

مروری بر روش‌های اصلاح شیمیایی سطح نانوسلولز

مژده مشکور، الیاس افرا

دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

چکیده

در سال‌های اخیر مواد سازگار با محیط زیست برای کاربردهای مختلف، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این ارتباط، استفاده از الیاف سلولزی به سبب فراوانی، زیست تخریب‌پذیری و تجدیدپذیری، بسیار توسعه داده شده است. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد الیاف سلولزی در ابعاد نانومتری، اخیراً تحقیقات زیادی در ارتباط با تولید و استفاده از این مواد به‌عنوان افزودنی تقویت‌کننده در نانو-چندسازه‌ها انجام شده است. به‌طور کلی، انواع نانوسلولز شامل سلولز نانوفیبریل شده، سلولز نانوکریستالی و نانوسلولز-باکتری می‌باشند. یکی از مشکلات استفاده از این مواد به‌عنوان افزودنی در چندسازه‌ها، عدم پراکندگی یکنواخت آن‌ها در زمینه‌های پلیمری غیرقطبی می‌باشد. علت این امر طبیعت آب‌دوست سلولز می‌باشد، که موجب کاهش چسبندگی بین نانوالیاف و زمینه پلیمری و نهایتاً ویژگی‌های ضعیف محصول نهایی می‌شود. یکی از راه‌حل‌های مورد استفاده، اصلاح شیمیایی سطح نانوسلولز می‌باشد. اصلاح شیمیایی با هدف افزایش سازگاری نانوسلولز در انواع زمینه‌ها و یا افزودن عملکردهای جدید، انجام می‌شود. مهم‌ترین روش‌های اصلاح شیمیایی سطح که تاکنون مطالعه شده است شامل کربوکسی‌متیل‌دار کردن، اکسایش، سولفون‌دار کردن، استری کردن، اورتان‌دار کردن، سیلان‌دار کردن و پیوندزنی پلیمر می‌باشند.

m.mashkour.phd@gmail.com

۱- مقدمه

سلولز پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر، تجدیدپذیر و ترکیب اصلی تمام الیاف گیاهی است که از واحدهای تکرار شونده β -D-گلوکوپیرانوزی ساخته شده است [۱، ۲]. تولید الیاف سلولزی در ابعاد نانومتری علاوه بر دارا بودن ویژگی‌های زیست‌تخریب‌پذیری و تجدیدپذیری، سبب بهبود ویژگی‌هایی همچون خواص مکانیکی قوی و دانسیته کم شده است [۳، ۴]. در این ارتباط انجام بعضی از روش‌های اصلاح شیمیایی، سبب کاهش انرژی مورد نیاز برای تولید نانوسلولز می‌شود. همچنین استفاده از نانوالیاف سلولزی به‌عنوان تقویت‌کننده پلیمری، زمینه تحقیقاتی نسبتاً جدیدی است. کاربرد نانوالیاف برای مواد پلیمری تنها زمانی مفید است که به‌عنوان پرکننده، پتانسیل تقویت‌کنندگی داشته باشند. از جمله مشکلاتی که در این زمینه وجود دارد، دشواری پراکنده‌سازی مناسب آن‌ها در چندسازه‌ها است. به‌علت طبیعت آب‌دوست سلولز، نانوالیاف سلولزی نمی‌توانند به‌طور یکنواخت در اکثر زمینه‌های پلیمری غیرقطبی پراکنده شوند و این امر سبب کلوخه‌شدن آن‌ها می‌شود. پراکندگی ضعیف پرکننده درون زمینه پلیمری، به‌طور قابل ملاحظه‌ای بر ویژگی‌های مکانیکی آن اثر می‌گذارد. اخیراً تحقیقات زیادی در ارتباط با مواد سلولزی با هدف بهبود چسبندگی آن‌ها با زمینه پلیمری انجام شده است. علاوه بر این‌ها، ایجاد ویژگی‌های جدید در محصول نهایی، یکی دیگر از اهداف اصلاح سطح نانوسلولز می‌باشد. فراوانی گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانوالیاف سلولزی، امکان بررسی روش‌های مختلف اصلاح شیمیایی را امکان‌پذیر کرده است [۵]. هدف این مقاله، شناخت انواع نانوسلولز و مروری بر مهم‌ترین روش‌های اصلاح شیمیایی انجام شده روی سطح آن می‌باشد.

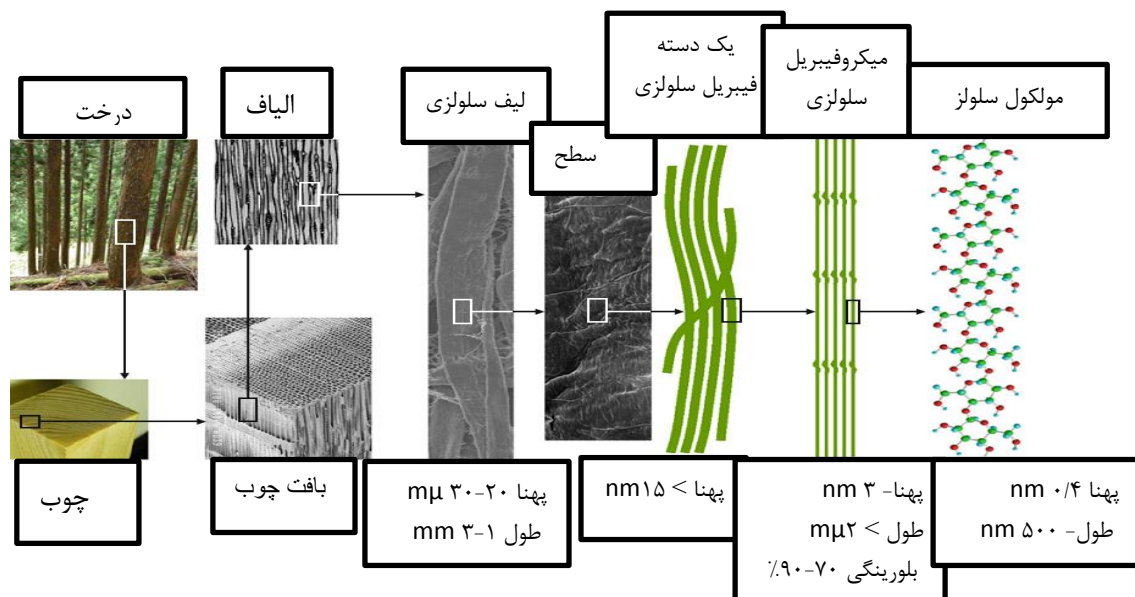
۲- سلولز و نانوسلولز

سلولز، یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای موجود در سطح کره زمین است که امروزه به‌طور گسترده‌ای در صنعت استفاده می‌شود. این پلیمر در گذشته نیز کاربردهای زیادی همچون طناب، بادبان، کاغذ، الوار خانه‌سازی و غیره داشته است [۶]. سلولز، پلی‌ساکاریدی با ساختار نیمه‌بلورین است که واحد تکرار شونده آن شامل دو حلقه انیدروگلوزی است که از طریق پیوند گلیکوزیدی

β -۱،۴ به هم متصل هستند. میکروفیبریل‌ها یا فیبریل‌های اولیه از تجمع ۳۰-۴۰ زنجیر پلیمری سلولزی در کنار هم به‌وجود می‌آیند [۲، ۷]. هر میکروفیبریل از دو بخش بسیار منظم (بلورین) و نامنظم (آمورف) تشکیل شده است [۲]. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، از تجمع میکروفیبریل‌ها در کنار هم و به همراه همی‌سلولزها و لیگنین، دیواره سلولی گیاهان (الیاف) تشکیل می‌شود [۶، ۸]. منظور از "نانوسلولز" عموماً، مواد سلولزی است که حداقل یکی از ابعادشان در مقیاس نانومتری باشد. نانوسلولزها با روش‌های مختلف و از منابع لیگنوسلولزی متفاوتی تولید می‌شوند. نانوسلولزها در سه گروه اصلی براساس ابعاد، کارکرد و روش‌های آماده‌سازی طبقه‌بندی می‌شوند که شامل سلولز نانوفیبریل شده، نانوکریستال سلولزی و نانوسلولز-باکتری می‌باشند.

۲-۱- سلولز نانوفیبریل شده

سلولز نانوفیبریل شده (NFC) به الیاف سلولزی فیبریل شده تا حدود دستجات میکروفیبریل سلولزی گفته می‌شود که قطرشان در حد نانومتری (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) و طول آنها چند میکرومتر است. سلولز نانوفیبریل شده، نخستین بار در سال ۱۹۸۳ توسط تورباک و همکارانش با روش همگن‌سازی به دست آمد [۷]. NFC یک ماده سلولزی است که به مقدار زیادی حجیم شده و سطح ویژه زیادی دارد، بنابراین دارای تعداد زیادی گروه هیدروکسیل فعال می‌باشد. همچنین شامل مجموعه‌ای از میکروفیبریل‌های سلولزی است و برخلاف نانوکریستال سلولزی دارای هر دو بخش کریستالی و آمورف می‌باشد. قطر آن حدود ۲۰ تا ۶۰ نانومتر و طولش چندین میکرومتر است. نسبت منظر (طول به قطر) آن بسیار زیاد بوده و توانایی بسیار خوبی برای تشکیل شبکه‌های محکم و قوی دارد، بنابراین نفوذپذیری فیلم‌های تهیه شده از NFC، بسیار کم است [۸]. فرآیندهای جداسازی NFC شامل تفکیک الیاف سلولزی در راستای محور طولی می‌باشد. این فرآیندها شامل روش‌های مکانیکی ساده و گاهی اوقات همراه باپیش‌تیمارهای شیمیایی یا آنزیمی می‌باشند. سه فن‌آوری اصلی، یعنی همگن‌سازی (به‌وسیله همگن‌ساز)، میکروفلوئیدیز کردن و آسیاب به‌طور گسترده‌ای برای تیمار مکانیکی استفاده می‌شوند.



شکل ۱ ساختار سلسله مراتبی سلولز چوب [۹]

سازگاری آن‌ها با زمینه‌های پلیمری یک فاکتور کلیدی در کنترل کارایی مکانیکی چندسازه‌ها می‌باشد. چسبندگی بین نانوالیاف و زمینه پلیمری معمولاً ضعیف است، زیرا نانوالیاف آب‌دوست بوده و ماده زمینه آب‌گریز می‌باشد. بنابراین، این چندسازه‌ها ویژگی‌های مکانیکی ضعیفی دارند. با انجام اصلاح سطح نانوسلولز، چسبندگی بین آن‌ها با زمینه پلیمری بهبود می‌یابد. همچنین، اصلاح سطح نانوسلولز سبب ایجاد عملگرایی‌های جدید و تولید NFC فعال می‌شود. شناسایی اصلاح سطحی بهینه‌ی نانوسلولز، برای بهبود کیفیت آن بسیار مهم است. در ادامه به شرح شناسایی آنها پرداخته می‌شود [۱۱]:

الف) بررسی مدیریت تیمار که نباید به ساختار سلولز آسیب بزند.
 ب) بهینه‌سازی کیفیت مانند مقاومت به ضربه، مدول الاستیسیته و مقاومت در برابر شکست که با کنترل میزان پیوندزنی عناصر ساختاری و زمینه در چندسازه انجام می‌شود.
 مهم‌ترین روش‌هایی که تاکنون برای اصلاح سطح نانوسلولز مورد استفاده قرار گرفته اند به شرح ذیل می‌باشند:

۱-۳- تشکیل گروه‌های یونی

دو روش برای ایجاد گروه کربوکسیل روی سطح NFC، کربوکسی‌متیل‌دار کردن و اکسایش می‌باشند. کربوکسی‌متیل‌دار کردن، اکسایش و سولفون‌دار کردن، سه راه اضافه کردن گروه‌های یونی روی سطح الیاف سلولزی هستند که در ادامه مورد بحث قرار می‌گیرند.

۱-۱-۳- کربوکسی‌متیل‌دار کردن

سطوح الیاف سلولزی با فرآیند کربوکسی‌متیل‌دار کردن اصلاح می‌شود. این فرآیند سبب ایجاد بار منفی در سطوح الیاف، بهبود تشکیل سوسپانسیون پایدار از الیاف کربوکسی‌متیل‌دار شده و افزایش تفکیک الیاف سلولزی به اندازه نانو می‌شود [۱۱]. واگ‌برگ و همکاران با عبور دادن الیاف کربوکسی‌متیل‌دار شده از یک همگن‌ساز، NFC با قطر ۵-۱۵ نانومتر تولید کردند [۱۵]. آن‌ها دریافتند که غلظت بسیار زیاد نمک یا pH بسیار کم، موجب کلوخه شدن سریع الیاف می‌شود. بنابراین نتیجه گرفتند که pH و

۲-۲- نانوکریستال سلولزی

نانوویسکرهای سلولزی (CNC)، ذراتی میله مانند هستند که فقط دارای بخش‌های کریستالی (بلورین) می‌باشند و با روش هیدرولیز اسیدی الیاف چوبی، الیاف گیاهی، سلولز میکروکریستالی، سلولز میکروفیبریل‌شده و سلولز نانوفیبریل‌شده به دست می‌آیند [۲]. در مقایسه با NFC، انعطاف‌پذیری بسیار محدودی دارند، زیرا مناطق آمورف در آن‌ها وجود ندارد [۷]. نانوکریستال‌های سلولزی همچنین با عناوین نانوویسکرها، نانو میله‌ها و کریستال سلولزی میله‌ای شناخته می‌شوند. این ترکیبات نسبت منظر کمتری دارند و اندازه آن‌ها بین ۲-۲۰ نانومتر است [۱۰، ۱۱]. طولشان بین ۱۰۰ نانومتر تا چندین میکرومتر متغیر است. این ذرات صد درصد سلولزی هستند و تا حد زیادی بلوری می‌باشند. ناحیه بلورین آن‌ها بین ۵۴ تا ۸۸ درصد متغیر می‌باشد [۲]. درجه بلورینگی، تنوع ابعادی و ریخت‌شناسی به منبع ماده سلولزی، شرایط آماده‌سازی و روش عملی مورد استفاده جهت تولید، بستگی دارد [۵].

۳-۲- نانوسلولز-باکتری

نانوسلولز-باکتری، یک ترکیب آلی با فرمول $(C_6H_{10}O_5)_n$ است که توسط انواع به‌خصوصی از باکتری‌ها تولید می‌شود. ویژگی‌های سلولز باکتریایی یا میکروبی با سلولز گیاهی متفاوت است و دارای ویژگی‌هایی همچون خلوص، مقاومت، مدول بالا بوده و همچنین توانایی نگهداری مقدار زیادی آب می‌باشد [۱۲]. ساختار شبکه سلولزی آن، به شکل یک غشاء نازک از روبان‌هایی می‌باشد که به‌طور تصادفی در کنار هم قرار گرفته‌اند و سبب تشکیل فیبریل‌ها با پهنای کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌شود، این فیبریل‌ها به نوبه خود از دستجات نانوفیبریل‌های ریزتر (قطر ۲-۴ نانومتر)، تشکیل شده‌اند. این دستجات، نسبتاً مستقیم، پیوسته و از نظر ابعادی یکنواخت هستند [۱۳].

۳- اصلاح شیمیایی سطح نانوسلولز

اصلاح شیمیایی سطح نانوسلولز با هدف افزایش سازگاری آن در انواع زمینه‌ها و یا افزودن عملکردهای جدید انجام می‌شود [۱۴]. از آنجا که انواع نانوسلولز به عنوان تقویت کننده در چندسازه‌ها با زمینه پلیمری استفاده می‌شوند،

۳-۱-۳- سولفوندار کردن

سولفوندار کردن، روشی برای ایجاد شارژ منفی روی سطح NFC می‌باشد. لیمانتین و همکاران برای بهبود تفکیک مکانیکی الیاف به اندازه نانو، از پریودات و بی‌سولفیت استفاده کردند و NFC سولفوندار شده با پهنای ۶۰-۱۰ نانومتر از خمیر پهن‌برگ به دست آوردند [۲۴]. با وجود اینکه اکسایش و به‌دنبال آن سولفوندار شدن گروه‌های هیدروکسیل مجاور واحد گلوکزی در موقعیت‌های کربن ۲ و ۳ رخ می‌دهد که این امر سبب تحریک باز شدن حلقه گلوکوپیرانوزی می‌شود، اما NFC‌های به‌دست آمده ساختار بلورین اصلی خود را حتی با مقدار سولفات زیاد، حفظ کردند. بنابراین، این سولفوندار شدن اکسایشی مانع تولید ضایعات هالوژن‌دار شده می‌شود و به عنوان روش سبز بالقوه برای بهبود نانوفیبریل شده الیاف معرفی شده است. این محققین دریافتند که برای نانوفیبریل کردن و به‌دست آوردن ژل فوق‌العاده شفاف و گرانبوا، تنها ۰/۱۸ میلی‌مول بر گرم گروه‌های سولفوندار شده مورد نیاز می‌باشد.

۳-۲- ایجاد سطوح آب‌گریز

اصلاح سطحی نانوسلولزها با هدف آب‌گریزتر شدن آنها، روش مناسبی برای کاهش کلوخه شدن این مواد می‌باشد. واکنش‌هایی که در ادامه بحث می‌شود برای تغییر سطح سلولز از آب‌دوست به آب‌گریز انجام می‌شود.

۳-۲-۱- استری کردن

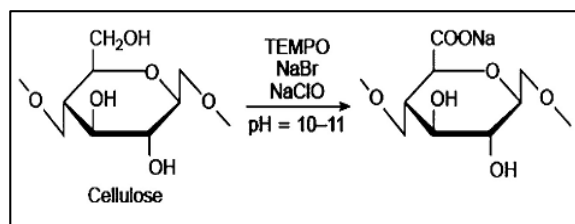
به علت سهولت و عدم پیچیدگی روش استری کردن، معمولاً آب‌گریز کردن سطح سلولز با این روش انجام می‌شود. اساساً از اسید کربوکسیلیک، انیدریدهای اسیدی یا کلریدهای آسید به‌عنوان عوامل واکنش استفاده می‌کنند. در بین واکنش‌های استری کردن، استیل‌ه کردن نانوسلولز به‌طور بسیار گسترده‌ای مطالعه شده است. استیل‌ه کردن، واکنشی است که طی آن یک گروه عاملی استیل $(CH_3-C(=O)-)$ روی سطح سلولز ایجاد می‌شود. استیل‌ه کردن نانوسلولز همانند الیاف سلولزی، با استفاده از مخلوطی از انیدریداستیک و اسید استیک با و یا بدون حضور مقدار کمی کاتالیزور مانند اسید سولفوریک یا اسید پرکلریک انجام می‌شود. استیل‌ه کردن از طریق دو مکانیسم اصلی (فرآیند لیفی و فرآیند همگن)، بسته به حضور یا عدم حضور یک ماده رقیق‌کننده غیر واکنش‌دهنده رخ می‌دهد. در فرآیند لیفی (فیبری)، حلال‌هایی مانند تولوئن به محیط واکنش اضافه می‌شود و زنجیره‌های استیل‌ه شده، غیر قابل حل باقی می‌مانند که منجر به درجات بالای استیل‌ه شدن آنها بدون تغییر در خصوصیات ریخت‌شناسی آنها می‌شود. در فرآیند همگن که حلال اضافه نمی‌شود، زنجیره‌های استیل‌ه شده به‌محض تولید، درون محیط واکنش حل می‌شوند و در نتیجه پیش‌ماده‌های سلولزی قبل از انحلال، دچار تغییرات ریخت‌شناسی می‌شوند [۲۵]. این موارد در مورد پیش‌ماده‌های نانوسلولزی، نخستین بار توسط ساسیو چانزی بررسی شد [۲۶]. آنها در مورد استیل‌دار کردن همگن و ناهمگن نانوکریستال‌های سلولزی استخراج شده از والونیا و تونیکیت به مطالعه پرداختند. مطالعات فراساختاری آنها توسط تصویربرداری TEM و پراش اشعه X انجام شد و نشان داد که پیشرفت واکنش، با کاهش قطر بلورها همراه بوده است. در حالی که تنها، کاهش اندکی در طول نانوکریستال سلولزی مشاهده شد. دلیل این امر این‌گونه بیان شد که مکانیسم این واکنش از نوع غیر واکنش‌دهنده است و تنها زنجیره‌های سلولزی واقع در سطح بلور را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در مورد استیل‌دار کردن همگن، که در اسید استیک ۶۰ درجه سانتیگراد به همراه اسید سولفوریک به عنوان کاتالیزور انجام شد، مقدار کمی مولکول‌های استیل‌ه شده که به اندازه کافی محلول بودند، فوراً درون محیط استیل‌ه کننده تفکیک

غلظت نمک، دو فاکتور کلیدی برای این روش هستند. ارزیابی اثر کربوکسی‌متیل‌دار کردن قبل (مسیر ۲) و بعد از (مسیر ۱) همگن‌سازی روی خمیر رنگ‌بری شده و پالایش شده راش توسط ایهولزر و همکاران در سال ۲۰۱۰ مطالعه شد [۱۶]. نتایج آزمون ترسیب نشان داد که NFC از مسیر ۲ در مقایسه با مسیر ۱ به آسانی پراکنده می‌شود. شاخص بلورینگی مواد تولید شده از مسیر ۲ کمتر از مسیر ۱ بود. علاوه بر این، بررسی طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری، وجود باند جذبی در ناحیه ۱۵۹۵ یک بر سانتی‌متر را نشان داد که کربوکسی‌متیل‌دار شدن الیاف را تأیید کرد. همچنین تصاویر SEM کلوخه شدن کمتر و قطر کمتر الیاف به‌دست آمده از مسیر ۲ را در مقایسه با مسیر ۱ نشان داد. سیرو و همکاران در مورد اثرات چندین مرحله همگن‌سازی بر خمیر سوزنی‌برگ کربوکسی‌متیل‌دار شده، مطالعه کردند [۱۷]. تجزیه و تحلیل‌های ریخت‌شناسی مشخص کرد که با افزایش تعداد مراحل همگن‌سازی، کلوخه شدن الیاف کاهش می‌یابد. دو یا سه مرحله همگن‌سازی بیشتر، کشسانی، مقاومت کششی و مدول الاستیسیته فیلم‌ها را افزایش داد در حالی که، نفوذ پذیری به اکسیژن تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشت. بطور کلی ژل NFC کربوکسی‌متیل‌دار شده، قابلیت تبدیل به فیلم‌های فوق‌العاده شفاف و ممانعتی نسبت به اکسیژن را دارا می‌باشد.

۳-۲-۱-۳- اکسایش

اکسایش سلولز به واسطه ۲-۲-۶- ترا متیل پیریدین-۱-اکسید (اکسایش به واسطه TEMPO)، از پیش‌تیمارهایی است که جداسازی نانوالیاف را تسهیل می‌کند. این روش به‌طور انتخابی، گروه‌های اسیدی کربوکسیل را در کربن شماره ۶ واحد گلوکزی قرار می‌دهد [۱۸]. در این فرآیند، یک کاتالیست $(NaBr)$ و یک اکسیدکننده مهم $(NaClO)$ در pH ۹-۱۱ به‌کار برده می‌شوند [۱۹]. مکانیسم اکسایش TEMPO در شکل ۲ نشان داده شده است [۹]. اولین بار نیو همکاران اثبات کردند که تنها گروه‌های هیدروکسی‌متیل پلی‌ساکاریدها اکسید می‌شوند [۲۰] در حالی که هیدروکسیل‌های نوع دوم تحت تأثیر قرار نمی‌گیرند. سپس و همکاران اثر مقدار کربوکسیل روی همگن‌سازی اکالیپتوس اکسید شده با فرآیند اکسایش به واسطه TEMPO را مورد مطالعه قرار دادند [۲۱، ۲۲]. بررسی‌ها نشان داد که انجام اکسایش به واسطه TEMPO سبب کاهش تعداد چرخه‌های عبور از همگن‌ساز، تسهیل لیفی شدن و مانع انسداد همگن‌ساز می‌شود. اثرات ذکر شده زمانی مشاهده شد که مقدار کربوکسیل بیش از ۳۰۰ میکرومول بر گرم باشد. زمانی که مقدار کربوکسیل بیش از ۵۰۰ میکرومول بر گرم باشد، بازده NFC بیش از ۹۰ درصد در ۶۰ مگاپاسکال می‌شود.

در این واکنش اکسایشی، ماهیت مواد حاصله تا حد زیادی وابسته به مواد اولیه می‌باشد. زمانی که سلولز خام استفاده می‌شود، حتی تحت شرایط سخت، اکسایش تنها در سطح اتفاق می‌افتد و سلولز دارای بار منفی می‌شود. در حالی که با استفاده از سلولز بازسازی و مرصزه شده، نمک محلول در آب به‌عنوان محصول اکسید شده حاصل می‌شود [۲۳].



شکل ۲) اکسایش سلولز با روش TEMPO

۳-۲-۲-۳- اورتان‌دار کردن

اورتان‌دار کردن یا به عبارتی کربانیلاسیون، با واکنش یک ایزوسیانات با گروه‌های هیدروکسیل در دسترس در سطح نانوسلولزها برای ایجاد پیوند اورتانی انجام می‌شود [۱۳]. ایزوسیانات می‌تواند با گروه‌های هیدروکسیل سطحی پیوند کووالانسی ایجاد کند، بنابراین جایگزینی برای عوامل استردار کردن می‌باشد [۱۱]. گزارش شده است که واکنش نانوکریستال‌های سلولزی و یا سلولز نانوفیبریل شده با مقدار زیادی n-اکتا دسیل ایزوسیانات از طریق واکنش حجمی در تولون در دمای بین ۱۰۰ و ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه بدون استفاده از هرگونه کاتالیزوری، با هدف افزایش آب‌گریزی آن‌ها صورت می‌پذیرد [۴۰-۴۲].

سیکوییرا و همکاران در ارتباط با اثر اصلاح سطحی نانوکریستال و سلولز نانوفیبریل شده با N-اکتا دسیل ایزوسیانات، بر ویژگی‌های حرارتی و مکانیکی چندسازه پلی‌کاپرلاکتون (PCL) تحقیق کردند [۴۰]. تغییرات اندکی در روش تبادل حلال، برای انتقال نانوسلولزها از محیط آبی به تولون به‌منظور اجتناب از وقوع تجمع شدید آن‌ها لازم بود. همچنین این امر کارایی پیوندزنی را افزایش داد. در این شرایط درجه جایگزینی CNC و NFC به‌ترتیب ۰/۰۷ و ۰/۰۹ به‌دست آمد. میانگین قطر NFC حدود 15 ± 52 نانومتر و پهنای CNC حدود 15 ± 5 نانومتر به‌دست آمد. شاخه‌زنی ایزوسیانات، موجب بهبود پراکنده‌سازی CNC و NFC در حلال‌های آلی شد. نتایج اثبات کرد که این روش اصلاح، یقیناً ویژگی‌های نهایی چندسازه را بهبود می‌بخشد. استفاده از n-بوتیل تینیدیل اورتا به عنوان کاتالیزور توسط میسون و همکاران سبب بهبود واکنش، مصرف کمتر ایزوسیانات و نهایتاً میزان‌سازی دقیق درجه جایگزینی شد [۱۴]. شانگ و همکاران از روغن کاستر با هدف اصلاح سطحی نانوکریستال سلولزی از آب‌دوست به آب‌گریز استفاده کردند [۴۳]. روغن کاستر (۹۰ درصد اسید چرب آن، تری‌گلیسیرید است که از ریسینولئیک اسید تشکیل شده است) بعد از عمل‌گرا شدن با بخش‌های ایزوسیاناتی، با موفقیت به سطح نانوکریستال‌های سلولزی متصل شد. به‌علت ممانعت فضایی ایجاد شده به‌سبب وزن مولکولی زیاد، این واکنش تا حد زیادی کند بود به‌طوری که در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد به مدت ۷ روز ادامه داشت. با وجود این شرایط سخت، ریخت‌شناسی نانوکریستال‌های سلولزی حفظ شد.

۳-۲-۳-۳- سیلان‌دار کردن

اصلاح سطح بر پایه سیلان، روشی مشهور برای تغییر سطح الیاف از آب‌دوست به آب‌گریز است. در غیاب آب، حتی در دمای بالا، واکنشی بین Si-OR و گروه‌های هیدروکسیل سلولز اتفاق نمی‌افتد. درحالی‌که Si-OR با گروه‌های هیدروکسیل فنولیک لیگنین واکنش می‌دهد. با افزایش رطوبت واکنشی بین گروه‌های سیلانول و گروه‌های هیدروکسیل سلولز در دمای بالا انجام می‌شود [۱۱]. آندرسن و همکاران از روش سیلان‌دار کردن برای اصلاح NFC به‌دست آمده از ازخمیر رنگ‌بری شده سوزنی‌برگ با استفاده از کلرو دی‌متیل ایزوپروپیل سیلان استفاده کردند [۴۴]. آن‌ها دریافتند که درجه جایگزینی سطحی در حدود ۱۰۰/۶ می‌باشد. همچنین NFC سیلان‌دار شده در حلال قطبی پراکنده می‌شد. گوسی و همکاران ویژگی‌های رئولوژیکی سیلان‌دارکردن ملایم NFC با ایزوپروپیل دی‌متیل کلروسیلان را بررسی کردند [۴۵]. طرح کلی واکنش بین این دو ماده در شکل ۳ نشان داده شده است. ریخت‌شناسی این نانوالیاف تغییری نکرد و سوسپانسیون‌های پایدار بدون کلوخه شدن تولید شد. این سوسپانسیون‌ها، اثرات رقیق‌شوندگی و ویژگی‌های غلیظ شوندگی از خود نشان دادند. آن‌ها بیان کردند که فرآیند سیلان‌دار کردن، سبب انعطاف‌پذیری NFC شده و رفتار رئولوژیکی سوسپانسیون‌های آن، شبیه

شدند. در یک درجه ملایم استیل‌دار شدن، نانوکریستال‌های سلولزی یکپارچگی خود را حفظ کردند و اصلاح تنها در سطح آنها اتفاق افتاد [۲۷]. در شرایط ناهمگن و در حضور یک حلال مانند تولون، زنجیرهای سلولزی استیل شده غیر قابل حل باقی ماندند و ناحیه بلورین که واکنش نشده باقی ماند را احاطه کردند. همچنین NFC به دست آمده از نوئل نروژ [۲۸] و نانوسلولز-باکتری [۲۹] با استفاده از روش فیبری و تولون به عنوان حلال، استیل شده. NFC‌های استیل شده، ریخت‌شناسی فیبری خود را حفظ کردند و سلولز بلورین نوع I اصلاح نشده، در بخش‌های مرکزی حفظ شد [۳۰]. استیل کردن فیبری نانوسلولز-باکتری (در مخلوطی از انیدرید استیک و استات آمیل با نسبت ۵۰/۵۰ در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد با استفاده از ۰/۲ درصد اسید سولفوریک یا ۰/۴ درصد اسید پرکلریک انجام شد) با استفاده از 13C CP/MAS NMR تأیید شد و مشخص شد که این واکنش انتخابی نبود، زیرا به‌طور غیر مشخص در سه گروه هیدروکسیل اتفاق افتاد. زمانی که استیل کردن نانوسلولز-باکتری در انیدرید استیک بدون حضور حلال و با حضور ید به عنوان کاتالیزور انجام شد، نتایج مشابهی به‌دست آمد [۳۱].

ردینوا و همکاران از روش استری کردن در فاز گازی با انیدرید تری فلوئورو استیک اسید و اسید استیک با نسبت‌های (۱:۲ و ۲:۱) در دماهای ۲۲ و ۴۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۳۰ و ۴۰ دقیقه، برای اصلاح سطحی فیلم‌های NFC استفاده کردند [۳۲]. بر اساس نتایج به‌دست آمده، بعد از استری کردن، مقدار زاویه تماس از ۴۱/۲ درجه در فیلم‌های اصلاح نشده به ۷۱/۲ درجه در فیلم‌های اصلاح شده، افزایش یافت. به نظر می‌رسد استردار کردن در فاز گازی روش مؤثری برای اصلاح سطحی فیلم‌های NFC و با جمع‌ات NFC می‌باشد.

استیل کردن سطحی نانوسلولز-باکتری، با استفاده از انیدرید استیک بدون استفاده از هرگونه کاتالیزوری در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۱ ساعت [۳۳] یا با استفاده از اسید سولفوریک به عنوان کاتالیزور و دمای ۳۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت [۳۴] انجام شد. ساختار و ریخت‌شناسی نانوالیاف در هر دو شرایط واکنش، هیچ تغییری نکرد. نانوسلولز-باکتری استیل شده، درون هر یک از ریزین‌های آکریلیک و پلی‌لاکتیک اسید قرار داده شد و بیونانوجندسازهای به‌دست آمده، علاوه بر بهبود ویژگی‌های مکانیکی، شفافیت قابل ملاحظه (کاهش شاخص انکساری) و رطوبت‌پذیری کمی داشتند. هریک و همکاران برای تهیه نانوسلولز از استیل کردن هم‌زمان NFC در طی برش مکانیکی، با استفاده از مخلوطی از اسید استیک و انیدرید استیک همراه با اسید سولفوریک به‌عنوان کاتالیزور استفاده کردند [۶]. هوانگ و همکارانش برای استری کردن و فیبریل کردن الیاف سلولزی از روش یک مرحله‌ای مشابهی استفاده کردند [۲۵]. این روش با آسیاب کردن الیاف در یک حلال آلی مانند DMF یا THF که دارای عوامل استری کردن مثل مشتقات کلریدی یا انیدریدی بود، انجام شد. ذکر این نکته لازم است که استیل کردن به‌عنوان یک مرحله پیش‌تیمار شیمیایی پیش از فرآیند مکانیکی برای تولید NFC پیشنهاد شده است [۳۶]. جنوبی و همکاران پوست رنگ‌بری شده کف را قبل از همگن‌سازی با فشار زیاد، استیل‌دار کردند [۳۷-۳۹]. درجه جایگزینی الیاف و نانوالیاف استیل شده به‌ترتیب، ۱/۱۶ و ۱/۰۷ بود. زاویه تماس از ۳۳ درجه برای نانوالیاف اصلاح نشده به ۱۱۵ درجه برای نانوالیاف استیل‌دار شده افزایش یافت که آب‌گریز شدن سطح را تأیید کرد. همچنین NFC‌های حاصل به خوبی پراکنده شدند و سوسپانسیون‌های پایدار از NFC استیل‌دار شده در اتانول و استن تشکیل شد. الیاف استیل‌دار شده، بلورینگی کمتری داشتند. محققین این امر را به تخریب مناطق بلورین در طی فرآیند نسبت دادند.

پراکنده شدن در پلی‌پروپیلن، سازگاری بسیار خوب و چسبندگی بالایی از خود نشان دادند. لانبرگ و همکاران با روش "پیوندزنی از" با موفقیت NFC را اصلاح کردند. این اصلاح سطحی با پلی‌کاپرلاکتون (PCL) از طریق بسپارش حلقه گشا (ROP) با حضور تین‌اکتات (Sn(Oct₂)) به‌عنوان کاتالیزور، با استفاده از دو روش مجزا صورت می‌گیرد، الف) NFCها در مونومر پراکنده شدند و واکنش در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد بدون هرگونه حلالی انجام شد [۴۹]، ب) واکنش در تولوئن که از قبل NFCها در آن پراکنده شده بودند انجام شد [۵۰]. مشابه با نانوکریستال‌های سلولزی، شرایط به‌کار برده شده در هر دو روش، برای NFCها مضر نبودند، زیرا آن‌ها ریخت‌شناسی اولیه و بلورینگی آنها را در کل واکنش‌های پیوندزنی، حفظ کردند. دانسیته پیوندزنی و طول زنجیرهای PCL پیوند شده، با تغییر مقدار کاتالیزور و آغازگر اختیاری اضافه شده به این سیستم تنظیم شد. با وجود تحرک محدود، زنجیرهای PCL پیوند شده، توان متبلور شدن داشتند. همبستگی مستقیم بین طول زنجیرهای PCL پیوند شده و سختی دورویه چندلایی به‌دست آمده، ثابت شد.

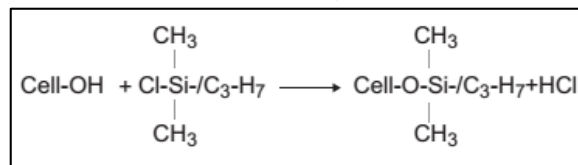
۴- نتیجه‌گیری

سلولز یکی از مهم‌ترین پلیمرهای طبیعی جذاب است که متشکل از نانوساختارها و واحدهای اندروگلوکوزی است. اخیراً نانوساختارهای سلولزی به‌دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد همچون فراوانی، تجدیدپذیری، زیست تخریب‌پذیری، سبکی، سطح ویژه زیاد، سختی و پتانسیل تقویت‌کنندگی بسیار خوب، برای کاربردهای مختلف مثل کاغذ و نانوکامپوزیت‌ها، مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. انواع نانوسلولز شامل سلولز نانوفیبرله شده، سلولز نانوکریستال و نانوسلولز-بakterی می‌باشند. همانطور که شرح داده شد، یکی از مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی جدید، کاربرد نانوسلولزها به‌عنوان تقویت‌کننده درکاغذ و چندسازه‌های پلیمری است. با این وجود، موانعی مانند تجمع، آبدوستی و ناسازگاری با زمینه‌های پلیمری آبریز، استفاده از این مواد را محدود می‌کند. یک راه حل برای این مشکل، اصلاح شیمیایی سطح نانوسلولز است. همانگونه که شرح داده شد، به‌طور کلی دو نوع اصلاح شیمیایی سطح شامل افزایش آبریزی و ایجاد گروه‌های یونی، در این مورد انجام می‌شود. علاوه بر این، اصلاح نانوسلولز سبب ایجاد عملگرایی‌های جدید برای آن می‌شود. این زمینه تحقیقاتی بسیار جدید است و بنابراین تحقیقات انجام شده در این زمینه اندک است و در این ارتباط باید تحقیقات بیشتری انجام شود.

۵- منابع

1. Klemm, D., D. Schumann, F. Kramer, N. Heßler, D. Koth, and B. Sultanova. Nanocellulose materials–Different cellulose, different functionality. in *Macromolecular symposia*. 2009. Wiley Online Library.
2. Moon, R.J., A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 2011. 40(7): p. 3941-3994.
3. de Mesquita, J.o.P., C.L. Donnici, and F.V. Pereira, Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. *Biomacromolecules*, 2010. 11(2): p. 473-480.

محلول‌های پلیمری می‌باشد. کوا و همکاران اثر سه پیش‌تیمار مختلف شامل اسیدی، قلیایی و سیلان‌دار شدن را همراه با همگن‌سازی با فشار زیاد روی الیاف کنف، مقایسه کردند [۴۶]. در مقایسه با پیش‌تیمارهای اسیدی و قلیایی، پیش‌تیمار سیلان، مانع کلوخه شدن شده و الیاف ریزتری تولید کرد. در پیش‌تیمارهای اسیدی و قلیایی، با افزایش تعداد مراحل همگن‌سازی، پایداری حرارتی NFC افزایش یافت. پایداری حرارتی NFC بعد از پیش‌تیمار سیلان بدون همگن‌سازی افزایش بیشتری نشان داد. محققین پیشنهاد دادند که ترکیب پیش‌تیمار اسیدی و قلیایی برای الیاف کتان که دارای مقدار بیشتری پکتین و همی‌سلولز هستند، مؤثرتر می‌باشد. آندرسن و همکاران از NFC سیلان‌دار شده، فیلم‌های ضد باکتری تهیه کردند [۴۷]. NFCها با مشتق سیلانی آمونیوم نوع چهارم (مثل اکتا دی‌متیل (۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل) آمونیوم کلراید (ODDMAC) از طریق فرآیند جذب-پرورواندن ساده پیوند شدند. ODDMAC پیش هیدرولیز شده با NFC در استق مخلوط شد و فیلم‌های به‌دست آمده بعد از تبخیر حلال، به‌آسانی در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد پروروانده شدند. این فیلم‌ها خواص ضدباکتری از خود نشان دادند.



شکل ۳) طرح کلی واکنش بین ایزوپروپیل دی‌متیل کلروسیلان و سلولز [۴۵]

۴-۲-۳- پیوندزنی پلیمر

اصلاح شیمیایی سطح نانوذرات سلولزی با ایجاد اتصال کووالانسی بین آن‌ها و مولکول‌های کوچک و نیز پلیمرها انجام می‌شود. هدف کلی این نوع اصلاح، افزایش ویژگی غیرقطبی نانوذرات و داشتن سازگاری بهتر با زمینه‌های پلیمری آبریز است. دو روش اصلی به‌کار برده شده برای پیوندزنی پلیمر روی سطح، شامل "پیوندزنی بر" و "پیوندزنی از" می‌باشند. روش اول به‌طور گسترده برای الیاف یا ذرات NCC و نه برای NFC استفاده می‌شود [۱۴]. این روش (پیوندزنی بر) مستلزم تماس زنجیرهای پلیمری پیش سنتز شده، حمل گروه‌های انتهایی فعال روی گروه‌های هیدروکسیل (اصلاح شده) سطح سلولز می‌باشد. این پلیمر قبل از پیوند، به‌طور کامل شناسایی می‌شود و امکان کنترل ویژگی‌های ماده حاصله را فراهم می‌آورد. در عین حال، ممانعت فضایی می‌تواند مانع تماس بهینه در طی واکنش پیوندزنی شود. زیرا زنجیرهای پلیمری باید از طریق لایه برس‌های از پیش متصل شده، برای رسیدن به جایگاه‌های فعال در دسترس در سطح، نفوذ کنند. بنابراین با استفاده از این روش اغلب، دانسیته پیوندزنی سطحی کم و نامطلوب به‌دست می‌آید. متناوباً روش "پیوندزنی از" برای افزایش دانسیته پیوندزنی برس‌های پلیمری روی سطح و تضمین پایداری آن‌ها در شرایط کاربردی متفاوت انتخاب می‌شود. در این روش، برس‌های پلیمری، درجا از نانوسلولزها به‌طور مستقیم با استفاده از گروه‌های هیدروکسیل سطحی، رشد داده می‌شوند. این گروه‌های هیدروکسیل به‌عنوان جایگاه‌های آغازین برای بسپارش حلقه گشا به‌کار می‌روند یا این سطح می‌تواند برای ایجاد جایگاه‌های آغازین مورد نیاز برای روش‌های بسپارش کنترل شده مثل بسپارش رادیکالی انتقال اتمی و دیگر روش‌های بسپارش رادیکالی اصلاح شود. جانگ‌برگ و همکاران از روش "پیوندزنی بر" با هدف پیوند زدن پروپیلن مالئات‌دار شده (دارای ۷/۵ درصد وزنی گروه‌های اندرید مالئیک)، روی سطح نانوکریستال‌های استخراج شده از تونیکیت استفاده کردند [۴۸]. این روش استری کردن در تولوئن و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد انجام شده است. نانوکریستال‌های پیوندزنی شده حاصله در هنگام



4. Yano, H. and S. Nakahara, Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network. *Journal of Materials Science*, 2004. 39(5): p. 1635-1638.
5. Habibi, Y., L.A. Lucia, and O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, 2010. 110(6): p. 3479-3500.
6. Eichhorn, S., A. Dufresne, M. Aranguren, N. Marcovich, J. Capadona, S. Rowan, C. Weder, W. Thielemans, M. Roman, and S. Renneckar, Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 2010. 45(1): p. 1-33.
7. Brinchi, L., F. Cotana, E. Fortunati, and J. Kenny, Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydrate polymers*, 2013. 94(1): p. 154-169.
8. Lavoine, N., I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers*, 2012. 90(2): p. 735-764.
9. Isogai, A. and Y. Kato, Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*, 1998. 5(3): p. 153-164.
10. George, J., K. Ramana, and A. Bawa, Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites. *International journal of biological macromolecules*, 2011. 48(1): p. 50-57.
11. Hubbe, M.A., O.J. Rojas, L.A. Lucia, and M. Sain, Cellulosic nanocomposites :a review. *BioResources*, 2008. 3(3): p. 929-980.
12. Jonas, R. and L.F. Farah, Production and application of microbial cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 1998. 59(1): p. 101-106.
13. Habibi, Y., Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews*, 2014. 43(5): p. 1519-1542.
14. Missoum, K., M.N. Belgacem, and J. Bras, Nanofibrillated cellulose surface modification: A review. *Materials*, 2013. 6(5): p. 1745-1766.
15. Wågberg, L., G. Decher, M. Norgren, T. Lindström, M. Ankerfors, and K. Axnäs, The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir*, 2008. 24(3): p. 784-795.
16. Eyholzer, C., N. Bordeanu, F. Lopez-Suevos, D. Rentsch, T. Zimmermann, and K. Oksman, Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose*, 2010. 17(1): p. 19-30.
17. Siró, I., D. Plackett, M. Hedenqvist, M. Ankerfors, and T. Lindström, Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: The effect of multiple homogenization steps on key properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. 119(5): p. 2652-2660.
18. Iwamoto, S., A. Isogai, and T. Iwata, Structure and mechanical properties of wet-spun fibers made from natural cellulose nanofibers. *Biomacromolecules*, 2011. 12(3): p. 831-836.
19. Saito, T., Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon, and A. Isogai, Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 2006. 7(6): p. 1687-1691.
20. De Nooy, A.E., A.C. Besemer, and H. van Bakkum, Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans. *Carbohydrate research*, 1995. 269(1): p. 89-98.
21. Besbes, I., S. Alila, and S. Boufi, Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 2011. 84(3): p. 975-983.
22. Besbes, I., M.R. Vilar, and S. Boufi, Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. *Carbohydrate polymers*, 2011. 86(3): p. 1198-1206.
23. Siró, I. and D. Plackett, Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 2010. 17(3): p. 459-494.
24. Liimatainen, H., M. Visanko, J. Sirviö, O. Hormi, and J. Niinimäki, Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment. *Cellulose*, 2013. 20(2): p. 741-749.
25. D ,F. and W. G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. 1983, Germany: Walter de Gruyter. 613.
26. Sassi, J.-F. and H. Chanzy, Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. *Cellulose*, 1995. 2(2): p. 111-127.
27. Yang, Z.-Y., W.-J. Wang, Z.-Q. Shao, H.-D. Zhu, Y.-H. Li, and F.-J. Wang, The transparency and mechanical properties of cellulose acetate nanocomposites using cellulose nanowhiskers as fillers. *Cellulose*, 2013. 20(1): p. 159-168.
28. Rodionova, G., M. Lenes, Ø. Eriksen, and Ø. Gregersen, Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications. *Cellulose*, 2011. 18(1): p. 127-134.
29. Kim, D.-Y., Y. Nishiyama, and S. Kuga, Surface acetylation of bacterial cellulose. *Cellulose*, 2002. 9(3-4): p. 361-367.
30. Yamamoto, H., F. Horii, and A. Hirai, Structural studies of bacterial cellulose through the solid-phase nitration and

- acetylation by CP/MAS ^{13}C NMR spectroscopy. *Cellulose*, 2006. 13(3): p. 327-342.
31. Hu, W., S. Chen, Q. Xu, and H. Wang, Solvent-free acetylation of bacterial cellulose under moderate conditions. *Carbohydrate Polymers*, 2011. 83(4): p. 1575-1581.
32. Rodionova, G., B. Hoff, M. Lenes, Ø. Eriksen, and Ø. Gregersen, Gas-phase esterification of microfibrillated cellulose (MFC) films. *Cellulose*, 2013. 20(3): p. 1167-1174.
33. Ifuku, S., M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo, and H. Yano, Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS. *Biomacromolecules*, 2007. 8(6): p. 1973-1978.
34. Tomé, L.C., R.J. Pinto, E. Trovatti, C.S. Freire, A.J. Silvestre, C.P. Neto, and A. Gandini, Transparent bionanocomposites with improved properties prepared from acetylated bacterial cellulose and poly (lactic acid) through a simple approach. *Green Chemistry*, 2011. 13(2): p. 419-427.
35. Huang, P., M. Wu, S. Kuga, D. Wang, D. Wu, and Y. Huang, One-Step Dispersion of Cellulose Nanofibers by Mechanochemical Esterification in an Organic Solvent. *ChemSusChem*, 2012. 5(12): p. 2319-2322.
36. Berlioz, S., S. Molina-Boisseau, Y. Nishiyama, and L. Heux, Gas-phase surface esterification of cellulose microfibrils and whiskers. *Biomacromolecules*, 2009. 10(8): p. 2144-2151.
37. Jonoobi, M., J. Harun, A.P. Mathew, M.Z.B. Hussein, and K. Oksman, Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics. *Cellulose*, 2010. 17(2): p. 299-307.
38. Jonoobi, M., J. Harun, A.P. Mathew, and K. Oksman, Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 2010. 70(12): p. 1742-1747.
39. Joonobi, M., J. Harun, P.M. Tahir, L.H. Zaini, S. SaifulAzry, and M.D. Makinejad, CHARACTERISTIC OF NANOFIBERS EXTRACTED FROM KENAF CORE. *BioResources*, 2010. 5(4): p. 2556-2566.
40. Siqueira, G., J. Bras, and A. Dufresne, Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules*, 2008. 10(2): p. 425-432.
41. Siqueira, G., J. Bras, and A. Dufresne, Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2010. 2(4): p. 728-765.
42. Follain, N., S. Belbekhouche, J. Bras, G. Siqueira, S. Marais, and A. Dufresne, Water transport properties of bionanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica* cellulose nanocrystals. *Journal of Membrane Science*, 2013. 427: p. 218-229.
43. Shang, W., J. Huang, H. Luo, P.R. Chang, J. Feng, and G. Xie, Hydrophobic modification of cellulose nanocrystal via covalently grafting of castor oil. *Cellulose*, 2013. 20(1): p. 179-190.
44. Andresen, M., L.-S. Johansson, B.S. Tanem, and P. Stenius, Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 2006. 13(6): p. 665-677.
45. Goussé, C., H. Chanzy, M. Cerrada, and E. Fleury, Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer*, 2004. 45(5): p. 1569-1575.
46. Qua, E., P. Hornsby, H. Sharma, and G. Lyons, Preparation and characterisation of cellulose nanofibres. *Journal of materials science*, 2011. 46(18): p. 6029-6045.
47. Andresen, M., P. Stenstad, T. Møretrø, S. Langsrud, K. Syverud, L.-S. Johansson, and P. Stenius, Nonleaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose. *Biomacromolecules*, 2007. 8(7): p. 2149-2155.
48. Ljungberg, N., C. Bonini, F. Bortolussi, C. Boisson, L. Heux, and J.-Y. Cavallé, New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. *Biomacromolecules*, 2005. 6(5): p. 2732-2739.
49. Lönnberg, H., L. Fogelström, L. Berglund, E. Malmström, and A. Hult, Surface grafting of microfibrillated cellulose with poly (ϵ -caprolactone)-Synthesis and characterization. *European Polymer Journal*, 2008. 44(9): p. 2991-2997.
50. Lonnberg, H., K. Larsson, T. Lindstrom, A. Hult, and E. Malmstrom, Synthesis of polycaprolactone-grafted microfibrillated cellulose for use in novel bionanocomposites-influence of the graft length on the mechanical properties. *ACS applied materials & interfaces*, 2011. 3(5): p. 1426-1433.