

ساختار و رفتار مکانیکی سلولز نانوفیبریل شده و برخی مشتقات آن

پروانه نارچین^۱، الیاس افرا^۲، شیوا روشنی^۳

۱- دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲- دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳- دانشگاه آزاد واحد آزاد شهر

چکیده

چوب یک جایگزین زیست فروپاش، قابل بازیافت و تجدیدپذیر برای مواد نفتی می باشد که موجب حفاظت محیط زیست از طریق محدودسازی میزان آلاینده های غیر قابل تجزیه می شود. ماده سلولزی به عنوان عنصر اساسی گیاهان و باکتری ها شناخته شده است و مواد طبیعی نظیر گیاهان، چوب و درختان را در زمره مواد با منفعت اکولوژیکی قرار داده است. میکروالیاف سلولزی در دیواره سلولی چوب توانی بالقوه برای طراحی مواد جدید با ویژگی های جدید ارائه می کند. دلیل این امر وجود اجزای با ابعاد نانومقیاس است که دارای ویژگی های متفاوتی از همتاهای حجیمشان می باشند. NFC سازه ای نانومقیاس از سلولز می باشد که به روش ها مختلفی فرآوری می گردد. به منظور کاهش مصرف انرژی بالا در ارتباط با این فرآیندها و جداسازی الیاف منفرد از تجمعات فیبری پیش تیمارهای شیمیایی و آنزیمی مواد خام سلولزی توسعه داده شده است. وجود اتصالات فیبری زیاد در شبکه NFC موجب افزایش مدول کلی شبکه های فیبری و ویژگی های مکانیکی در فیلم های ایجاد شده از این مواد می گردد. از مشتقات ایجاد شده از نانوالیاف سلولزی فوم ها و آنروژل ها می باشند که بواسطه سبک وزنی خود کاربردهای زیادی را در صنعت یافته اند. مهم ترین ویژگی آن ها عایق صوت و حرارت بودن است. از طرفی دیگر آنروژل های سلولزی ویژگی های مکانیکی خوب و شفافیت متعادل دارند. هزینه پایین زیست کامپوزیت های مبتنی بر الیاف گیاهی یک محرک مهم در صنعت به شمار می رود. سلولز توانایی فوق العاده ای را به عنوان یک سازه بسیار مقاوم در کامپوزیت های زیستی نشان داده است. سطح ویژه بالا و نسبت منظر بالا (نسبت طول به قطر) که اتصالات ثانویه قوی را در نانوالیاف سلولزی ایجاد می کند آن ها را برای فرآوری نانوکامپوزیت ها جذاب ساخته است.

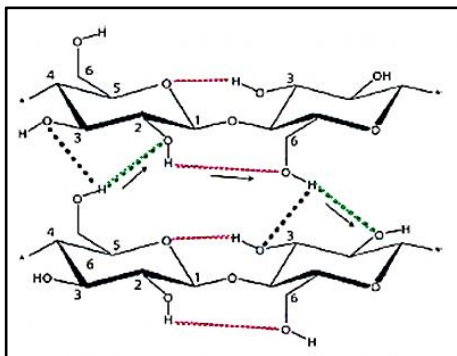
واژه های کلیدی: سلولز نانوفیبریل شده، آنروژل، زیست کامپوزیت، ویژگی های مکانیکی

Parynaan1369@yahoo.com

۱- مقدمه

در میان منابع مختلف جنگل به عنوان یک ثروت به شمار می رود، که عرضه کننده غذا، انرژی و مواد می باشد. چوب محصول جنگلی است که برای زمان های طولانی از طریق بهره برداری، به عنوان یک منبع انرژی و یک ماده بسیار کاربردی نقش مهمی را در فعالیت انسانی بازی می کند. سهولت استخراج و فرآوری چوب همراه با ویژگی های مکانیکی جالب توجه منجر به مصرف آن در کاربردهای سخت نظیر ساختمان و پل ها که هر دو نیازمند سختی و سفتی هستند می شود. امروزه، مصرف چوب با میلیاردها تن در سال نقش مهمی در سلامتی ما دارد. مصرف بیشتر چوب به عنوان یک جایگزین زیست فروپاش، قابل بازیافت و تجدیدپذیر برای مواد نفتی نیز موجب حفاظت محیط زیست از طریق محدودسازی میزان آلاینده های غیر قابل تجزیه می شود. از این رو بهبود عملکرد محصولات مبتنی بر چوب و توسعه مواد جدید از چوب که بتوانند با مواد ترکیبی رقابت کنند مهم است (سهاکوتی، ۲۰۱۱).

ماده سلولزی به عنوان عنصر اساسی گیاهان و باکتری ها شناخته شده است. به طوریکه مواد طبیعی، گیاهان، چوب و درختان در زمره مواد با منفعت اکولوژیکی قرار می گیرند. عنصر پایه مواد سلولزی یک زنجیره مولکولی کوچک است که از اتصال تعداد زیادی تکه های ساختاری نانوسایز مونومر سلولز مشتق شده است (کلم و همکاران، ۲۰۰۱). زنجیره سلولز دارای ۳ گروه هیدروکسیل آزاد بر هر واحد گلوکز می باشد و اتصالات هیدروژنی درون و بین مولکولی برای ساختار نیمه کریستالی آن مهم است. شکل گیری این اتصالات در شکل ۱ نشان داده شده است. کریستال های سلولزی دارای اشکال الوتروپیک مختلفی هستند (اوسالیوان، ۱۹۹۷).



شکل ۱) ساختار مولکولی سلولوز و شکل گیری پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خطوط مشکی و سبز) و بین مولکولی (خطوط قرمز) (پاکو، ۲۰۱۳)

میکروالیاف سلولزی در دیواره سلولی چوب توانی بالقوه برای طراحی مواد جدید با ویژگی های جدید ارائه می کند. دلیل این امر وجود اجزای با ابعاد نانومقیاس است که دارای ویژگی های متفاوتی از همتاهای حجیمشان می باشند. نانوسلولز فیبریل شده (NFC) که از خمیر چوب به دست می آید دارای میکروفیبریل ها یا تجمعات سلولزی است که از منبع سلولز متلاشی شده است (سهاکوتی، ۲۰۱۱). NFC ماده ای متشکل از الیاف سلولز نانوسایز شده است که دارای سطح ویژه بالا با ابعاد جانبی عادی ۲۰-۴۰ نانومتر و ابعاد طولی در محدوده بین ده ها نانومتر تا چندین میکرون می باشد (مون و همکاران، ۲۰۱۱).

اولین فرآیند تجزیه در دهه ۱۹۸۰ زمانی که تورباک و همکاران سوسپانسیونی از خمیر چوب را تحت نیروهای برشی بالا توسط گذراندن چندبار آن از طریق یک همگن ساز مورد آزمایش قرار دادند صورت گرفت (تورباک و همکاران،

۱-۲- پیش تیمار اکسیدی

از جمله روش‌های مورد استفاده برای این نوع پیش تیمار TEMPO می‌باشد که به عنوان پیش تیماری برای تولید نانوسلولز معرفی شده است (سایتو و ایسوکائی، ۲۰۰۵). در این روش سوسپانسیون الیاف سلولز توسط رادیکال $2,2,6,6$ -tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) با NaClO به عنوان یک اکسیدکننده اولیه و NaBr به عنوان یک کاتالیزر اضافی در $PH = 10-11$ اکسید می‌شود. بدین طریق گروه‌های کربوکسیلات باردار شده روی سطح الیاف قرارداده می‌شوند. بطوریکه گروه‌های هیدروکسیل اولیه C6 سلولز به- طور انتخابی از طریق گروه‌های آلدهید C6 به گروه‌های کربوکسیلات تبدیل می‌شوند. در نتیجه، نانوالیاف در الیاف به آسانی از همدیگر جدا می‌شوند به- طوریکه دافعه الکترواستاتیک در میان کربوکسیل‌های یونیزه پیوندهیدروژنی مابین الیاف را نکه می‌دارند. زمانیکه مقدار کربوکسیلات تقریباً به $1/5$ mmol/g می‌رسد مایع سلولز اکسید شده به‌طور عمده با پراکندگی بسیار ویسکوز نانوالیاف دارای ۴-۳ نانومتر پهنا و طول چند میکرون به شفافیت می- گراید که نمونه‌ای از نانوکاغذ تهیه شده با این روش در شکل ۲ نشان داده شده است (سایتو و همکاران، ۲۰۰۷). پیش تیمار اکسیدی TEMPO معمولاً توسط تیمار مکانیکی با یک نوع هموزنایزر یا آواهی دو سیلندری ادامه می‌یابد (پاکو، ۲۰۱۳).



شکل ۲) تصویری از نانوکاغذ NFC تهیه شده از الیاف پیش تیمار شده به روش TEMPO (سهاکوتی، ۲۰۱۱)

۲-۲- کربوکسی متیل کردن

پیش تیمار شیمیایی دیگری که برای تولید نانوالیاف سلولز استفاده می‌شود کربوکسی متیل کردن است (واگبرگ و همکاران، ۲۰۰۸). این فرآیند مشابه با اکسیداسیون TEMPO باعث افزایش بارهای یونی روی سطح الیاف در جهت افزایش دافعه الکترواستاتیکی مابین الیاف و در نتیجه تسهیل فرآیند فیبریله کردن می‌شود. در این روش حلال از آب به اتانول تغییر کرده و با افزودن NaOH در مخلوط متانول و ایزوپروپانول اشباع مونوکلرواستیک اسید رخ می‌دهد (واگبرگ و همکاران، ۲۰۰۸). در ادامه بعد از کربوکسی متیل کردن الیاف اضافی عبور داده و شسته می‌شوند و سرانجام الیاف با استفاده از یک شارکننده فشار بالا که برای آزاد کردن الیاف استفاده می‌شود همگن می‌شوند (واگبرگ و همکاران، ۲۰۰۸). عیب اصلی این روش به کارگیری حلال‌های آلی است، چراکه به دلایل زیست محیطی فرآیندهای مبتنی بر آب ترجیح داده می‌شوند (آنکرفورز، ۲۰۱۲).

۱۹۸۳). اخیراً سوسپانسیون NFC به‌خاطر تولید آسان و در مقیاس زیاد و همچنین ویژگی‌های رئولوژیکی جالب و قابل اجرایش توجه ویژه‌ای را در علم مواد و مهندسی دریافت کرده است (پاکو و همکاران، ۲۰۰۷؛ سپالا، ۲۰۱۲). علاوه بر چوب NFC می‌تواند از دیگر منابع سلولزی نظیر کتان (تانیکوچی و همکاران، ۱۹۹۸)، سلول‌های پارانشیمی (مثلاً چقدرقند، غده سیب زمینی، cacti) (دفرزنه و همکاران، ۲۰۰۰؛ مالاینین و همکاران، ۲۰۰۵)، سبزیجات ریشه‌ای (براث و همکاران، ۲۰۰۵) (ریشه شلغم روغنی) و پوسته نیامداران (تانیکوچی و همکاران، ۱۹۹۸) استخراج شود. لازم به ذکر است که نانوالیاف سلولز احیا شده که نیاز به انحلال و رسوب در یک غیر حلال را دارند برای NFC در نظر گرفته نمی‌شوند.

۲- روش‌های فرآوری نانوالیاف سلولز

در ابتدا به شرح برخی از لغات کاربردی در زمینه اسامی انواع مختلف نانوسلولزها می‌پردازیم. اصطلاح سلولز نانوفیبریله شده (NFC) و یا نانوالیاف سلولز برای شرح میکروفیبریل‌های سلولزی فیبری استفاده می‌شوند. معمولاً اصطلاح‌های NFC و نانوفیبرسلولزی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند و معمولاً بیشتر به جای میکروفیبریل و MFC قدیمی استفاده می‌شوند، چراکه آن‌ها بهتر به شرح طبیعت نانومقیاس الیاف منفرد می‌پردازند. اصطلاح نانوکریستال سلولز (CNC) برای کریستال‌های سلولز شبه میله و نانویسکرهای نیامدار استفاده می‌شود. سلولز میکروکریستال (MCC) ترکیبی از دسته‌های متجمع میکروفیبریل‌های سلولزی هیدرولیز شده چندساز شده هستند که پیوندهای هیدروژنی قوی به همدیگر دارند و دارای درجه کریستالیت بالا می‌باشند. این ذرات به‌طور معمول دارای قطر ۵۰-۱۰۰ میکرومتری هستند و می‌توانند قبل از استفاده به ذرات سایز شده کوچکتری، ۱۰-۱ میکرومتر، تجزیه شوند. MCC محصولی تجاری است و معمولاً در کاربردهای دارویی و صنایع غذایی به عنوان منبع مناسبی برای CNC استفاده می‌شود (مون و همکاران، ۲۰۱۱). در میان نانوسلولزها، نانوالیاف سلولز طبیعی طبقه مهمی از مواد را تشکیل می‌دهد (پاکو، ۲۰۱۳).

میکروفیبریل‌های سلولزی رشته‌ای، طویل و درهم هستند که با استفاده از تیمارهای مکانیکی مختلف که اغلب بیشتر شامل یک مرحله پالایش به دنبال یک طبقه همگن سازی تحت فشار (تورباک و همکاران، ۱۹۸۳؛ ناکاگایو و یانو، ۲۰۰۴) و آسیاب کردن و خرد کردن سرمایی (وانگ و ساین، ۲۰۰۷) می‌باشند جدا می‌شوند (لاووتین و همکاران، ۲۰۱۲؛ سیرو و پلاکت، ۲۰۱۰). علاوه بر چوب که مهمترین منبع برای تولید MFC می‌باشد به‌طور مکرر از خمیرکرافت و خمیرسولفیت رنگبری شده به عنوان یک ماده آغازی برای تولید MFC استفاده می‌شود. معمولاً برای تهیه MFC سوسپانسیون خمیر به منظور افزایش درجه فیبریله شدن به تکرار از یک همگن ساز مکانیکی عبور داده می‌شود. این نکته قابل توجه است که با افزایش شمار عبورها مصرف انرژی نیز افزایش می‌یابد. بعلاوه، هریک از این روش‌ها تمایل به آسیب رساندن به ساختار میکروفیبریل از طریق کاهش درجه کریستالیت و درجه پلیمریزاسیون بالای ۲۷% دارند و یا به قدر کافی برای فروپاشی الیاف خمیر کافی نیستند (تورباک و همکاران، ۱۹۸۳؛ هنریکسون و همکاران، ۲۰۰۷). به منظور کاهش مصرف انرژی بالا در ارتباط با این فرآیندها و جداسازی الیاف منفرد از تجمعات فیبری، پیش تیمارهای شیمیایی (ایسوکائی و همکاران، ۲۰۱۱) و آنزیمی (هنریکسون و همکاران، ۲۰۰۷) مواد خام سلولزی توسعه داده شده است.

۳-۲- پیش تیمار آنزیمی

ازجمله آنزیم‌های مورد استفاده جهت تضعیف دیواره سلولی الیاف اندوکلوگانان‌ها می‌باشند (هنریکسون و همکاران، ۲۰۰۷؛ ۲۰۰۸). به‌منظور واکنشیده کردن دیواره الیاف جهت نفوذ بهتر آنزیم‌ها از یک مرحله پالایش قبل از تیمار آنزیمی استفاده می‌شود (هنریکسون و همکاران، ۲۰۰۷). معمولاً پیش تیمار آنزیمی ازطریق همگن‌سازی ادامه می‌یابد و نانوالیاف سلولز از تکه‌های دیواره الیاف آزاد می‌شوند. میزان آنزیم نه تنها از نقطه نظر ویژگی مواد بلکه همچنین به‌علت فرآیند باید کمتر باشد، به‌طوریکه دوزهای خیلی زیاد باعث چسبندگی شدید در طول همگن‌سازی می‌شوند (آنکرفورز، ۲۰۱۲).

۴-۲- سلولز باکتریایی

شبکه‌های سلولز باکتریایی به‌طور قابل توجهی متفاوت از شبکه‌های NFC هستند. آن‌ها دارای شبکه‌های لیفی کاملاً تاشویی از سلولز طبیعی خالص هستند که درطول کشت شکل می‌گیرند. تحت شرایط کشت خاص باکتری‌ها ژل ضخیمی را ترشح می‌کنند که پوستک خوانده می‌شود. پوستک ترکیبی از میکروفیبریل‌های سلولز نانومقیاس و ۹۷٪ آب می‌باشد (کلم و همکاران، ۲۰۰۱؛ ۲۰۰۵). بیشترین گونه‌های مورد مطالعه از باکتری‌ها که سلولز تولید می‌کنند به‌طورکلی گلوکوناکتوباکتر زایلینوز (طبقه‌بندی شده از استوباکتر زایلینوم) خوانده می‌شود.

۳- ساختار، رفتار و ویژگی‌های مکانیکی نانوالیاف سلولز

روش فرآوری و منبع سلولز مورد استفاده تأثیر بسیار زیادی روی خصوصیات مختلف نانوسلولزها ازجمله مورفولوژی، DP، ابعاد (طول و عرض)، بار سطحی، رفتار رئولوژیکی و ویژگی‌های مکانیکی دارد (مون و همکاران، ۲۰۱۱). محدوده منابع مورد استفاده در این راستا بسیار وسیع می‌باشند نظیر خمیر چوب و الیاف گیاهان مثلاً کتان، رامی، سیسل، بزرک و خمیر چقدردند، همچنین جلبک و باکتری‌ها (مون و همکاران، ۲۰۱۱).

اندازه‌گیری مدول یانگ یک نانولیف سلولز خالص تنها بااستفاده از دو روش صورت می‌گیرد. اولین روش خمش نوک میکروسکوپ نیروی اتمی و دیگری طیف‌نمایی رامان می‌باشد (هسیه، ۲۰۰۸). کارایی انتقال بارکلی کاغذ نه‌تنها به مقاومت الیاف اصلی بلکه همچنین به شمار اتصال فیبر فیبر و طبیعت این برهمکنش‌ها بستگی دارد (پیچ، ۱۹۶۹). براین اساس، اتصال فیبر فیبر خیلی زیاد در شبکه NFC ممکن است به‌طورقابل ملاحظه‌ای موجب افزایش مدول کلی شبکه‌های فیبری در فیلم شود. علاوه براین، کنترل جهت‌گیری الیاف در شبکه در ویژگی‌های مکانیکی نقش مهمی را بازی می‌کند.

ازنظر مکانیکی کاربردهای بالقوه‌ای برای نانوالیاف وجود دارد. ازجمله این کاربردها می‌توان به کامپوزیت‌های متنوع (سیرو، ۲۰۱۰؛ اکسمان، ۲۰۰۶)، ابزار الکترونیکی اعطاف‌پذیر (نوگی و یانو، ۲۰۰۸)، مواد زیست تقلیدی (والتر و همکاران، ۲۰۱۰؛ جین و همکاران، ۲۰۱۳)، ساختارهای قابل بازیافت و ترکیبات داخلی برای صنعت حمل و نقل، زیست پلاستیک‌های جدید، فیلم‌های نوری قابل تغییر، زیست کامپوزیت‌های مورد استفاده برای تعمیر استخوان، افزودنی برای رنگ‌ها، رنگدانه‌ها و جوهرها، تولیدات آرایشی بهداشتی، فیلم‌های مغناطیسی، نابافته‌ها و پارچه‌های روشن‌شونده، محصولات غذایی و پوشش کاغذ و مقوا (تیمو و همکاران، بدون ذکر تاریخ) اشاره نمود.

۴-۲- فوم‌های سلولزی

فوم‌های پلیمری مواد سلولی جامدی هستند که توسط یک پلیمر جامد و یک گاز شکل می‌گیرند. گاز حجم زیادی از فوم را اشغال می‌کند و آن را بسیار سبکتر از پلیمرجامدی که از آن ساخته شده است می‌سازد. ویژگی‌های جالب فوم‌ها سبکی، خاصیت شناوری، و قابلیت جذب انرژی بالا و ویژگی‌های عایق صدا و حرارت آن‌ها است (ویر و همکاران، بدون ذکر تاریخ). کاربردهای فوم فراوان هستند. مثلاً بسته‌بندی کالاهای فوق‌العاده حساس نظیر محصولات الکترونیکی، ضربه گیر، اقلام انتشار، کفپوش شدیداً عایق صوت، سقف‌های عایق حرارت و مواد زیرکار از کامپوزیت‌های باکارایی بالا در کالاهای ورزشی و در سازه‌های خودرو، کشتی و هواپیما مورد استفاده قرار می‌گیرند (ویر و همکاران، بدون ذکر تاریخ).

۵- آتروژل‌ها

آتروژل‌ها مواد جامد بسیار متخلخل و سبک وزنی هستند که توسط کیستلر در دهه ۱۹۳۰ معرفی شدند (کیستلر، ۱۹۳۱). واژه آتروژل مشخص کننده یک ماده جامد پرتخلخل است که ازطریق جایگزینی مایع در یک ژل با هوا شکل گرفته است. طوریکه ساختار حفرات و شبکه حاضر در ژل تا حد زیادی حفظ می‌شوند. آتروژل‌ها سبکترین ماده‌ای هستند که وجود دارند و دانسیته آن‌ها می‌تواند سه بار پایین‌تر از هوا باشد مثلاً 0.004 g/cm^3 (هوسینگ، ۱۹۹۸). علاوه بر سبکی آن‌ها، آتروژل‌ها دارای یک سطح ویژه درونی بالا، هدایت حرارتی بسیار پایین و سرعت صوت کم هستند. آتروژل‌ها می‌توانند ازنظر بصری شفاف، آب‌دوست و الاستیک باشند (هوسینگ، ۱۹۹۸، کاناموری، ۲۰۰۷). ترکیب این ویژگی‌ها در یک ماده، آتروژل‌ها را منحصر به فرد می‌سازد. آتروژل‌ها دارای عملکردی خوب در کاربردهایی نظیر عایق‌های حرارتی، کاربردهای نوری، سنسورها، کاتالیست‌ها و حامل‌های کاتالیستی هستند (هوسینگ، ۱۹۹۸). انواع مختلفی از آتروژل‌های آلی (تامون و همکاران، ۱۹۹۸؛ پکالا و همکاران، ۱۹۹۰) شامل آتروژل‌های نانولوله‌ای کربنی (زو و همکاران، ۲۰۱۰) و آتروژل‌های مشتق‌شده سلولزی که می‌توانند همچنین در آتروژل‌های کربنی پیرولیز شوند گزارش شده‌اند (نوگی و همکاران، ۲۰۱۰؛ روک و همکاران، ۲۰۱۰)، اما بیشترین مقدار کاربردها با آتروژل‌های سیلیکاتی معدنی است (پیر و پاچونک، ۲۰۰۲).

۵-۱- روش‌های خشک کردن آتروژل‌ها

ازجمله فرآیند خشک‌کردن برای تشکیل آتروژل‌ها خشک کردن فوق بحرانی و خشک کردن انجمادی هستند. خشک کردن فوق بحرانی مانع از شکل‌گیری هلال مایع-بخار درطول خشک کردن می‌شود. هلال به‌عنوان یک گرادیان فشار مویرگی در دیواره‌های پرمنفذ درنتیجه گشش سطحی مایع ساخته‌شده شکل می‌گیرد. شکل‌گیری هلال منجر به کلیس شدن اکثر حجم منفذ می‌شود. خشک‌کردن فوق بحرانی دشوار و گران است (پیر و پاچونک، ۲۰۰۲).

خشک کردن انجمادی (تامون و همکاران، ۲۰۰۰؛ کوگا و همکاران، ۲۰۰۲) جایگزینی برای خشک کردن فوق بحرانی است که در آن حلال در ژل مرطوب ابتدا منجمد و سپس بدون وارد شدن حالت مایع تصعیدشده و استفاده می‌شود. درنتیجه از شکل‌گیری هلال‌های مایع-بخار جلوگیری می‌شود و یا میزان آن‌ها به‌کمترین حد کاسته می‌شود. سطح ویژه و حجم میان‌منفذی آتروژل‌های خشک‌شده منجمدی تمایل دارد کمی کوچکتر از آتروژل‌هایی که به‌طور بحرانی خشک‌شده‌اند باشد (پیر و پاچونک، ۲۰۰۲). در شکل ۳ تصاویر SEM مرتبط با روش‌های نانوالیاف خشک شده به روش‌های انجمادی و فوق بحرانی نشان داده شده است.

انجمادی تری‌بوتانول ساختار محافظت شده بهتری را شکل می‌دهد (چین و همکاران، ۲۰۰۴؛ سهاکوئی و همکاران، ۲۰۱۱).

در مقایسه با فوم‌های NFC سلولی آتروژل‌های نانوفیبری حاضر دارای مدول کمتری بودند و تنش کمتری را در فشرده‌سازی برای کشش متحمل شده نشان دادند. در نتیجه freeze drying تری بوتانول می‌تواند برای ایجاد آتروژل‌های نرم استفاده شود (سهاکوئی و همکاران، ۲۰۱۱).

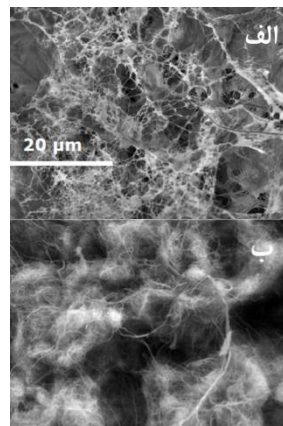
توسعه آتروژل‌های سلولزی هنوز در حال پیشرفت است. تاکنون تمرکز روی فرآیند، منبع مورده استفاده و نشان دادن تنوع مورفولوژیکی ناشی از محلول‌ها و بازسازی‌ها مختلف بود. این در حالی است که کاربردهای مناسب هنوز نقش جزئی را در این زمینه بازی می‌کنند. آتروژل‌های سلولزی معمولاً سطح ویژه بالا و ساختار حفره‌ای یکنواختی را نشان می‌دهند و در نتیجه گزینه‌های جالبی برای قالب و زیربنای پایدار هستند (پاکو، ۲۰۱۳).

۶- نانوکامپوزیت‌های سلولزی

اخیراً فهم و اکتشاف ویژگی‌های منحصر به فرد نانوکامپوزیت‌های پلیمری توجه زیادی را دریافت کرده است (واگان و همکاران، ۲۰۱۲؛ وانگ و همکاران، ۲۰۱۲). فیلم‌های معدنی در مقایسه با فیلم‌های پلیمری دارای مقاومت شیمیایی و مکانیکی بالاتری هستند. همچنین عمر طولانی‌تری از همتهای پلیمری خود دارند اما آن‌ها شکننده‌اند و قابلیت شکل‌گیری فیلمی ضعیفی دارند (کلاریزا و همکاران، ۲۰۰۴؛ یانگ و وانگ، ۲۰۰۶). در نانوکامپوزیت‌های پلیمر- معدنی، نانوپرکننده‌های معدنی در ماتریس پلیمری تقریباً در سطوح نانومتری منحصربه فردی حضور دارند و بدین طریق نانوکامپوزیت‌ها به‌طور متفاوتی از کامپوزیت‌های مرسوم رفتار می‌کنند (براکانکا و همکاران، ۲۰۰۷؛ گالیمبرتی و همکاران، ۲۰۰۷). نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند آمیزه‌ای از ویژگی‌های پایه پلیمری و نانوپرکننده معدنی مورد استفاده و در برخی موارد ویژگی‌های سودمند و همکاری کننده‌ای در نسبت‌های وزنی خاص دو ترکیب نشان دهند، نظیر ممانعت گازی، مقاومت شیمیایی و حرارتی خوب و فوق‌پذیری در شرایط محیطی ناخوشایند درحالی‌که قابلیت شکل‌گیری فیلمی مشابه با پلیمر اصلی را حفظ کنند (تانگ و همکاران، ۲۰۰۵؛ تانیگوچی و کاکمک، ۲۰۰۴؛ ژو و همکاران، ۲۰۰۱).

امروزه زیست‌کامپوزیت‌های مبتنی بر الیاف گیاهی در شاخه‌های زیادی از صنعت مورد توجه قرار گرفته‌اند که هزینه پایین انواع زیادی از مواد خام الیاف گیاهی یک محرک مهم در این زمینه بوده است. همچنین اخیراً نگرانی‌های محیط زیستی میزان علاقه به منابع تجدیدشونده را افزون کرده است (سهاکوئی و همکاران، ۲۰۱۱). سلولز توانایی فوق‌العاده‌ای به‌عنوان یک سازه بسیار مقاوم در کامپوزیت‌های زیستی دارد. الیاف چوبی (۳۰ ml قطر، ۳ mm طول) که به‌طور شیمیایی دارای مقدار بالایی سلولز هستند، می‌توانند به‌طور شیمیایی برای تشکیل نانوالیاف‌ها (قطر ۲۰-۵ نانومتر، طول ۱۰-۱۲ ml) تکه تکه شوند (تورباک و همکاران، ۱۹۸۳؛ ناکاگایو و یانو، ۲۰۰۴؛ هنریکسون و همکاران، ۲۰۰۷؛ سایتو و همکاران، ۲۰۰۷).

سطح ویژه بالا، و نسبت منظر بالا (نسبت طول به قطر) که اتصالات ثانویه قوی را در نانوالیاف سلولزی ایجاد می‌کند آن‌ها را برای فراوری نانو کامپوزیت‌ها جذاب می‌سازد. مورد درخواست‌ترین ویژگی نانوکامپوزیت‌های NFC ویژگی‌های مکانیکی، گرمایی و بصری هستند. یک پراکندگی خوب می‌تواند از طریق انتخاب یک ماتریس سازگار با NFC یا از طریق اصلاح سطحی NFC صورت گیرد بطوریکه بتواند بهتر با خصوصیات ماتریسی تطبیق یابد. کامپوزیت‌های برپایه NFC یا نانوکریستال سلولز می‌توانند از طریق روش‌های فرآیندی متنوعی فراهم شوند، مثلاً فرآیند ذوب (جنوبی و همکاران،



شکل (۳) (الف) تصویر SEM از نانوالیاف خشک شده به روش خشک کردن انجمادی (تیمو و همکاران)، (ب) تصویر SEM از نانوالیاف خشک شده به روش خشک کردن فوق بحرانی (تیمو و همکاران)

علی‌رغم همه منفعت‌ها و ویژگی‌های خوشایند از قبل تعیین شده، آتروژل‌ها بسیار شکننده‌اند. به‌منظور غلبه بر این مشکل و گسترش بیشتر دامنه کاربردهای آن‌ها اخیراً اثبات شده است که سلولز طبیعی منبع مفید فوق‌العاده‌ای برای آتروژل‌ها و فوم‌ها می‌باشد. به‌علت زیست سازگاری و زیست تخریب‌پذیری، آتروژل‌های مبتنی بر سلولز درهای جدیدی را در کاربردهایی چون پزشکی، آرایشی و بهداشتی و دارویی گشوده‌اند (پاکو، ۲۰۱۳).

۵-۲- آتروژل‌های سلولزی

امروزه انواع زیادی از آتروژل‌ها در دسترس هستند که به برخی از آن‌ها در بالا اشاره شده است. آتروژل‌های سیلیکایی می‌توانند دارای شفافیت بالایی باشند که آن‌ها را برای مصرف در سنسورها و کاربردهای نوری واجد شرایط می‌سازد. با این حال، آتروژل‌های غیرآلی دارای برخی محدودیت‌ها هستند و آتروژل‌های آلی ممکن است ترجیح داده شوند. آتروژل‌های زورسینول فرمالدئید به‌عنوان مثال در قالب پیش ماده برای ساختن آتروژل‌های کربنی که برای الکترودها در خازن‌ها مفید هستند مورد استفاده قرار می‌گیرند. ژل‌های سلولزی مرطوب به روش‌های مختلف نظیر تجزیه سلولز (تورباک و همکاران، ۱۹۸۳)، بیوسنتز نانوالیاف سلولز باکتریایی از یک محیط کشت قندی (ایگوچی و همکاران، ۲۰۰۰) یا از احیا نانوالیاف سلولز (کلم و همکاران، ۲۰۰۵) بدست می‌آیند. بیشترین گزارشات به‌دست آمده مربوط به آتروژل‌های سلولزی احیاء شده می‌باشد.

گزارش شده است که آتروژل‌های سلولزی با سطح ویژه داخلی بالای ۲۰۰ m²/g (کائی و همکاران، ۲۰۰۸؛ آلتون و جانوهیان، ۲۰۰۹) ویژگی‌های مکانیکی خوب (کائی و همکاران، ۲۰۰۹؛ ۲۰۰۸) و شفافیت متعادل (کائی و همکاران، ۲۰۰۸) دارند. آتروژل‌های سلولزی تاحدزیادی توسط منبع، حلال، حمام بازسازی، دما، و روش خشک کردن تحت تأثیر قرار می‌گیرند. از این رو، ویژگی‌هایی نظیر مورفولوژی، تخلخل، سطح ویژه و ویژگی‌های مکانیکی ممکن است به‌طور قابل توجهی متفاوت باشند حتی اگر دانسیته آتروژل‌ها یکسان باشد. در اکثر آتروژل‌های سلولزی، خشک کردن فوق‌بحرانی لازم می‌باشد (پاکو، ۲۰۱۳). اگرچه آتروژل‌های سلولزی احیا شده می‌توانند از طریق خشک کردن انجمادی تری‌بوتانول (چین و همکاران، ۲۰۰۴)، یک روش جایگزینی حلال که در ابتدا برای نمونه‌های بیولوژیکی خشک شده (اینو و همکاران، ۱۹۸۸) استفاده می‌شد، نیز تولید شوند. در این روش، مایع در ژل سلولز مرطوب با تری بوتانول جابه‌جا می‌شود و سپس منجمد و تصعید می‌گردد. درمقایسه با روش خشک کردن انجمادی متداول، خشک کردن

آئروژل‌های نانوکاغذی هادی و انعطاف‌پذیری را با نانولوله‌های کربنی (CNT) به هم پیوسته ساختند. برخی از نانوکاغذهای هادی از پراکنش‌های آبی با CNT پراکنده شده و الیاف NFC ساخته شدند.

۷- نتیجه‌گیری

با توجه به فراوانی، زیست‌تخریب‌پذیری، تجدیدپذیری، کم‌هزینه بودن و همچنین مقاومت بالا در ساختارهای سلولزی که امروزه توجهات وسیعی را به خود جلب کرده است می‌توان آینده نوید بخشی را برای این مواد انتظار داشت. همانطور که اشاره شد نانوالیاف سلولز با ساختار نانومقیاس توانستند ویژگی‌های جدیدی را در مقایسه با ساختار مقیاس بالای خود نشان دهند که علت عمده این پدیده وجود سطح ویژه بالا در ساختارهای نانویی می‌باشد. این سطح ویژه بالا تعداد گروه‌های هیدروکسیل در دسترس را افزایش می‌دهد که به دنبال آن میزان اتصالات هیدروژنی افزایش یافته و مقاومت‌ها در ساختارهای جدید افزایش می‌یابند. به‌دنبال این ویژگی‌ها کامپوزیت‌های جدید ایجاد شده می‌توانند خواص جدید و ویژگی‌های مقاومتی جالبی را نشان دهند. ازطرفی دیگر همانطور که گفته شد منبع سلولزی و فرآیند تولید NFC در تولید آن نقش مهمی دارند که نباید از آن چشم‌پوشی نمود. از جمله مشتقات متشکل از نانوالیاف سلولز فوم‌ها و آئروژل‌های سلولزی بودند که به واسطه وزن سبکی که داشتند توانستند کاربردهای وسیعی را داشته باشند. این مواد با ساختار متخلخل خود می‌توانند پذیرای نانو مواد مختلفی در ساختار خود باشند که هریک از این نانومواد می‌تواند خواصی جدید با کاربردهایی جدید را در این ساختارها رونق بخشند. این ویژگی‌های جالب با توجه به خواص زیست‌سازگاری سلولز نیازمند صنعتی شدن هستند که این خود انجام تحقیقات وسیع و دقیق را می‌طلبد.

۸- منابع

- Houssine Sehaoui. 2011. Nanofiber networks, aerogels and biocomposites based on nanofibrillated cellulose from wood. KTH School of Chemical Science and Engineering.
- Klemm D., Schmauder H. P. & Heinze T. 2001. "Cellulose," In: S. De Baets, E. Vandamme and A. Steinbüchel, Eds., Biopolymers, Vol. 6, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 275-287.
- Osullivan A. C. 1997. Cellulose: the structure slowly unravels. Cellulose;4:173.
- Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J. & Youngblood J. 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. Chem Soc Rev.;40(7):3941-3994.
- Turbak A.F., Snyder F.W. & Sandberg K.R. 1983. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium; 37:815.
- Paakko M., Ankerfors M., Kosonen H., Nykänen A., Ahola S., Osterberg M., Ruokolainen J., Laine J., Larsson P.T., Ikkala O. & Lindstrom T. 2007. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. Biomacromolecules; 8(6):1934-1941.

۲۰۱۰)، قالب ریزی حلال (ایواناک و همکاران، ۲۰۰۸)، فیلتراسیون و خشک کردن (بروک و همکاران، ۲۰۰۵؛ سهاکوئی و همکاران، ۲۰۱۱)، پلیمریزاسیون درون ساختاری (کائو و همکاران، ۲۰۰۹) و ازطریق اشباع مونومر و خواباندن به داخل منافذ نانوکاغذهای متورم (یانو و همکاران، ۲۰۰۵). نانو کامپوزیت‌های سلولز باکتریایی نیز می‌توانند ازطریق کشت درون ساختاری شکر و باکتری در حضور یک پلیمر محلول در آب تهیه شوند (ژو و همکاران، ۲۰۰۹؛ گی و همکاران، ۲۰۱۰). ماتریس‌های مختلفی برای تهیه نانو کامپوزیت‌های NFC استفاده می‌شوند ازجمله آن‌ها می‌توان به نشاسته پلاستیکی شده (دافرن و همکاران، ۲۰۰۰)، پلی‌وینیل الکل (PVA) (بروک و همکاران، ۲۰۰۵؛ گی و همکاران، ۲۰۱۰؛ ۳۹)، اپوکسی، همی‌سلولز (بروک و همکاران، ۲۰۰۵)، پلی‌اورتان (سیدیلوگلو و اوکسمن، ۲۰۰۸)، و کوپلیمر از استایرن و بوتیل آکریلات (مالاینین و همکاران، ۲۰۰۵)، پلی لاکتیک اسید (PLA) (ایواناک و همکاران، ۲۰۰۸)، فنولیک رزین (ناکاگایو و یانو، ۲۰۰۴)، آکرلیک رزین (یانو و همکاران، ۲۰۰۵)، HEC (سهاکوئی و همکاران، ۲۰۱۱؛ ژو و همکاران، ۲۰۰۹) و هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) (جانسون و همکاران، ۲۰۰۹) اشاره نمود. یک نقطه ضعف درارتباط با تهیه نانو کامپوزیت‌ها از پراکنش هیدروکلوئیدی NFC نیاز به حذف مقدار زیادی از آب است. یکی از روش‌های جایگزین ممکن برای جلوگیری از این امر مخلوط کردن یک ماتریس ترموپلاستیک و الیاف خمیر تیمار شده درون یک اکسترودر و متلاشی کردن الیاف خمیر با استفاده از برخورد نیروهای برشی درطول فرآیند درهم آمیختن کامپوزیت می‌باشد (سهاکوئی و برگلاند، ۲۰۰۹). فرآوری‌های مداوم از کامپوزیت‌های برپایه NFC با امکان کاربرد در زمینه‌های بسته‌بندی، تجهیزات ورزشی و صنعت خودرو منجر به تولید صنعتی خواهد شد.

مواد مبتنی بر نانوالیاف سلولزی خواص جالبی را نشان می‌دهند. برای مثال، ساخت نانوکاغذ از نانوالیاف سلولز چوب عملکرد بالایی از پارگی را نشان داد و می‌تواند دارای مدول ۱۳/۲ GPa، مقاومت کششی بالای ۲۰۰ MPa و تحمل فشار به شکست ۱۰٪ (هنزیکسون و همکاران، ۲۰۰۸) بسیار بالاتر از کاغذ میکروساختار و مواد مقوایی باشد.

نانوکامپوزیت‌های سلولزی به‌عنوان یک مفهوم کلی ابتدا توسط فاویر و همکاران، کسانی که اثر شبکه نانوفیبری سلولز را روی مدول در یک کامپوزیت ترموپلاستیک بحث کردند گزارش شد (فاویر و همکاران، ۱۹۹۵). پتانسیل شبکه نانوالیاف سلولزی همچون استحکام و کارکرد برای افزایش تقویت پارگی پلیمرها از عملکرد نانوکاغذهای سلولزی (هنزیکسون، ۲۰۰۸) و از عملکرد زیست‌کامپوزیت‌ها با ماتریس خیلی نرم آشکار شد (ساگان و همکاران، ۲۰۰۷). کوبش مکانیکی الیاف چوب (مولین و دانیال، ۲۰۰۴) منجر به یک سطح فیبری چوبی فیبریه شد و به طورقابل توجه‌ای مقاومت برگه‌های کاغذی متناظر را بهبود بخشید (کروسکا و همکاران، ۱۹۸۶). کوبش نیاز به انرژی زیادی دارد و باعث خسارت دیواره سلولی وسیعی می‌شود.

مصرف NFC برای تولید نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات معدنی توجه جامعه علمی را به خود جذب کرد. گزارشی در نوشتجات درباره‌ی اتصال نانوذرات اکسید روی در سلولز و مشتقات آن وجود دارد (جون و همکاران، ۲۰۱۱؛ گونکالو و همکاران، ۲۰۰۹)، نظیر تولید کاغذ ضدباکتری مبتنی بر کامپوزیت پوشیده شده از سلولز نانو فیبریه شده و اکسید روی توسط ناترکیا و همکاران در سال ۲۰۱۲.

علاقه افزودن‌های در توسعه ابزارهای ذخیره انرژی انعطاف‌پذیر سبک برای کاربردهای جدید وجود دارد. برای ابزارهای کم هزینه و مقیاس بزرگ ساختارهایی با مصرف مواد غنی زمینی جالب هستند. هو و همکاران (۲۰۱۲)



7. Seppala J.V. 2012. Nanocellulose – a renewable polymer of bright future. *Express Polym Lett*; 6(4):257.
8. Taniguchi T. & Okamura K. 1998. New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer International*; 47:291.
9. Dufresne A., Dupeyre D. & Vignon M.R. 2000. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science*; 76:2080.
10. Malainine M.E., Mahrouz M. & Dufresne A. 2005. Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma cell. *Composites Science and Technology*; 65:1520.
11. Bruce D.M., Hobson R.N., Farrent J.W. & Hepworth D.G. 2005. High-performance composites from low-cost plant primary cell walls. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*; 36:1486.
12. Paakko M. K. 2013. Cellulose Nanofibrils as a Functional Material. DOCTORAL DISSERTATIONS, Aalto University School of Science. Department of Applied Physics, Molecular Materials.
13. Nakagaito A.N. & Yano H. 2004. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of highstrength plant fiber based composites. *Appl Phys A Mater Sci Process*; 78:547–52.
14. Wang B. & Sain M. 2007. Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. *Polym. Int.* 56(4), 538–546.
15. Lavoine N., Desloges I., Dufresne A. & Bras J. 2012. Microfibrillated cellulose its barrier properties and applications in cellulose materials: A review. *Carbohydrate Polymer*. 90, 735-764.
16. Siro I. & Plackett D. 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 17(3), 459–494.
17. Henriksson M., Henriksson G., Berglund L.A. & Lindstrom T. 2007. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Eur Polym J*; 43:3434–41.
18. Isogai A., Saito T. & Fukuzumi H. 2011. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* 3, 71-85. doi: 10.1039/c0nr00583e. Epub 2010 Oct 19.
19. Saito T. & Isogai A. 2005. A novel method to improve wet strength of paper. *Tappi Journal & Solutions*, 4(3).
20. Saito T., Kimura S., Nishiyama Y. & Isogai A. 2007. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*; 8:2485–91.
21. Henriksson M., Berglund L.A., Isaksson P., Lindstrom T. & Nishino T. 2008. Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules*; 9:1579–85.
22. Ankerfors M. 2012. Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and key properties, Licentiate Thesis, KTH, Stockholm.
23. Wagberg L., Decher G., Norgren M., Lindstrom T., Ankerfors M., Axnas K. 2008. The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir* 24, 784-795.
24. Klemm D., Schumann D., Udhardt U. & Marsch S. 2001. Bacterial synthesized cellulose artificial blood vessels for microsurgery. *Prog. Polym. Sci.* 26, 1561-1603.
25. Klemm D., Heublein B., Fink H. P. & Bohn A. 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 3358-3393.
26. Hsieh Y. C., Yano H., Nogi M. & Eichhorn S. J. 2008. An Estimation of the Young's Modulus of Bacterial Cellulose Filaments. *Cellulose* 15(4), 507-513.
27. Page D. H., 1969. A Theory for the Tensile Strength of Paper. *Tappi J.* 52, 674-681.
28. Oksman K. & Sain M. 2006. ACS Symposium Series Cellulose Nanocomposites Processing, Characterization, and Properties, Vol. 938.
29. Nogi M. & Yano H. 2008. Transparent Nanocomposites Based on Cellulose Produced by Bacteria Offer Potential Innovation in the Electronics Device Industry. *Adv. Mater.* 20, 1849-1852. DOI: 10.1002/adma.200702559.
30. Walther A., Bjurhager I., Malho J. M., Pere J., Ruokolainen J., Berglund L. A. & Ikkala O. 2010. Large-area, lightweight and thick biomimetic composites with superior material properties via fast, economic, and green pathway. *Nano Lett.* 10(8), 2742-2748.
31. Jin H., Cao A., Shi E., Seitonen J., Zhang L., Ras R. H. A., Berglund L. A., Ankerfors M., Walther A. & Ikkala O. 2013. Ionically Interacting Nanoclay and Nanofibrillated Cellulose Lead to Tough Bulk Nanocomposites in Compression by Forced Self-Assembly. *Journal of Materials Chemistry B* 1, 835-840. <http://dx.doi.org/10.1039/C2TB00370H>.
32. Koskinen T. M., Ltd U. K., Qvintus P., Ritschkoff A.C., Tammelin T. & Pere J. Nanocellulose materials (Preparation, properties, uses). VTT Technical Research Centre of Finland.
33. Weber H, De Grave I, Röhrl E. foamed plastics. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
34. Kistler S. S. 1931. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature* 127, 741.
35. Husing N. & Schubert U. 1998. Aerogels airy materials: Chemistry, structure, and properties. *Angewandte Chemie-International Edition*; 37:23.

36. Kanamori K., Aizawa M., Nakanishi K. & Hanada T. 2007. New transparent methylsilsesquioxane aerogels and xerogels with improved mechanical properties. *Advanced Materials*; 19:1589.
37. Tamon H., Ishizaka H., Araki T. & Okazaki M. 1998. Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels. *Carbon* 36, 1257 -1262.
38. Pekala R. W., Alviso C. T. & Lemay J. D. 1990. Organic Aerogels: Microstructural Dependence of Mechanical Properties in Compression. *J. Non-Cryst. Solids* 125, 67 -75.
39. Zou J., Liu J., Karakoti A. S., Kumar A., Joung D., Li Q., Khondaker S. I., Seal S. & Zhai L. 2010. Ultra-light Multi-walled Carbon Nanotube Aerogel. *ACS Nano* 4(12), 7293-7302 .
40. Nogi M., Kurosaki F., Yano H. & Takano M. 2010. Preparation of nanofibrillar carbon from chitin nanofibers. *Carbohydr. Polym.* 81, 919-924.
41. Rooke J., Matos C., Chatenet M., Sescousse R., Budtova T., Berthon F. S., Mosdale R. & Maillard F. D. R. 2010. Elaboration and characterizations of platinum nanoparticles supported on cellulose-based carbon aerogel. *ECS Transactions* 33, 447-459.
42. Pierre A. C. & Pajonk G. M. 2002. Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chem. Rev.* 102, 4243-4265.
43. Tamon H., Ishizaka H., Yamamoto T. & Suzuki T. 2000. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors *Carbon* 38, 1099-1105.
44. Kuga S., Kim D.-Y., Nishiyama Y. & Brown R. M. 2002. Nanofibrillar carbon from native cellulose. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 387, 13-19.
45. Iguchi M., Yamanaka S. & Budhiono A. 2000. Bacterial cellulose - a masterpiece of nature's arts. *Journal of Materials Science*; 35:261.
46. Klemm D., Heublein B., Fink H.P. & Bohn A. 2005. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition*; 44:3358.
47. Cai J., Kimura S., Wada M., Kuga S. & Zhang L. 2008. Cellulose aerogels from aqueous alkali hydroxide-urea solution. *Chemosuschem*; 1:149-154.
48. Aaltonen O. & Jauhiainen O. 2009. The preparation of lignocellulosic aerogels from ionic liquid solutions. *Carbohydrate Polymers*; 75:125.
49. Jin H., Nishiyama Y., Wada M. & Kuga S. 2004. Nanofibrillar cellulose aerogels. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*; 240:63.
50. Inoue T. & Osatake H. 1988. A new drying method of biological specimens for scanning electron-microscopy - the tert-butyl alcohol freeze-drying method. *Archives of Histology and Cytology*; 51:53.
51. Sehaqui H., Zhou Q. & Berglund L. A. 2011. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). *Composites Science and Technology* 71, 1593-1599.
52. Zhu J., Morgan A. B., Lamelas F. J., & Wilkie C. A. 2001. Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 13, 3774-3780.
53. Taniguchi A., & Cakmak M. 2004. The suppression of strain induced crystallization in PET through submicron TiO₂ particle incorporation. *Polymer*, 45, 6647-6654.
54. Tang T., Chen X., Chen H., Meng X., Jiang Z. & Bi W. 2005. Catalyzing carbonization of polypropylene itself by supported nickel catalyst during combustion of polypropylene/clay nanocomposite for improving fire retardancy. *Chemistry of Materials*, 17, 2799-2802.
55. Svagan A. J., Åkesson, A., Ca'ardenas M., Bulut S., Knudsen J. C., Risbo J. & Plackett D. 2012. Transparent films based on PLA and montmorillonite with tunable oxygen barrier properties. *Biomacromolecules*, 13, 397-405.
56. Wang J., Cheng Q. & Tang Z. 2012. Layered nanocomposites inspired by the structure and mechanical properties of nacre. *Chemical Society Reviews*, 41, 1111-1129.
57. Clarizia G., Algieri C. & Drioli E. 2004. Filler-polymer combination: A route to modify gas transport properties of a polymeric membrane. *Polymer*, 45, 5671-5681.
58. Yang Y. N. & Wang P. 2006. Preparation and characterizations of a new PS/TiO₂ hybrid membranes by sol-gel process. *Polymer*, 47, 2683-2688.
59. Galimberti M., Lostritto A., Spatola A. & Guerra G. 2007. Clay delamination in hydrocarbon rubbers. *Chemistry of Materials*, 19, 2495-2499.
60. Braganca F., Valadares L., Leite C. & Galembeck F. 2007. Counterion effect on the morphological and mechanical properties of polymer-clay nanocomposites prepared in an aqueous medium. *Chemistry of Materials*, 19, 3334-3342.
61. Saito T., Kimura S., Nishiyama Y. & Isogai A. 2007. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*; 8:2485-91.
62. Jonoobi M., Harun J., Mathew A.P. & Oksman K. 2010. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*; 70:1742.
63. Iwatake A., Nogi M. & Yano H. 2008. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Composites Science and Technology*; 68:2103.



64. Cao X.D., Habibi Y. & Lucia L.A. 2009. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*; 19:7137.
65. Yano H., Sugiyama J., Nakagaito A.N., Nogi M., Matsuura T., Hikita M. & Handa K. 2005. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. *Advanced Materials*; 17:153.
66. Zhou Q., Malm E., Nilsson H., Larsson P.T., Iversen T., Berglund L.A. & Bulone V. 2009. Nanostructured biocomposites based on bacterial cellulosic nanofibers compartmentalized by a soft hydroxyethylcellulose matrix coating. *Soft Matter*; 5:4124.
67. Gea S., Bilotti E., Reynolds C.T., Soykeabkeaw N. & Peijs T. 2010. Bacterial cellulosepoly(vinyl alcohol) nanocomposites prepared by an in-situ process. *Materials Letters*; 64:901.
68. Seydibeyoglu M.O. & Oksman K. 2008. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. *Composites Science and Technology*; 68:908.
69. Johnson R.K., Zink-Sharp A., Rennecker S.H., Glasser W.G. 2009. A new bio-based nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose matrix. *Cellulose*; 16:227.
70. Sehaqui H. & Berglund L. 2009. Process for producing granules. *SweTre Technologies, US provisional application No 61/260861, filed, 11-13.*
71. Favier V., Chanzy H. & Cavaillé J.Y. 1995. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*; 28:6365-7.
72. Svagan A. J., Samir M. & Berglund L. A. 2007. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. *Biomacromolecules*; 8:2556-63.
73. Molin U. & Daniel G. 2004. Effects of refining on the fibre structure of kraft pulps as revealed by FE-SEM and TEM: influence of alkaline degradation. *Holzforschung*; 58:226-32.
74. Krkoska P., Misovec P., Obertova D. & Blazej A. 1986. Papermaking characterization of pulp fibers - evaluation of paper strength properties by parameters of pulp fibres treated by beating. *Cellulose Chem Technol*; 20:375-82.
75. John A., Ko H.U., Kim D.G. & Kim J. 2011. Preparation of cellulose-ZnO hybrid films by a wet chemical method and their characterization, *Cellulose* 18, 675-680.
76. Goncalves G., Marques P.A.A.P., Neto C.P., Trindade T., Peres M. & Monteiro T. 2009. Growth, structural, and optical characterization of ZnO-coated cellulosic fibers, *Cryst. Growth Des.* 9, 386-390.
77. Martins N.C.T., Freire C.S.R., Neto C.P., Silvestre A.J.D., Causio J., Baldi G., Sadocco P. & Trindade T. 2012. Antibacterial paper based on composite coatings of nanofibrillated cellulose and ZnO. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 417 (2013) 111- 119.
78. Hu L., Liu N., Eskilsson M., Zheng G., McDonough J., Wagberg L. & Cui Y. 2012. Silicon-conductive nanopaper for Li-ion batteries. *Nano Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.08.008>.