Journal of Korea TAPPI
Vol. 45. No. 1, 2013, 35-41p
ISSN(Print) : 0253-3200
Printed in Korea
http://dx.doi.org/10.7584/ktappi.2013.45.1.035

그라인딩 처리 횟수에 따른 나노피브릴화 셀룰로오스 매트의 공극 특성

심규정 · 류재호 · 윤혜정†

접수일(2013년 1월 29일), 수정일(2013년 2월 6일), 채택일(2013년 2월 8일)

Effect of the Number of Passes through Grinder on the Pore Characteristics of Nanofibrillated Cellulose Mat

Kyujeong Sim, Jaeho Ryu and Hye Jung Youn†

Received January 29, 2013; Received in revised form Febuary 6, 2013; Accepted Febuary 8, 2013

ABSTRACT

In this study, we investigated the effect of the number of passes through agrinder on the pore characteristics of nanofibrillated cellulose (NFC) mat. The beaten pulp suspension was used to make NFC suspension using a grinder. To evaluate the pore characteristics of a NFC mat, the surface morphology of the dried NFC mat was observed with FE-SEM and the specific surface area was analyzed with BET nitrogen gas adsorption. The structure of NFC mat was changed with the different number of passes and drying methods. The specific surface area of NFC mat increased with the increase in the number of passes. The 20-passed NFC mat had 20 times larger specific surface area (141 m^2/g) compared to the 0-passed NFC mat. The specific surface area was strongly correlated with the average pore size in NFC mat. The average pore diameter in NFC mat was calculated from the gas sorption isotherms using BJH model. The value was 13 - 15 nm, indicating that the NFC mat had mesoporous structure.

***Keywords**: Nanofibrillated cellulose, grinding, specific surface area, pore size*

1. 서 론

자연계에서 가장 풍부한 천연 고분자인 셀룰로오스는 주로 목질 또는 비목질 자원으로부터 얻어지며, 오랜 기간 동안 제지, 의류 산업 등 다양한 분야에서 사용되어 왔다. 20세기 말 과학계에서 '나노' 개념이 각광을 받기 시작한 이래로 셀룰로오스 연구에 있어서도 이전부터 지속되어 오던 연구 결과 및 기술을 바탕으로 '나

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-921, Korea)
† 교신저자 (Corresponding Author): page94@snu.ac.kr

노셀룰로오스 (nanocellulose)'에 관심을 가지고 많은 연구들이 이루어지고 있다.

나노셀룰로오스는 대표적으로 화학적 방법[1,2] 또는 기계적 방법을 이용하여 제조한다. 그 중에서도 기계적 방법으로 제조되는 나노셀룰로오스는 화학적인 방법과는 달리 제조 중에 피브릴로 분화하며 생성되기 때문에 '나노피브릴화 셀룰로오스 (nanofibrillated cellulose, NFC)'라고 부른다. 이는 1980년대에 처음 소개되었으며,[3,4] 호모게나이저 (homogenizer),[5,6] 마이크로플루다이저 (microfluidizer),[7,8] 그라인더 (grinder)[9-12] 등을 이용하여 제조할 수 있다. 일반적으로 나노피브릴화 셀룰로오스는 폭이 수 - 수십 nm, 길이는 수 μm의 크기로[11,13] 매우 큰 종횡비와 높은 비표면적을 가진다. 이로부터 유래되는 높은 강도 특성 때문에 충전제로서 바이오복합재 제조에 사용될 수 있으며,[14-16] 이 밖에도 여러 분야에서의 활용 가능성[3,4,17]을 보여 전세계적으로 활발히 연구가 이루어지고 있다.

기계적 처리로 제조한 나노피브릴화 셀룰로오스는 물을 다량 포함하는 현탁액 상태로 만들어진다. 따라서 고부가가치 제품으로 활용하기 위해서는 탈수 및 건조 등 현탁액에 존재하는 물을 제거하는 과정이 반드시 필요하다. 나노피브릴화 셀룰로오스는 건조 후 필름, 다공성 시트 또는 폼 (foam) 형태로 제조할 수 있는데, 탈수 및 건조 과정 중에 다공성 재료 내에 존재하는 공극의 크기, 부피 등을 제어할 수 있다면 필터 또는 전지의 분리막 (separator) 등으로 더욱 용도를 확장시킬 수 있다. 이를 위해서는 우선적으로 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스의 기본 특성을 알고 있어야 하며, 다공성 재료로의 제조 방법과 공극 특성을 평가할 수 있는 수단을 마련하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 기초 연구로서, 그라인딩 처리 조건 중 처리 횟수에 따라 나노피브릴화 셀룰로오스를 제조한 후 상온, 오븐, 동결건조 및 용매치환 건조 등으로 건조 방법을 달리하여, 다공성의 나노피브릴화 셀룰로오스 매트의 제조 및 공극 특성 평가 가능성을 탐색하고자 하였다. FE-SEM을 이용한 형태적 특성 관찰과 BET 질소 흡착법에 의한 비표면적 및 평균 공극 크기 측정을 통해 그라인딩 처리 횟수 및 건조 방법이 나노피브릴화 셀룰로오스 매트 내 공극 특성에 어떻게 영향하는지를 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로서 활엽수 유칼립투스 표백 크라프트 펄프(Hw-BKP, Eucalyptus)를 사용하여 나노피브릴화 셀룰로오스를 제조하였다. 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스의 용매치환을 위해 에탄올 (99.9%, Duksan chemicals, Korea), 아세톤 (99.9%, Duksan chemicals, Korea), 헥산 (95.0%, Samchun pure chemical, Korea)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조

실험용 Valley beater를 이용하여 활엽수 유칼립투스 표백 크라프트 펄프를 여수도 450 mL CSF가 되도록 고해한 후, 초기 지료 농도 2.0% 조건에서 그라인더 (Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)로 처리하여 나노피브릴화 셀룰로오스를 제조하였다. 그라인더의 운전 속도는 1500 rpm, 그라인더 내 스톤 간격은 -60 μm이었다. 그라인딩 처리 횟수는 최대 20회까지 실시하였으며, 0, 5, 10, 15, 20회 처리 샘플을 각각 채취하여 NFC 매트를 제조하였다.

2.2.2 건조 방법에 따른 나노피브릴화 셀룰로오스 매트 제조

각 농도 조건에서 처리 횟수별로 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스 현탁액을 농도 0.2%가 되도록 증류수로 희석한 후 교반하여 물에서 충분히 팽윤되도록 하였다. 진공 여과를 통해 평량 약 53 g/m^2 로 매트를 형성시킨 후 건조 방법을 달리하여 NFC 매트를 건조하였다. 상온건조와 오븐건조는 각각 23℃, 105℃에서 실시하였고, 동결건조는 -80℃에서 실시하였다. 용매치환은 Lui와 Talbot[18]가 제시한 방법을 다소 변형시켜 처리하였다. 먼저 에탄올과 증류수의 무게비가 20:80, 50:50, 80:20, 100:0이 되도록 하여 순차적으로 용매치환을 실시하였다. 이후 아세톤과 헥산 순으로 용매치환 하였다. 용매치환이 끝난 나노피브릴화 셀룰로오스 매트는 동결건조를 통해 여분의 용매를 모두 제거하였다.

2.2.3 나노피브릴화 셀룰로오스 매트의 표면 관찰

그라인딩 처리 시 처리 횟수 및 건조 방법에 따라 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스의 매트 형성 후 표면 성상을 전계방출주사현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscopy, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 관찰하였다.

2.2.4 비표면적 평가

TriStar II 3020 (Micromeritics Instrument Co., USA)를 이용하여 질소 가스 (N_2 gas) 흡착에 의한 나노피브릴화 셀룰로오스 매트의 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적을 측정하였다. 100℃에서 72시간 동안 충분히 전처리하여 샘플 내 여분의 수분을 완전히 제거한 후 -196℃에서 질소 흡착을 실시하였다. 또한 이때 얻어진 질소 흡착 및 탈착 등온곡선(adsorption and desorption isotherm)으로부터 나노피브릴화 셀룰로오스 매트의 평균 공극 직경(average pore diameter)을 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노피브릴화 셀룰로오스 매트의 표면 성상

Fig. 1은 20회 그라인딩 처리한 후 건조 방법을 달리하여 제조한 나노피브릴화 셀룰로오스 매트의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 이미지이다. Fig. 1 (a)는 상온건조, (b)는 오븐건조, (c)는 동결건조, 그리고 (d)는 용매치환 건조한 경우이다. 각각의 샘플 표면을 20,000배 배율에서 관찰한 결과 상온건조, 오븐건조한 경우는 모두 나노 스케일의 피브릴을 식별할 수 없을 정도로 거의 공극이 존재하지 않는 마치 필름과 같은 형태의 표면이 얻어졌다. 특히, Fig. 1 (c)에서 제조 직후 수분을 함유한 매트를 얼려서 동결건조하더라도 상온건조 및 오븐건조와 마찬가지로 피브릴들이 개별로 분리되지 못하고 건조 중 서로 결합했음을 볼 수 있었다. 그러나 Fig. 1 (d)에 제시된 용매치환한 경우는 그라인딩 처리에 의해 발생한 나노 피브릴들이 서로 결합하지 않고 형태를 유지한 채 존재하였고, 피브릴간에 형성된 네트워크를 통해 나노 스케일의 매우 작은 공극들이 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 따라서 나노피브릴화 셀룰로오스 매트

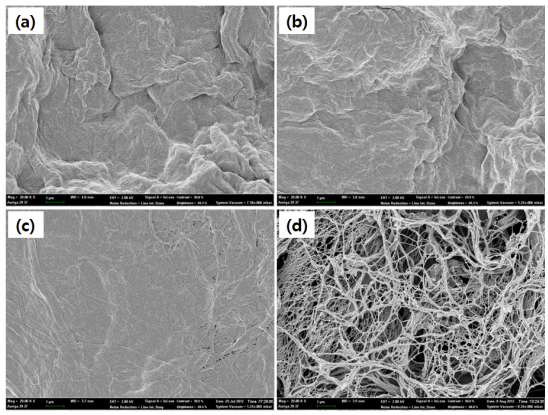

Fig. 1. FE-SEM images of surface of nanofibrillated cellulose mat prepared with the different drying methods: (a) drying at room temperature, (b) oven-drying, (c) freeze-drying, and (d) solvent exchange (×20,000).

내 나노피브릴의 형태 보존 및 공극 형성에는 여러 건조 방법 중 용매치환 건조가 가장 적절한 것으로 판단하였다.

Fig. 2는 초기 지료 농도 2.0%에서 0 - 20회까지 그라인딩 처리하여 얻어진 나노피브릴화 셀룰로오스를 에탄올-아세톤-헥산 용매치환한 후 동결건조시킨 매트의 FE-SEM 표면 이미지이다. 0회 처리는 그라인딩 처리 없이 여수도 450 mL CSF로 고해된 펄프 섬유를 의미한다. 마이크로 크기의 폭을 가지는 섬유들이 대부분이고, 고해 처리에 의해 피브릴화가 발생하여 섬유가 손상된 부분들이 극히 일부 존재하였다. 섬유와 섬유들이 서로 교차하면서 생성된 공극들은 일정한 모양이나 크기를 가지지 않았으며, 대부분 수 마이크로 이상의 큰 공극을 가졌다. 그라인더로 5회 처리된 나노피브릴화 셀룰로오스 매트 표면의 경우 온전한 형태를 유지하는 섬유들도 있는 반면, 그라인더 스톤에 의한 기계적인 처리에 의해 발생한 나노피브릴들이 섬유와 섬유 사이에 그물 구조로 네트워크를 형성하기 시작했음을 관찰할 수 있었다. 처리 횟수가 증가하면서 피브릴화에 의해 섬유 본래의 형태를 서서히 잃어 10회 처리 시에는 온전한 형태의 섬유보다는 주변에 넓게 퍼진 피브릴들이 차지하는 비율이 더 많아지기 시작했다. 처리 횟수 15회 이상에서는 온전한 형태의 섬유를 관찰하기 어려웠고, 주변으로 넓게 퍼져나간 피브릴들이 서로 네트워크를 형성하여 그 사이로 공극들의 크기가 점점 감소

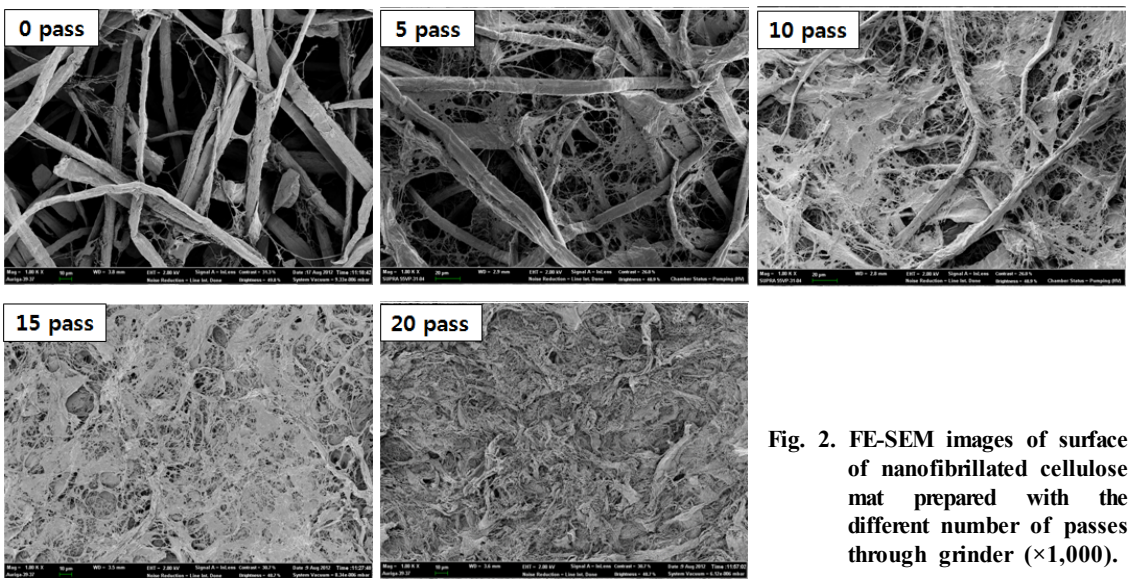

Fig. 2. FE-SEM images of surface of nanofibrillated cellulose mat prepared with the different number of passes through grinder (×1,000).

하였다. 결국 그라인딩 처리 횟수에 따라 섬유의 피브릴화 정도가 달라지기 때문에 서로 다른 크기의 공극을 생성할 수 있었으며, 이것은 향후 공극 제어를 위한 여러 방법 중 하나의 변수가 될 수 있을 것으로 판단된다.

3.2 나노피브릴화 셀룰로오스 매트의 공극 특성

그라인딩 처리 횟수에 따른 나노피브릴화 셀룰로오스 매트의 비표면적을 질소 흡착법을 이용하여 평가하였다. Fig. 3에 2.0%, 20회 조건으로 처리된 나노피브릴화 셀룰로오스 매트의 수착 등온 곡선이 제시되어 있다. 이러한 수착 등온 곡선의 종류는 크게 6가지로 분류할 수 있으며,[19] 문헌에 따르면 Fig. 3과 같은 형태는 흡착과 탈착 곡선 사이에 이력현상 (hysteresis loop)이 발생하는 type IV의 형태이다. 이러한 이력현상은 공극 내에서 흡착 물질과 흡착제간의 강한 상호작용으로 인해 가스의 응축과 증발 과정에 있어서 차이가 발생하기 때문이며, 주로 공극의 직경이 2 nm (20 Å) 이상인 mesopore 및 50 nm (500 Å) 이상인 macropore를 갖는 물질에서 일반적으로 나타난다.[20] BET 비표면적은 물질에 따라 차이는 있으나 주로 수착 등온 곡선에서 상대압력 (P/P_0)이 0.01 ~0.3인 구간으로부터 결정된다. 그라인딩 처리 횟수에 따른 BET 비표면적 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 고해 펄프 섬유인 0회 조건의 매트는 7 m^2/g의 비표면적을 나타냈고, 처리 횟수가 증가함에 따라 비표면적이 증가하여 20회 그라인딩 처리 시 최대 141 m^2/g의 높은 비표면적 값을 나타냈다. 비표면적이 크다는 것은 Fig. 1 (d)의 FE-SEM 이미지에서 볼 수 있는 것처럼 무수히 많은 나노 피브릴들이 존재하기 때문이며, 결과적으로 이들이 구성하고 있는 망상 구조로 인해 매우 작은 공극이 형성되므로, 공극의 평균 크기 변화가 비표면적의 변화 양상과 상관관계가 있음을 추측할 수 있다. 공극 크기의 분포도 측면에서는 Fig. 2의 FE-SEM 이미지 관찰을 통해 0회 처리 조건의 경우 공극의 크기가 크며 그 크기 분포가 좁고, 15회 및 20회 처리 조건의 경우 공극의 크기가 작으며 크기 분포가 좁을 것으로 생각할 수 있다. 5회 및 10회 처리 조건에 있어서는 크고 작은 공극이 혼재하기 때문에 공극 크기의 분포는 더 넓을 것으로 생각할 수 있다. 다공성의 셀룰로오스 에어로젤(cellulose aerogel)에 대해 비표면적을 평가한 기존 문헌들을 보면, Sehaqui 등[21,22]은 목재 펄프 섬유를 효소 전처리한 후 microfluidizer에 통과시켜 나노피브릴화 셀룰로오스를 제조했는데, 이 경우 117~153 m^2/g의 비표면적을 가졌고, TEMPO 처리된 펄프를 이용한 경우 건조 방법에 따른 차이는 있으나 최대 482 m^2/g의 높은 비표면적을 나타냈음을 보고하였다. 이온성 액체에 의해 얻어진 에어로젤(aerogel)에 대해

비표면적을 평가한 사례들도 보고된 바 있다. Aaltonen과 Jauhiainen[23]은 바이오매스를 구성하는 최초 성분의 종류 및 각각의 함량에 따라 이온성 액체 처리 이후 얻은 에어로젤의 비표면적이 달라졌으며 108~539 m^2/g의 비표면적을 나타냈음을 보고하였다. Deng 등[24]은 microcrystalline cellulose (MCC)를 이용하여 이온성 액체 처리 시 얻어진 에어로젤의 비표면적이 최대 186 m^2/g을 나타냈음을 보고하였다. 따라서 본 연구에서 제조된 20회 나노피브릴화 셀룰로오스 매트도 에어로젤로 이용할 수 있을 정도의 비표면적을 갖는다고 할 수 있다. 이상으로부터 최초 원료 물질의 종류, 전처리 방법, 제조 방법 등에 따라 최종적으로 비표면적이 상이한 나노피브릴화 셀룰로오스를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

질소 가스의 흡·탈착 등온곡선으로부터 셀룰로오스 에어로젤 내 공극 크기를 계산할 수 있으며, 일반적으로 BJH (Barrett-Joyner-Halendar) 모델[25]을 이용한 계산 방법이 널리 사용된다.[21,23,24] 그러나 이러한 가스 흡착 방법은 일반적으로 시료 내의 공극 직경이 300 nm 미만인 경우에만 그 값을 신뢰할 수 있다. 즉 공극 직경이 300 nm 이상의 큰 공극을 가지는 시료의 경우 공극 내에 흡착된 질소 가스 분자가 해당 영역을 공극으로 인식하지 못하기 때문에 평균 공극 크기가 매우 과소평가된다. 따라서 본 연구에서도 FE-SEM 이미지 관찰을 바탕으로 최대로 나노피브릴화가 진행된 20회 처리 조건의 나노피브릴화 셀룰로오스 매트에 대해서 공극 부피와 평균 공극 직경을 평가하였다. Fig. 5에 나타낸 공극 직경에 따른 공극 부피를 평가한 결과, 직경이 20 - 30 nm인 공극이 공극의 대부분을 차지하는 것으로 나타났다. 또한 BJH 흡착 평균 공극 직경(BJH adsorption average pore diameter)은 약 15 nm 이었고, BJH 탈착 평균 공극 직경(BJH desorption average pore diameter)은 약 13 nm 이었다. 따라서 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스 매트는 IUPAC에서 제시된 기준[19]에 따라 주로 mesopore(평균 공극 직경이 2 - 50 nm 사이)를 갖는다고 판단할 수 있다. Mesopore를 가지는 매트를 필터로 사용할 경우, 약 1 - 100 nm 크기를 가지는 물질을 제거할 수 있는 ultrafiltration 영역에 속하게 되므로 바이러스 (viruses), 박테리아 (bacteria) 및 부유물질 (suspended solids) 등을 제거하는 용도[26]로 사용할 수 있을 것으로 기대한다.

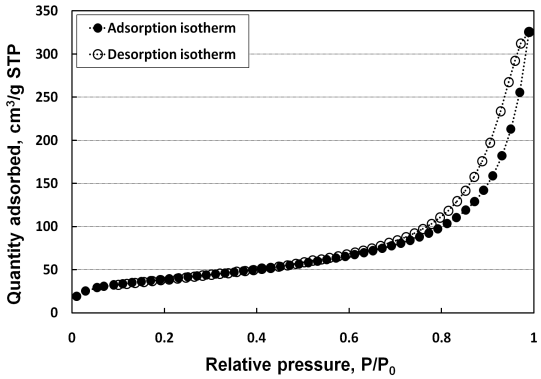

Fig. 3. Sorption isotherm of the nanofibrillated cellulose mat. The stock consistency during grinding was 2.0% and the number of passes was 20.

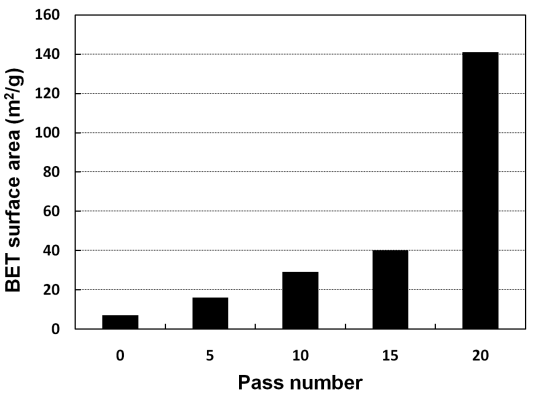

Fig. 4. Specific surface area of nanofibrillated cellulose mat with the number of passes through grinder.

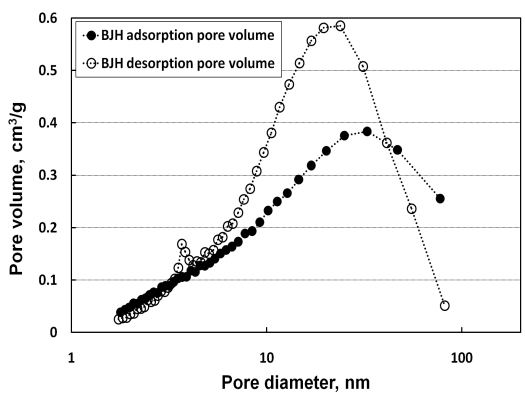

Fig. 5. Pore volume of nanofibrillated cellulose mat as a function of pore diameter.

4. 결 론

그라인딩 처리 횟수 및 건조 방법을 달리하여 나노피브릴화 셀룰로오스 매트를 제조하고, FE-SEM 관찰과 비표면적, 공극 부피 및 평균 직경 측정을 통해 나노피브릴화 셀룰로오스 매트의 공극 특성 변화를 평가하였다. 상온건조, 오븐건조 및 동결건조하여 제조된 매트에서 공극이 형성되지 못한 것에 비해, 용매치환 후 건조 시 나노피브릴간의 형태 유지 및 이들간의 네트워크 형성을 통해 매우 작은 공극들이 형성되었다. 질소흡착법을 이용한 비표면적 측정 시 처리 횟수 증가에 따라 나노피브릴화 셀룰로오스 매트의 비표면적이 증가하였으며, 비표면적이 증가할수록 공극의 평균 크기는 작아짐을 FE-SEM 이미지 관찰을 바탕으로 판단할 수 있었다. 최대로 처리된 나노피브릴화 셀룰로오스의 비표면적은 0회 처리된 매트 대비 약 20배 수준으로 증가하였다. BJH 모델을 이용한 공극 부피 및 평균 공극 크기 계산을 통해 매트는 직경이 13 - 15 nm인 mesopore를 갖는 것으로 나타났다. 이러한 mesopore의 매트는 ultrafiltration 필터로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2012011091).

인용문헌

1. Rånby, B.G., The cellulose micelles, Tappi 35(2):53-58 (1952).
2. Habibi, Y., Lucia, L.A., and Rojas, O., Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications, Chem. Rev. 110(6):3479-3500 (2010).
3. Herrick F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., and Sandberg, K.R., Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp. 37:797-813 (1983).
4. Turbak, A.F., Snyder, F.W., and Sandberg, K.R., Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp. 37:815-827 (1983).
5. Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H., and Nogi, M., Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers, Appl. Phys. A 81(6):1109-1112 (2005).
6. Nakagaito, A.N., and Yano, H., The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites, Appl. Phys. A 78(4):547-552 (2004).
7. Aulin, C., Netrval, J., Wågberg, L., and Lindström, T., Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity, Soft Matter 6(14):3298-3305 (2010).
8. Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., and Laine, J., Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength, Cellulose 17(5):1005-1020 (2010).
9. Abe, K., Iwamoto, S., and Yano, H., Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood, Biomacromolecules 8(10):3276-3278 (2007).
10. Ifuku, S., and Saimoto, H., Chitin nanofibers: preparations, modifications, and applications, Nanoscale 4(11):3308-3318 (2012).
11. Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., and Yano, H., Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites, Appl. Phys. A 89(2):461-466 (2007).
12. Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., and Yano, H., Optically transparent nanofiber paper, Adv. Mater. 21(16):1595-1598 (2009).
13. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., and Bras, J., Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review, Carbohydr. Polym. 90(2):735-764 (2012).
14. Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A., and Sain, M., Cellulosic nanocomposites: a review, Bioresources 3(3):929-980 (2008).
15. Siqueira, G., Bras, J., and Dufresne, A., Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications, Polymers 2:728-765 (2010).
16. Siró, I., and Plackett, D., Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review, Cellulose

17(3):459-494 (2010).

17. Aulin, C., Gallstedt, M., and Lindström, T., Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings, Cellulose 17(3):559-574 (2010).
18. Lui, A., and Talbot, F.D.F., Studies on the solvent exchange technique for making dry cellulose acetate membranes for the separation of gaseous mixtures, Appl. Polym. Sci. 36(8):1809-1820 (1988).
19. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., and Unger, K.K., Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report, IUPAC), Pure Appl. Chem. 66(8):1739-1758 (1994).
20. Webb, P.A., and Orr, C., Analytical methods in fine particle technology, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, pp. 56-57 (1997).
21. Sehaqui, H., Zhou, Q., and Berglund, L.A., High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC), Compos. Sci. Technol. 71(13):1593-1599 (2011).
22. Sehaqui, H., Nanofiber networks, aerogels and biocomposites based on nanofibrillated cellulose from wood, Doctoral Thesis, Stockholm, Sweden (2011).
23. Aaltonen, O., and Jauhiainen, O., The preparation of lignocellulosic aerogels from ionic liquid solutions, Carbohydr. Polym. 75(1):125-129 (2009).
24. Deng, M., Qian, Z., Du, A., van Kasteren, J., and Wang, Y., Preparation of nanoporous cellulose foams from cellulose-ionic liquid solutions, Mater. Lett. 63(21):1851-1854 (2009).
25. Barrett, E.P., Joyner, L.G., and Halenda, P.P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, J. Am. Chem. Soc. 73(1):373-380 (1951).
26. http://www.kochmembrane.com/Learning-Center/echnologies.aspx.