

مروری بر کاربرد نانوسلولز بلورین به عنوان پرکننده هیبریدی در آمیزه‌های لاستیک

A review on the application of cellulose nanocrystal as a hybrid filler in rubber compounds

چکیده

تحقیق و توسعه نانوسلولز و مواد کامپوزیتی تقویت شده با نانوسلولز در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این امر تا حد زیادی به ویژگی‌ها و عملکردهای منحصر به فرد آن از جمله تجدیدپذیری، پایداری، بر خورداری از استحکام مکانیکی بالا، وزن و هزینه کم نانوسلولز نسبت داده می‌شود. هدف از این مطالعه، برجسته کردن پیشرفت‌های اخیر در ترکیب نانوسلولز در زمینه‌های لاستیکی به عنوان یک ماده پرکننده تقویت کننده است. این مطالعه شامل مقدم‌های بر لاستیک‌های طبیعی و مصنوعی به عنوان یک زمینه پلیمری حاوی پرکننده‌های معمول مانند دوده و سیلیکا است که امروزه آمیزه‌سازی لاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرند. متعاقباً، انواع مختلف نانوسلولز، از جمله منابع رایج، ابعاد و خواص مکانیکی آن، و به دنبال آن روش‌های ساخت نانوکامپوزیت‌های الاستومر و کاربرد نانوسلولز در تقویت لاستیک و پرکننده‌های هیبریدی مورد بررسی قرار خواهد گرفت. این بررسی همچنین به مطالعات اخیر و یافته‌های کیفی در مورد ادغام انواعی از نانوسلولز در انواع مختلف زمینه‌های لاستیکی با هدف اصلی بهبود خواص مکانیکی آن و حذف تدریجی پرکننده‌های لاستیکی معمولی، می‌پردازد. این مقاله با زیست تخریب پذیر و کاربردهای صنعتی بالقوه کامپوزیت‌های لاستیکی تقویت شده با نانوسلولز و راه پیش روی این فناوری به پایان می‌رسد.

کلمات کلیدی: نانوسلولز، نانوکامپوزیت لاستیکی، تقویت کنندگی، پرکننده هیبریدی، زیست تخریب پذیر

نوع مقاله: علمی ترویجی

سمیرا کرباسی زاده اصفهانی^۱، مهدی رزاقی کاشانی^۲، افسانه فخار^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- استاد گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- استادیار گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

ایمیل نویسندگان و عهده دار مکاتبات:

mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۱۰

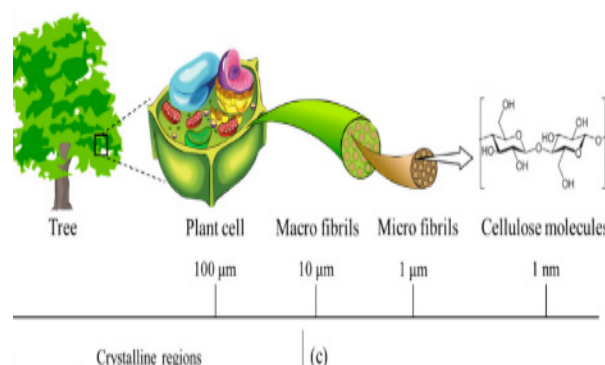
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۲۴

مقدمه

موجود است. اگرچه چوب مهم‌ترین منبع صنعتی سلولز بوده، اما مسیر غالب تولید این ماده از الیاف گیاهی و گیاهان زراعی است مانند کتان، کنف، سیزال است. الیاف گیاهی شامل ساقه، برگ، دانه، میوه، چوب و سایر است. سلولز می‌تواند از منبع باکتریایی نیز تولید شود که خلوص سلولز باکتریایی بیشتر از سلولز گیاهی است [۲]. دو گروه اصلی سلولز با اندازه نانو که به‌عنوان پرکننده در نانو کامپوزیت پلیمری استفاده می‌شود. نانو سلولز بلورین^۱ (CNC) و نانو سلولز فیبری^۲ (NCF) می‌باشند. اثرات اولیه الیاف کوتاه بر خواص مکانیکی کامپوزیت شامل افزایش مدول، کاهش ازدیاد طول در هنگام شکست، افزایش مقاومت خستگی باشد. سلولز به‌دلیل در دسترس بودن گروه‌های هیدروکسیل در واحد سطح آن، به‌شدت آب‌دوست بوده و بنابراین طراحی مناسب بین آن و زمینه آب‌گریز ضرورت می‌یابد. نانو سلولز بلورین در میان انواع مختلف سلولز، به‌دلیل در دسترس بودن، پایداری و خواص مکانیکی عالی، پذیرفته‌شده‌ترین پرکننده تقویت‌کننده در صنعت لاستیک است. به‌طور کلی CNC های اصلاح نشده قادر به افزایش کمی در بهبود خواص مکانیکی مواد لاستیکی هستند و همچنین، مقدار بسیار کمی از CNC های اصلاح نشده را می‌توان در زمینه لاستیکی استفاده نمود. بنابراین اصلاح سطح به‌منظور بهبود اندمان تقویت‌کنندگی CNC ها توصیه و استفاده می‌شود. نانو بلورهای سلولز به‌دلیل غنی بودن از بخش‌های هیدروکسیل سطحی که در برابر تغییرات شیمیایی متعددی قرار می‌گیرند، امکان طراحی را برای طیف گسترده‌ای از کاربردها فراهم می‌نمایند [۳].

تقویت لاستیک به‌منظور دستیابی به خواص خاص، به‌ویژه استحکام و دوام مواد مورد نیاز ضروری است. پرکننده‌های میکرو و نانو برای اصلاح خواص لاستیک استفاده شده‌اند. پرکننده‌هایی مانند کربن سیاه و سیلیکا رایج‌ترین و مرسوم‌ترین پرکننده‌ها برای تقویت لاستیک‌ها هستند که ذرات اولیه آنها در محدوده نانومتری قرار داشته، اما در آمیزه‌های لاستیکی به‌صورت کلوخه‌هایی وجود دارند که دارای اندازه چند صد نانومتر تا میکرومتر است [۴]. عوامل

در دهه‌های اخیر، کاربرد مواد طبیعی، تجدیدپذیر، سازگار با محیط زیست و مواد پایدار به‌طور فزاینده‌ای در زمینه‌های علم و مهندسی پلیمر اهمیت پیدا کرده‌اند. این زمینه پژوهشی در تولید محصولات ارزشمند باردیاری کربن کمتر و پیامدهای زیست محیطی برتر دارای اهمیت می‌باشد [۱]. الیاف طبیعی دارای مزایای بسیاری نسبت به الیاف مصنوعی مانند سهولت در دسترس بودن، تجزیه پذیری زیستی، هزینه کم، چگالی کمتر، خطرات سلامتی حداقل و دارای طبیعت دوستدار محیط زیست هستند. کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با الیاف طبیعی طبقه نوآورانه جدیدی از مواد پایدار هستند که خواص مکانیکی خوبی برای کاربردهای عملی دارند. استفاده از مواد پرکننده تقویتی اساساً خواص مکانیکی را افزایش می‌دهد. البته این پرکننده‌ها معایبی نیز دارند، که شامل رطوبت بالا در الیاف، پراکندگی ضعیف، ناسازگاری با ماتریس قطبی، اندازه بزرگ الیاف طبیعی و نوسانات در خواص آنهاست. سلولز یک پلیمر طبیعی جذاب و تقریباً پایان‌ناپذیر و پایدار با خواص جالب توجه مانند آب‌دوستی، زیست تخریب‌پذیر، ظرفیت وسیع اصلاح شیمیایی و قابلیت تشکیل مورفولوژی‌های مختلف الیاف نیمه‌بلوری می‌باشد. مشخصه شیمیایی سلولز یک زنجیر مستقیم از پلیمر کربوهیدرات متشکل از چندین هزار واحدهای گلوکوپیرانوز، این فراوان‌ترین پلیمر زیستی جهان است. شکل (۱) ساختار فیزیکی و شیمیایی سلولز به‌دست آمده از منابع طبیعی را نشان می‌دهد.



شکل ۱. ساختار فیزیکی و شیمیایی سلولز

سلولز به‌صورت تقریباً خالص در کرک‌های بذر پنبه و داخل چوب

1. Cellulose nanocrystals

2. Cellulose nanofibers

$$V_{Exc}^r = \left(\frac{\pi}{2}\right) L_r^2 d_r + 2\pi d_r^2 L_r + \left(\frac{4}{3}\right) \pi d_r^3$$

$$V_{Exc}^d = \left(\frac{\pi^2}{8}\right) d_d^3$$

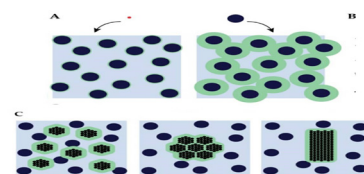
$$V_{Exc}^s = \left(\frac{2\pi}{3}\right) d_s^3$$

زمانی که طول (L) خیلی بزرگتر از قطر (d) باشد (نسبت منظر بالا) اولین عبارت حجم مستثنی در الیاف میله‌ای غالب می‌شود. در نتیجه حجم اشغال شده در الیاف با قطر برابر با ذره کروی بسیار بیشتر بوده و نسبت فشردگی تصادفی میله‌ها و آستانه ایجاد شبکه کمتر از شکل کروی است. لذا تقویت‌کنندگی پرکننده‌های میله‌ای و لیفی در کسر حجمی کمتری نسبت به پرکننده‌های دیسکی و کروی رخ می‌دهد. خواص نهایی آمیزه‌های لاستیکی را می‌توان نتیجه شبکه لاستیک و شبکه پرکننده درون آمیزه دانست.

روش‌های ساخت نانوکامپوزیت‌های الاستومر

پخش نانوذرات در بستر پلیمر در حین فرآیند ساخت بسیار مهم بوده چرا که خواص نانوکامپوزیت بسیار تحت تأثیر پخش همگن و یکنواخت نانوذرات در بستر است. پخش همگن و یکنواخت موجب بهبود خواص و تقویت‌کنندگی می‌شود. اکثر نانوکامپوزیت‌های پلیمری عمدتاً با روش‌های اختلاط محلولی^۱، اختلاط مذاب^۲ شیرابه‌ای (لاتکس) و بسپارش درجا^۳ تهیه می‌شوند. یکی از روش‌هایی که به پراکنش مناسب ذرات پرکننده به‌خصوص در ابعاد نانومتری در فاز لاستیکی منجر می‌شود، اختلاط شیرابه‌ای با لاتکسی است. به‌خصوص ذرات پرکننده آب دوست که در فاز آبی به‌خوبی پراکنده می‌شوند را می‌توان به این روش به زمینه لاستیکی اضافه کرد. در این روش پس از پراکنش ذرات پرکننده در فاز آبی، ترکیب لاستیک و پرکننده باید منعقد شود. انعقاد سوسپانسیون کلئیدی با افزودن اسید یا اسید با نمک معدنی که در شکل (۳) نشان داده شده است، رخ می‌دهد. با اضافه شدن ماده منعقد کننده، قدرت یونی محیط آبی تغییر کرده و یک جامد منعقد شده همراه با محلول آبی تشکیل می‌شود.

مهم در کنترل تقویت‌کنندگی شامل کسر حجمی پرکننده، درجه پراکنش پرکننده، سازگاری پرکننده با زمینه لاستیک، ماهیت و قدرت برهمکنش بین پرکننده-پرکننده و لاستیک-پرکننده و اتصال متقابل و همچنین خیس شدن کافی سطح پرکننده با لاستیک بوده برای بهبود خواص نهایی نانو کامپوزیت‌های لاستیکی مورد نیاز است. چسبندگی خوب بین نانو پرکننده‌ها و زمینه، انتقال تنش مؤثر را ممکن می‌سازد. با توجه به نسبت بزرگ سطح به جرمی نانو پرکننده‌ها جهت جذب مناسب مواد پلیمری روی سطح آنها، تأمین چسبندگی لازم بین پرکننده و زمینه لاستیکی دارای چالش‌هایی است. در واقع آماده‌سازی نانو کامپوزیت‌های لاستیکی مناسب مستلزم پراکنندگی کافی پرکننده در زمینه لاستیکی و وجود برهمکنش‌های کافی بین زمینه و پرکننده‌ها است که متعاقباً تأثیر زیادی بر خواص مکانیکی آمیزه نهایی خواهد داشت [۴]. نانو پرکننده‌ها از طریق اثر هیدرودینامیکی (ذرات سخت در لاستیک نرم)، اثر سطح به حجم (مساحت سطح ویژه بالا)، نسبت منظر (حجم مستثنی^۱ (فضایی که قبلاً توسط قسمت دیگری اشغال شده است و نمی‌تواند اشغال شود) [۴] ذرات میله‌ای و صفحه‌ای اثر (نانوالیاف، نانولوله‌ها، نانو صفحات) و اصلاح نانومتریک زنجیرهای لاستیکی (مقیاس نانو، انحنای^۲ باعث تقویت لاستیک می‌شوند. شکل (۲) اثر حجم مستثنی را نشان می‌دهد که در بخش a ذره کوچک حجم مستثنی کوچکی نسبت به ذره بزرگ تجربه می‌کند. ناحیه آبی نشان دهنده فضای آزاد برای ذره است، و در شکل c اثر کلوخه شدن را بر حجم مستثنی نشان داده شده است. معادلات ۱-۳ نیز حجم مستثنی را برای ذرات میله‌ای، دیسکی و کروی ارائه می‌دهد. ذرات میله‌ای مانند الیاف، بیشترین حجم مستثنی را دارا هستند.



شکل ۲. شماتیک حجم مستثنی در ذرات میله‌ای (f)، دیسکی (d) و کروی (s) پرکننده [۴]

1. Excluded Volume

2. Curvature

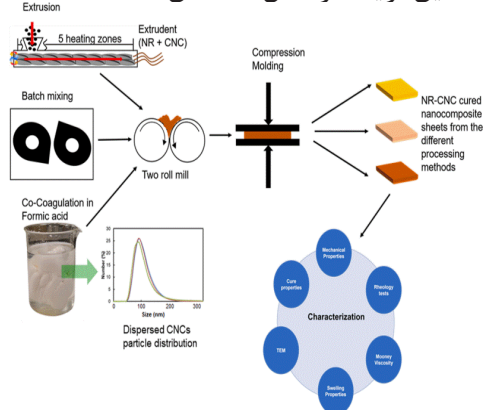
3. Solution Mixing

4. Melt Mixing

5. In-Situ Polymerization

نشان داده شده است، انبوهه های CNC به صورت ذرات اولیه CNC در زمینه لاستیکی پراکنده می شوند. فرایند انعقاد هم زمان می تواند CNC هایی که به خوبی مخلوط شده اند را در زمینه NR به دام بیاورد و در نتیجه پراکندگی بالای CNC ها را در نانو کامپوزیت NR/CNC ایجاد کند. از طرف دیگر یک اکسترودر دو مارپیچ دارای پیچ های به هم پیوسته است که برش بالایی را در حین حرکت در مناطق مختلف پیچ ها فراهم می کند که منجر به شکسته شدن کلوخه ها و بهبود اختلاط و پراکندگی CNC ها در زمینه لاستیکی

می شود [۷]. این فرایند در شکل (۴) نشان داده شده است.



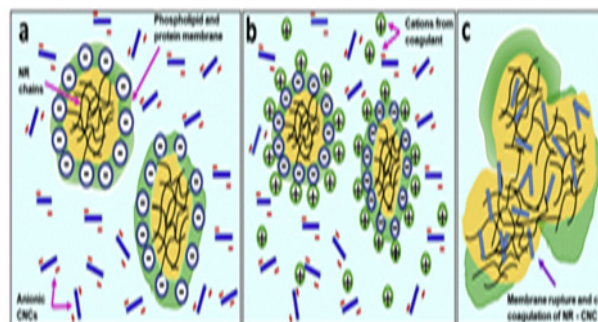
شکل ۴. شرح فرایند اختلاط نانو کامپوزیت های NR/CNC با استفاده از

روش های مختلف اختلاط [۷]

پرکننده های هیبریدی و بررسی خواص از نظر مکانیکی

یکی از موارد تأثیرگذار بر شبکه پرکننده و لاستیک میزان پراکندگی و انباشتگی^۶ پرکننده ها حین حرارت دهی در فرایند پخت پرکننده ها درون آمیزه است. اضافه کردن پرکننده دوم به میزان کم در مواردی که پراکندگی و انباشتگی پس از پخت را برای پرکننده اول کنترل می کند و پراکندگی را بهبود می بخشد، دارای اهمیت ویژه ای است و خواص نهایی مورد نیاز برای کاربرد تایر را تحت تأثیر قرار می دهد. در استفاده از دو پرکننده ممکن است که اثر هم افزایی در تغییر خواص ایجاد شود که در این صورت به آن پرکننده های هیبریدی^۱ گفته می شود و در صورت عدم ایجاد اثر هم افزایی، آن را پرکننده دو گانه^۲ می نامند.

افزودن یک اسید و یا یک ترکیب اسید-کاتیون، غشاء آنیونی که محافظ NR هست را خنثی نموده و باعث پاره شدن غشاء شد و منجر به حرکت آزاد زنجیرهای پلیمری می شود.



شکل ۳. نمایش شماتیکی از انعقاد هم زمان NR با CNC [۶]

مکنون^۱ و همکاران [۶] انعقاد هم زمان لاتکس طبیعی و پراکندگی نانسولوز بلورین را مطالعه کرده اند، که به دلیل پایداری کلئیدی آبی پراکندگی نانسولوز بلورین و لاتکس لاستیک طبیعی امکان پذیر است. منعقد کننده های مورد استفاده در این مطالعه اسید استیک، اسید فرمیک و ترکیبی از این اسیدها با نمک $CaCl_2$ می باشد در حالی که همه منعقد کننده ها توانایی خوبی دارند، ترکیبی از اسیدها با $CaCl_2$ باعث ایجاد تجمع نامطلوب CNC، از طریق تشکیل پل های CNC-کاتیون- CNC می شود. در این میان، اسید فرمیک انعقاد بهینه و پراکندگی خوب CNC فراهم می کند. جوگبو^۲ و همکاران در سال ۲۰۲۱ در روش های مختلف فرایند تولید نانو کامپوزیت های لاستیک طبیعی با نانسولوز بلورین، سطوح مختلفی از پراکندگی و در نتیجه خواص فیزیکی متفاوتی را مشاهده نمودند. تأثیر روش های مختلف اختلاط شامل اکستروژن^۳، انعقاد هم زمان^۴ و مخلوط کن داخلی ناپیوسته^۵ بر روی پراکندگی نانسولوز بلورین در زمینه لاستیک طبیعی را مورد بررسی و مقایسه قرار دادند. روش های مختلف آزمون خواص فیزیکی نیز برای درک اثرات روش های مختلف فرایند بر روی نانو کامپوزیت های NR/CNC به کار گرفته اند. انعقاد هم زمان و اکستروژن نسبت به اختلاط باعث بهبود پراکندگی CNC در زمینه لاستیکی شده و تقویت کنندگی نانو کامپوزیت ها را افزایش می دهد. همان طور که در شکل (۴)

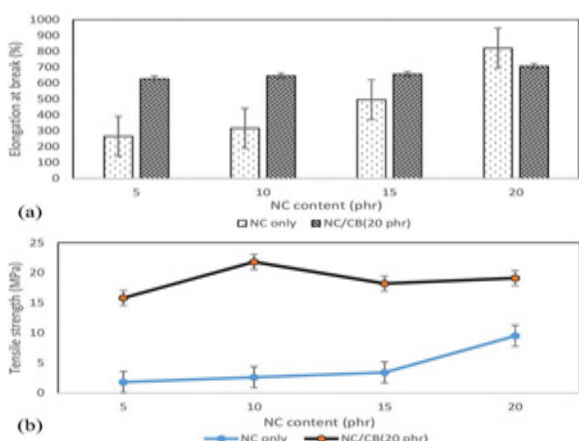
1. Mekonnen[6]

2. Ojogbo[7]

3. extrusion 4. co-coagulation

5. batch-mixing

6. Flocculation



شکل ۵. خواص مکانیکی کامپوزیت‌های هیبریدی SBR پر شده با CB/NC a (از دید طول در هنگام شکست) b) استحکام کششی [۹]

سانگ^۴ و همکاران [۱۰] پاسخ‌های رئولوژیکی دینامیکی خطی و غیرخطی ترکیبات لاستیکی پرکننده هیبریدی دوده / سیلیکا را مورد بررسی قرار دادند. نقش رئولوژیکی فاز زمینه و شبکه پرکننده^۵ به ترتیب در فرکانس‌های بالا و پایین بسیار مهم است. در لاستیک‌های تقویت‌شده، هم زنجیره‌های بی‌تحرک و به دام افتاده^۶ در اطراف نانوذرات و هم زنجیره‌های پل مانند وجود دارند که نانوذرات مجاور را به هم متصل می‌کنند، که منجر به ایجاد یک شبکه پرکننده حجیم منسجم می‌شود. ترکیبات در دامنه کرنش کوچک در فرکانس پایین با افزایش کسر حجمی پرکننده، پاسخ رئولوژیکی خطی را نشان می‌دهد. در تئوری‌های رایج، تقویت معمولاً با اثر هیدرو دینامیکی در کسر حجمی پایین و اثر ساختاری پرکننده در کسر حجمی نسبتاً بالا اختصاص داده می‌شود. واضح است که وجود بخش‌های لاستیکی آزاد باعث بهبود وضعیت می‌شود. یاسین^۷ و همکاران [۱۱] اثر افزودن نانوسولولز بلورین و سیلیکا، روی پدیده پین در زمینه لاستیکی لاستیک طبیعی را بررسی نموده‌اند. آمیزه در مقادیر مختلف یک مرتبه بدون نانوسولولز بلورین و یک مرتبه نیز با مقادیر ثابتی از نانوسولولز بلورین اضافه شده به درصدی مختلف سیلیکا تهیه شده‌اند. رفتار آمیزه به طور مشخص در دامنه کرنش متوسط با اضافه کردن نانوسولولز به سیلیکا بهبود

هدف از انجام پژوهش‌ها روی سامانه‌های پرکننده هیبریدی، ایجاد اثرات هم‌افزایی بین دو پرکننده مختلف و دستیابی به بهبود قابل توجهی از خواص مواد است. علاوه بر این، چنین اثراتی فقط به صورت کیفی مورد توجه قرار گرفته و به صورت کمی ارزیابی نشده‌اند. اثر هم‌افزایی از تعامل یا همکاری دو یا چند ماده ناشی شده و منجر به ایجاد یک اثر ترکیبی بیشتر از مجموع اثرات مجزای مواد می‌شود. برای درک وقوع یک اثر هم‌افزایی، تعیین اینکه تا چه اندازه باید اثر ناشی از همکاری مواد مختلف بیشتر باشد، بسیار مهم است. اثرات هم‌افزایی به روش‌های مختلفی تعریف شده‌است. بسیاری از آنها به خواص بالاتری که در سیستم‌های پر شده هیبریدی به دست می‌آیند در مقایسه با سیستم‌هایی که فقط حاوی پرکننده نانو ساختار با همان مقدار پرکننده کلی هستند، اشاره می‌کنند [۸].

عبدل سلیم^۲ و همکاران [۹] اثر هم‌افزایی کامپوزیت‌های هیبریدی لاستیکی را که منحصراً از پرکننده‌های معمولی تشکیل شده‌اند بررسی نموده‌اند. کربن سیاه یا سیلیکا به عنوان پرکننده‌های اولیه که با پرکننده‌های ثانویه از منابع مختلف ترکیب می‌شوند مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سیستم دوتایی یک اثر هم‌افزایی پیشنهاد کرد که منجر به بهبود قابل توجه خواص مکانیکی شد، همانطور که در شکل (۵) نشان داده شده‌است. آرایش لایه‌ای نانوذرات رس امکان لغزش زنجیره را فراهم می‌کند که از شکستن مولکول‌ها حتی در کرنش‌های بالاتر جلوگیری می‌کند. در همین حال، میل ترکیبی و تعامل قوی بین زمینه لاستیکی و کربن سیاه به افزایش مدول کامپوزیت کمک می‌کند. کارهای اخیر در این زمینه نشان می‌دهد می‌توان به بهبودهایی در خواص کلی کامپوزیت دست یافت، که عمدتاً شامل بهبودهایی در ویژگی‌های پخت است. علاوه بر این، در بارگذاری بهینه پرکننده‌های هیبریدی، استحکام کششی و مدول بالاتر ثبت شده‌است.

1. Hybrid

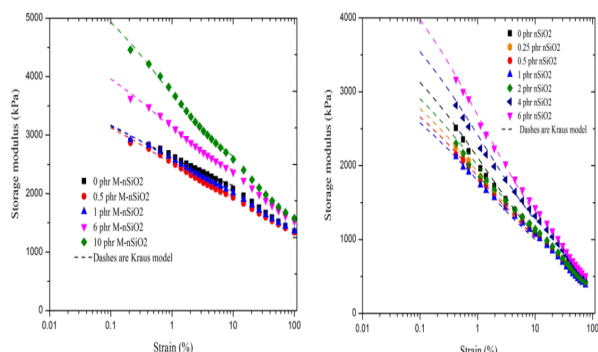
2. Dual

3. Abdul Salim[9]

4. song[10]

5. Bulk phase 6. Immobilized

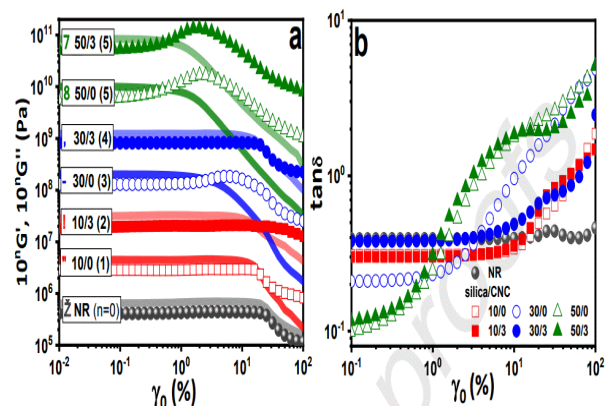
7. Yasin[11]



شکل ۷. نمودار مدول ذخیره آمیزه پرشده با نانو سیلیکا اصلاح نشده (b) نانو سیلیکا اصلاح شده [۱۲]

در گزارش لین^۱ و همکاران [۱۳]، کامپوزیت هیبریدی لاستیک استایرن بوتادین / لاستیک طبیعی که ۱ Phr و ۱ Phr گرافن و نانوسولوز بلورین به طور مستقیم مخلوط شده و خواص مکانیکی و تریبولوژیکی آنها به طور کامل بررسی شده است. کامپوزیت پرشده از نانوسولوز بلورین و گرافن مدول ذخیره سازی کمی بالاتر و ضریب اتلاف کمتری در مقایسه با کامپوزیت‌های بدون این پرکننده‌ها نشان می‌دهد. در مطالعه‌ای توسط علی و همکاران [۱۴] ترکیبات لاستیک طبیعی همراه با پرکننده هیبریدی مبتنی بر نانوسولوز بلورین و سیلیکا با استفاده از دو روش مختلف، اختلاط خشک و رسوب همزمان تهیه شده، و خواص دینامیکی و کششی این ترکیب مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج نشان داده که روش رسوب هم زمان برای پراکندگی همگن بسیار مؤثرتر بوده است و نانوسولوز بلورین با سیلیکا تقویت بسیار بالایی را برای لاستیک طبیعی نسبت به سیلیکا خالص فراهم کرده است لایه سیلیکا بر روی سطح نانوسولوزهای بلورین می‌تواند سازگاری بهتری با زمینه پلیمری نشان دهد از این رو سنتز سیلیکا/CNC را با روش رسوب هم زمان گزارش کردند، مستریچ هیبرید به دست آمده دارای ساختار میله‌ای با نسبت منظر بالا و چگالی کمتری نسبت به سیلیکا بوده است. و این هیبرید برای جایگزینی سیلیکا در ترکیبات لاستیکی استفاده شده است. علت در اینجا مشخص نیست که این نتایج، حاصل از کاهش مقدار سیلیکا بوده یا

پیدا می‌کند و رفتار الاستیک غیر خطی تضعیف می‌شود. با افزودن نانوسولوز بلورین شاهد افزایش ناحیه پلاتو و کاهش شیب افت مدول در رژیم غیرخطی هستیم شکل (۶).



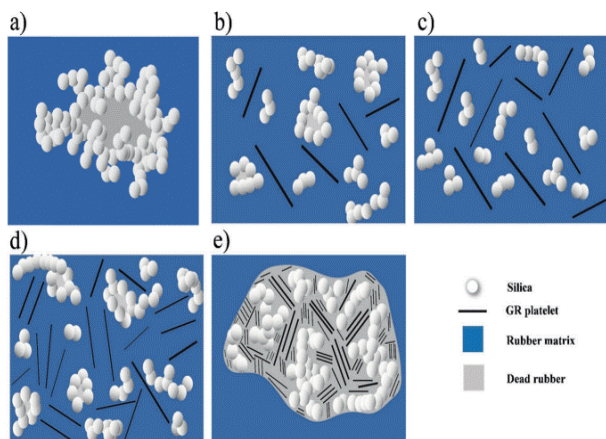
شکل ۶. (a) منحنی G' و (b) $\tan \delta$ بر حسب تابع γ برای آمیزه NR که

حاوی CNC/silica [۱۱]

امراللهی و همکاران [۱۲] سازوکار اثر مقادیر کم سیلیکا بر شبکه پرکننده دوده را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد افزودن سیلیکا به سامانه لاستیکی پرشده با دوده دارای یک نقطه بحرانی است. به طوریکه با افزایش سیلیکا تا مقدار ۱ Phr^۱، ابعاد کلوخه‌های دوده در آمیزه به طور چشمگیری کاهش و پراکنش دوده بهبود یافت. اما بارگذاری سیلیکا بیشتر از نقطه بحرانی، از کیفیت اختلاط کاست. همچنین بارگذاری سیلیکا تا نقطه بحرانی باعث کاهش رفتار اتلاfi سامانه نسبت به آمیزه پرشده با دوده شد، درحالی‌که پس از نقطه بحرانی رفتار عکس مشاهده گردید. با پایین آمدن انرژی سطحی سیلیکا در اثر اصلاح سطح و هم‌تراز شدن آن با دوده شدت برهم‌کنش‌های سیلیکا و دوده بالاتر رفته و کاهش اتلاف ناشی از شکست شبکه دوگانه محو شد. در شکل (۷) مشاهده می‌شود که با افزودن نانو سیلیکا تا مقدار ۱ Phr^۱ مدول ذخیره آمیزه در کرنش‌های کم ابتدا کاهش پیدا کرده و سپس با افزایش کسر حجمی نانو ذرات سیلیکا مدول ذخیره افزایش یافت.

1. Lin [13]

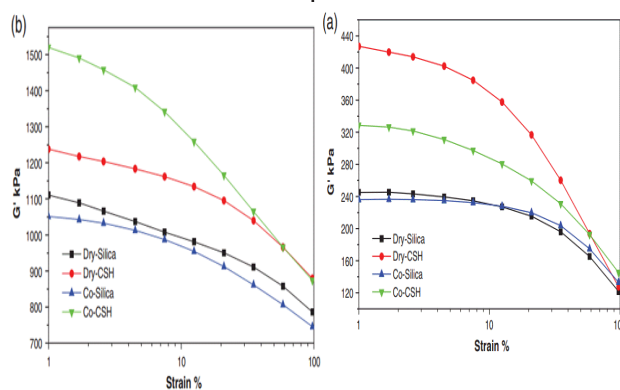
لاستیکی و رهاسازی لاستیک به دام افتاده می‌شود.



شکل ۹. شماتیک وابستگی پرکننده سیلیکا (کسر حجمی ثابت) به افزودن مقادیر مختلف rGO در زمینه لاستیکی [۱۵]

عملکرد نانوسلولز بلورین‌ها و ساخت چسبندگی سطحی قوی بین نانوسلولز بلورین‌ها و زمینه لاستیک راه مؤثری برای دستیابی به نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی و CNC با کارایی بالاست. کربوکسیلاسیون نانوسلولز بلورین سولفات‌ها در محیط آبی با استفاده از اسیدسیتریک به‌عنوان اصلاح‌کننده انجام شده است. مقدار زیادی گروه‌های کربوکسیل روی سطح CNC پیوند زده شده و واکنش پذیری شیمیایی و پایداری حرارتی بالاتری حاصل شده است. نانوکامپوزیت‌های استایرن بوتادین کربوکسیله با نانوسلولز بلورین کربوکسیله شده (طراحی دوگانه اتصال عرضی با استفاده از (PEGDE) سازگاری بین زمینه و پرکننده را بهبود بخشیده و پراکندگی همگن CNC را تسریع نموده و باعث اتصال عرضی بین لاستیک و پرکننده شده است. در نتیجه افزایش قابل توجهی در استحکام کششی، مدول و مقاومت پارگی مشاهده شده است. اگر نانوسلولز دارای سطح ویژه بالا و سازگاری شیمیایی باشد، پراکندگی مؤثر این نانوذرات در زمینه آب‌گریز تا کسر حجمی ۲۰ درصد مسیر می‌باشد. همچنین مشخص شده است که پیوند کووالانسی نانوسلولز به زمینه یک اثر تقویت‌کنندگی دارد. از نتایج به‌دست‌آمده، نانوسلولزها به‌عنوان یک نوع پرکننده جدید و

تأثیر افزودن پرکننده هیبریدی است. تجزیه و تحلیل مکانیکی دینامیکی ترکیبات لاستیکی تهیه شده در حالت تنش برشی قبل و بعد از ولکانیزاسیون انجام شد. منحنی‌های آمیزه‌ها قبل و بعد از ولکانیزاسیون در شکل (۸) نشان داده شده است.



شکل ۸. مدول ذخیره سازی در مقابل کرنش a) ترکیبات قبل از ولکانیزه شدن b) ترکیبات ولکانیزه شده [۱۴]

نبویان و همکاران [۱۵] اثرات اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) را بر رفتار ویسکوالاستیک غیر خطی، یا اثر پین در ترکیبات لاستیکی سیلیکا / استایرن-بوتادین مورد بحث قرار می‌دهند. در این مطالعه کسر حجمی سیلیکا اصلاح نشده ثابت است، در حالی که مقدار rGO در این ترکیبات پرکننده هیبریدی متفاوت است. تجزیه و تحلیل دینامیکی-مکانیکی در حالت کشش کرنش نشان داد که افزودن مقدار کمی rGO در ترکیبات پر شده با سیلیکا منجر به کاهش تشکیل شبکه سیلیکا اصلاح نشده و همچنین کاهش اثر پین و اتلاف انرژی مربوطه می‌شود. شکل (۸) به‌طور شماتیک مورفولوژی پرکننده در مقیاس کوچک را نشان می‌دهد. تجمع سیلیکا در ترکیب مرجع نشان می‌دهد که انبوهه‌های بزرگی از سیلیکا در زمینه لاستیکی ایجاد می‌شود و مقدار زیادی از لاستیک بی حرکت را به دام می‌اندازد. این لاستیک بی حرکت به دام افتاده به‌عنوان بخشی از پرکننده عمل می‌کند، لاستیک حبس شده^۲ نامیده می‌شود. این لاستیک حبس شده در بارگذاری دینامیکی ناپایدار است. حضور مقادیر کم از گرافن اکساید باعث جلوگیری از ایجاد کلوخه شدن سیلیکا، بهبود پراکندگی سیلیکا در زمینه

1. immobilized

2. Dead rubber

که افزودن نانوسلولز بلورین باعث افزایش ولکانیزاسیون لاستیکی و سرعت ولکانیزاسیون می شود. نانوسلولز بلورین می تواند به عنوان یک نرم کننده عمل کند و منجر به بهبود فرایند شود. نانوسلولز بلورین اصلاح شده برهم کنش پرکننده-لاستیک را بهبود می بخشد و بنابراین چگالی اتصالات عرضی را افزایش می دهد. جدول (۲) رفتار پخت نانو کامپوزیت های حاصل را نشان می دهد.

	NCC	Silica	KH550
U-1	0	30	0
U-2	5	25	0
U-3	10	20	0
U-4	15	15	0
U-5	20	10	0
U-6	25	5	0
M-1	0	30	0.9
M-2	5	25	0.9
M-3	10	20	0.9
M-4	15	15	0.9
M-5	20	10	0.9
M-6	25	5	0.9

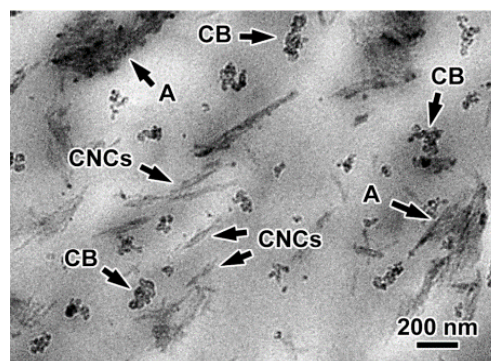
جدول ۲. پارامترهای پخت نانو کامپوزیت های NR/silica/MCNC و [۱۸]

Sample numbers	t_{c10} [s]	t_{c90} [s]	M_L [dN·m]	M_H [dN·m]	k [min^{-1}]
U-1	279	504	1.04	25.57	26.7
U-2	320	646	0.87	19.08	18.4
U-3	293	623	0.87	17.41	18.2
U-4	276	565	0.56	16.77	20.8
U-5	269	554	0.42	16.79	21.1
U-6	286	534	0.28	16.86	24.2
M-1	205	312	2.83	29.02	56.1
M-2	235	368	2.57	29.00	45.1
M-3	229	360	2.27	28.42	45.8
M-4	207	326	2.21	30.75	50.4
M-5	191	303	2.21	27.76	53.6
M-6	157	267	2.56	27.18	54.5

Vulcanization rate constant, $k = 100 / (t_{c90} - t_{c10})$ [min^{-1}]

زیست تخریب پذیری آمیزه های پلیمری

ارزشمند برای الاستومرها شناخته می شوند. ذرات پرکننده CNC اصلاح شده با DTACL^۱ از نظر آماری به خوبی در سرتاسر زمینه توزیع شده اند. این ویژگی نه تنها محدود به کسر وزنی خاصی از پرکننده از CNC اصلاح شده با DTACL است، بلکه در تمام کسر وزنی های بررسی شده اند، ظاهر می شوند (شکل (۱۰) هو^۲ و همکاران [۱۶] فوماگالی^۳ و همکاران [۱۷]).



شکل ۱۰. تصاویر TEM از نانو کامپوزیت الاستومر با ۵ درصد حجمی CNC اصلاح شده کلوخه های CNC (فلش A) [۱۷]

سوء^۴ و همکاران [۱۸] نانوسلولز بلورین اصلاح شده با اتوکسی سیلان (MCNC) برای جایگزینی جزئی سیلیکا در کامپوزیت های لاستیک طبیعی (NR) از طریق انعقاد را مورد بررسی قرار دادند. فرمول آمیزه های لاستیکی در جدول (۱) نشان داده شده است. از طریق مقایسه ویژگی های ولکانیزاسیون، خواص مکانیکی و عملکرد دینامیکی مکانیکی، نانو کامپوزیت های NR/Silica/MCNC ثابت کرد که MCNC کارآمدتر از CNC است. MCNC می تواند فرایند ولکانیزاسیون^۵ را تسریع بخشد، اثر پین^۶ را کاهش دهد، مدول و استحکام پارگی را افزایش دهد و گرما اندوزی و مانایی فشاری را کاهش دهد. علاوه بر این پراکندگی خوب MCNC و برهم کنش سطحی قوی در نانو کامپوزیت های NR/Silica/MCNC به دست آمده. پارامترهای پخت در جدول (۲) نشان داده شده است. مشاهده شد که با افزایش مقدار نانوسلولز بلورین از ۵ phr به ۲۵ phr، t_{c90} روند کاهشی ثابت از خود نشان می دهد، با این حال ثابت سرعت ولکانیزاسیون k به تدریج افزایش می یابد. نتایج ثابت می کند

1. 3-3. Dithiodipropionic acid chloride 2. Hu[16]

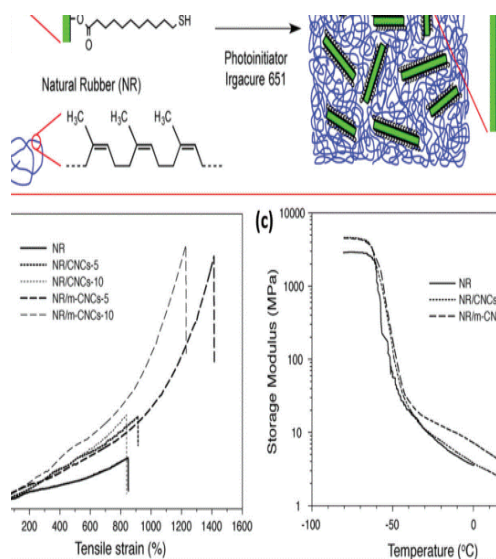
3. Fumagalli[17]

4. Xu[18]

5. Vulcanization

6. Payne

می‌شود. در شکل (۱۱) قسمت b و c نشان می‌دهد زنجیر طولانی هیدروکربنی اب دوستی نانوسلولز بلورین را کاهش می‌دهد، سازگاری و پراکنندگی آن را در ماتریس NR افزایش می‌دهد که در نهایت منجر به افزایش خواص مکانیکی می‌شود.



شکل ۱۱. اصلاح شیمیایی CNC با گروه‌های تیول و واکنش فتوشیمیایی با NR (که منجر به پراکنندگی همگن b) و تأثیر آن بر خواص کششی c) و مدول ذخیره سازی می‌شود [۱۹]

جاردین^۳ [۲۰] در سال ۲۰۲۰ در مطالعه ایی نانوسلولز بلورین را به‌عنوان یک نانوپرکننده امیدوارکننده مشتق شده از زیست توده سلولزی توصیف کرد. CNC خالص و همچنین CNC اصلاح‌شده با تانیک اسید (TA) و نقره (Ag) برای تقویت ورق‌ها و لایه‌های لاستیکی نازک مورد بررسی قرار گرفتند. از آنجایی که پلیمرها سهم عمده‌ای در مشکلات زیاله دارند، کار انجام شده در این پروژه از لاستیک طبیعی به‌عنوان یک ماده پلیمری تجدیدپذیر استفاده می‌شود و آن را با لاستیک‌های مصنوعی SBR و NBR مقایسه می‌کند. آستانه شبکه‌ای شدن CNC در ماتریس‌های لاستیکی مورد مطالعه قرار گرفت، جایی که قدرت پارگی، نفوذپذیری آب و جذب آب به‌دلیل تشکیل یک شبکه پیوسته از CNC در ورق‌های پلیمری افزایش یافت. نانوکامپوزیت‌های لاستیکی به‌دلیل افزایش پیچ خوردگی در طول مسیر پارگی ناشی از پراکنندگی CNC و شبکه پرکننده پیوسته، در

در سال‌های اخیر برای بسیاری از کشورها حفظ محیط زیست و کاهش آلودگی‌ها به یک اولویت فزاینده تبدیل شده‌است. متأسفانه، پلیمرها بخش بزرگی از زباله‌های انباشته شده را تشکیل داده و مشکلات قابل توجهی ایجاد می‌کنند. زیرا این پلیمرها می‌توانند به محیط زیست آسیب برسانند و باعث آلودگی زمین و آب شوند. اگرچه تلاش برای بازیافت پلاستیک در حال انجام است، بیشتر اقلام به دو دلیل بازیافت نمی‌شوند: اول نبود مقررات که منجر به شیوه‌های دفع نامناسب می‌شود و دوم جداسازی زباله‌ها هزینه‌بر است. جایگزینی برای بازیافت، جایگزینی کامپوزیت‌های تجزیه‌ناپذیر با کامپوزیت زیست تخریب‌پذیر پایدار (بایو کامپوزیت‌ها) و استفاده از مواد اولیه سبز برای تولید چنین موادی است. بایو کامپوزیت‌ها مواد کامپوزیتی هستند که حداقل دارای یک جز با منبع زیستی می‌باشند [۱۹]. در حال حاضر پلی‌ساکاریدهایی مانند نشاسته، سلولز، میکرو کریستال سلولز (MMC)، نانوسلولز کریستالی (CNC) و نانوسلولز فیبریل (NCF) از جمله پرکننده‌های امیدوارکننده‌ای هستند که به‌طور گسترده به‌عنوان تقویت کننده‌های تجدیدپذیر پایدار مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با این حال حساسیت به رطوبت به‌دلیل ماهیت آب دوستی، می‌تواند یک چالش بزرگ برای فرمولاسیون لاستیک مبتنی بر این پرکننده‌ها باشد [۶].

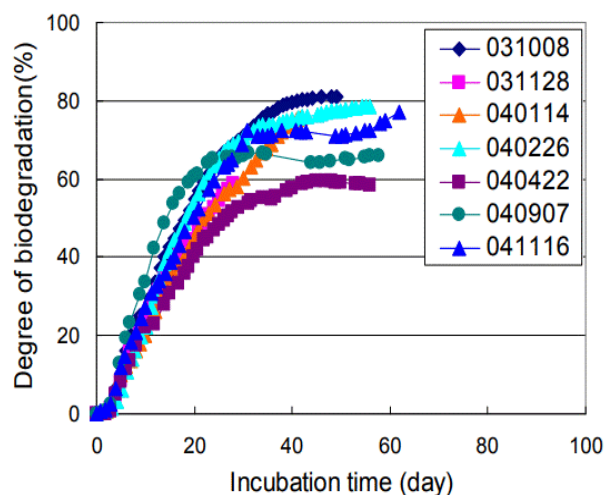
چانگ^۲ و همکاران [۱۹] تحولات اخیر در نوآوری و استفاده از پرکننده‌های زیستی پایدار برای کاربردهای کامپوزیت لاستیکی را با تأکید بر تأثیر پرکننده بر روابط ساختار و ویژگی در کامپوزیت‌های لاستیکی بررسی کردند. اصلاح شیمیایی هدفمند نانوسلولز‌های بلورین و تشکیل پیوندهای شیمیایی با الاستومرهای می‌تواند پیوندهای عرضی در سطح مشترک پلیمر ایجاد کند و باعث اثرات هم‌افزایی و تقویتی شود و اتصال عرضی لاستیک را می‌توان با واکنش‌های فتوشیمیایی تشکیل داد. نانوسلولز اصلاح‌شده با تیول را با واکنش استری سازی با اسید و ایجاد اتصال عرضی از طریق تابش UV تهیه کرده‌اند. پیوند کووالانسی حاصل بین پرکننده و ماتریس منجر به افزایش استحکام کششی، مدول و کرنش در هنگام شکست در مقایسه با NR خالص

1. biocomposites

2. Chang [19]

3. Jardin

پیشنهاد شده است. بر طبق نتایج آزمایش‌های تجزیه زیستی در شکل (۱۱) اگرچه مقداری پراکندگی مشاهده می‌شود، اما همه منحنی‌های تجزیه زیستی تقریباً یکسان هستند



شکل ۱۲. تجزیه پذیری بیولوژیکی پودرهای PCL در کمپوست کنترل شده در دمای ۵۸ درجه سانتس گراد [۲۰]

حکیمی^۶ و همکاران [۲۳] به بررسی پراکندگی نانوسلولز در زمینه لاستیک طبیعی از طریق اصلاح با سیلان و اکسیداسیون با واسطه TEMPO پرداختند. سازگاری سطحی بهتری بین زمینه و نانوسلولز یادشده به دست آمد و متعاقباً نانو کامپوزیت‌هایی با خواص مکانیکی، پخت و خواص حرارتی بهبود یافته تولید شدند. نانو کامپوزیت‌های لاستیکی تقویت شده با نانوسلولز اصلاح شده به دلیل خواص مکانیکی عالی و پایداری حرارتی می‌توانند به طور بالقوه در بسته بندی مواد غذایی و کاربردهای پزشکی استفاده شوند. در طول اکسیداسیون با واسطه TEMPO گروه‌های هیدروکسی نانوسلولز به طور انتخابی در حضور هیپوکلریت سدیم (NaClO) و برومید سدیم (NaBr) به گروه‌های کربوکسیلات تبدیل می‌شوند. این گروه‌های کربوکسیلات می‌توانند با جمع‌آوری یون‌های فلزات از طریق تبادل یونی، برای به دست آوردن نانوسلولز با عملکردهای مختلف کمک کنند. حیدری و همکاران در سال ۲۰۲۲ اثر دو نوع پرکننده سلولز باکتریایی و نانو سلولز بلورین بر خواص مکانیکی، سینتیک تشکیل شبکه این نانوالیاف، رفتار ویسکوالاستیک غیرخطی و زیست تخریب پذیری

برابر انتشار پارگی مقاوم بودند. علاوه بر این افزایش جذب آب از ورق‌ها می‌تواند به تجزیه زیستی پلیمر کمک کند. یاسین^۱ و همکاران [۲۱] از نانو ذرات دوده کربن دار^۲ (CS) به عنوان پرکننده جدید در ترکیبات با نانوسلولز بلورین برای تهیه نانو کامپوزیت‌های لاستیک طبیعی استفاده کردند که در این ترکیبات از مایع یونی (IL) ۱-آلیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید برای تقویت برهم کنش پرکننده-لاستیک استفاده شد، نانو کامپوزیت‌های دوده کربن دار و نانوسلولز بلورین به خوبی در لاستیک طبیعی پراکنده شده‌اند. وجود مایع یونی باعث تجمع جزئی پرکننده‌ها می‌شود اما در جه اتصالات عرضی و لاستیک مقید پایدار^۳ را بهبود می‌بخشد. پرکننده‌ها در کنار مایع یونی مدول دینامیکی و تنش کششی را ارتقا می‌دهند در حالی که رژیم ناحیه ویسکوالاستیک خطی را کاهش می‌دهند و چشم اندازی برای تولید مواد لاستیکی با کارایی بالا همراه با پرکننده‌ها و اصلاح کننده جدید فراهم می‌کند در اینجا استفاده از مایع یونی به عنوان اصلاح کننده سطحی برای بهبود برهم کنش سطحی^۴ لاستیک-پرکننده و تسریع فرایند پخت و همچنین افزایش اتصالات عرضی در فرایند پخت استفاده می‌شود.

بررسی خواص از نظر زیست تخریب پذیری

نانوسلولز خواص زیست تخریب پذیری بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد و به طور فعال در تهیه پلیمرها، فیلم‌ها، کامپوزیت‌ها و هیدروژل‌ها استفاده می‌شود. تحقیقات و مطالعات متعددی برای نشان دادن تجزیه پذیری زیستی این پلیمرها انجام شده است. زینگ^۵ و همکاران [۲۲] فیلم نشاسته‌ای بر اساس نانوسلولز بلورین تهیه کردند و گزارش کردند تخریب زیستی فیلم با افزودن نانوسلولز بلورین فیلم افزایش می‌یابد. مطالعات دیگری توسط دانشمندان بر لاستیک اکریلونیتریل بوتادین تقویت شده با نانوسلولز صورت گرفته است، آزمایش تجزیه پذیری این کامپوزیت با استفاده از آزمون دفن-خاک (درصد کاهش وزن طی چند هفته) انجام شده است. چندین آزمایش دیگر برای رفتار تخریب زیستی پلیمرها، مانند تست زیست تخریب پذیر کمپوست و تست استاندارد برای تجزیه پذیری بی‌هوازی

1. Yasin [21]

2. Carbonaceous soot

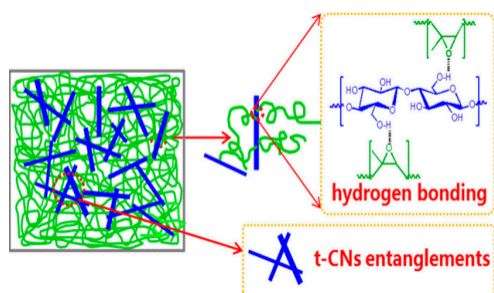
3. Bound rubber

4. Interfacial interaction

6. Zinge [20] 5. Zinge [20]

6. Hakimi [23]

مطالعات نشان داد که استفاده از گروه‌های عاملی کربوکسیل بر روی سطح CNC می‌تواند یک پیوند استری احتمالی با گروه‌های اپوکسی ENR ایجاد کند. علاوه بر این خواص مکانیکی عالی، توانایی خوب خودترمیمی و حساسیت پاسخ‌گویی به آب برای کاربردهای مختلف زیست پزشکی نشان داد [۲۵].



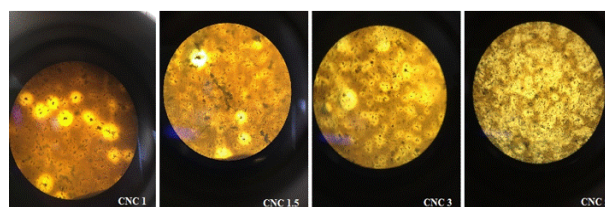
شکل ۱۴. تصویر شماتیکی از ساختار نانو کامپوزیت CNC/ENR [۲۵]

نتیجه‌گیری

این مطالعه شامل پیشرفت‌های اخیر در بحث پرکننده‌های دوتایی یا هیبریدی به‌ویژه نانوسلولز، در کامپوزیت‌های لاستیکی مختلف است که بر خواص نهایی به‌خصوص رفتار دینامیکی-مکانیکی مؤثر واقع شده و در جهت توضیح پدیده‌های مشاهده شده تلاش‌هایی داشته‌اند. اما بیشتر مطالعات به پدیده‌نگری صرف محدود شده و دلایل فیزیکی پدیده‌ها به‌طور کافی توضیح داده نشده است. به‌طور کلی، نتیجه مثبتی از افزودن نانو ذره طبیعی سلولز به زمینه‌های لاستیکی، به‌عنوان پرکننده برای تقویت با مقادیر بهینه مشاهده شده است. چشم اندازه‌ای امیدوارکننده‌ای در ترکیب نانوسلولز به‌عنوان یک تقویت‌کننده با زمینه لاستیکی وجود دارد که هنوز به‌طور گسترده مورد بررسی قرار نگرفته‌اند.

سپاسگزاری IRM

فیلم‌های پخت شده شیرابه لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان را مورد بررسی قرار دادند و نتایج زیست تخریب پذیری حاکی از آن بود که با افزایش بارگذاری سلولز در هر دو نوع پرکننده سلولزی همواره زیست تخریب پذیری افزایش می‌یابد. اما با این حال، میزان تخریب در کامپوزیت‌های نانوسلولز بلورین بسیار بیشتر بوده است. در شکل (۱۳) مشاهده می‌شود با افزایش بارگذاری نانو ذرات سلولز بلورین، میزان خوردگی درون نمونه‌ها بیشتر شده که سبب عبور بهتر نور از نمونه و در نتیجه وضوح بهتر حفرات ایجاد شده نیز شده است. علت این موضوع مصرف الیاف نانوسلولز بلورین توسط باکتری‌های فعال موجود در لجن است [۲۴].



شکل ۱۳. تصاویر میکروسکوپی نوری از کامپوزیت‌های نانو سلولز بلورین با افزایش بارگذاری سلولز [۲۴]

کازمی^۱ و همکاران در سال ۲۰۲۲ به بررسی تأثیر سیستم‌های پرکننده هیبریدی، اصلاح سطح پرکننده لیگنوسلولزی و اصلاح سطح ماتریس لاستیکی بر خواص این بیوکامپوزیت‌های لاستیکی پرداختند. در این مطالعه، NR با فوران و CNC با اندریدمالئیک اصلاح سطح شدند. اثر ترکیبی هر دو اصلاح یک پیوند متقاطع بین پرکننده و ماتریس با پیوندهای برگشت پذیر ایجاد کرد که برای بازیافت و فرآوری مجدد مفید است. استفاده از ENR به‌عنوان ماتریس نیز یک روش اصلاحی رایج برای نانوکامپوزیت‌های لاستیکی است. در شکل (۱۴) برهم کنش قوی بین گروه‌های هیدروکسیل نانوسلولز و گروه‌های اپوکسی ENR را نشان می‌دهد.

1. Kazemi [25]

مراجع

1. [1], D. Yi Sern Low, J. Supramaniam, A. Soottitantawat, T. Charinpanitkul, W. Tanthapanichakoon, "Recent Developments in Nanocellulose-Reinforced Rubber Matrix Composites: A Review," *polymers*, vol. 13, pp. 1-35, 2021.
2. [2], K. Roy, A. Pongwisuthiruchte, S. Chandra Debnath, P. Potiyaraj, "Application of cellulose as green filler for the development of sustainable rubber technology," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, pp. 1-2, 2021
3. [3], R.C.R. Nunes, "rubber nanocomposites with nanocellulose," in *Progress in Rubber Nanocomposites*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil, Woodhead Publishing Series in Composites, 2017, p. 463.
4. [4], K.S. Sisanth, M.G. Thomas, J. Abraham and S. Thomas, "General introduction to rubber," in *Progress in Rubber nanocomposites*, Mahatma Gandhi University, Kottayam, Kerala, India, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering: Number 75, 2017, p. 22
5. [5], B. Chang, A. Gupta, R. Muthuraj, T. H. Mekonnen "Bioresourced fillers for rubber composite sustainability: current development and future opportunities," *green chemistry*, vol. 6, pp. 1-42, 2021
6. [6], E. Ojogbo, C. Tzoganakis, T.H. Mekonnen, "Effect of extrusion, batch-mixing, and co-coagulation on the dispersion of CNCs in natural rubber - CNC nanocomposites," *Composites Part A*, vol. 149, pp. 1-10, 2021.
7. [7], M. Galimberti, S. Agnelli and V. Cipelletti, "Hybrid filler systems in rubber nanocomposites," in *Progress in Rubber nanocomposites*, Italy, University of Brescia, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering: Number 75, 2017, pp. 350-356.
8. [8], Z. Abdul Salim, A. Hassan, H. Ismail, "A Review on Hybrid Fillers in Rubber Composites," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 57, pp. 1525-6111, 2017.
9. [9], Y. Song, L. Zeng, Q. Zhenga, "Understanding the Reinforcement and Dissipation of Natural Rubber Compounds Filled with Hybrid Filler Composed of Carbon Black and Silica," *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 35, pp. 1436-1446, 2017.
10. [10], S. Yasin, M. Hussain, Q. Zheng, Y. Song, "Large amplitude oscillatory rheology of silica and cellulose nanocrystals filled," *Colloid and Interface Science*, vol. 20, pp. 1-30, 2020.
11. ا. امراللهی، «بررسی اثر نانوذرات سیلیکا بر ساختار شبکه دوده و خواص اتلاف آمیزه لاستیکی رویه تایر،» *دانشگاه تربیت مدرس، ایران، تهران، ۱۳۹۸*، ۱۱۱.

12. [12] ,L. Lin, N. Ecke, S. Kamerling, C. Sun, H. Wang, X. Song, K. Wang, "Study on the impact of graphene and cellulose nanocrystal on the friction and wear properties of SBR/NR composites under dry sliding conditions," *Wear*, vol. 18, pp. 1-17, 2018.
13. [13] ,S. Ali, L. Imiete, M. Orlandi, L. Castellani, T. Hanel, L. Zoia, "Novel CNC/silica hybrid as potential reinforcing filler for natural rubber compounds," *applied polymer science*, pp. 1-11, 2019.
14. [14] , M. Nabavian, M. Kashani, "The role of reduced graphene oxide as a secondary filler in improving the performance of silica-filled styrene-butadiene rubber compounds," *polymer*, pp. 1-11, 2021.
15. [15] ,J. Hu, Z. Kong, K.Liu, J.Qin, Y.Tao, L.Zhou, Y.Yuan, M.Jiang, Y.Duan, "An Efficient and Sustainable Approach to Prepare Carboxylated Cellulose Nanocrystals for Rubber Reinforcement Featuring Dual Crosslinking Networks," *research square*, pp. 1-21, 2021.
16. [16] ,M.Fumagalli, J. Berriot, L. Heuxa, "Rubber Materials from Elastomers and Nanocellulose Powders: Filler Dispersion and Mechanical Reinforcement," *Soft Matter*, vol. 8, pp. 1-34, 2018.
17. [17] ,S. H.Xu, J. Gu, Y. F. Luo, D. M. Jia, "Effects of partial replacement of silica with surface modified nanocrystalline cellulose on properties of natural rubber nanocomposites," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 6, pp. 14-25, 2012.
18. [18] ,J. M.Jardin, Z. Zhang, H. T. Mekonnen, "Reinforcement of rubber nanocomposite thin sheets by percolation of pristine cellulose nanocrystals," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 152, pp. 428-436, 2020.
19. [19] ,B. Chang, A. Gupta, T.H.Mekonnen, "Bioresourced fillers for rubber composite sustainability: current development and future opportunities," *green chemistry*, vol. 6, pp. 1-42, 2021.
20. [20] ,J.Jardin, "Cellulose Nanocrystal Hybrids as Reinforcing and Antibacterial Agents in Rubber Nanocomposites," *University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada*, 2020.
21. [21] ,S. yasin, Y. Song, "influence of ionic liquid on rheological behaviors of candle soot and cellulose nanocrystal filled natural rubber nanocomposites," *composites communications*, vol. 33, pp. 1-15, 2022.
22. [22] ,C. Zinge, B. Kandasubramanian, "Nanocellulose based biodegradable polymers," *European Polymer Journal*, vol. 133, pp. 1-20, 2020.
23. [23] ,N.Hakimi, S. Lee, W. Lum, B.Park, "Surface Modified Nanocellulose and Its Reinforcement in Natural Rubber Matrix Nanocomposites: A Review," *polymers*, vol. 13, pp. 1-24, 2021.
24. [24] ,م. حیدری, «بررسی تشکیل شبکه پرکننده و زیست تخریب پذیری بایو کامپوزیت لاستیک اکریلونیتریلبوتادین حاوی ذرات نانوسولز» *دانشگاه تربیت مدرس، ایران. تهران، ۱۴۰۰*.
25. [25] ,H.Kazemi, F.Mighri, D.Rodrigue, "A Review of Rubber Biocomposites Reinforced with Lignocellulosic Fillers," *Composites science*, vol. 6, pp. 1-32, 2022.

IRM



A review on the application of cellulose nanocrystal as a hybrid filler in rubber compounds

Samira Karbasizade Isfahani¹, Mehdi Razzaghi Kashani^{2*}, Afsaneh Fakhar³

¹.Master's student, Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University

².Professor of Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University

³.Assistant Professor, Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology

*Corresponding author Email: mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

Abstract

Research and development of nanocellulose and nanocellulose-reinforced composite materials have attracted substantial interest in recent years. This is greatly attributed to its unique functionalities and properties, such as renewability, sustainability, possessing high mechanical strengths, having low weight and cost. This review aims to highlight recent developments in incorporating nanocellulose into rubber matrices as a reinforcing filler material. It encompasses an introduction to natural and synthetic rubbers as a polymer matrices containing conventional fillers such as carbon black and silica, which are used today in rubber processing. Subsequently, different types of nanocellulose would be addressed, including its common sources, dimensions and mechanical properties, followed by the methods of rubber nanocomposites fabrication and application of nanocellulose in rubber reinforcement and hybrid fillers. The review also deals with the recent studies and qualitative findings on the incorporation of nanocellulose variants into various types of rubber matrices with the main goal of enhancing its mechanical properties and gradual replacement by conventional rubber fillers. This article concludes with biodegradability and potential industrial applications of nanocellulose-reinforced rubber composites and the future prospect of this technology.

Key words: nanocellulose, Rubber nanocomposites, reinforcement, hybrid filler, biodegradability