



"مقاله مروری"

تولید نانو مواد و نانوکامپوزیت‌های پلیمری هوشمند از طریق روش‌های فیزیکی

آیدا آدینه اصل

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

فرزانه غفاری

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

محراب فلاحی سامبران *

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email: Mehrab.fallahi@aut.ac.ir

دریافت ۱۴۰۲/۰۶/۱۱ پذیرش ۱۴۰۲/۰۹/۰۷

چکیده

طبیعت مملو از نمونه‌هایی از مواد هوشمند یا مواد پاسخگو به محرک است. برگ‌های گیاه *Dionaea muscipula* می‌توانند حشرات را شکار کنند. برگچه‌های *Codariocalyx motorius* و *Helianthus annuus* می‌توانند به سمت نور خورشید بچرخند. برگ‌های *Mimosa pudica* هنگام لمس می‌توانند خود را جمع کنند. آفتاب پرست یا اختاپوس بسته به شرایط یا موقعیت محیطی می‌توانند رنگ خود را تغییر دهند. این پدیده‌های طبیعی از دیرباز مورد توجه محققان قرار گرفته و تلاش‌های مختلفی برای تقلید از این رفتار با استفاده از مواد مصنوعی صورت گرفته است. از این نظر، سنتز، خواص و کاربرد پلیمرهای پاسخ‌دهنده به محرک‌ها به یکی از مهم‌ترین خطوط تحقیقاتی علم پلیمر تبدیل شده است. پلیمرهای هوشمند یا پلیمرهای پاسخ‌دهنده به محرک‌ها در نتیجه تغییرات محیطی کوچک، می‌توانند تغییرات قابل برگشت بزرگی در خواص فیزیکی یا شیمیایی از خود نشان دهند. آن‌ها بسته به وضعیت فیزیکی زنجیره می‌توانند به یک محرک منفرد یا چندین محرک مانند دما، pH، میدان الکتریکی یا مغناطیسی، شدت نور، مولکول‌های بیولوژیکی و غیره پاسخ دهند که باعث ایجاد پاسخ‌های ماکروسکوپی در ماده می‌شود، مانند تورم/ فروپاشی یا انتقال‌های محلول به ژل. افزودن نانو پرکننده‌ها می‌تواند عملکرد این پلیمرهای پاسخ‌دهنده به محرک‌ها را (مانند تثبیت شکل، بازیابی شکل، توانایی خود ترمیم شوندگی) به دلیل سطح ویژه بالا، اثرات هسته‌زایی، اثرات تقویت‌کنندگی و عملکردهای ذاتی (مانند هدایت حرارتی، الکتریکی) افزایش دهد. این مقاله سعی دارد مروری بر روش‌های فیزیکی تهیه نانو مواد و نانوکامپوزیت پلیمری هوشمند ارائه دهد.

کلید واژه: پلیمرهای هوشمند، تکنیک‌های سنتز، نانو تکنولوژی، نانوکامپوزیت.

مقدمه

امروزه، توسعه و توصیف ساختار ماکرومولکول‌ها راه را برای معماری و طراحی دقیق پلیمرهای مصنوعی جهت پاسخگویی به نیازهای تکنولوژیکی جامعه امروزی هموار کرده است. بنابراین، انواع تکنیک‌های پلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون زنجیره‌ای یا مرحله‌ای مبتنی بر شروع کننده-های رادیکالی یا بر اساس واکنش‌های آلی شناخته شده معرفی شدند و تعداد قابل توجهی از ساختارها به وجود آمد که منجر به تهیه پلیمرهایی شد که دارای خواص هدفمند هستند. با این حال، تکنیک‌های اخیر پلیمریزاسیون امکان تهیه آسان ساختارهای دقیق را از نظر بلوک‌ها و اندازه زنجیره و توزیع فراهم می‌کند که برای تنظیم دقیق خواص پلیمرهای پاسخ‌گو ضروری هستند. از جمله این تکنیک‌ها می‌توان به تکامل پلیمریزاسیون آنیونی، یعنی پلیمریزاسیون رادیکالی زنده/ کنترل شده به عنوان مثال، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال‌اتم و پلیمریزاسیون تراکمی رشد زنجیره‌ای اشاره کرد. تکنیک‌های بسیار کارآمد برای اصلاح پلیمرها تکامل پلیمرهای هوشمند را از نظر طراحی و مکانیسم پاسخ تقویت کرده است. بنابراین، علم و فناوری پلیمرها امروزه به سمت دستیابی و مطالعه پلیمرهای ویژه‌ای که مستقیماً از طریق سنتز مونومرهای جدید یا از طریق اصلاحات شیمیایی و فیزیکی پلیمرهای از پیش موجود تهیه می‌شوند، معطوف شده و به یک علم پیشرفته و بین‌رشته‌ای تبدیل شده است. این علم نوین در مرزهای شیمی، فیزیک، مهندسی و زیست‌شناسی قرار دارد و همچنین نیازمند دانش در مورد سنتز، هویت‌شناسی، ساختار، فرآیند، خواص و رفتار مواد است. هدف اصلی این شاخه از تحقیقات علمی بر تهیه مواد جدید با مدول بالا، مقاومت حرارتی و اکسید شدن بالا، غیر قابل اشتعال، الکترواکتیو، حساس به نور، پلیمرهای زیستی، پلیمرهای با خواص نوری غیر خطی، نانومواد، سیستم‌های چند جزئی با خواص ویژه و غیره است. به این ترتیب پلیمرها در حال حاضر بخشی از طیف وسیعی از مواد کاربردی و خاص

هستند که در صنایع ساختمانی، هوانوردی، خودروسازی، ظروف و بسته‌بندی، الکترونیک، پزشکی و غیره کاربرد فراوانی پیدا دارند و روز به روز اهمیت زیادی در اقتصاد و رفاه اجتماعی پیدا می‌کنند. تنوع کاربردهایی که مواد پلیمری پیدا می‌کنند به دلیل تنوع خواص فیزیکی و شیمیایی آنهاست که می‌توانند ارائه دهند. علاوه بر طول و عملکرد گروه‌های جانبی که ممکن است در آنها گنجانده شود، این خواص که ذاتاً به ساختار آنها مربوط می‌شود، از ماهیت مونومر و پیوندهایی که در سراسر زنجیره پلیمری تشکیل می‌شود، نشأت می‌گیرد. این پیشرفت خارق‌العاده به طور قابل توجهی باعث تقویت تحقیقات در این زمینه شده و امروزه یکی از فعال‌ترین حوزه‌ها از نظر علم و فناوری است. پیشرفت‌های کلی علم و فناوری در دهه‌های اخیر عمدتاً به دلیل تکامل سریع علم و فناوری پلیمر است که به ابزاری کلیدی برای توسعه، ایمنی و کیفیت زندگی انسان تبدیل شده است. ساختار ذاتی ماکرومولکولی پلیمرها، این مواد را بدون توجه به حالت (جامد یا محلول) به ریزمحیط هر زنجیره ماکرومولکولی حساس می‌کند. بنابراین، چندین متغیر مانند دما، رطوبت و تنش مکانیکی، نحوه تعامل هر واحد ساختاری هر زنجیره را به صورت درون و بین مولکولی با سایرین و با حلال‌ها، گونه‌های جذب‌شده و غیره تغییر می‌دهند و این منجر به تغییراتی می‌شود که می‌توان از آن برای حس کردن این ریزمحیط استفاده کرد. سوال این است که آیا تکنیکی با این حساسیت وجود دارد که این تغییرات را با یک خروجی یا سیگنال مفید مرتبط کند و به این ترتیب وارد حوزه پلیمرهای هوشمند شود؟ این چالش با طراحی شیمیایی مونومرهای حساس برای بدست آوردن پلیمرهای حساس با پاسخ‌های قابل اندازه‌گیری به اهداف خاص مواجه است، که در آن این اهداف می‌توانند یک محرک فیزیکی (دما، نور، الکتریکی و مغناطیسی، مکانیکی و غیره)، یک محرک شیمیایی (pH، حلال، واکنش ردو کس، گونه‌های شیمیایی

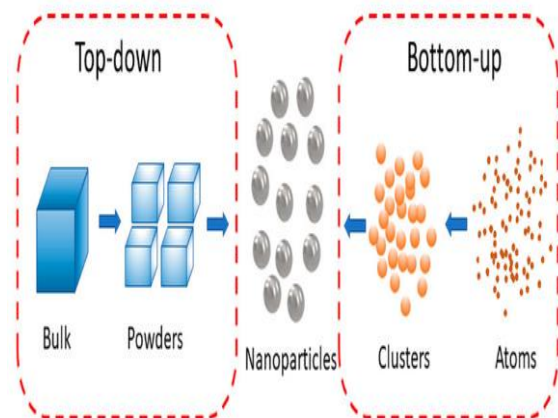
حکاکی و آسیاب مورد نیاز است. بیش‌تر این تکنیک‌های بالا به پایین بر اساس شکل‌گیری اشکال مختلف به جای طراحی مواد نانو ساختار هستند. تکنیک‌های کلاسیک از بالا به پایین عبارتند از: آسیاب کردن، واشیشه‌ای کردن^۴ و جابه‌جا کردن پلاستیکی [۳]. بسیاری از روش‌های فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و بیولوژیکی اصلاح‌شده، تکنیک‌های بالا به پایین را برای تشکیل پلیمرهای هوشمند به روز رسانی کرده‌اند. سنتز پلیمرهای هوشمند می‌تواند از طریق شرایط تجربی کنترل شده (به عنوان مثال، دما، سرعت جریان، رطوبت، فشار، کاتالیزور و ماهیت بستر و غیره) برای اندازه، شکل، هندسه و مورفولوژی مورد نظر قابل دستیابی باشد. این تکنیک بر اساس آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا، انفجار سیمی، قوس الکتریکی (قوس جریان مستقیم یا جریان متناوب)، چگالش گازی اثر، فرسایش لیزری، و کندوپاش یونی است [۴]. روش بالا به پایین برای تولید در مقیاس بزرگ بدون هیچ‌گونه تصفیه و پالایش شیمیایی مفید است و رسوب بر روی مواد بزرگ امکان‌پذیر است.

تکنیک پایین به بالا تشکیل پلیمرهای هوشمند به صورت اتم به اتم و سازمان‌یافتگی به صورت شیمیایی از فاز مایع است [۵]. این تکنیک برای تشکیل مواد نانوکامپوزیت به خوبی کنترل شده از طریق خودآرایی اتم‌ها برای تشکیل یک خوشه مهم است. این خوشه‌ها بیش‌تر با هم ترکیب می‌شوند و تک‌لایه‌های خودآرایی شده را روی سطح زیرلایه تشکیل می‌دهند. انواع مواد خام به صورت مایعات، گازها و جامدات برای این روش استفاده شده است. پلیمرهای هوشمند را می‌توان با استفاده از تکنیک پایین به بالا طراحی کرد که شامل روش‌های فیزیکی متعددی از جمله: رسوب فیزیکی بخار^۵ (PVD)، تبخیر، کندوپاش، قوس پلاسما، و فرسایش لیزری و روش‌های شیمیایی مانند رسوب‌دهی شیمیایی

و غیره) یا یک بایومولکول در محیط بیولوژیک (آنزیم‌ها، پروتئین‌ها، گلوکز و غیره) باشد.

تکنیک‌های سنتز

طراحی منحصر به فرد پلیمرهای هوشمند با کارایی و خواص بالا یعنی دارای اندازه، شکل ساختاری، ترکیب و خلوص کنترل شده برای کاربردهای خاص بسیار چالش برانگیز است. پلیمرهای هوشمند از طریق دو تکنیک بالا به پایین^۱ و پایین به بالا^۲ طراحی شده‌اند (شکل ۱) [۱]. یکی از اشکال جالب و پرکاربرد عبارت است از لایه نازک که با یک تکنیک لایه نشانی قابل ساخت است. لایه نشانی روشی مناسب برای فرآیند پوشش دهی بر روی بستر جهت طراحی لایه‌های نازک از مواد با اندازه خاص به اضافه ضخامت اتم‌ها است.



شکل ۱: رویکرد پایین به بالا و بالا به پایین سنتز نانوذرات هوشمند پلیمری

تکنیک بالا به پایین شامل تشکیل پلیمرهای هوشمند از طریق شکستن یا برش دادن پی در پی مواد حجیم و تولید ذرات کوچک‌تر با استفاده از نیروی‌های فیزیکی یا خارجی است [۲]. برای این رویکرد مواد خام جامد، تکنیک‌های فرآیندی فیزیکی مانند تکنیک لیتوگرافی^۳ و مکانیکی مانند برش،

^۴ Devitrification

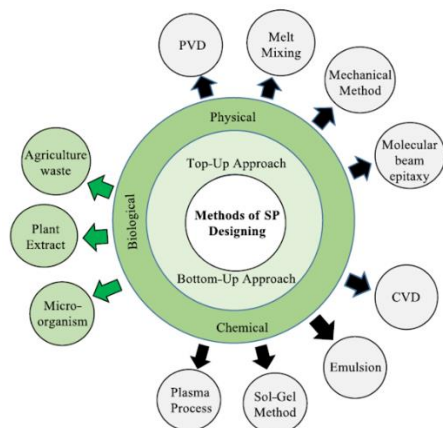
^۵ Physical vapor deposition (PVD)

^۱ Top-down technique

^۲ Bottom-up technique

^۳ Lithography

روش‌های فیزیکی دارای محدودیت‌هایی از جمله نیاز به فشار، دما و تشعشع بالا است و این روش به مقدار زیادی انرژی و زمان نیاز دارد.



شکل ۲: انواع روش‌های طراحی پلیمرهای هوشمند

سنتز از طریق روش‌های فیزیکی

- اختلاط مکانیکی

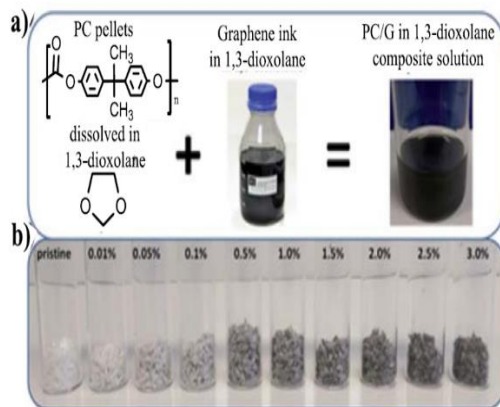
مخلوط کردن یک روش مناسب برای فرآیند اختلاط انواع مختلفی از پلیمرها است [۹]. این فرآیند شامل مخلوط کردن در محلول [۱۰] یا به صورت خشک یعنی در حالت مذاب است [۱۱]. اختلاط مذاب یک اختلاط از واکنش دهنده‌ها مانند گرافن و پلیمر در مخلوط کن (دستگاه اکسترودر) و گرم کردن برای تشکیل پلیمر مذاب و مایع است. مواد ذوب شده از طریق فرآیندهای ثانویه مانند قالب گیری دمشی، قالب گیری تزریقی، قالب گیری فشاری و اکستروژن تبدیل به محصول نهایی نانوکامپوزیت می‌شود [۱۲]. تکنیک‌های اختلاط مذاب برای پلیمرهای نامحلول مناسب است [۱۳]. مانند نانوکامپوزیت‌های PC/CO [۱۴]، NR/NBR با کربن و نانو سیلیس [۱۵]، پلیمر/سیلیکات لایه‌ای [۱۶]، MTM / پلی وینیل الکل / CNF [۱۷] و نانو لوله‌های گرافن / PC/EMA [۱۸]. این روش سریع است و در مقایسه با اختلاط معمولی مزایای بیشتری دارد. به عنوان مثال، حافظه شکلی ترکیبات PLA/TPU را می‌توان از میکروکامپاندر دو

بخار (CVD)، رسوب الکترون، روش سل-ژل، پیرولیز، و میکرومولسیون است. این تکنیک مزایای بسیاری را با حفظ اندازه پلیمر هوشمند برای دستیابی به بلورینگی، همگنی، تخلخل و خواص فیزیکی بهتر را فراهم می‌کند. این تکنیک قادر به کنترل ذره و توزیع اندازه است که با روش فیزیکی قابل کنترل نیست. چند روش از قبیل روش‌های هیدروترمال، احتراق، هم رسوبی و سل-ژل برای افزایش تخلخل نانوذرات استفاده می‌شود [۳]. به دلیل تشکیل نانوکامپوزیت ریز و بسیار ریز تحت شرایط رسوب کنترل شده، تکنیک پایین به بالا مزایای بیشتری نسبت به رویکرد بالا به پایین ارائه می‌دهد. با این حال، برای آن تصفیه مورد نیاز است استفاده از این روش برای تولید در مقیاس بزرگ سخت تر است. سنتز پلیمرهای هوشمند را می‌توان از طریق روش‌های شیمیایی، بیولوژیکی و فیزیکی انجام داد [۶-۷]. کارایی بالاتر روش شیمیایی به دلیل تهیه آسان آن در دمای پایین است. با این وجود، استفاده از مواد شیمیایی سمی به عنوان عوامل پایدارکننده و کاهنده می‌تواند از معایب بزرگ این رویکرد باشد و تولید نانوکامپوزیت‌های مضر برای کاربردهای درمانی مناسب نیست [۸].

در حال حاضر، تهیه پلیمرهای هوشمند از طریق روش‌های بیولوژیکی به دلیل تشعشعات کم و استفاده کم‌تر از مواد شیمیایی سمی مورد توجه بیشتری است. این روش سنتز سبز نانومواد هوشمند و مبتنی بر پروتکل اقتصادی و دوستدار محیط زیست است که در آن برای تهیه نانوذرات پایدار از عصاره گیاهی (به عنوان مثال، برگ، ریشه، ساقه و میوه)، میکروارگانیزم‌ها (قارچ‌ها، باکتری‌ها و مخمرها)، آنزیم‌ها و ضایعات کشاورزی استفاده می‌شود. این روش برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه فلز استفاده شده است و معمولاً عامل کپینگ مشتق شده از مواد گیاهی برای تشکیل نانومواد هوشمند پایدار است [۶].

⁶ Chemical vapor deposition (CVD)

اختلاط محلولی پراکندگی خوبی را فراهم می کند و در مقایسه با اختلاط مذاب به راحتی قابل کنترل است. همچنین تخریب پلیمر هوشمند گاهی اوقات می تواند در اختلاط مذاب به دلیل دمای بالا رخ دهد [۳۳].

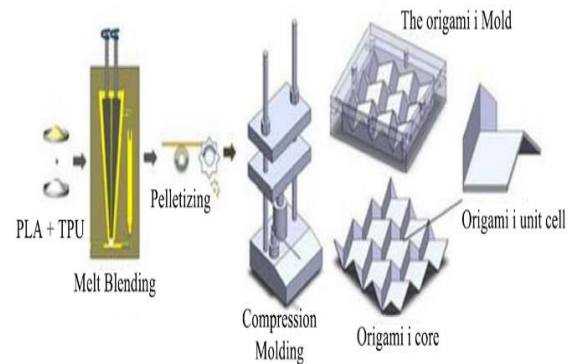


شکل ۴: تهیه نانو کامپوزیت PC/G از طریق اختلاط در محلول (a) و تکه های این کامپوزیت در غلظت های مختلف گرافن (b).

- آسیاب پودری

روش آسیاب پودری یک روش مکانیکی موثر، ارزان و ساده برای طراحی نانو مواد با تغییر شکل مواد جامد از طریق نیروی خارجی است و یک روش با ارزش برای مکانیکو شیمی، آسیاب مکانیکی و آلیاژ مکانیکی است [۳۴]. روش آسیاب پودری روشی بهتر از روش های شیمیایی و بیولوژیکی به دلیل شکل گیری مطلوب نانو مواد با تخلخل و بازده عالی است. اندازه مواد توده ای با فرآیند خرد کردن آسیاب کردن از طریق انواع متعدد آسیاب ها کاهش می یابد به عنوان مثال، آسیاب لوله ای [آسیاب گلوله ای، آسیاب میله ای، آسیاب خود شکن، آسیاب نیمه خود شکن [۳۵]، آسیاب های معمولی (آسیاب گردان برشی، آسیاب ارتعاشی [۳۶]، آسیاب توربو [۳۷]، آسیاب میله ای [۳۸]، آسیاب چکش یا آسیاب های پودری پرسرعت) [۳۹] و آسیاب های نوآورانه (آسیاب انرژی سیال یا آسیاب جت) [۴۰]، آسیاب

پیچ از طریق اختلاط مذاب آبه دست آورد [۱۹] (شکل ۳). پلیمرهای حافظه دار شکل کاربردهای قابل توجهی در زیست پزشکی، هوا فضا [۲۰]، مهندسی ساخت و ساز [۲۱] و غیره دارد.



شکل ۳: طراحی نانو کامپوزیت ها از طریق اختلاط مذاب

اختلاط محلولی روشی مستقیم برای طراحی نانو کامپوزیت های پلیمر و نانوله هاست. پراکندگی اجزاء با مخلوط کردن یا تبخیر حلال معمولاً به هم زدن مکانیکی (به عنوان مثال، اختلاط برشی، فراصوت و هم زدن مغناطیسی) بستگی دارد. پلیمرهای با وزن مولکولی بالاتر کمتر از طریق مخلوط های قابل امتزاج تهیه می شوند. با این وجود، امتزاج پذیری به طور مستقیم از طریق برهم کنش های بین مولکولی مشخص (به عنوان مثال، پیوند هیدروژنی و برهمکنش های دوقطبی-دوقطبی یا انتقال بار) بین دو جزء امتزاج پذیر بدست می آید. امتزاج پذیری می تواند به طور مستقیم درجه پراکندگی را تحت تأثیر قرار بدهد [۲۲]. چندین نانو کامپوزیت طراحی شده از طریق اختلاط محلولی عبارتند از PU/PCL [۲۳]، PMMA/PTBAEMA [۲۴]، سلولز-ZnO [۲۵]، EPDM/ [۲۶] MgAl-LDH، ارگانو کلی / کیتوزان [۲۷]، PVC/CaCO₃ [۲۸]، f-xGNPs/sPS [۲۹]، EVA/Clay [۳۰] و PMMA-HRG [۳۱]. لاگو و همکاران نانو کامپوزیت های PC/G را از طریق اختلاط پلیمر و گرافن پراکنده شده در محلول طراحی کردند [۳۲] (شکل ۴).

مناسب (یعنی صدای کم‌تر و گرد و غبار کم‌تر)، انرژی کم‌تر، زمان کوتاه‌تر، راندمان بالا، نرخ تغییر شکل و ظرفیت بالای تولید نانو مواد به طور مرتب اصلاح شده است. گاهی اوقات گلوله ساخته شده از آهن می‌تواند باعث آلودگی و کاهش کارایی به دلیل اصطکاک زیاد حین آسیاب شود. مواد منفجره می‌تواند باعث انفجار و آتش شود که البته می‌تواند تحت گاز بی اثر اجتناب شود.

پس از چند پیشرفت ابزاری منحصر به فرد مانند آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای [۵۱]، آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا [۵۲]، آسیاب گلوله‌ای ارتعاشی [۵۳]، آسیاب گلوله‌ای فشار بالا [۵۴] و غیره بهبود کارایی نیز گزارش شده است. متقابلاً، آسیاب گلوله‌ای مرسوم هنوز در مقایسه با آسیاب‌های دیگر کارآمد، غالب و ارجمند در نظر گرفته می‌شود [۵۵].

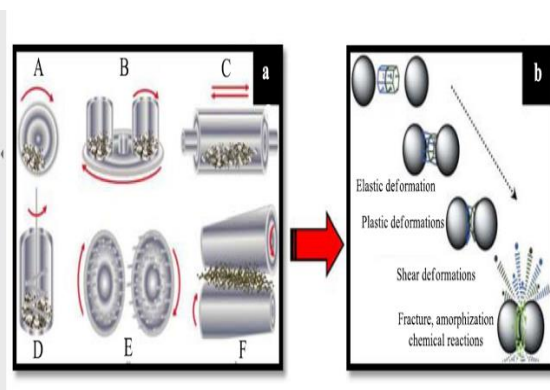
روش آسیاب مکانیکی گلوله‌ای معمولاً به دلیل سرعت تولید بالاتر و زمان کوتاه تر واکنش شیمیایی در مقیاس صنعتی استفاده می‌شود [۵۶]. روش آسیاب گلوله‌ای با گلوله‌های فولادی ضد زنگ، درب و کپسول همه کاره، روشی همگن، یکنواخت، غیر سمی و کارآمد است. این روش به طور مداوم برای سنتز نانو کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. نانو ورق‌های گرافن ارزان قیمت با عملکرد و کیفیت بالا از بیخ خشک و گرافیت با استفاده از روش آسیاب گلوله‌ای طراحی شده که کاربردهای الکترونیکی خوبی از خود نشان داده است [۵۷].

همچنین چندین نانو کامپوزیت دیگر از طریق تکنیک آسیاب گلوله‌ای طراحی شده‌اند مانند گرافن پوشش داده شده با Al [۵۸]، CoCr_2O_4 /کربن [۵۹]، CNT/Al [۶۰]، CNT/PLA [۶۱].

رسوب فیزیکی بخار

رسوب بخار فیزیکی یک رویکرد از پایین به بالا برای تولید نانو کامپوزیت‌ها از طریق چگالش گاز خنثی^۷ تکنیک

با چگالی توان بالا [۴۱]، غلظت‌های فشار بالا [۴۲] و سنگ زنی بسیار ریز. برخی از این آسیاب‌ها در آزمایشگاه استفاده می‌شوند برای طراحی کامپوزیت‌های هوشمند مانند آسیاب گلوله (A) [۴۳]، آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای (B) [۴۴]، آسیاب ارتعاشی (C)، آسیاب سایشی (D) [۴۵]، آسیاب بین میل (E) [۴۶] و آسیاب غلتکی (F) [۴۷] (شکل ۵ (a)). آسیاب گلوله‌ای بسیار رایج است و تغییرات مکانیکی و فیزیکوشیمیایی داخلی آن بر اساس تغییر شکل الاستیک، تغییر شکل پلاستیک، تغییر شکل برشی و شکل‌گیری محصول ریزتر است (شکل ۵ (b)) [۴۸].

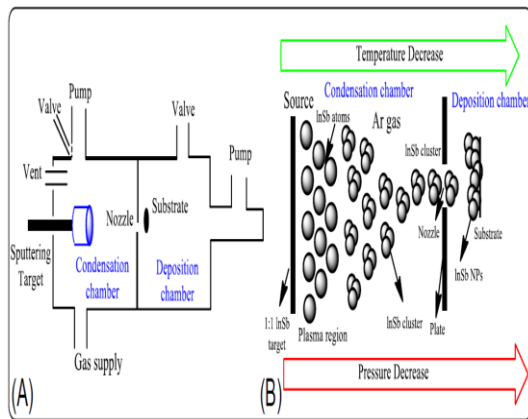


شکل ۵: انواع آسیاب‌های مورد استفاده برای طراحی نانو کامپوزیت (a) و نمای مکانیک داخلی (a) فرآیند آسیاب گلوله‌ای.

چند عامل فرآیند آسیاب را تحت تاثیر قرار می‌دهد به عنوان مثال کاهش اندازه، نسبت پر شدن گلوله، آسیاب خشک یا مرطوب، محیط آسیاب (زمان، فشار و دما)، عمق دیگ، قطر گلوله، قطر دیگ، سرعت چرخش و شعاع چرخش [۴۹]. با این حال، مشاهده پیشرفت پودر شدن در داخل آسیاب و حرکت گلوله‌ها در داخل آسیاب دشوار است [۵۰].

روش آسیاب پودری روشی از بالا به پایین است که به طور مداوم برای دستیابی به مواد نانو کامپوزیت ریز و بسیار ریزتر بهبود یافته است. آسیاب گلوله‌ای سنتی برای دستیابی به شدت تنش بالا، سنگ زنی صاف و ریز، تنظیم عملکرد

⁷ Inert-gas condensation (IGC)



شکل ۶: چگالش گاز بی اثر آزمایشگاهی (A) و فرآیند تشکیل نانوذرات ایندیم آنتیمونید (B)

- تکنیک شناور

تکنیک شناور روشی مطلوب برای بالا بردن هر ماده ای در موقعیت پایدار بدون پشتیبانی مکانیکی اضافی برای اختلاط مواد در ریزساختار همگن و حذف تفاوت بین ترکیبات است. نمونه ای از تشکیل موادی که از طریق تکنیک شناور شکل می گیرند، عبارتند از کبالت-کربن [۶۵]، آلیاژ AISi10Mg و هیدرید تیتانیوم [۶۶]. پیش از این، فرآیند تحریک میکرو وزن مخصوص نیاز به قطره معلق مغناطیسی دارد که به راحتی ذوب شود تا پودر نانو با خواص فیزیکوشیمیایی خوب به دست آید. با این حال، این تکنیک به رسانایی مواد فلز محدود می شود که به عنوان شناور الکترومغناطیسی شناخته می شوند. تکنیک های بیش تر برای مواد نارسانا، به عنوان مثال، پلیمر، و مواد آلی ارائه شده است [۶۷]. با گذشت زمان، بیش تر این تکنیک ها هر چه بیش تر به انواع تکنیک های اصلاح شده ارتقاء یافته اند مانند شناور الکترواستاتیک [۶۸]، چگالش گاز شناور [۶۹]، شناور جریان [۷۰]، شناور اولتراسونیک [۷۱]، شناور آبرودینامیکی [۷۲]،

شناور^۸، تبخیر حرارتی^۹، برآرایی یا رونشست پرتو-مولکولی، کندوپاش^{۱۰} و اسپری پیرولیز^{۱۱} است.

- چگالش گاز خنثی

چگالش گاز خنثی رایج ترین روش از پایین به بالا برای تشکیل نانوذرات فوق ریز با مورفولوژی مطلوب است. اندازه قابل کنترل و عملکرد خوب می تواند از طریق تکنیک های انعطاف پذیر و معروف چگالش گاز خنثی با استفاده از منابع فلزی، در حضور محیط بی اثر بدست آید [۶۲].

این روش شامل تبخیر، کندوپاش و فرآیند چگالش برای تصفیه مواد داخل محفظه است. با این حال این تکنیک برای فرآیند آلیاژها، فلزات، کاربیدها، نیتريد ها، اکسیدها و غیره تحت اتمسفر گاز بی اثر استفاده شده است.

اخیرا نانو شیشه با این روش چگالش با موفقیت به دست آمده است [۶۳]. نانوذرات ایندیم آنتیمونید نیز از طریق چگالش گاز خنثی با موفقیت تهیه شده است.

محفظه های چگالش و رسوب بخش اصلی چگالش گاز خنثی هستند. در محفظه چگالش، اتم های InSb در ابتدا از طریق پاشیدن در فضای آرگون تولید می شوند.

اتم های کندوپاش متراکم شده و تشکیل خوشه ها و به دنبال آن در خلاء تبدیل به نانوذرات شده و در محفظه رسوب می کنند [۶۴] (شکل ۶).

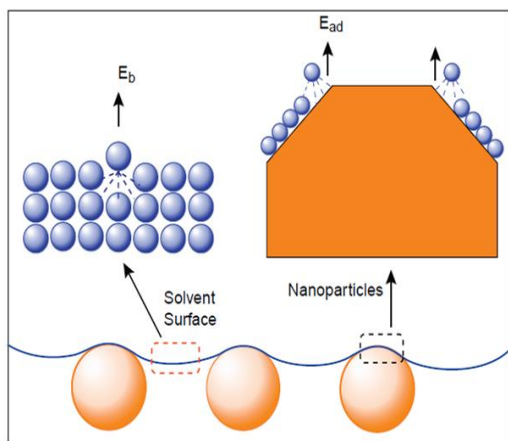
⁸ Levitational technique (LG)

⁹ Thermal evaporation

¹ Molecular beam epitaxy (MBE)

¹ Sputtering

¹ Spray pyrolysis



شکل ۷: فرآیند تبخیر برای طراحی نانومواد

(E_b : انرژی اتصال مولکول حلال در سطح حلال و E_{ad} : انرژی جذب مولکول‌های حلال در نانو کامپوزیت)

- کندوپاش

کندوپاش یکی از فرآیندهای PVD بر اساس بمباران یا برخورد یون‌های پر انرژی با مواد هدف (کاتد) برای حذف یون‌های هدف و رسوب بر روی آن در حضور گاز نجیب است [۸۲]. به طور کلی مکانیسم آن بر اساس شتاب یون‌های هدف، کندوپاش کردن و رسوب گذاری است (شکل ۸). مزایای متعدد روش کندوپاش معمولی، پایداری بالا و منبع تبخیر طولانی مدت برای تولید عناصر، ترکیبات و آلیاژها است. به دلیل وجود گازهای واکنش پذیر در پلاسما رسوب دهی واکنشی و فعال اتم‌های پراکنده می‌تواند سریع و کارآمد باشد. فاصله بستر و منبع می‌تواند برای دستیابی به اندازه محفظه کوچک کاهش یابد. با این حال، برخی از اشکالات فرآیندهای کندوپاش عبارتند از: کندی سرعت رسوب، مواد هدف گران قیمت و انرژی ناکافی برای گرمایش مواد در فرآیند شروع کندوپاش. در کندوپاش واکنشی، مدیریت ترکیب گاز برای جلوگیری از مسمومیت بسیار مهم است. چند نمونه از مواد هوشمند مبتنی بر روش کندوپاش عبارتند از $Au@In_2O_3$ [۸۳] و لایه های نازک ZnO [۸۴]. کندوپاش قادر به رسوب چندین مواد است و بهتر

شناور مبتنی بر جت [۷۳]، شناور صوتی [۶۷]، و شناور نوری [۷۴].

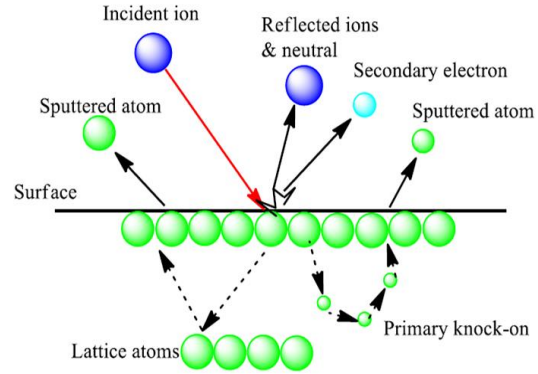
- تبخیر

تبخیر یک فرآیند طبیعی است که در سطح مایعات اتفاق می‌افتد و رایج ترین تکنیک PVD است. بستر (یا ذوب یا مخلوط) به بخارات تبدیل می‌شود و روی یک صفحه رسوب می‌کند تا از طریق منابع متعدد فیلم‌های نانو تولید شود [۷۵]. تبخیر جدا شدن اتم‌ها از سطح یا فرآیند شکستن سطح به دلیل حرکت اتم‌های خروجی از سطح صفحه، بسته به پیکربندی مولکولی و نیروی بین مولکولی است. نانوذراتی که جزئی غرق در یک سطح حلال شده‌اند، مولکول‌های در حال فرار به لایه‌های بالاتر از طریق کاهش انرژی پیوند با مولکول‌های همسایه واقع در ارتفاع کم‌تر هستند. در حالی که، نانوذرات شناور روی سطح حلال شانس بیش تر تبخیر را به دست می‌آورند و تغییرات در لایه بالایی و منطقه تماس بین حلال و نانو ذرات در معرض محیط رخ می‌دهد. سطح نانو ذرات فقط به طور جزئی با چند لایه از مولکول‌های حلال پوشیده می‌شود و مطابق شکل ۷ این مولکول‌های حلال بر روی نانوذرات جذب می‌شوند [۷۶]. پس از این فرآیند، نانوذره به سمت بالا برای رسوب در سطح هدف حرکت می‌کند. در حال حاضر، محققان در حال استفاده از روش تبخیر برای سنتز نانو کامپوزیت از جمله تفلون / نایلون با طلا / نقره [۷۷]، $BaTiO_3$ [۷۹] PEO/whisk، rGO-MWCNT [۷۸] NPs@PVDF [۸۰] و نقاط کوانتومی $CdSe/ZnS/PI$ [۸۱] هستند.

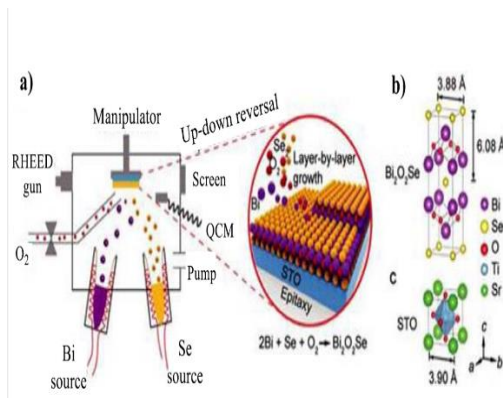
از روش تبخیر است. به این دلیل این تکنیک برای دستیابی به نانو کامپوزیت بیش تر توسعه یافته است.

مولکولی با استفاده از فیلم های نازک $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ روی بستر تک لایه SrTiO_3 (001) و با تبخیر همزمان پیش سازهای Bi و Se در اتمسفر اکسیژن تهیه شده است. آرایش اتمی $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}/\text{SrTiO}_3$ با یک فصل مشترک تیز و صف بندی اتم به اتم مشاهده می شود، در حالی که فاصله شکاف انرژی الکترون یک سلول واحد در فیلم های $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ضخیم است [۹۲] (شکل ۹). این فیلم های نازک به دلیل خواص اپتوالکترونیکی و لیزرهای نیمه هادی برای استفاده در زمینه های مختلف از جمله پزشکی مانند فتودینامیک درمانی، درمان آکنه، برداشتن مو، چشم پزشکی، دندان و عروق، لیوساکشن مناسب هستند [۹۳].

از روش تبخیر است. به این دلیل این تکنیک برای دستیابی به نانو کامپوزیت بیش تر توسعه یافته است.



شکل ۸: فرآیند کندوپاش



شکل ۹: رشد برآرایی پرتو-مولکولی برای سنتز لایه های نازک $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ بر روی بستر SrTiO_3 (STO). خودآرایی کریستالی $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ و STO (به ترتیب B و C).

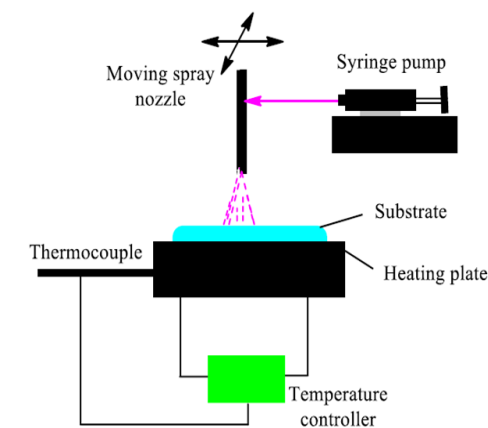
- اسپری پیرولیز (تجزیه آئروسول)
اسپری پیرولیز یک تجزیه آئروسول ساده، کم هزینه و تکنیک تجزیه مبتنی بر تخریب حرارتی یک نمونه مایع تولید شده از طریق اسپری است [۹۴]. این تکنیک پارامترهای قابل توجهی را برای کنترل جریان هوا، سرعت پاشش، چسبندگی بسترها، غلظت محلول، اندازه قطرات، حجم، فاصله بین بستر و تفنگ اسپری برای تولید نانو مواد مطلوب ارائه می دهد. اسپری پیرولیز به تدریج به روز می شود و کیفیت نانو مواد تولید شده بهبود یابد [۹۵]. کاربردهای فعلی تکنیک های اسپری پیرولیز

- برآرایی یا رونشست پرتو-مولکولی

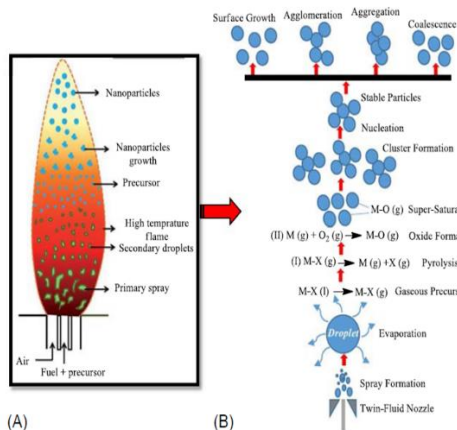
برآرایی یا رونشست پرتو-مولکولی یک تکنیک خاص برای طراحی فیلم های اپتاکسیال با کیفیت بالا توسط آرایش دقیق اتم هاست [۸۵]. در PVD، ماده پایه در ابتدا تا درجات خاصی گرم می شود و به دنبال آن اتم های گازی یا پرتوی از ذرات فورانی فرار از طریق تفنگ پاشیده می شود. این مولکول ها در نهایت بر روی سطح متراکم شده و یک لایه فوق نازک مبتنی بر اتم مانند لایه نازک رسوبی تشکیل می شود. این شرایط بسیار کنترل شده برای تنظیم رشد کریستال و آلودگی (ذرات یا مولکول های گاز ناخواسته) به ویژه در شرایط فوق خلاء [۸۶] است. برخی از پارامترهای دیگر مانند ماهیت و غلظت بستر و دما نیز رشد کریستال ها را تحت تاثیر قرار می دهند [۸۷]. مزایای این روش عدم دخالت مواد شیمیایی، دمای پایین و عدم نیاز به اقدامات احتیاطی است. با این حال، حفظ دمای پایین چالش برانگیز است، در حالی که سرعت رشد کند است. در حال حاضر انواع لایه های نازک با استفاده از این فناوری تهیه شده است مانند MgSnO_3 از نوع LiNbO_3 و ZnSnO_3 [۸۸]، نیتريد گالیم [۸۹]، نانو سیم های نیتريد گالیم [۹۰]، نانو میله های نیتريد گالیم [۹۱]. یک مثال جالب یک اکسی کالکوژنید اتمی نازک از

پیش ساز و نوع گازهای مورد استفاده بستگی دارد [۱۰۳]. اکسید فلز و فلز هر دو فشار بخار بسیار کم اشباع را نشان می‌دهند (یعنی فشار بخار ۱۳۳ پاسکال برای فلز روی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد نیاز است). بنابراین، بخارات گازی به‌دست آمده به‌شدت فوق‌اشباع هستند و برخوردهای تصادفی محکم امکان تشکیل و تغییر شکل خوشه‌های مولکولی را فراهم می‌کنند که به هسته‌زایی (همگن و ناهمگن) و پارامترهای فرآیند برای دستیابی به تجمع، ادغام، رشد سطحی و کلوخه شدن بستگی دارد. اسپری پیرولیز شعله شبیه به خشک کردن پاششی و اسپری پیرولیز با چند تغییرات قابل توجه است. در اسپری پیرولیز شعله، دمای بسیار بالا (۲۴۲۶ درجه سانتی‌گراد) برای تبخیر سریعتر قطرات نسبت به پیرولیز اسپری مورد نیاز است. خشک کردن پاششی یک فرآیند فیزیکی ساده با دمای کم‌تر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای خشک کردن است [۱۰۴]، در حالی که اسپری پیرولیز یک فرآیند شیمیایی برای طراحی نانوکامپوزیت‌ها در دمای بالاتر (تخمینی ۱۰۰۰ درجه سانتی-گراد) است. تجزیه پیش ساز در دیواره داغ لوله بدون مرحله احتراق رخ می‌دهد. نمونه‌هایی از نانومواد طراحی شده با اسپری پیرولیز شعله عبارتند از LaCoO_3 ، LaFeO_3 [۱۰۵]، WO_3 - TiO_2 [۱۰۶] و Al_2O_3 توخالی [۱۰۷].

عبارتند از: اسپری پیرولیز رسوبی متداول، اسپری پیرولیز رسوبی لایه نازک، اسپری پیرولیز جت نبولایزر، اسپری پیرولیز شعله، اسپری پیرولیز جت اولتراسونیک، پیرولیز لیزری و پیرولیز الکترواسپری. اسپری پیرولیز جت نبولایزر دارای سه زیرگروه فرا صوتی، الکترواستاتیک، و اتمایزر پنوماتیکی است. اسپری شعله یک تکنیک شناخته شده است. بررسی‌های بسیاری عملکرد ابزار، مزایا و معایب تکنیک‌های تولید اشکال مختلف نانومواد را نشان داده‌اند (شکل ۱۰) [۹۶]. سایر نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از طریق تکنیک‌های پیرولیز اسپری عبارتند از: نانوذرات TiO_2 [۹۷]، NiO [۹۸]، MWCNTs [۹۸]، نانو صفحه WO_3 [۹۹]، نانوذرات CuO [۱۰۰] و SnO [۱۰۱].



شکل ۱۰: رسوب اسپری پیرولیز



شکل ۱۱: فرآیند تشکیل نانوذرات در اسپری پیرولیز شعله: ظاهر

فیزیکی (A) و جزئیات ظاهر شیمیایی (B)

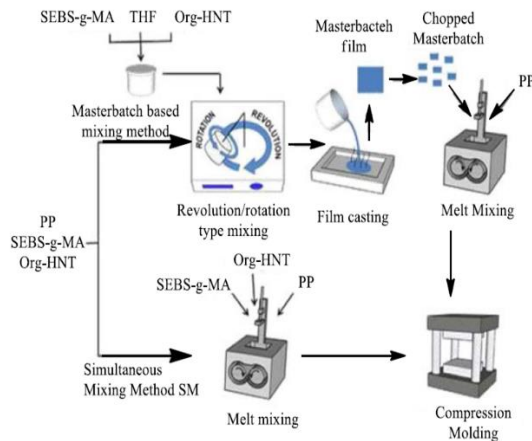
- اسپری پیرولیز شعله

اسپری پیرولیز شعله شامل فرآیند تجزیه حرارتی است که به دمای بالا و زمان اقامت کوتاه نیاز دارد. شکل ۱۱ مکانیسم تشکیل نانوذرات جامد از طریق اسپری پیرولیز شعله از قطره را نشان می‌دهد [۱۰۲]. در ابتدا، قطرات با استفاده از یک نازل به دست می‌آید و سپس تبخیر و به گاز تبدیل می‌شود. پیش ساز گونه‌های مولکولی گازی سوزانده شده و یک اسپری احتراق خودپایدار تولید می‌کند. تجزیه شامل واکنش‌های مختلفی به نام پیرولیز پیش ساز است که به ماهیت قسمت

PP/EPDM [۱۲۶]، PLA/CNC [۱۲۷] و PPCP/MWCNT

روش اختلاط مذاب

[۱۲۸] با استفاده از روش اختلاط مذاب تهیه شده اند.



شکل ۱۲: انواع روش اختلاط مذاب

نتیجه گیری

در این بررسی، توجه ویژه ای به ویژگی های فرآیند و ساختار نانو کامپوزیت ها شد. برخی از روش های تهیه و سنتز نانو مواد و نانو کامپوزیت پلیمری از طریق روش های فیزیکی در این مقاله مرور شد. ترکیب هوشمندی مواد پلیمری ترموپلاستیک و ترموست با نانوذرات به عنوان پرکننده و تقویت کننده بررسی شد. چالش های کلیدی آینده در نانو کامپوزیت های پلیمری هوشمند شامل بهینه سازی برهم کنش پلیمر-نانو پرکننده، پراکندگی نانو پرکننده در زمینه پلیمری و فرآیند پذیری است. نانو کامپوزیت های چند منظوره هوشمند با سازگاری زیستی، پایداری، بازیافت پذیری و سهولت فرآیند باید برای کارهای تحقیقاتی آینده در نظر گرفته شوند. شبیه سازی های مولکولی، چارچوب پدیدارشناختی، تحلیل میکرو مکانیکی و مدل سازی اجزای محدود را می توان برای پیش بینی و بهینه سازی عملکرد نانو کامپوزیت ها به کار برد. تحقیقات نوآورانه روی نانو پرکننده ها باید بتواند به طراحی و پیشرفت

اختلاط مذاب یک فرآیند فیزیکی شناخته شده برای تولید مواد هوشمند و حساس است [۱۰۸]. این فرآیند شامل گرم کردن و اختلاط در شرایط برشی برای سنتز کامپوزیت مورد نظر است [۱۰۹]. شرایط برشی یک نیروی قابل کنترل است که یکنواختی، پراکندگی بالا و توزیع مناسب را برای نانوذرات فراهم می کند. نانو کامپوزیت های نامناسب دارای معایبی مانند ناهمگنی، تجمع و اتصالات عرضی ناخواسته هستند. فرآیند اختلاط مذاب ساده، مقرون به صرفه، سازگار با محیط زیست و قابل اجرا در مقیاس تجاری بدون هیچ گونه افزودنی است [۱۱۰-۱۱۲]. نانو کامپوزیت ها می توانند از طریق اختلاط مذاب یک مرحله ای همزمان یا اختلاط مذاب دو مرحله ای مبتنی بر مستریج^۳ تهیه شود [۱۱۳-۱۱۴]. هر دو فرآیند بر اساس بسط/اصلاح کرایوسکوپی^۴ از طریق اختلاط اجزای مختلف به طور همزمان یا با استفاده از روش برش بالا مبتنی بر چرخش برای مخلوط کردن محلول غلیظ مذاب هستند. نمونه ای از نانو مواد تهیه شده از طریق این فرآیند عبارت است از تهیه PP/SEBS-g-MA/org-HNT که در شکل ۱۲ نشان داده شده است. اختلاط از طریق مستریج در مقایسه با اختلاط همزمان به دلیل استحکام ضربه ای، چقرمگی، سفتی و پراکندگی بهتر کارآمدتر است [۱۱۵]. برخی از اصلاح و ارتقاء فناوری های اختلاط مذاب مانند اختلاط مذاب لیزری [۱۱۶]، اکسترودر دو ماریج [۱۱۷]، میکسر پیوسته دو ماریج [۱۱۸] و گرانول سازی دو پیچی پیوسته مبتنی بر حرارت [۱۱۹] با بهبود پراکندگی و همگنی به ویژه برای پلیمرهایی با وزن فرمول بالاتر گزارش شده است. چند نمونه از قبیل نانوذرات نقره [۱۲۰]، THP-4ABA [۱۲۱]، پودر پوسته بادام زمینی [۱۲۲]، MWCNT/ABS [۱۲۳]، پلی آمید ۶/۶ گرافن [۱۲۴]، PA6- MMT [۱۲۵]،

1 Masterbatch

1 Cryoscopic

on NR/NBR blend reinforced with nanosilica and carbon black. Vietnam J Chem; 57(2):213-7.

[16] Dhakal, HN., Ismail, SO., 2019, Unsaturated polyester resins: blends, interpenetrating polymer networks, composites, and nanocomposites. In: Unsaturated polyester resins. Elsevier; p. 181-98.

[17] Medina, L., Carosio, F., Berglund, LA., 2019, Recyclable nanocomposite foams of poly(vinyl alcohol), clay and cellulose nanofibrils—mechanical properties and flame retardancy. Compos Sci Technol; 182, 107762.

[18] Bagotia, N., Choudhary V, Sharma, DK., 2019, Synergistic effect of graphene/multiwalled carbon nanotube hybrid fillers on mechanical, electrical and EMI shielding properties of polycarbonate/ethylene methyl acrylate nanocomposites. Compos Part B Eng; 159:378-88.

[19] Kshad, MAE., Naguib, HE., 2016, Characterization of origami shape memory metamaterials (SMMM) made of bio-polymer blends. Las Vegas, Nevada, United States, In: Goulbourne NC, editor. Behavior and mechanics of multifunctional materials and composites. SPIE Press; p. 98000H.

[20] Kugler, J., Cherston J, Joyce ER, Shestople P, Snyder, MP., 2017, Applications for the archinaut in space manufacturing and assembly capability. In: AIAA SPACE and astronautics forum and exposition; p. 5365.

[21] Kim, Y-J., Matsunaga, YT., 2017, Thermo-responsive polymers and their application as smart biomaterials. J Mater Chem B; 5(23):4307-21.

[22] Alberdi, M., Espi E, Fernandez-Berridi MJ, Iruin, JJ., 1994, Influence of the blending method and poly(methyl methacrylate) tacticity in its miscibility with poly(hydroxy ether of bisphenol A, phenoxy). Polym J; 26(9):1037-46.

[23] Mostafavi, F., Golshan Ebrahimi, N., 2012, Physical characterization and rheological behavior of polyurethane/poly(ϵ -caprolactone) blends, prepared by solution blending using dimethylacetamide. J Appl Polym Sci; 125(5):4091-9.

[24] Zuo, H., Wu, D., Fu, R., 2012, Preparation of antibacterial poly(methyl methacrylate) by solution blending with water-insoluble antibacterial agent poly[(tert-butylamino) ethyl methacrylate]. J Appl Polym Sci; 125(5):3537-44.

[25] Ko, H-U., John A, Mun S, Im J, Kim, J., 2015, Preparation and characterization of cellulose- ZnO nanolayer film by blending method. Macromol Res; 23(9):814-8.

[26] Acharya, H., Srivastava SK, Bhowmick, AK., 2007, A solution blending route to ethylene propylene diene terpolymer/layered double hydroxide nanocomposites. Nanoscale Res Lett; 2(1):1-5.

[27] Giannakas, A., Patsaoura A, Barkoula N-M, Ladavos, A., 2017, A novel solution blending method for using olive oil and corn oil as plasticizers in chitosan based organoclay nanocomposites. Carbohydr Polym; 157:550-7.

[28] Albayrak Ari, G., Aydin, I., 2008, Nanocomposites prepared by solution blending: microstructure and mechanical properties. J Macromol Sci Part B; 47(2):260-7.

[29] He, F., Lam K-H, Fan J, Chan, LH., 2014, Improved dielectric properties for chemically functionalized exfoliated graphite nanoplates/syndiotactic polystyrene composites prepared by a solution-blending method. Carbon; 80:496-503.

[30] Pramanik, M., Srivastava SK, Samantaray BK, Bhowmick, AK., 2003, EVA/clay nanocomposite by solution blending: effect of aluminosilicate layers on mechanical and thermal properties. Macromol Res; 11(4):260-6.

[31] Balasubramanian, R., Pham, VH., Jang J, Hur SH, Chung, JS., 2013, A one pot solution blending method for highly conductive poly(methyl methacrylate)-highly reduced graphene nanocomposites. Electron Mater Lett; 9(6):837-9.

[32] Lago, E., Toth PS, Pugliese G, Pellegrini V, Bonaccorso, F., 2016, Solution blending preparation of polycarbonate/graphene composite: boosting the mechanical and electrical properties. RSC Adv 2; 6(100):97931-40.

دانش در نانوکامپوزیت‌ها کمک کند. نانوکامپوزیت‌های

پلیمری هوشمند همراه با تکنیک تولید هوشمند، پیشرفت

های هیجان انگیز و توسعه عظیمی را برای صنعت مهندسی

پلیمر به ارمغان خواهد آورد.

منابع

[1] Begum, SR., Rao, DM., Reddy, PDS., 2018, Role of green route synthesized silver nanoparticles in medicinal applications with special reference to cancer therapy. Biosci Biotechnol Res Asia; 15(4):783-90.

[2] Pattekari, P., Zheng, Z., Zhang, X., Levchenko, T., Torchilin, V., Lvov, Y., 2011, Top-down and bottom-up approaches in production of aqueous nanocolloids of low solubility drug paclitaxel. Phys Chem Chem Phys; 13(19):9014.

[3] Sadasivuni, KK., Cabibihan, J-J., Deshmukh K, Goutham S, Abubasha MK, Gogoi, 2019, JP., et al. A review on porous polymer composite materials for multifunctional electronic applications. Polym-Plast Technol Mater; 58(12):1253-94.

[4] Sreeprasad, TS., Pradeep, T., 2013, Noble metal nanoparticles. In: Vajtai R, editor. Springer handbook of nanomaterials. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; p. 303-88.

[5] Li, W., Assadi, H., Gaertner, F., Yin, S., 2019, A review of advanced composite and nanostructured coatings by solid-state cold spraying process. Crit Rev Solid State Mater Sci; 44(2):109-56.

[6] Begum, SR., Rao, DM., Reddy, PDS., 2018, Role of green route synthesized silver nanoparticles in medicinal applications with special reference to cancer therapy. Biosci Biotechnol Res Asia 2018; 15(4):783-90.

[7] Komeily-Nia Z, Montazer M, Heidarian P, Nasri-Nasrabadi B. Smart photoactive soft materials for environmental cleaning and energy production through incorporation of nanophotocatalyst on polymers and textiles. Polym Adv Technol; 30(2):235-53

[8] Gupta, A., Mumtaz, S., Li, C-H., Hussain, I., Rotello, VM., 2019, Combatting antibiotic-resistant bacteria using nanomaterials. Chem Soc Rev; 48(2):415-27.

[9] Albertsson, A-C., Liu, Y., 1997, Comparison between physical blending and copolymerization of poly(trimethylene carbonate) and poly(adipic anhydride) with special regard to compatibility, morphology and degradation. J Macromol Sci A; 34(8):1457-82.

[10] Ercan N, Durmus A, Kas, g€oz A. Comparing of melt blending and solution mixing methods on the physical properties of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposite films. J Thermoplast Compos Mater 2017; 30(7):950-70.

[11] Spinelli G, Lamberti P, Tucci V, Kotsilkova R, Tabakova S, Ivanova R, et al. Morphological, rheological and electromagnetic properties of nanocarbon/poly(lactic) acid for 3D printing: solution blending vs. melt mixing. Materials 2018; 11 (11):2256.

[12] Huang, A., Jiang Y, Napiwocki B, Mi H, Peng X, Turng L-S., 2017, Fabrication of poly(ϵ - caprolactone) tissue engineering scaffolds with fibrillated and interconnected pores utilizing microcellular injection molding and polymer leaching. RSC Adv; 7 (69):43432-44.

[13] Zahra, M., Zulfqar, S., Yavuz, CT., Kweon H-S, Sarwar, MI., 2019, Polypyrrole decorated mechanically robust conductive nanocomposites via solution blending and in situ polymerization techniques. Ind Eng Chem Res; 58(25):10886-93.

[14] Su, Y., Luan, G., Shen H, Liu B, Ran S, Fang, Z., 2019, et al. Encouraging mechanical reinforcement in polycarbonate nanocomposite films via incorporation of melt blending prepared polycarbonate-graft-graphene oxide. Appl Phys A; 125(6):426.

[15] Hiep, NQ., Huy, TH., Nguyen, PC., Sy, DT., Khang, DQ., 2019, Preparation and properties of rubber nanocomposites based

- [53] Smith, AP., Shay JS, Spontak RJ, Balik CM, Ade H, Smith SD., 2000, et al. High-energy mechanical milling of poly(methyl methacrylate), polyisoprene and poly(ethylenealt-propylene). *Polymer*;41(16):6271–83.
- [54] Hamdi, D., Wijanarko, A., Hermansyah H, Asih SC, Sahlan, M., 2019, Production of nanopropolis using high pressure ball mill homogenizer. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*;217, 012014.
- [55] Ma, Y., Chen T, Iqbal MZ, Yang F, Hampp N, Wu, A., 2019, et al. Applications of magnetic materials separation in biological nanomedicine. *Electrophoresis*;40(16–17):2011–28.
- [56] Kumar, PSSR., Alexis, SJ., 2019, Synthesized carbon nanotubes and their applications. In: *Carbon-based nanofillers and their rubber nanocomposites*. Elsevier; p. 109–22.
- [57] Jeon, I-Y., Shin Y-R, Sohn G-J, Choi H-J, Bae S-Y, Mahmood, J., 2012, et al. Edgecarboxylated graphene nanosheets via ball milling. *Proc Natl Acad Sci U S A*;109(15):5588–93.
- [58] Zhao, Z., Bai, P., Misra, RDK., Dong M, Guan R, Li, Y., 2019, et al. AlSi10Mg alloy nanocomposites reinforced with aluminum-coated graphene: selective laser melting, interfacial microstructure and property analysis. *J Alloys Compd*; 792:203–14.
- [59] Huang, J-Y, Liu, W-R., 2019, Synthesis and characterizations of $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{C}$ composite using high energy ball-milling technique as novel anode materials for Li-ion batteries. *J Taiwan Inst Chem Eng*;96:205–13.
- [60] Liu, ZY., Xu SJ, Xiao BL, Xue P, Wang WG, Ma, ZY., 2012, Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites. *Compos A Appl Sci Manuf*;43(12):2161–8.
- [61] Chizari, K., Arjmand M, Liu Z, Sundararaj U, Therriault, D., 2017, Three-dimensional printing of highly conductive polymer nanocomposites for EMI shielding applications. *Mater Today Commun*;1:112–8.
- [62] Ward, MB., Brydson R, Cochrane, RF., 2006, Mn nanoparticles produced by inert gas condensation. *J Phys Conf Ser*;26:296–9.
- [63] Suryanarayana, C., Prabhu, B., 2007, Synthesis of nanostructured materials by inert-gas condensation methods. In: *Nanostructured materials*. Elsevier; p. 47–90.
- [64] Pandya, SG., Kordesch, ME., 2015, Characterization of InSb nanoparticles synthesized using inert gas condensation. *Nanoscale Res Lett*;10(1):258.
- [65] Klokov, SV., Lokteva ES, Golubina EV, Chernavskii PA, Maslakov KI, Egorova, TB., 2019, et al. Cobalt-carbon nanocomposite catalysts of gas-phase hydrodechlorination of chlorobenzene. *Appl Surf Sci*;463:395–402.
- [66] Kuskov, ML., Zhigach AN, Leipunsky IO, Afanasenkova ES, Safronova OA, Berezkina, NG., 2019, et al. Synthesis of nanopowders of titanium compounds via flowlevitation method and study their properties. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*;558, 012023.
- [67] Cao, Y., Xie W, Sun J, Wei B, Lin, S., 2002, Preparation of epoxy blends with nanoparticles by acoustic levitation technique. *J Appl Polym Sci*;86(1):84–9.
- [68] Fung, F., Usatyuk M, DeSalvo BJ, Chin, C., 2017, Stable thermophoretic trapping of generic particles at low pressures. *Appl Phys Lett*;110(3), 034102.
- [69] Uhm, YR., 2018, Properties and catalytic effects of nanoparticles synthesized by levitational gas condensation. In: *Kyzas GZ, Mitropoulos AC, editors. Novel nanomaterials—synthesis and applications*. InTech.
- [70] Kuskov, ML., Zhigach AN, Leipunsky IO, Gorbachev AN, Afanasenkova ES, Safronova, OA., 2019, Combined equipment for synthesis of ultrafine metals and metal compounds powders via flow-levitation and crucible methods. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*;558, 012022.
- [71] Campagne, B., Gouzerh L, Bentouhami, F., 2013, Laser ultrasonic developments for NDT of aeronautic composite parts. In: *13th international symposium on nondestructive characterization of materials NDCM-XIII*, 6.
- [33] He, F-A., Wu H-J, Yang X-L, Lam K-H, Fan J-T, L-WH, C., 2015, Novel exfoliated graphite nanoplates/syndiotactic polystyrene composites prepared by solution-blending. *Polym Test* 2015;42:45–53.
- [34] Prasad Yadav, T., Manohar Yadav, R., Pratap Singh, D., 2012, Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanosci Nanotechnol*; 2(3):22–48.
- [35] Wang, MH., Yang RY, Yu, AB., 2012, DEM investigation of energy distribution and particle breakage in tumbling ball mills. *Powder Technol*;223:83–91.
- [36] Watanabe, T., Hasegawa, S., Wakiyama, N., Kusai, A., Senna, M., 2003, Comparison between polyvinylpyrrolidone and silica nanoparticles as carriers for indomethacin in a solid state dispersion. *Int J Pharm*;250(1):283–6.
- [37] Kim, JY., Jeong SY, Shin GJ, Lee SK, Choi, KH., 2012, Near Infrared cut-off characteristics of various perovskite-based composite films. *Appl Mech Mater*;229:2733–6.
- [38] Yekeler, M., Ulusoy U, Hic, yilmaz, C., 2004, Effect of particle shape and roughness of talc mineral ground by different mills on the wettability and floatability. *Powder Technol*;140(1–2):68–78.
- [39] Ezurike, BO., Osazuwa, OJ., Okoronkwo CA, Okoji, KI., 2018, Design, construction and performance evaluation of a flat screen hammer mill machine. *Afr J Sci Technol Innov Dev*;10(6):683–90.
- [40] Palaniandy, S., Azizi Mohd Azizli K, Hussin H, Fuad Saiyid Hashim, S., 2008, Mechanochemistry of silica on jet milling. *J Mater Process Technol Aug*;205(1–3):119–27.
- [41] Breitung-Faes, S., Kwade, A., 2008, Nano particle production in high-power-density mills. *Chem Eng Res Des*;86(4):390–4.
- [42] Rashidi, S., Rajamani RK, Fuerstenau, DW., 2017, A review of the modeling of high pressure grinding rolls. *Kona Powder Part J*;34:125–40.
- [43] Bugatti, V., Bernardo P, Clarizia G, Viscusi G, Vertuccio L, Gorrasi, G., 2019, Ball milling to produce composites based of natural clinoptilolite as a carrier of salicylate in bio-based PA11. *Polymers*;11(4):634.
- [44] Mio, H., Kano J, Saito, F., 2004, Scale-up method of planetary ball mill. *Chem Eng Sci*;59 (24):5909–16.
- [45] Hacifazlıoğlu, H., Korkmaz, AV., 2019, Performance comparison of stirred media mill and ball (BOND) mill in bauxite grinding. *Part Sci Technol*;38:404–8.
- [46] Sakhthivel, S., Krishnan, VV., Pitchumani, B., 2008, Influence of suspension stability on wet grinding for production of mineral nanoparticles. *Particuology*;6(2):120–4.
- [47] Fu, HG., Xiao, Q., Xing, J., 2004, Manufacture of centrifugal cast high speed steel rolls for wire rod mills. *Ironmak Steelmak*;31(5):389–92.
- [48] Muller, K., Bugnicourt E, Latorre M, Jorda M, Echegoyen Sanz Y, Lagaron, J., 2017, et al. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields. *Nanomaterials*;7(4):74.
- [49] Bala'z', P., Achimovi_cova' M, Bala'z' M, Billik P, Cherkezova-Zheleva Z, Criado, JM., 2013, et al. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem Soc Rev*;42(18):7571.
- [50] Jug, M., Mura, P., 2018, Grinding as solvent-free green chemistry approach for cyclodextrin inclusion complex preparation in the solid state. *Pharmaceutics*;10(4):189.
- [51] Ma, J., Zhu SG, Wu CX, Zhang, ML., 2009, Application of back-propagation neural network technique to high-energy planetary ball milling process for synthesizing nanocomposite WC-MgO powders. *Mater Des*;30(8):2867–74.
- [52] Wang, L-L., Jiang, J-S., 2007, Preparation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by high-energy ball milling. *Phys B Condens Matter*;390(1–2):23–7.

- [92] Liang, Y., Chen Y, Sun Y, Xu S, Wu J, Tan, C., 2019, et al. Molecular beam epitaxy and electronic structure of atomically thin oxyselenide films. *Adv Mater*;31(39), 1901964.
- [93] Hulicius, E., Kube_cek, V., 2013, Semiconductor lasers for medical applications. In: *Lasers for medical applications*. Elsevier; p. 222–50.
- [94] Kalantar-zadeh, K., Tang, J., Wang M, Wang KL, Shailos A, Galatsis, K., 2010, et al. Synthesis of nanometre-thick MoO₃ sheets. *Nanoscale*; 2(3):429–33.
- [95] Indira, TK., Lakshmi, PK., 2010, Magnetic nanoparticles—a review. *Int J Pharm Sci Nanotechnol*;3(3):1035–42.
- [96] Leng, J., Wang Z, Wang J, Wu H-H, Yan G, Li, X., 2019, et al. Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion. *Chem Soc Rev*;48(11):3015–72.
- [97] Permatasari, AD., Fahira N, Husna Muslimin N, Subaer, S., 2019, Development of photoactive Nano TiO₂ thin film-geopolymer based on laterite soils deposit gowa regency as selfcleaning material. *Mater Sci Forum*; 967:274–80.
- [98] Garcia-Lobato, MA., Garcia CR, Mtz-Enriquez AI, Lopez-Badillo CM, Garcias- Morales C, Muzquiz-Ramos, EM., 2019, et al. Enhanced electrochromic performance of NiO-MWCNTs thin films deposited by electrostatic spray deposition. *Mater Res Bull* ;114:95–100.
- [99] Marnadu, R., Chandrasekaran J, Maruthamuthu S, Vivek P, Balasubramani V, Balraju, P., 2019, Jet nebulizer sprayed WO₃-nanoplate arrays for high-photoresponsivity based metal-insulator-semiconductor structured schottky barrier diodes. *J Inorg Organomet Polym Mater*;30(3):731–48.
- [100] Shinde, SK., Mohite SM, Kadam AA, Yadav HM, Ghodake GS, Rajpure, KY., 2019, et al. Effect of deposition parameters on spray pyrolysis synthesized CuO nanoparticle thinfilms for higher supercapacitor performance. *J Electroanal Chem*;850, 113433.
- [101] Zeng, J., Peng C, Wang R, Liu Y, Wang X, Liu, J., 2019, Large-scale synthesis of hierarchical SnO spheres assisted with poly(N-isopropylacrylamide) for high lithium storage capacity. *Ceram Int*;45(1):1246–50.
- [102] Engel, SR., Koegler AF, Gao Y, Kilian D, Voigt M, Seeger T., 2012, et al. Gas phase temperature measurements in the liquid and particle regime of a flame spray pyrolysis process using O₂-based pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering. *Appl Optics*;51(25):6063.
- [103] Gronowski, A., Wojtczak, Z., 1983, The thermal decompositions of some transition metal acrylates and polyacrylates. *J Thermal Anal*;26(2):233–44.
- [104] Gurav, A., Kodas T, Pluyt T, Xiong, Y., 1993, Aerosol processing of materials. *Aerosol Sci Tech*;19(4):411–52.
- [105] Angel, S., Neises J, Dreyer M, Friedel Ortega K, Behrens M, Wang, Y., 2020, et al. Spray-flame synthesis of La(Fe,Co)O₃ nano-perovskites from metal nitrates. *AIChE J*;66(1), e16748.
- [106] Ramadhan, ZR., Yun C, Park B-I, Yu S, Kang MH, Kim, S., 2019, et al. High performance electrochromic devices based on WO₃/TiO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis. *Opt Mater Mar*;89:559–62.
- [107] Hu, Y., Ding H, Li, C., 2011, Preparation of hollow alumina nanospheres via surfactant-assisted flame spray pyrolysis. *Particuology*; 9(5):528–32.
- [108] Yamada, R., Inoue I, Akasaka S, Asai, S., 2019, Phase structure and electrical and mechanical properties of PLLA/ionic conductive polyether blends prepared by melt mixing. *Polym J*;51(7):649–56.
- [109] Pramanik, S., Das, P., 2019, Metal-based nanomaterials and their polymer nanocomposites. In: *Nanomaterials and polymer nanocomposites*. Elsevier; p. 91–121.
- [110] Porto, M., Caputo P, Loise V, Eskandarsefat S, Teltayev B, Oliviero Rossi, C., 2019, Bitumen and bitumen modification: a review on latest advances. *Appl Sci*;9(4):742.
- [111] Tran, NHA., Kirsten M, Cherif, C., 2019, New fibers from PCM using the conventional melt spinning process. Dresden, Germany: AIP Conference Proceedings; p. 060002.
- [72] Pack, A., Kremer K, Albrecht N, Simon K, Kronz, A., 2010, Description of an aerodynamic levitation apparatus with applications in Earth sciences. *Geochem Trans*;11(1):4.
- [73] Tartelin Herna´andez, P., Kuznetsov, MV., Morozov, IG., Parkin IP., 2019, Application of levitation-jet synthesized nickel-based nanoparticles for gas sensing. *Mater Sci Eng B*;244:81–92.
- [74] Ricci, F., Rica RA, Spasenovi_c M, Gieseler J, Rondin L, Novotny, L., 2017, et al. Optically levitated nanoparticle as a model system for stochastic bistable dynamics. *Nat Commun*;8(1), 15141.
- [75] Pothukuchi, S., Li Y, Wong, CP., 2004, Development of a novel polymer-metal nanocomposite obtained through the route of in situ reduction for integral capacitor application. *J Appl Polym Sci*;93(4):1531–8.
- [76] Zhang, W., Shen R, Lu K, Ji A, Cao, Z., 2012, Nanoparticle enhanced evaporation of liquids: a case study of silicone oil and water. *AIP Adv*;2(4), 042119.
- [77] Takele, H., Jebiril S, Strunskus T, Zaporojchenko V, Adelung R, Faupel, F., 2008, Tuning of electrical and structural properties of metal-polymer nanocomposite films prepared by co-evaporation technique. *Appl Phys A*;92(2):345–50.
- [78] Wang, Y., Wang C, Song X, Megarajan SK, Jiang, H., 2016, A facile nanocomposite strategy to fabricate rGO-MWCNT photothermal layer for efficient water evaporation. *J Mater Chem A*;4(1):51–8.
- [79] Alloin, F., D'Apra A, Dufresne A, Kissi NE, Bossard, F., 2011, Poly(oxyethylene) and ramie whiskers based nanocomposites: influence of processing: extrusion and casting/evaporation. *Cellulose*;18(4):957–73.
- [80] Zhao, Y., Liao Q, Zhang G, Zhang Z, Liang Q, Liao, X., 2015, et al. High output piezoelectric nanocomposite generators composed of oriented BaTiO₃ NPs@PVDF. *Nano Energy*;11:719–27.
- [81] Yin, W., Liu, H., Yates MZ, Du H, Jiang F, Guo, L., 2007, et al. Fluorescent quantum dot/polymer nanocomposite particles by emulsification/solvent evaporation. *Chem Mater*;19(12):2930–6.
- [82] Pessoa, RS., Fraga MA, Santos LV, Galva˜o NKAM, Maciel HS, Massi, M., 2015, Plasmaassisted techniques for growing hard nanostructured coatings. In: *Anti-abrasive nanocoatings*. Elsevier; p. 455–79.
- [83] Torimoto, T., Ohta Y, Enokida K, Sugioka D, Kameyama T, Yamamoto, T., 2015, et al. Ultrathin oxide shell coating of metal nanoparticles using ionic liquid/metal sputtering. *J Mater Chem A*;3(11):6177–86.
- [84] Costa, J., Peixoto T, Ferreira A, Vaz F, Lopes MA., 2019, Development and characterization of ZnO piezoelectric thin films on polymeric substrates for tissue repair. *J Biomed Mater Res A*;107(10):2150–9.
- [85] Luo, F., Xie, H., Xie M, Xu, F., 2020, Adaptive time-stepping algorithms for molecular beam epitaxy: based on energy or roughness. *Appl Math Lett*; 99, 105991.
- [86] Adachi, H., Wasa, K., 2012, Thin films and nanomaterials. In: *Handbook of sputtering technology*. Elsevier; p. 3–39.
- [87] Tsui, F., He, L., 2005, Techniques for combinatorial molecular beam epitaxy. *Rev Sci Instrum*;76(6), 062206.
- [88] Fujiwara, K., Minato H, Shioyai J, Kumamoto A, Shibata N, Tsukazaki, A., 2019, Thin-film stabilization of LiNbO₃-type ZnSnO₃ and MgSnO₃ by molecular-beam epitaxy. *APL Mater*;7(2), 022505.
- [89] Fireman, MN., L'Heureux G, Wu F, Mates T, Young EC, Speck, JS., 2019, High germanium doping of GaN films by ammonia molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*;508:19–23.
- [90] Gruart, M., Jacopin, G., Daudin, B., 2019, Role of Ga surface diffusion in the elongation mechanism and optical properties of catalyst-free GaN nanowires grown by molecular beam epitaxy. *Nano Lett*;19(7):4250–6.
- [91] Ramesh, C., Tyagi P, Abhiram G, Gupta G, Senthil Kumar M, Kushvaha, SS., 2019, Role of growth temperature on formation of single crystalline GaN nanorods on flexible titanium foil by laser molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*;509:23–8.

designed using melt recirculation equipped twin-screw extruder. Carbon;89:308–17.

- [112] Xu, P., Qu M, Ning Y, Jia T, Zhang Y, Wang, S., 2019, et al. High performance and low floating fiber glass fiber-reinforced polypropylene composites realized by a facile coating method. *Adv Compos Hybrid Mater*;2(2):234–41.
- [113] Nakayama, Y., Hiroki T, Kajiwara T, Kimura K, Takahide T, Tomiyama, H., 2019, Characterization of melt-mixing in extrusion: finite-time Lyapunov exponent and flow pattern structure. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC;. p. 030032. 2065(1).
- [114] P€otschke, P., Bhattacharyya AR, Janke A, Pegel S, Leonhardt A, T€aschner, C., 2005, et al. Melt mixing as method to disperse carbon nanotubes into thermoplastic polymers. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct*;13(Sup1):211–24.
- [115] Tekay, E., Nugay, N., Nugay T, €en, S., 2019, Revolution/rotation-type mixing-assisted masterbatch process for polypropylene-based high-impact ternary nanocomposites. *Polym Compos*;40(1):24–36.
- [116] Dadbakhsh, S., Mertens R, Hao L, Van Humbeeck J, Kruth, J., 2019, Selective laser melting to manufacture “in situ” metal matrix composites: a review. *Adv Eng Mater*;21(3), 1801244.
- [117] Rajeswari, B., Malarvizhi N, Prakash D, Jaisankar, SN., 2020, Viscoelastic, thermal, and morphological properties of nanocomposites based on modified PVA using a twin-screw melt extrusion process. *J Thermoplast Compos Mater*;33(11):1555–68.
- [118] Ziegler, GR., Aguilar, CA., 2003, Residence time distribution in a co-rotating, twin-screw continuous mixer by the step change method. *J Food Eng*;59(2–3):161–7
- [119] Kallakunta, VR., Patil H, Tiwari R, Ye X, Upadhye S, Vladyka, RS., 2019, et al. Exploratory studies in heat-assisted continuous twin-screw dry granulation: a novel alternative technique to conventional dry granulation. *Int J Pharm*;555:380–93.
- [120] Lotfi, S., Ahari H, Sahraeyan, R., 2019, The effect of silver nanocomposite packaging based on melt mixing and sol-gel methods on shelf life extension of fresh chicken stored at 4°C. *J Food Saf*;39(3):e12625.
- [121] Shaikh, R., Walker, GM., Croker, DM., 2019, Continuous, simultaneous cocrystallization and formulation of theophylline and 4-aminobenzoic acid pharmaceutical cocrystals using twin screw melt granulation. *Eur J Pharm Sci*;137, 104981.
- [122] Zaaba, NF., Ismail, H., 2019, A review on peanut shell powder reinforced polymer composites. *Polym-Plast Technol Mater*;58(4):349–65.
- [123] Sukumaran, SK., Kobayashi, T., Takeda S, Khosla A, Furukawa H, Sugimoto, M., 2019, Electrical conductivity and linear rheology of multiwalled carbon nanotube/acrylonitrile butadiene styrene polymer nanocomposites prepared by melt mixing and solution casting. *J Electrochem Soc*;166(9):B3091–5.
- [124] Kausar, A., 2019, Trends in graphene reinforced polyamide nanocomposite for functional application: a review. *Polym-Plast Technol Mater*;58(9):917–33.
- [125] Liu, S-P., Hwang, S-S., Yeh J-M, Hung, C-C., 2011, Mechanical properties of polyamide-6/ montmorillonite nanocomposites prepared by the twin-screw extruder mixed technique. *Int Commun Heat Mass Transf*;38(1):37–43.
- [126] Nakhaei, MR., Mostafapour A, Dubois C, Naderi G, Reza Ghoreishy, MH., 2019, Study of morphology and mechanical properties of PP/EPDM/clay nanocomposites prepared using twin-screw extruder and friction stir process. *Polym Compos Aug*;40 (8):3306–14.
- [127] Bagheriasl, D., Safdari, F., Carreau, PJ., Dubois C, Riedl, B., 2019, Development of cellulose nanocrystal-reinforced polylactide: a comparative study on different preparation methods. *Polym Compos*;40(S1):E342–9.
- [128] Verma, P., Saini, P., Malik, RS., Choudhary, V., 2015, Excellent electromagnetic interference shielding and mechanical properties of high loading carbon-nanotubes/polymer composites