

Production and evaluation of the properties of wood and bacterial cellulose layered nanocomposite containing epoxy resin

Sedigheh Izee^{*1}, Abolghasem Khazaeian², Hosein Yusefi³, Mahdi Mashkour⁴

1. Corresponding Author, Ph.D. Student, Dept. of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: izee.phd1403@gmail.com
2. Professor, Dept. of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: khazaeian@gmail.com
3. Associate Prof., Dept. of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: hyousefi.gau@gmail.com
4. Associate Prof., Dept. of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: mahdimashkour@gmail.com

Article Info

Article type:

Full Length Research Paper

Article history:

Received: 06.18.2024

Revised: 08.19.2024

Accepted: 08.20.2024

Keywords:

Bacterial cellulose nanofiber,
Epoxy,
Layered nanocomposite,
Nanofilm,
Wood cellulose nanofiber

ABSTRACT

Background and Objectives: In the past two decades, sustainable biological nanomaterials like nanocellulose, encompassing bacterial nanofibers cellulose and wood cellulose nanofibers, have received considerable attention among researchers for diverse product applications. Key attributes such as biocompatibility, biodegradability, renewability, cost-effectiveness, abundant raw material availability, suitable mechanical properties, and safety stand out as pivotal features of biological nanomaterials. Leveraging these properties has led to the creation of numerous applications within various industries. An intriguing product arising from this realm is nanofilm, which is crafted through hydrogen bond formation between cellulose nanofibers, obviating the need for additives or adhesives during production. When utilized as a reinforcement in layered nanocomposite construction, bacterial cellulose nanofibrils (BCNF) and wood cellulose nanofibers (WCNF) exhibit exceptional reinforcement capabilities owing to the inherent cellulose network structure. The recent surge in nanocomposite production emphasis, property optimization, and utilization of high-tech products underscores the growing significance of nanofibrillated cellulose. Recognizing the technical and practical significance of cellulose-layered wood nanocomposite, cellulose nanofilm layers, and the nanocomposites derived from them, coupled with the imperative to thoroughly investigate and evaluate these materials for prospective applied research, this study aims to assess and compare the physical and mechanical properties of cellulose layered wood nanocomposites and bacterial nanocomposites.

Materials and Methods: In this study, wood cellulose nanofiber gel and bacterial cellulose nanofiber film were employed. To create wood cellulose nanofiber layered nanocomposites, an initial wood cellulose nanolayer was fabricated using wood cellulose nanofibers and a vacuum-filtration method. Subsequently, the nanolayers underwent solvent displacement with ethanol and acetone through multiple cycles. A mixture of epoxy resin, hardener, and acetone in a 20:10:70 ratio was prepared and agitated on a magnetic stirrer to eliminate bubbles. The cellulose nanolayer was then coated with this epoxy resin, stacking four layers atop one another to form a layered nanocomposite, which was then subjected to a heat press machine and dried for 3 hours at 60 °C. The manufacturing process for bacterial

cellulose layered nanocomposites mirrored that of wood cellulose layered nanocomposites, with the distinction that the bacterial cellulose nanofiber film was dried in a hot press at 70 °C for 3 hours to create the bacterial cellulose nanolayer, followed by the assembly of the respective layered nanocomposite. The properties of the resulting nanocomposites were evaluated using various tests, including scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (ATR-FTIR), static tension, and water absorption assessments.

Results: The study revealed that the average diameter of bacterial nanocellulose and wood nanocellulose measured 45 ± 15 nm and 38 ± 16 nm, respectively. The water absorption of the layered nanocomposite was lower than that of the nanolayer in both nanostructures. Notably, the XRD peaks of bacterial nanocellulose and wood nanocellulose exhibited distinct patterns, with crystallinity levels calculated at 87% and 69%, respectively. Furthermore, the elastic strength, Young's modulus, and strain of the layered nanocomposite composed of bacterial nanocellulose surpassed those of the equivalent composite made from wood nanocellulose.

Conclusion: The layered nanocomposites crafted from cellulose nanofibers showcased commendable physical and mechanical attributes, including minimal water absorption and heightened durability. Given these promising characteristics and the escalating interest in related research, it is anticipated that these materials will soon find expanded applications in diverse sectors such as aerospace, automotive, medical and biomedical engineering, food production, film industry, electronics, and magnetism, among others.

Cite this article: Izee, Sedigheh, Khazaeian, Abolghasem, Yusefi, Hosein, Mashkour, Mahdi. 2024. Production and evaluation of the properties of wood and bacterial cellulose layered nanocomposite containing epoxy resin. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 31 (2), 1-16.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/JWFST.2024.22550.2065

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

تولید و ارزیابی خواص نانوکامپوزیت لایه‌ای سلولزی چوب و باکتری حاوی رزین اپوکسی

صدیقه ایزی*^۱، ابوالقاسم خزاعیان^۲، حسین یوسفی^۳، مهدی مشکور^۴

۱. نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری گروه تکنولوژی و مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.
رایانامه: izee.phd1403@gmail.com
۲. استاد گروه تکنولوژی و مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.
رایانامه: khazaeian@gmail.com
۳. دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.
رایانامه: hyousefi.gau@gmail.com
۴. دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.
رایانامه: mahdimashkour@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله کامل علمی- پژوهشی	سابقه و هدف: در دو دهه گذشته، نانومواد زیستی پایدار مانند نانوسلولز (نانوالیاف سلولز باکتری و نانوالیاف سلولز چوب) مورد توجه زیاد پژوهش‌گران جهت تولید محصولات در زمینه‌های مختلف قرار گرفته است. از جمله خواص بسیار مهم نانومواد زیستی می‌توان به زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، تجدیدشوندگی، در دسترس بودن ماده اولیه ارزان و فراوان، خواص مکانیکی مناسب و هم‌چنین ایمن بودن آن‌ها اشاره کرد. بر اساس این خواص کاربردهای متعدد برای این نانوپلیمر زیستی ایجاد شده است. یکی از این محصولات، نانوفیلم است که از طریق ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین نانوالیاف‌های سلولزی تشکیل شده و در تولید آن از مواد افزودنی یا چسب استفاده نمی‌گردد. هنگامی که نانوالیاف سلولز باکتری (BCNF) و نانوالیاف سلولز چوب (WCNF) به صورت فیلم به عنوان تقویت‌کننده در ساخت نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای استفاده می‌شوند، به دلیل وجود ساختار شبکه‌ای سلولزی توانایی تقویت عالی را نشان می‌دهند. در سال‌های اخیر تمرکز بر تولید نانوکامپوزیت، بهینه‌سازی ویژگی‌های آن و استفاده از آن در ساخت محصولات با تکنولوژی بالارو به افزایش است. با عنایت به اهمیت فنی و کاربردی نانوالیاف سلولز، نانوفیلم (لایه) سلولزی و نانوکامپوزیت تهیه شده از آن‌ها و نیز لزوم بررسی و ارزیابی هرچه بیش‌تر این محصولات جهت انجام پژوهش‌های کاربردی آتی، در این مطالعه در نظر است تا خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت لایه‌ای سلولزی چوب و باکتری مورد بررسی و مقایسه قرار گیرد.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۲۹ تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۰۵/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۳۰	
واژه‌های کلیدی: اپوکسی، نانوالیاف سلولز باکتری، نانوالیاف سلولز چوب، نانوفیلم، نانوکامپوزیت لایه‌ای	

مواد و روش‌ها: برای انجام این مطالعه ژل نانوالیاف سلولز چوب و فیلم تر نانوالیاف سلولز باکتری استفاده شد. برای ساخت نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای نانوالیاف سلولز چوب، ابتدا نانو لایه سلولزی چوب با استفاده از نانوالیاف سلولز چوب و روش وکیوم-فیلتراسیون ساخته شد و در مرحله بعد جابجایی حلال نانو لایه‌ها با اتانول و استون طی چند مرحله صورت گرفت. سپس رزین اپوکسی، هاردنر و استن با نسبت ۷۰:۱۰:۲۰ مخلوط و روی همزن مغناطیسی جهت حذف حباب قرار گرفت، در مرحله بعد نانو لایه سلولزی با رزین اپوکسی آغشته شده و به تعداد ۴ لایه روی هم قرار گرفتند و سپس نانوکامپوزیت لایه‌ای با دستگاه پرس گرم به مدت ۳ ساعت با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۵ بار خشک شدند. مراحل ساخت نانوکامپوزیت لایه‌ای سلولز باکتری مشابه نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای سلولز چوب می‌باشد با این تفاوت که به منظور تهیه نانو لایه سلولز باکتری، فیلم تر نانوالیاف سلولز باکتری در پرس گرم با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ ساعت خشک شد و در مرحله بعد نانوکامپوزیت لایه‌ای مربوطه ساخته شد. به منظور بررسی ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های حاصل، از آزمون‌های مختلف مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)^۱، پراش پرتو ایکس (XRD)^۲، طیف‌سنجی مادون قرمز (ATR-FTIR)^۳، کشش استاتیک و جذب آب استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد متوسط قطر نانوسلولز باکتری و نانوسلولز چوب به ترتیب 32 ± 15 و 36 ± 16 نانومتر بوده است. جذب آب نانوکامپوزیت لایه‌ای نسبت به نانو لایه تهیه شده از هر دو نانو ساختار پایین تر بودند. پیک‌های XRD نانوسلولز باکتری و نانوسلولز چوب با یکدیگر متفاوت بوده و درجه کریستالی آن‌ها به ترتیب ۸۷ و ۶۹ درصد محاسبه شد. مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش نانوکامپوزیت لایه‌ای تهیه شده از نانوسلولز باکتری از مقادیر متناظر نانوکامپوزیت لایه‌ای تهیه شده از نانوسلولز چوب بیش تر بودند.

نتیجه‌گیری: نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای تهیه شده از نانوالیاف سلولزی ویژگی‌های مناسب فیزیکی و مکانیکی مانند جذب آب پایین و مقاومت بالا از خود نشان داده است. بنابراین بر مبنای این ویژگی‌ها و روند رو به رشد پژوهش‌های مرتبط، انتظار می‌رود در آینده نزدیک کاربردهای وسیع تری در زمینه‌های هوافضا، اتومبیل، پزشکی، مهندسی پزشکی، صنایع غذایی، فیلم‌سازی، الکترونیک و مغناطیس و ... پیدا نماید.

استناد: ایزی، صدیقه، خزاعیان، ابوالقاسم، یوسفی، حسین، مشکور، مهدی (۱۴۰۳). تولید و ارزیابی خواص نانوکامپوزیت لایه‌ای سلولزی چوب و باکتری حاوی رزین اپوکسی. نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، ۳۱ (۲)، ۱۶-۱.

DOI: 10.22069/JWFST.2024.22550.2065



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

- 1- Field emission scanning electron microscopy
- 2- X-ray diffraction (XRD)
- 3- Fourier transform infrared spectroscopy

مقدمه

کامپوزیت‌ها مواد مرکب یا چندسازه‌ای هستند که از دو جزء فاز زمینه و فاز تقویت‌کننده تشکیل شده‌اند. فاز زمینه بیش‌ترین حجم کامپوزیت را تشکیل می‌دهد و فاز تقویت‌کننده به منظور تقویت خواص فاز زمینه به آن افزوده می‌شود (۱). نانوکامپوزیت‌ها مواد مرکبی هستند که حداقل یکی از ابعاد اجزاء آن‌ها در محدوده بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد (۲). کوچک بودن این ذرات افزودنی و پخش یکنواخت این مواد در زمینه پلیمری و تغییر در ترکیب و ساختار مواد در مقیاس نانومتری، باعث گردیده که این مواد، خواص ویژه و مطلوب‌تری را نسبت به مواد کامپوزیتی متداول داشته باشند (۳). خواص نهایی یک کامپوزیت مستقیماً به اجزای تشکیل‌دهنده، مقدار آن‌ها و هم‌چنین فصل مشترک بین آن‌ها مرتبط است (۴). در بین نانوکامپوزیت‌ها بیش‌ترین توجه به نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری، معطوف است. یکی از دلایل گسترش نانوکامپوزیت‌های پلیمری، خواص بی‌نظیر مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی آن است. نانوکامپوزیت‌های - پلیمری معمولاً دارای استحکام بالا، وزن کم، پایداری حرارتی بالا، رسانایی الکتریکی و مقاومت شیمیایی بالایی هستند (۵). رزین اپوکسی^۱ یک پلیمر گرماسخت^۲ دارای خواص مکانیکی و مقاومت شیمیایی نسبتاً مطلوب، هزینه کم، پردازش آسان، چسبندگی خوب به بسیاری از بسترها (۶)، جمع‌شدگی کم و مقاومت نسبی در برابر تخریب خوردگی ناشی از آب‌وهوا و حلال می‌باشد (۷). از جمله کاربردهای آن می‌توان به استفاده در کامپوزیت‌های پلیمری به‌عنوان فاز زمینه‌ای اشاره کرد (۸). هم‌چنین به دلیل این خواص جامع، از اپوکسی به‌طور گسترده در بسیاری از صنایع به‌عنوان مثال در پوشش‌ها، چسب‌ها، وسایل الکترونیکی و کامپوزیت‌های

سازه‌ای استفاده می‌شود که می‌تواند یکی از مهم‌ترین ماتریس‌های تقویت‌شده با الیاف باشد و علاوه بر این، ترکیب نانو پرکننده‌ها در غلظت کم می‌تواند خواص کلی نانوکامپوزیت را بهبود بخشد (۷). به‌طورکلی، در نانوکامپوزیت‌های پلیمری برای بهبود خواص ذاتی آن‌ها از الیاف با مقاومت بالا مانند شیشه و کربن استفاده شده است؛ که این مواد در صنایع شیمیایی و از طریق سنتز شیمیایی به وجود می‌آید که طی سنتز و استفاده باعث مشکلات محیط‌زیستی می‌شود. از طرف دیگر کاربرد کامپوزیت‌های اپوکسی تقویت‌شده با الیاف کربن/شیشه به دلیل هزینه‌های بالای آن در فرایند تولید بسیار محدود شده است (۳). نانوکامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با الیاف برای استفاده در بسیاری از صنایع پیشرفته مهندسی از جمله هوا فضا، خودرو، بسته‌بندی و ساخت‌وساز به دلیل ترکیبات منحصربه‌فرد آن‌ها از نظر استحکام و سفتی بالا با دانسیته کم در نظر گرفته شده است (۹). در سال‌های اخیر، به استفاده از نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلیمر زیستی، به‌ویژه نانومواد سلولزی^۳، به‌عنوان تقویت‌کننده تجدیدپذیر و پلیمر پایدار در الیاف، فیلم‌ها، سیمان و کامپوزیت‌ها علاقه زیادی نشان داده شده است (۷). چرا که سلولز با میانگین تولید ۱۰۰ میلیارد تن در سال توسط طبیعت، به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر زیستی طبیعی شناخته می‌شود. نانوسلولز از طیف وسیعی از مواد اولیه مختلف مانند چوب (صنوبر، راش، ممرز و ...)، ضایعات چوبی (خاک اره، ضایعات شرکت‌های نئوپان و ام‌دی‌اف و ...)، ضایعات کشاورزی (کلش برنج، گندم، کلزا، سویا و ...)، منابع (لیتیر پنبه، نی، کنف و ...) (۹)، حیوانات دریایی مانند تونیکات، گونه‌های مختلف جلبک‌های سبز (والونیا) و بعضی از گونه‌های باکتریایی (استوباکتر زایلینیوم) (۱۰) قابل تولید است که دارای ویژگی‌هایی مانند خواص مکانیکی برتر

1- Epoxy Resin
2- Thermosetting Polymers

نانوکامپوزیت‌های پلیمری تبدیل می‌کند (۷). نانوفیلم سلولزی از نانوالیاف‌های سلولزی تشکیل شده است که این نانوالیاف‌های سلولزی به صورت تصادفی در صفحه قرار گرفته‌اند. از ویژگی‌های جالب نانوفیلم سلولزی می‌توان به شفافیت، صافی سطح، ضریب انبساط حرارتی پایین، خواص مکانیکی خوب اشاره کرد. نانوفیلم را می‌توان با روش فیلتراسیون خلأ، بر پایه آب تهیه کرد. علاوه بر این، نانوفیلم از الیاف سلولز نوع I با خواص مکانیکی بهتر در مقایسه با سلولز II می‌باشند. کاربرد پیشنهادی برای نانوفیلم سلولزی شامل فیلم‌هایی جهت بسته‌بندی، صفحه نمایش الکترونیکی یا به‌عنوان یک ماده زمینه برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد (۱۴).

مائوتنر و همکاران (۲۰۲۰) ساخت نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای سلولز باکتری با استفاده از نانوفیلم‌های سلولزی باکتریایی (BC) را با روش فیلتراسیون از سوسپانسیون‌های آبی (BC-aq) اتانولی (BC-Et) تهیه کردند. نتایج نشان داد که پراکندگی BC در اتانول (BC-Et) قبل از ساخت فیلم منجر به تولید نانوفیلم‌هایی با مقاومت کششی و مدول کم‌تر، دانسیته کم و در نتیجه تخلخل بسیار بالاتر از نانوفیلم‌های تهیه‌شده از سوسپانسیون آبی (BC-aq) شد (۱۵). پروین و همکاران (۲۰۲۰) ویژگی‌های مکانیکی و دینامیکی کامپوزیت‌های اپوکسی / الیاف شیشه (Glass/epoxy) تقویت‌شده با میکروکریستال سلولز (CMC) را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد کامپوزیت‌های حاوی یک درصد وزنی CMC دارای حداکثر مقاومت خمشی، کششی، برشی بین‌لایه‌ای، انرژی شکست و انرژی ضربه بودند. مدول الاستیک با افزودن ۳ درصد وزنی CMC، افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده تأثیر مثبت CMC بر مدول می‌باشد (۱۶). نانوکامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با الیاف برای استفاده در بسیاری از صنایع پیشرفته مهندسی از جمله

(استحکام و مدول بالا)، نسبت ابعادی بالا، دانسیته کم، انبساط حرارتی پایین و عملکرد شیمیایی در سطح می‌باشند (۷). به‌طور کلی روش‌های ساخت نانومواد سلولزی را می‌توان به دو رویکرد بالا به پایین و یا پایین به بالا تقسیم‌بندی کرد. رویکرد بالا به پایین شامل روش‌های شیمیایی مانند هیدرولیز اسیدی، تمپواکسید و مایع یونی (۱۱)، روش هیدرولیز آنزیمی (۶) و فرایند مکانیکی شامل سوپراسیاب، انفجار بخار (۱۱) و میکروفولایدیزر (۶) و غیره می‌باشد. روش پایین به بالا شامل سنتز باکتری (۱۲) است. رویکرد بالا به پایین باعث تولید نانوالیاف سلولز (CNF) و نانوکریستال سلولز (CNC) می‌شود درحالی‌که نانوسلولز باکتریایی (BC) فقط از روش پایین به بالا (سنتز باکتری) به دست می‌آید. از مهم‌ترین خواص نانوسلولز باکتریایی (BC) مقاومت مکانیکی، درجه خلوص، کریستالیت و آب‌دوستی بالا می‌باشد. میکروفیبریل‌های سلولزی باکتریایی در یک شبکه نانوالیاف سه‌بعدی قرار گرفته‌اند و مقاومت مکانیکی قابل‌توجه سلولز باکتریایی به‌دلیل زنجیره‌های خطی سلولز و انسجام قوی بین ماکرومولکول‌ها است. مدول یانگ یک الیاف سلولزی باکتریایی منفرد از ۷۸-۱۱۴ گیگاپاسکال تعیین شده است. از نظر مکانیکی، الیاف سلولز باکتریایی یک ماده همگن را تشکیل می‌دهند و هیچ وابستگی به قطر ندارند (۱۳). نانوالیاف سلولزی (CNF) یکی از انواع نانومواد بر پایه سلولز با الیاف بلند (عرض: ۴-۲۰ نانومتر؛ طول: بیش‌تر از یک میکرومتر) هستند که یک ساختار شبکه‌ای را تشکیل می‌دهند و دارای خواص مکانیکی بالا می‌باشند. CNF ها از نواحی آمورف و کریستالی تشکیل شده‌اند و دارای ویژگی‌هایی مانند سطح ویژه بالا، نسبت ابعادی بالا، وزن سبک و سطوح^۱ فعال هستند که آن‌ها را به یک ماده تقویت‌کننده بالقوه برای

نشان داده شده است. در ادامه مراحل آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای سلولزی با رزین اپوکسی شرح داده شده است. نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای نانوالیاف سلولز-رزین اپوکسی طبق روش زیر ساخته شد: به‌منظور تهیه نانوفیلم سلولز چوب ابتدا ژل نانوالیاف سلولز چوب (WCNF)^۲ (۱۱/۵ گرم) با استفاده از یک صافی پلی‌استر (مش ۳۵۰) برای تولید پد اولیه و کیوم- فیلتر شدند. پدهای به‌دست‌آمده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۲ مگاپاسکال به مدت ۴۰ دقیقه برای تهیه نانوفیلم‌های WCNF تحت پرس گرم (مدل FP-8025-S شرکت فرآورده آزمون تجهیز ایران) قرار گرفتند. به‌منظور تولید نانوفیلم سلولز باکتری از نانوالیاف سلولز باکتری (BCNF)^۳ با توجه به این‌که از شرکت نانونوین پلیمر فیلم آماده و تر تهیه‌شده بود ابتدا آب این فیلم را با قرار دادن بین صفحات شیشه‌ای خارج شد و طبق روش بالا تحت پرس گرم به مدت ۳ ساعت با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۵ بار قرار گرفت. برای تولید نانوکامپوزیت‌های ۴ لایه نانوالیاف سلولز- رزین اپوکسی، ابتدا استن، رزین اپوکسی و هاردنر با نسبت وزنی ۱۰:۲۰:۷۰ مخلوط شدند، به مدت ۱۰ دقیقه جهت حباب‌زدایی روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از ساخت نانوفیلم‌ها جابجایی حلال با استفاده از اتانول و استن برای افزایش تخلخل جهت فراهم آوردن شرایط نفوذ عمیق رزین اپوکسی به داخل ساختار نانوفیلم‌ها صورت گرفت بعد از مرحله جابجایی حلال، نانولایه سلولز (با ابعاد ۸ در ۸ سانتی‌متر مربع) با رزین اپوکسی آغشته و به تعداد ۴ لایه روی هم قرار داده شد، سپس نانوکامپوزیت‌های آغشته‌شده با رزین اپوکسی در پرس گرم به مدت ۳ ساعت و در دمای ۶۰ سانتی‌گراد خشک شدند تا نانوکامپوزیت نهایی به‌دست آید. جهت اختصار

هوا فضا، خودرو، بسته‌بندی و ساخت‌وساز به دلیل ترکیبات منحصربه‌فرد آن‌ها از نظر استحکام و سفتی بالا با دانسیته کم در نظر گرفته شده است. به‌طورکلی در نانوکامپوزیت‌های پلیمری برای بهبود خواص ذاتی آن‌ها از الیاف با مقاومت بالا مانند شیشه و کربن استفاده شده است؛ که این مواد در صنایع شیمیایی و از طریق سنتز شیمیایی به وجود می‌آید و باعث مشکلات محیط‌زیستی طی سنتز و استفاده می‌شود. از طرف دیگر کاربرد کامپوزیت‌های اپوکسی تقویت‌شده با الیاف کربن/شیشه به‌دلیل هزینه‌های بالای آن در فرایند تولید بسیار محدود شده است (۳). درنهایت مرور منابع نشان می‌دهد با توجه به این‌که نانوسلولز دارای خواص ذاتی بالا از جمله سطح ویژه زیاد، مرفولوژی منحصربه‌فرد (نسبت طول به قطر زیاد)، دانسیته کم و مقاومت مکانیکی زیاد می‌باشد، استفاده از سیستم لایه‌ای در ساخت نانوکامپوزیت خواص فیزیکی و مکانیکی محصول بهبود (افزایش) می‌یابد (۹). هم‌چنین استفاده از پلیمر در کنار سیستم لایه‌ای باعث افزایش چسبندگی و بهبود خواص می‌شود. از این‌رو در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای سلولزی (نانوسلولز باکتری و نانوسلولز چوب)/اپوکسی ساخته می‌شود و خواص مکانیکی و فیزیکی آن‌ها مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

مواد و روش‌ها

به‌منظور تهیه نانوفیلم (نانولایه) از نانوالیاف سلولز چوب و سلولز باکتری، ژل نانوالیاف سلولز چوب (۲/۵ درصد) و فیلم تر نانوالیاف سلولز باکتری با غلظت ۱ درصد از شرکت نانونوین پلیمر (ایران) خریداری شد. رزین اپوکسی و هاردنر (HY5161) آن از شرکت هانتسمن^۱ (چین) تهیه گردید. خواص رزین اپوکسی و هاردنر مورد استفاده در جدول ۱

2- Wood cellulose nanofiber

3- Bacterial cellulose nanofiber

1- HUNTSMAN

فیلم (نانوفیلم) های تک لایه نانوالیاف سلولز چوب و باکتری به ترتیب BCNF، WCNF و نانوکامپوزیت‌های چهار لایه ساخته شده از نانوالیاف سلولز چوب و باکتری با رزین اپوکسی به ترتیب 4L-WCNF-E، 4L-BCNF-E نام‌گذاری گردید.

جدول ۱- خواص فیزیکی و شیمیایی رزین اپوکسی و هاردنر مورد استفاده.

Table 1. Physical and chemical properties of epoxy resin and hardener used.

نمونه	رنگ (بصری)	ویسکوزیته (mPas)	دانسیته (g/m ³)
Sample	Color (visual)	Viscosity (mPas)	Density (g/m ³)
اپوکسی (CY 219) (Epoxy)	مایع روشن (Clear liquid)	10000-12000	1.1
هاردنر (HY5161) (Hardner)	مایع زرد کم‌رنگ (Pale yellow liquid)	35-55	1.0

Tensor II و ساخت شرکت بروکر آلمان و در دامنه عدد موجی 500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} اندازه‌گیری شدند. آزمون مقاومت مکانیکی: به منظور انجام آزمون کشش استاتیک، مدول یانگ و کرنش نمونه‌های نوار مانند با ابعاد ۶۰ در ۵ میلی‌متر با طول مؤثر ۳۰ میلی‌متر تهیه گردید و سرعت بارگذاری یک میلی‌متر بر دقیقه بود. جهت انجام آزمون از دستگاه تست کشش مدل ۲۰ MP48A ساخت شرکت سنتام (ایران) استفاده گردید.

آزمون جذب آب: به منظور انجام آزمون جذب آب، نمونه‌ها به ابعاد 30×30 میلی‌متر تهیه گردید. سپس وزن اولیه آن‌ها توسط ترازوی دیجیتال 0.001 توزین گردید. زمان‌های مورد استفاده برای جذب آب ۰، ۱ و ۱۴۴۰ دقیقه بود، بعد از برداشتن نمونه‌ها از آب وزن‌تر آن‌ها اندازه‌گیری گردید. برای محاسبه درصد جذب آب از رابطه ۲ استفاده شد.

$$WA (\%) = 100 \times (Wt - Wo) / Wo \quad (2)$$

در این رابطه، WA جذب آب (درصد)، Wt وزن نمونه در زمان t (گرم)، Wo وزن خشک اولیه نمونه (گرم) می‌باشد (۱۸).

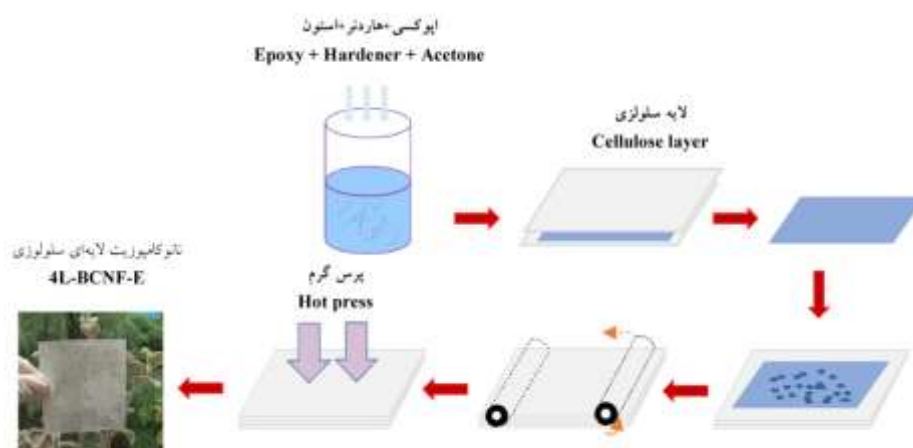
آزمون FE-SEM: به منظور انجام آزمون FE-SEM از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نوع گسیل میدان مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN کشور چک در ولتاژ ۱۵ کیلوولت عکس‌برداری از نمونه‌ها انجام گردید. به منظور اندازه‌گیری قطر الیاف، تعداد ۱۰۰ عدد نانوالیاف در ریزنگاره‌های الکترونی با نرم‌افزار Digimizer مورد بررسی قرار گرفتند.

آزمون XRD: آزمون پراش پرتو ایکس با دستگاه XRD مدل STO-STAR ساخت شرکت STO-STAR انجام شد. ناحیه اسکن از دو تنای ۱۰ تا ۴۰ درجه با سرعت $0.3^\circ/\text{s}$ درصد درجه بر ثانیه تنظیم گردید. درجه کریستالی نمونه‌ها طبق رابطه ۱ محاسبه گردید (۱۷).

$$CrI = \frac{(I - Ia)}{I} \times 100 \quad (1)$$

که در آن، CrI درجه کریستالی (%)، I شدت پیک در دو تنای ۱۶ تا ۲۱ درجه برای نانوالیاف‌های سلولز چوب و سلولز باکتری، Ia شدت پیک مربوط به سلولز غیرکریستالی می‌باشد.

آزمون ATR-FTIR: ATR-FTIR نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز مدل



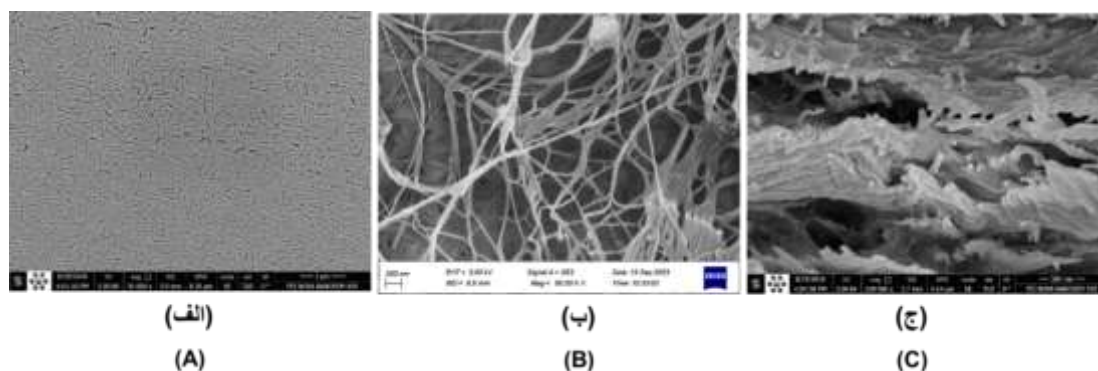
شکل ۱- طرح شماتیک مراحل ساخت نانوکامپوزیت لایه‌ای سلولزی / اپوکسی.

Figure 1. Schematic diagram of the manufacturing steps of cellulose/epoxy layered nanocomposite.

باریکه الکترون میکروسکوپ الکترونی و یا حاصل تنش‌های وارده کششی می‌باشد. مطابق شکل (۲) ب و ۲ ج) نانوسلولزهای تولیدشده از نانوالیاف‌های درهم‌رفته با آرایش تصادفی و بدون جهت‌گیری و زاویه مشخص تشکیل شده است. قطر متوسط نانوالیاف‌های سلولزی باکتری و نانوالیاف سلولزی چوب به ترتیب 15 ± 32 و 16 ± 36 نانومتر به دست آمد.

نتایج و بحث

شکل ۲- ریزنگاره FE-SEM به ترتیب سطح مقطع عمودی فیلم رزین اپوکسی (الف)، نانوالیاف سلولزی باکتری (ب) و نانوالیاف سلولزی چوب (ج) را نشان می‌دهد. در بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰۰ برابر، در سطح مقطع پلیمر اپوکسی ترک‌های با ضخامت نانومتری در ساختار پلیمر دیده می‌شود (شکل ۲ الف) که احتمالاً ناشی از شکست‌های موضعی سطحی در اثر انرژی



شکل ۲- ریزنگاره FE-SEM سطح مقطع فیلم رزین اپوکسی خالص (الف)، نانوالیاف سلولزی باکتری (ب) و نانوالیاف سلولزی چوب (ج).

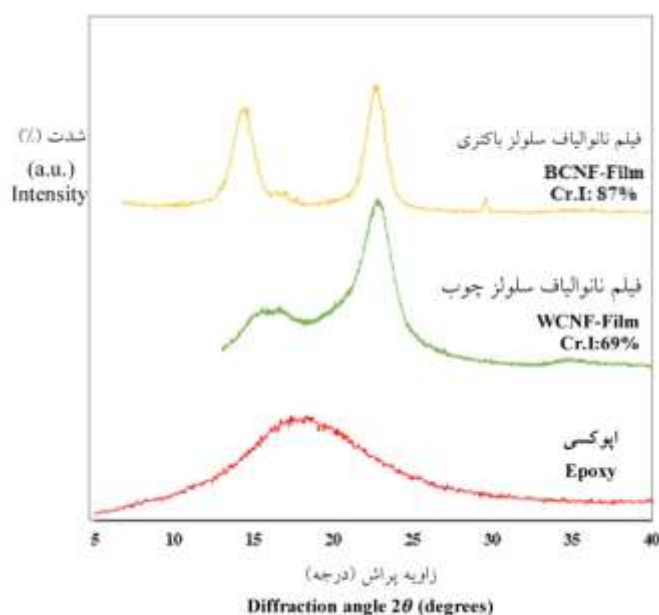
Figure 2. FE-SEM micrograph of the cross-section of pure epoxy resin film (A), bacterial nanofibroculture (B), and wood nanofibroculture (C).

فیلم رزین اپوکسی خالص دارای یک پیک پهن در دو تتای حدود $18/5$ درجه می‌باشد و این مورد با توجه به پژوهش‌های باگات و همکاران (۲۰۱۳) نشان

شکل ۳، منحنی XRD و مقادیر درجه کریستالی نمونه‌ها و طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه‌ها در محدوده $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ را به ترتیب نشان می‌دهد.

کریستالی ۶۹ درصد را نشان داد. منحنی پراش پرتو ایکس فیلم نانوالیاف سلولز باکتری BCNF پیک‌های سلولز نوع Ia را با درجه کریستالی ۸۷ درصد نشان می‌دهد.

می‌دهد که اپوکسی یک پلیمر آمورف می‌باشد (۱۹). در مورد فیلم WCNF، تصاویر پراش پرتو ایکس پیک‌هایی را در ۱۵/۲، ۱۶/۱، ۲۲/۶ و ۳۴/۵ درجه نشان دادند که متعلق به سلولز نوع Iβ است و درجه

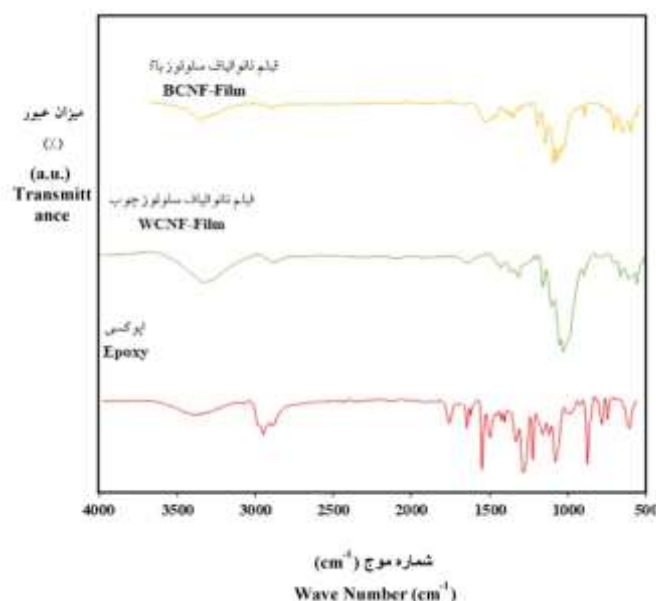


شکل ۳- منحنی XRD نانوسلولز باکتری و نانوسلولز چوب و مقادیر درجه کریستالی آن‌ها.

Figure 3. XRD curves of BCNF and WCNF nanopapers together with their crystallinity index.

خالص نیز، سه گروه از پیک‌های جذبی را می‌توان تشخیص داد. گروه اول عددهای موجی بالاتر از 3100 cm^{-1} جذب‌های مربوط به ارتعاشات کششی پیوند O-H ظاهر شده‌اند. گروه‌های دوم مربوط به آن دسته از پیک‌های جذبی می‌باشند که در محدوده $3050\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده‌اند این پیک‌ها ناشی از ارتعاشات کششی پیوند C-H می‌باشند. گروه سوم از پیک‌ها که در عددهای موجی کم‌تر از 1650 cm^{-1} ظاهر شده‌اند به ارتعاشات ختشی پیوندهای O-H، ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=C در حلقه‌های فنیل و ارتعاشات کششی پیوندهای C-O و C-C در اترهای آروماتیک مربوط می‌باشند.

با توجه به منحنی طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه‌ها در شکل ۴، نتایج نشان می‌دهد در فیلم‌های WCNF و BCNF، پیک‌های موجود در 1064 و 1060 به ترتیب مربوط به ارتعاش حلقه پیرانوزی و پیوند کووالانسی C-O(H) و پیک مربوط به پیوند β -گلوکز می‌باشد (۲۰). همچنین پیک‌های ظاهر شده در 1157 و 1372 را به ترتیب می‌توان به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند C-O و به ارتعاش خمشی پیوند O-H نسبت داد و پیک موجود در 2900 نیز مربوط به ارتعاش کششی C-H سلولز است (۲۰). پیک‌های 3422 و 3753 نیز مربوط به ارتعاش کششی هیدروژن گروه هیدروکسیل می‌باشد. در فیلم رزین اپوکسی

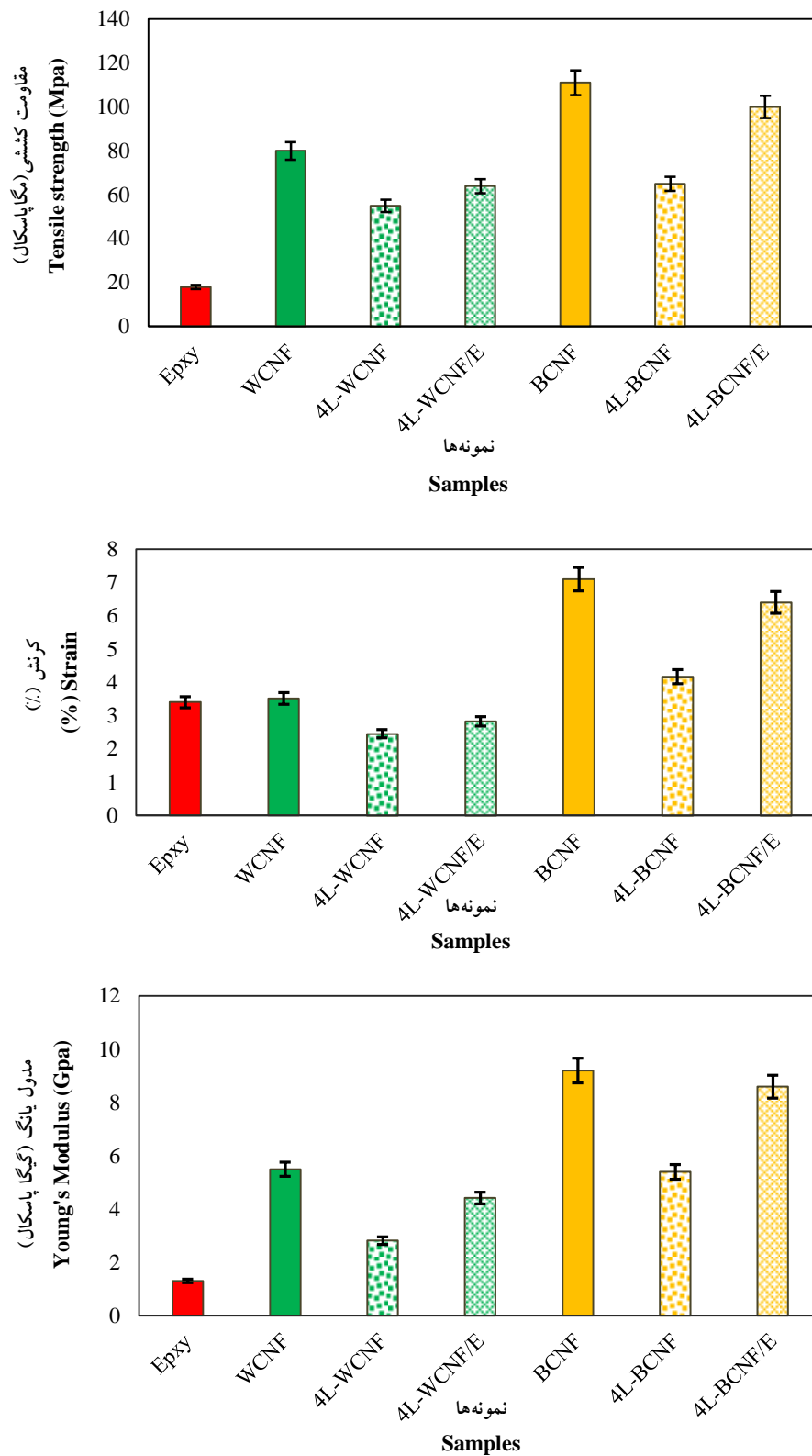


شکل ۴- طیف‌سنجی مادون قرمز (ATR-FTIR).

Figure 4. Infrared spectroscopy (ATR-FTIR).

مجدد الیاف را در طول بارگذاری کششی فراهم می‌کند. علاوه بر این، ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی حاصل از سنتز باکتری گسترده‌تر از شبکه حاصل از نانوسولوز چوب است (۲۱). زمانی که هر دو WCNF و BCNF به‌عنوان تقویت‌کننده به‌صورت لایه و فیلم استفاده می‌شوند، به دلیل وجود ساختار شبکه‌ای سلولزی توانایی تقویت عالی را نشان دادند. مدول یانگ نانوکامپوزیت‌ها ۸ گیگاپاسکال به‌دست آمد در حالی که این عدد برای رزین اپوکسی ۱/۳ گیگاپاسکال محاسبه گردید. مدول استفاده شده در این محاسبه ۱/۳ گیگاپاسکال (برای ماتریس) و مدول فیلم نانوسولوزی تقویت‌کننده (۵/۵ گیگاپاسکال برای WCNF و ۹/۲ گیگاپاسکال برای BCNF) در آزمون مقاومت کششی به‌دست آمد، نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای نانوالیاف سلولزی باکتری/اپوکسی در مقایسه با نانوکامپوزیت لایه‌ای نانوالیاف سلولزی چوب/اپوکسی، مقاومت کششی بالاتری دارند، این به دلیل خواص مکانیکی ذاتی نانوالیاف سلولزی باکتری است که از خواص مکانیکی نانوفیبر سلولزی چوب به‌طور طبیعی بیش‌تر است (۲۱).

شکل ۵، استحکام کششی، مدول یانگ و کرنش نمونه‌ها را نشان می‌دهد. فیلم BCNF و نانوکامپوزیت 4L-BCNF-E بهترین خواص مکانیکی را در استحکام کششی در مقایسه با فیلم WCNF و نانوکامپوزیت 4L-WCNF-E نشان داد که دلیل آن به درجه کریستالی بیش‌تر، طول بلندتر، درجه پلیمریزاسیون و ضریب شکلی بیش‌تر و هم‌چنین ساختار سه‌بعدی و شبکه‌ای‌تر نانوالیاف سلولزی باکتری مرتبط است (ایزی و همکاران، ۱۳۹۸). مدول یانگ نانوفیلم نانوسولوز چوب و باکتری به ترتیب ۵/۵ و ۹/۲ گیگاپاسکال بودند. مقاومت کششی در نقطه شکست دو مدل نانوفیلم نیز به ترتیب ۸۰ و ۱۱۱ مگاپاسکال به‌دست آمد. این مقادیر با خواص مکانیکی فیلم‌های نانوسولوزی که توسط Lee و همکاران مورد مطالعه قرار گرفته است مطابقت دارد (۲۱). از سوی دیگر، نانوفیلم فیلم باکتری کرنش بالاتری (۷/۱ درصد) در مقایسه با نانوفیلم چوب (۳/۵ درصد) نشان داد. کرنش بیش‌تر فیلم‌های باکتری احتمالاً به دلیل پراکنش تصادفی و ساختار شبکه‌ای بیش‌تر بین نانوالیاف است که امکان جابجایی و جهت‌دار شدن الیاف و تنظیم



شکل ۵- استحکام کششی، مدول یانگ کرنش نمونه‌ها.

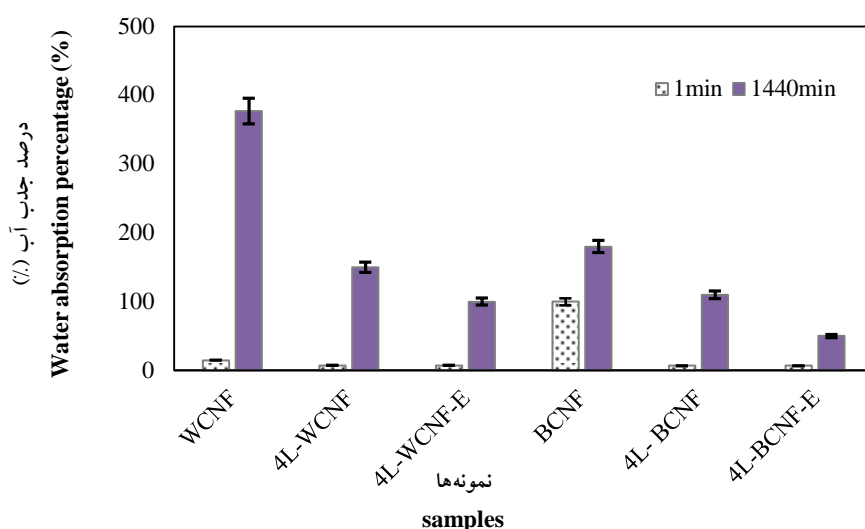
Figure 5. Tensile strength, Young's modulus of samples.

حاضر می‌باشد. از جمله دلایل بهبود خواص مکانیکی در این مطالعه استفاده از نانوسلولز به صورت فیلم در ساخت نانوکامپوزیت‌های مربوطه می‌باشد. چراکه زمانی که نانوسلولز به عنوان تقویت‌کننده به صورت لایه و فیلم (ساختار دوبعدی) مورد استفاده قرار می‌گیرد، ساختار شبکه‌ای و پیوسته سلولزی ایجاد شده که موجب تقویت فاز پیوسته و بهبود خواص مکانیکی می‌شود؛ اما زمانی که در ساخت نانوکامپوزیت از نانوسلولز به صورت ساختار تک‌بعدی (الیاف کوتاه، ذره) استفاده می‌شود، نانوسلولز به طور یکنواخت در ماتریس پراکنده نمی‌شود در نتیجه به دلیل ناپیوسته بودن فاز تقویت‌کننده، عملکرد مکانیکی بهبود نمی‌یابد.

شکل ۶، میزان درصد جذب آب نمونه‌ها در دو زمان ۱ و ۱۴۴۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است بیش‌ترین و کم‌ترین میزان درصد جذب آب نمونه‌ها به ترتیب در فیلم‌های خالص نانوسلولزی به خصوص فیلم نانوالیاف سلولز چوب و نانوکامپوزیت لایه‌ای سلولز باکتری/ اپوکسی در یک دقیقه اول رخ داده است. جذب بیش‌تر فیلم نانوالیاف سلولز چوب به دلیل وجود تخلخل و منافذ بیش‌تر و احتمالاً حضور همی سلولز در نمونه بوده است که نیروی موئینگی زیادی ایجاد کرده و آب را به درون خود کشیده است (۱۸). به علاوه جذب کم‌تر نانوکامپوزیت لایه سلولز باکتری/ اپوکسی به دلیل حضور و نفوذ بیش‌تر رزین اپوکسی درون ساختار شبکه‌ای نانوسلولز و نیز درجه کریستالی بیش‌تر، BCNF می‌باشد (۹).

عملکرد مکانیکی نانوکامپوزیت ۴ لایه سلولزی/ اپوکسی با آزمایش کشش تک‌محوری ارزیابی شد. نمودارهای مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای در این مطالعه مشابه یا بالاتر از مطالعات قبلی گزارش شده است. ماتر و همکاران (۲۰۱۶) نانوفیلم‌های سلولز باکتری را با استفاده از روش فیلتراسیون- خلاً از سوسپانسیون‌های آبی (BC-aq) و اتانولی (BC-Et) تهیه کردند. پراکنندگی BC در اتانول قبل از ساخت فیلم منجر به اختلال در شبکه پیوند هیدروژنی بین الیاف نانوسلولز شد و در نتیجه موجب تولید نانوفیلم‌های BC-Et شد که این نانوفیلم‌ها در مقایسه با نانوفیلم‌های BC-aq دارای مقاومت کششی و مدول کم‌تری می‌باشد. در ادامه از هر دو نانوفیلم برای تهیه کامپوزیت‌های لایه‌ای سلولز- اپوکسی مورد استفاده قرار گرفت. در پایان نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد که تخلخل بالاتر نانوفیلم‌های BC-Et موجب بهبود تزریق رزین به شبکه‌های نانوفیلم گردید (۱۵). این گروه مقاومت کششی کامپوزیت‌های 4L-BC-Et و 4L-BC-aq را به ترتیب ۱۰۰ و ۹۵ مگاپاسکال گزارش کردند؛ بنابراین بهبود خواص مکانیکی در پژوهش آن‌ها مشابه نتایج این مطالعه می‌باشد.

کومار و همکاران (۲۰۲۰) در پژوهشی به تهیه کامپوزیت لایه‌ای نانوکریستال سلولز-الیاف شیشه/ اپوکسی پرداختند (۲۱). آن‌ها در پژوهش خود گزارش کردند که مقاومت کششی و مدول یانگ این نمونه‌ها پایین‌تر از موارد گزارش شده در پژوهش



شکل ۶- درصد جذب آب نمونه‌ها در یک و ۱۴۴۰ دقیقه.

Figure 6. The percentage of water absorption of the samples in 1 and 1440 minutes.

از نانوسلولز چوب به دلیل انرژی سطح بالاتر نانوالیاف سلولز باکتری بیش‌تر بودند که باعث چسبندگی بهتر بین ماتریس و الیاف تقویت‌کننده می‌شود.

نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای تهیه‌شده از نانوالیاف سلولزی ویژگی‌های مناسب فیزیکی و مکانیکی مانند جذب آب پایین و مقاومت بالا از خود نشان داده است. بنابراین بر مبنای این ویژگی‌ها و روند رو به رشد پژوهش‌های مرتبط، انتظار می‌رود در آینده نزدیک کاربردهای وسیع‌تری در زمینه‌های هوافضا، اتومبیل، پزشکی، مهندسی پزشکی، صنایع غذایی، فیلم‌سازی، الکترونیک و مغناطیس و ... پیدا نماید.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش دو نوع نانوکامپوزیت لایه‌ای تهیه‌شده از نانوفیلم (لایه) سلولز باکتری و نانوفیلم سلولز چوب با روش چیدمان دستی ساخته شد. متوسط قطر نانوسلولز باکتری و نانوسلولز چوب به ترتیب 32 ± 15 و 36 ± 16 نانومتر بوده است. جذب آب نانوکامپوزیت لایه‌ای نسبت به نانولایه تهیه‌شده از هر دو نانوساختار پایین‌تر بودند. پیک‌های XRD نانوسلولز باکتری و نانوسلولز چوب با یکدیگر متفاوت بوده و درجه کریستالی آن‌ها به ترتیب ۸۷ و ۶۹ درصد محاسبه شد. مقاومت کششی، مدول یانگ و کرنش نانوکامپوزیت لایه‌ای تهیه‌شده از نانوسلولز باکتری از مقادیر متناظر نانوکامپوزیت لایه‌ای تهیه‌شده

منابع

1. Yang, S. Y., Lin, W. N., Huang, Y. L., Tien, H. W., Wang, J. Y., Ma, C. C. M., ... & Wang, Y. S. (2011). Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon*. 49 (3), 793-803.
2. Galpayage Dona, D. G., Wang, M., Liu, M., Motta, N., Waclawik, E., & Yan, C. (2012). Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites. *Graphene*. 1 (2), 30-49.
3. Izee, S., Yousefi, H., Mashkour, M., & Rasouli, D. (2018). Comparative study on the properties of nanopapers prepared from cellulose and chitin nanofibers. *J. of Wood and Forest Science and Technology*. 25 (3), 61-72. [In Persian]

4. Parvaneh, V., Shariati, M., & Nezakati, A. (2015). "Statistical analysis of the parameters influencing the mechanical properties of layered MWCNTs/PVC nanocomposites. *International J. of Nano Dimensions*. pp. 509-516.
5. Nahidi Azar, F., & Karimi, S. (2016). Examining the achievements of nanocomposite in the construction industry. 3rd International Conference on Modern Research in CIVIL Engineering, Architectural and Urban Development, Berlin-Germany. 9 JULY 2016. [In Persian]
6. Kargarzadeh, H., Mariano, M., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Dufresne, A., & Thomas, S. (2017). Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. *Polymer*. 132, 368-393.
7. Shrestha, S., Chowdhury, R. A., Toomey, M. D., Betancourt, D., Montes, F., & Youngblood, J. P. (2019). Surface hydrophobization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils (CNFs) using a facile, aqueous modification process and its effect on properties of epoxy nanocomposites. *Cellulose*. 26 (18), 9631-9643.
8. Neves, R. M., Ornaghi Jr, H. L., Zattera, A. J., & Amico, S. C. (2021). Recent studies on modified cellulose/nanocellulose epoxy composites: A systematic review. *Carbohydrate Polymers*. pp. 255, 1173.
9. Izee, S., Yousefi, H., Mashkour, M., & Rasouli, D. (2020). Fabrication and properties evaluation of three-layered transparent nanocomposites reinforced with cellulose and chitin nanofibers. *Iranian J. of Wood and Paper Industries*. 10 (4), 495-505. [In Persian]
10. Mokhena, T. C., & John, M. J. (2019). Cellulose nanomaterials: new generation materials for solving global issues. *Cellulose*. pp. 1-46.
11. Chirayil, C. J., Mathew, L., & Thomas, S. (2014). Reviews of recent research in nano cellulose preparation from different lignocelluloseic fibers. *Reviews on Advanced Materials Science*. 37.
12. Huang, P., Wang, C., Huang, Y., & Wu, M. (2019). Structure and properties of cellulose nanofibrils. *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Materials*. pp. 53-80.
13. de Amorim, J. D. P., de Souza, K. C., Duarte, C. R., da Silva Duarte, I., Ribeiro, F. D. A. S., Silva, G. S., ... & Sarubbo, L. A. (2020). Plant and bacterial nanocellulose: Production, properties, and applications in medicine, food, cosmetics, electronics, and engineering. A review. *Environmental Chemistry Letters*. 18 (3), 851-869.
14. Sehaqui, H., Ezekiel Mushi, N., Morimune, S., Salajkova, M., Nishino, T., & Berglund, L. A. (2012). Cellulose nanofiber orientation in nano paper and nanocomposites by cold drawing. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 4 (2), 1043-1049.
15. Parveen, S., Pichandi, S., Goswami, P., & Rana, S. (2020). Novel glass fiber reinforced hierarchical composites with improved interfacial, mechanical, and dynamic mechanical properties developed using cellulose microcrystals. *Materials and Design*. 188, 108448.
16. Segal, L. G. J. M. A., Creely, J. J., Martin Jr, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research J*. 29 (10), 786-794.
17. Berari Kordabi, M., Yousefi, H., & Khazaeian, A. (2017). Production of nanocellulose aerogel with freeze-dryer and its investigation and characteristics. Master thesis. Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources. 48p. [In Persian]
18. Bhagat, S., & Verma, P. K. (2013). Effect of filler parameter on the morphology of graphite filled epoxy composites. *International J. of Scientific and Engineering Research*, 4 (4), 459.
19. Yu, T., Soomro, S. A., Huang, F., Wei, W., Wang, B., Zhou, Z., & Hui, D. (2020). Naturally or artificially constructed nanocellulose architectures for epoxy composites: review. *Nanotechnology Reviews*. 9 (1), 1643-1659.

20. Hu, W., Chen, S., Yang, Z., Liu, L., & Wang, H. (2011). Flexible electrically conductive nanocomposite membrane based on bacterial cellulose and polyaniline. *The J. of physical chemistry B*. 115 (26), 8453-8457.
21. Kumar, S., Falzon, B. G., Kun, J., Wilson, E., Graninger, G., & Hawkins, S. C. (2020). High-performance multiscale glass fiber epoxy composites integrated with cellulose nanocrystals for advanced structural applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 131, 105801.