده می‌کند خواص الاستیک بیش‌تری به ژل نانوالیاف سلولزی می‌دهد (۲۶). در رابطه با تأثیر خصوصیات شیمیایی نانوالیاف سلولزی بر ویژگی‌های رئولوژی، منبع این نانوالیاف از خمیرکاغذ است که معمولاً به روش

مشابه همه ژل‌ها، ویژگی‌های رئولوژی نانوالیاف سلولزی علاوه بر موارد فوق، وابسته به غلظت آن نیز می‌باشد (۲۳ و ۶۴). در ضمن اگر روش تولید این ژل به روش مکانیکی باشد، غلظت اولیه ماده سلولزی قبل از همگن‌ساز و شرایط همگن‌سازی می‌تواند ویژگی‌های رئولوژی ژل حاصل را تغییر دهد، به طوری که با افزایش غلظت ژل نانوالیاف سلولزی می‌توان انتظار مدول ذخیره و اتلاف بیشتری را داشت، اگرچه میزان کرنش بحرانی و تنش تسلیم تغییری برجسته‌ای نخواهد داشت (۲۳).

شاخص‌های رئولوژی مهم در ارزیابی ژل نانوالیاف سلولزی: در سیال‌های گرانو کلاسیک، تغییرات مدول ذخیره و اتلاف وابسته به تغییرات بسامد نیروی وارده (ω) می‌باشد؛ به طوری که $G' \propto \omega^2$ ، $G'' \propto \omega^1$ و $G' \gg G''$ است. در حالی که یک ژل ایده‌آل که به طور کثشان عمل می‌کند، $G' \propto \omega^0$ این یعنی تغییرات مدول ذخیره مستقل از تغییرات بسامد نیروی وارده می‌باشد و نیز $G' \gg G''$ است (۶۹). در سنجش‌های ویسکوالاستیکی نیز، مدول ذخیره یا کثسانی (G')، به‌عنوان حساس‌ترین پارامتر بیش از ۳ برابر مدول اتلاف یا گرانو (G'') می‌باشد (۴۵). مضافاً این‌که، ضریب میرائی یا مقدار تانژانت اختلاف فاز، از نسبت مدول اتلاف به مدول ذخیره (G''/G') به‌دست می‌آید، به‌عنوان معیاری برای میزان کثشان بودن ژل نانوالیاف لحاظ می‌شود که هر میزان کم‌تر باشد میزان الاستیسیته ژل نانوالیاف بیش‌تر خواهد بود (۲۶). از دیگر ویژگی‌های مهم رئولوژی که در مورد ژل نانوالیاف هم دارای اهمیت است، می‌توان به کرنش بحرانی، تنش تسلیم، نقطه تسلیم و رابطه بین مدول با غلظت ژل اشاره نمود. بیش‌تر بودن کرنش بحرانی - حداکثر مقدار کرنشی که ماده هنگام وارد شدن تنش دریافت می‌کند - و تنش تسلیم - حداکثر مقدار تنش که ماده هنگام کرنش دریافت می‌کند - می‌تواند به‌عنوان شاخص‌هایی برای

الاستیک و همگنی بیش‌تر ژل نانوالیاف محسوب گردد که هرچه مقدار تنش تسلیم بیش‌تر باشد نشان‌دهنده قابلیت تقویت‌کنندگی استحکامی بیش‌تر نانوالیاف سلولزی محسوب می‌شود. از طرفی هرچه مقدار کرنش بحرانی بیش‌تر باشد می‌تواند منتهی به افزایش انرژی جذب کششی^۲ محصول کاغذی نهایی شود. در واقع، با افزایش تنش از یک مرحله، همگنی ژل کاهش می‌یابد و از حالت تک‌فازی که به‌صورت کثشان رفتار می‌کند و به حالت چندفازی با رفتار ویسکوز تبدیل می‌شود. این عمل سبب افت مدول ذخیره و اتلاف می‌شود. کرنش بحرانی نیز معمولاً برای پیش‌بینی تنش تسلیم ژل با هدف ارزیابی میزان پایداری یک ژل ویسکوالاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. نقطه تسلیم به‌عنوان نقطه تلاقی مدول ذخیره و اتلاف در مد کرنش برشی نیز به‌دلیل تغییر ماهیت ژل از این نقطه به بعد از حالت شبه‌جامد به شبه‌مایع، دارای اهمیت می‌باشد (شکل ۴). ژل نانوالیاف سلولزی نیز به همین صورت رفتار می‌کند و بنابراین به‌طور خلاصه ژل نانوالیاف سلولزی در دسته ژل‌های ویسکوالاستیکی قرار می‌گیرد که در این نوع ژل‌ها بیش‌تر بودن شاخص‌های ویسکوالاستیکی آن دلالت بر عملکرد بهتر آن برای بهبود خواص استحکامی در صورت استفاده در فرآورده‌های مرکب می‌کند (۷۰) و در مورد نانوالیاف سلولز، داشتن گرانیوی بیش‌تر در غلظت معین نشان از بیش‌تر بودن ضریب لاغری گزارش شده است (۷۱) که انتظار می‌رود با افزایش ضریب لاغری نانوالیاف سلولزی، عملکرد آن برای بهبود خواص استحکامی تقویت شود (۷۲ و ۷۳). بنابراین، بیش‌تر بودن شاخص‌های الاستیک ژل نانوالیاف سلولزی می‌تواند نشانه مناسب‌تر بودن کیفیت و در نهایت قابلیت بیش‌تر در تقویت خواص استحکامی مانند شاخص‌های کششی، ترکیبگی محصولاتی مثل کاغذ و مقوا باشد.



شکل ۴- نقطه تسلیم به عنوان نقطه تلاقی مدول ذخیره و اتلاف ژل نانوالیاف سلولزی (۲۳).

Figure 4. Yield point as the intersection point of the storage and loss modulus of cellulose nanofibers gel (23).

تقویتی بیشتری برای کاربردهای مختلف از جمله تقویت استحکام کاغذ و مقوا است.

۳- اگرچه مدول ذخیره و اتلاف با افزایش غلظت ژل‌های نانوالیاف سلولزی بهبود نشان می‌دهد، ولی نسبت G''/G' یا همان تانژانت دلتا- ضریب میرائی- همواره ثابت مانده است که دلالت بر ثبات خصوصیات رئولوژی ژل نانوالیاف سلولزی است. البته کاهش جزئی مقدار ضریب میرائی نشان می‌دهد که ژل نانوالیاف در غلظت‌های کم‌تر، خواص گرانبه‌تری را دارد. در عوض، در غلظت‌های زیاده‌تر، خواص الاستیسیته آن بیشتر می‌شود.

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 ژل‌ها است.

جدول ۲ نمونه‌ای از خصوصیات یک ژل نانوالیاف سلولزی را نشان می‌دهد که به عنوان مطالعه موردی به اختصار مورد بررسی قرار می‌گیرد. بر اساس تحلیل این اطلاعات، ملاحظه می‌شود:

۱- مقادیر عددی مدول ذخیره، به عنوان حساس‌ترین پارامتر در سنجش‌های ویسکوالاستیکی، حدود ۴ برابر مدول اتلاف در غلظت‌های مشابه می‌باشد که دلالت بر رفتار مشابه ژل ویسکوالاستیک، با میزان الاستیسیته قابل توجه، برای همه ژل‌ها با درصد خشکی مختلف می‌باشد.

۲- مقادیر ضریب میرائی برای همه ژل‌ها تقریباً برابر هم و کم‌تر از 0.3 ($\tan \delta \approx 0.25$) است که نشان‌دهنده کشسان بودن زیاد این ژل‌ها می‌باشد. این خصوصیات خود دلالت بر وجود ساختار درهم فرورفته شبکه‌ای نانوالیاف سلولزی و در نتیجه قابلیت

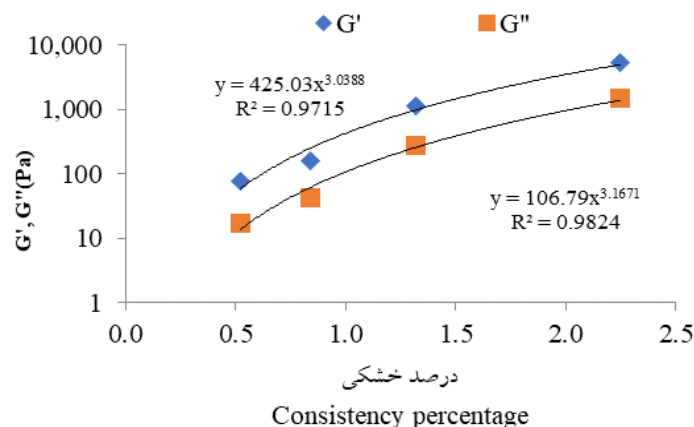
جدول ۲- مشخصات رئولوژی ژل نانوالیاف تولیدی از سوسپانسیون‌های خمیر کاغذ کرافت رنگ‌بری نشده پوست کف با درصد خشکی متفاوت و نیز پس از رقیق‌سازی به درصد خشکی برابر (حدود یک درصد) (۲۳).

Table 2. Rheological specifications of nanofibers gel produced from unbleached Kraft pulp suspensions with different consistency and after dilution to equal consistency (about 1%) (23).

σ	γ_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

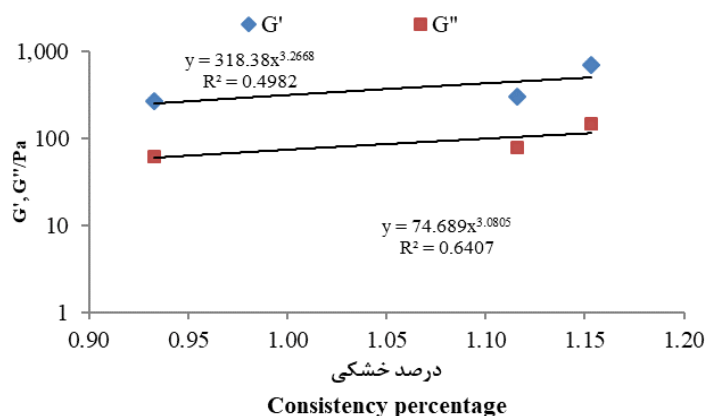
G' و G'' : اولین اعداد به دست آمده از اندازه‌گیری روابط بسامد- مدول؛ γ_c : کرنش بحرانی؛ σ : Arc tang (G''/G')

شکل‌های ۵ و ۶، دو نمونه موردی از رابطه مدول ذخیره و اتلاف با درصد خشکی ژل نانوالیاف بررسی می‌دهد که به اختصار مورد بررسی قرار می‌گیرد.



شکل ۵- روابط لگاریتمی مدول ذخیره و اتلاف، با تغییرات درصد خشکی سوسپانسیون‌های به‌کار گرفته شده خمیر کاغذ کرافت رنگ‌بری‌نشده پوست کف جهت تولید ژل نانوالیاف در بسامد ۰/۰۱ هرتز (۲۳).

Figure 5. Logarithmic characteristics of storage and loss modulus relationships, with variation of consistencies of suspended substances used from unbleached kraft pulp to create nanofibers gel at 0.01 Hz frequency (23).



شکل ۶- روابط لگاریتمی مدول ذخیره و اتلاف با تغییرات درصد خشکی سوسپانسیون‌های به‌کار گرفته شده جهت تولید ژل‌های نانوالیاف رقیق از ژل‌های نانوالیاف تولیدی غلیظ در بسامد ۰/۰۱ هرتز (۲۳).

Figure 6. Logarithmic diagrams of the storage and loss modulus relations with changes in the consistencies of suspensions used to produce diluted nanofibers gels from thick nanofibers gel at a frequency of 0.01 Hz (23).

خشکی، به‌عنوان یکی از معیارهای دست‌یابی به ژل نانوالیاف سلولزی در مقیاس می‌باشد که بدون نیاز به بررسی تصاویر الکترونی دست‌یابی به ژل‌های نانوالیاف سلولزی از الیاف سلولزی، با ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر را پیش‌بینی می‌کند (۲۶).

بر اساس اطلاعات شکل ۵ و ۶، ملاحظه می‌شود:
 ۱- مدول ذخیره و اتلاف با افزایش درصد خشکی ژل نانوالیاف سلولزی افزایش می‌یابد.
 ۲- ژل‌های نانوالیاف تولیدی غلیظ و رقیق شده دارای رابطه‌نمایی با توان ۳ با درصد خشکی ($G \propto \alpha^3$) می‌باشند. رابطه‌نمایی با توان ۳ بین مدول و درصد

از طریق آشکارسازی قابلیت الاستیکی بودنشان، برای تقویت ویژگی‌های استحکامی مثل شاخص‌های کششی و ترکیب‌گی در محصول کاغذ و مقوا مشخص خواهد نمود. در مجموع ژل نانوالیاف سلولزی در دسته ژل‌های ویسکوالاستیک قرار می‌گیرد که بیش‌تر بودن شاخص‌های ویسکوالاستیک آن، در درصد خشکی یکسان، نشانه همگنی و ضریب لاغری بیش‌تر و در نهایت قابلیت بیش‌تر در تقویت خواص استحکامی محصولات کاغذ و مقوا را دارد.

نتیجه‌گیری

ژل نانوالیاف سلولزی امروزه با روش‌های مختلفی تولید و برای کاربردهای متنوع از جمله تولید فرآورده‌های کاغذ و مقوا مورد تحقیق و پژوهش می‌باشد. یکی از بهترین و ساده‌ترین روش‌های ارزیابی کیفیت این ژل‌های تولیدی از منابع گوناگون و با روش‌های مختلف، ارزیابی شاخص‌های رئولوژی آنها مثل نقطه تسلیم، ضریب میرایی و رابطه مدول‌های ذخیره و اتلاف با درصد خشکی می‌باشد. این شاخص‌ها نه تنها تفاوت کیفی ژل‌ها را نسبت به هم مشخص می‌سازند، بلکه میزان توانمندی آنها را

منابع

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 tempo-catalyzed 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^+ , Cu^{2+} And Fe^{3+} 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. Physicochemical 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., 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

- 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 tempo-mediated 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 fibre 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.

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 γ -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 nanofibrillated 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 non-newtonian 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 persian)
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.



Rheology of cellulose nanofibers in papermaking: A review

*P. Rezayati Charani

Assistant Prof., Dept. of Cellulose Technology Engineering, Faculty of Natural Resources,
Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran
Received: 02.02.2018; Accepted: 05.16.2019

Abstract

Background and Objectives: Today, the use of cellulosic nanofibers is widely researched for the production of various products, such as paper and paperboard. Cellulose nanofibers are made from pulp produced from various lignocellulosic sources in various methods. The quality of these materials can be evaluated in different ways. Meanwhile, the rheology indices of cellulosic nanofibers are one of the simplest and least costly methods to evaluate the quality of this material. In this paper, specifically, the relationship between indices of rheology of cellulosic nanofibers and their ability to improve paper and board strengths for papermaking are introduced.

Materials and Methods: In this article, materials were categorized in terms of rheology sciences and cellulose nanofibers were specified among them. Then, important indices of rheology of cellulose nanofibers such as yield point, damping coefficient, storage modulus, loss modulus, and yield strain were introduced by presenting some of the results of measuring the rheological indices of cellulosic nanofibers. In the following, the relationship between rheological indices and strengthening ability of cellulose nanofibers to improve tensile and burst strengths of paper and paperboard production were investigated.

Results: The more storage modulus, as the most sensitive parameter in viscoelastic measurements compared to the loss modulus, the more viscoelastic ability and more elastic tendency. For cellulose nanofibers, if the ratio of the storage modulus is about 4 times greater than the loss modulus in the same concentrations, this indicates that the material is viscoelastic with considerable elasticity. If the amount of damping coefficient for cellulose nanoparticle gel is less than 0.3, this indicates that these gels are highly elastic with components in the nanometer scale and these characteristics indicate the presence of tangled cellulose nanofiber network and as a result, more strengthening feature is available for a variety of applications as strengthening paper and paperboard products. The critical strain on the behavior of the cellulosic nanofiber's rheology appears almost independent of its dry matter content which implies the sustainability of the viscoelastic properties of these gels. The thick and dilute produced nanofiber gels have an exponential, with power 3, relationship with dry content ($\sigma G \propto^n$). The exponential, with power 3, relationship between the modulus and dry matter percentage is one of the criteria for the achievement of a gel of nanoscale cellulosic fibres.

Conclusion: In general, cellulose nanofibers gel is considered as a viscoelastic and thixotropic fluid and when used in paper and paperboard productions, the higher elastomeric index of it creates more strength properties of products. Therefore, in order to predict the achievement of nanosized fibres gel during production, a cheaper evaluation of the cellulosic rheology indices could be used instead of expensive images and even with the comparison of two types of cellulosic nanofibers, their rheological properties predict their performance for reinforcing paper and paperboard.

Keywords: Viscoelastic gel, rheological indices, paper and paperboard, cellulose nanofibers

*Corresponding author: p.rezayati@gmail.com