فيلم‌هاي زيست تخريب پذير كربوكسي متيل سلولزي اصلاح شده با پلي وينيل الكل و نانوويسكر سلولز: (۱) ويژگي‌هاي ساختاري و خواص مكانيكي

ليلا ابوالقاسمي فخري [۱] ، بابک قنبرزاده [۲*] ، جلال دهقان نيا[۳]، علي اكبر انتظامي[۴]
۱، دانشجوي كارشناسي ارشد ۲، دانشيار ۳، استاديار گروه علوم و صنايع غذايي دانشكده كشاورزي، دانشگاه تبريز
۴، استاد گروه شيمي پليمر، دانشكده شيمي، دانشگاه تبريز
(تاريخ دريافت: ۱۳۹۰/۱/۲۱ - تاريخ تصويب: ۱۳۹۱/۱/۲۹)

چكيده

در پژوهش حاضر، فيلم مخلوط كربوكسي متيل سلولز (CMC) - پلي وينيل الكل (PVOH) حاوي مقادير صفر تا ۱۰% نانوويسكر سلولز (CNW) با استفاده از روش قالب گيري توليد شده و خواص فيزيكي فيلم‌هاي توليد شده مورد بررسي قرار گرفته است. نانوكامپوزيت‌هاي CMC-PVOH-CNW با استفاده از سوسپانسيون رقيق نانوويسكرهاي سلولز تهيه شدند. سوسپانسيون نانوويسكر سلولز به وسيله هيدروليز اسيدي لينتر پنبه با استفاده از اسيد سولفوريک توليد شد كه حاوي ذرات ميله‌اي شكل با طول ميانگين ۲۴۰ nm و قطر ميانگين ۱۳ nm بود. نتايج نشان داد كه افزودن ۱۰% پلي‌وينيل الكل به فيلم CMC، مقاومت در برابر رطوبت آن را به ميزان ۶/۸۶% كاهش داده و استحكام كشش نهايي و كرنش تا نقطه شكست آن را به ترتيب به اندازه ۱۹/۲۵% و ۱۲/۲۱% افزايش مي‌دهد. بررسي ساختار فيلم‌هاي نانوكامپوزيت با استفاده از آزمون پراش اشعه X نشان داد كه نانوويسكرهاي سلولز به طور كاملاً يكنواخت در ماتريكس بيوپليمر پخش مي‌شوند. افزودن ۱۰% نانوويسكر سلولز جذب رطوبت فيلم مخلوط را به اندازۀ ۱۷/۶۵% كاهش و استحكام كشش نهايي آن را به ميزان ۴۷/۰۵% افزايش داد.

واژه‌هاي كليدي: كربوكسي متيل سلولز، بيونانوكامپوزيت، جذب رطوبت، خواص مكانيكي، الگوي پراش XRD

مقدمه

سالانه حدود ۲۰۰ ميليون تن پلاستيک سنتزي مختلف در جهان توليد مي‌شود كه بيشترين بخش اين مقدار در توليد مواد بسته‌بندي مورد استفاده قرار مي‌گيرد. فرايند تجزيه بسيار كند و آلودگي‌هاي زيست محيطي ناشي از اين مواد بسته‌بندي و مشكلات ناشي از روش‌هاي دفع آن‌ها، موجب توجه روز افزون به توسعه مواد بسته‌بندي زيست تخريب پذير، با هدف جايگزيني پليمرهاي نفتي زيست تخريب ناپذير شده است (Kolybaba *et al*., 2003; Rhim & NG, 2007). پلي‌ساكاريدها، دسته‌ي وسيعي از پليمرهاي زيست تخريب پذيرند كه بدين منظور مورد توجه قرار گرفته‌اند.

كربوكسي متيل سلولز (CMC)، بيوپليمري خطي و محلول در آب است. CMC توانايي تشكيل فيلم‌هاي يكپارچه و يكنواخت را دارد. تاكنون مطالعات متعددي بر روي ويژگي‌هاي فيلم‌هاي حاصل از مشتقات سلولز و از جمله كربوكسي متيل سلولز انجام يافته است (Park *et al*., 1993; Debeaufort & Voilley, 1997; Simon *et al*., 1998; Mohanty *et al*., 2000; Ayranci & Tunc, 2001; Embuscado & Huber, 2009). نتايج مطالعات نشان داده است كه فيلم‌هاي تهيه شده از CMC داراي مقاومت مكانيكي متوسطي بوده و به نفوذ روغن‌ها مقاومند. همچنين شفاف، فاقد بو و طعم مي‌باشند (Park *et al*., 1993; Embuscado & Huber, 2009). علاوه بر اين، فراواني و در دسترس بودن منابع آن و قيمت مناسب، از ديگر مزاياي استفاده از اين پليمر مي‌باشد (Choi & Simonsen, 2006). با اين وجود فيلم‌هاي CMC همانند ديگر فيلم‌هاي بيوپليمري قابليت رقابت با پلاستيک‌هاي سنتزي را ندارند. يكي از راهكارها براي غلبه بر محدوديت‌هاي مواد بيوپليمري، توليد فيلم‌هاي مخلوط[1] با استفاده از مخلوط كردن بيوپليمر با پليمرهاي سنتزي است. راهكار دوم توليد بيونانوكامپوزيت‌ها است. نانوكامپوزيت‌ها، مواد دوفازه‌اي هستند كه يكي از فازها حداقل در يک بعد اندازه‌ي نانو دارد (۱۰۰nm- ۱) و در يک ماتريكس پليمري پخش شده است. نانوپركننده‌ها[2] نسبت ابعاد[3] ويژه بالايي دارند و پيوستگي بسيار زياد بين سطح پركننده و

* نويسنده مسئول: Babakg1359@yahoo.com

1. Blend/Composite
2. Nano fillers
3. Aspect ratio

ماتريكس ناشي از آن‌ها، باعث اثر تقويتي عالي در چنين كامپوزيت‌هايي مي‌شود (Takahashi, 2007; Oksman *et al*., 2006).

پلي وينيل الكل (PVOH)، فراوان‌ترين پليمر سنتزي محلول در آب است (Bondeson & Oksman, 2007; Flieger *et al*., 2003). ويژگي‌هاي مكانيكي بسيار مناسب و پايداري حرارتي بالاي اين پليمر، آن را براي استفاده‌هاي صنعتي در سطح وسيع مناسب مي‌كند (Ramaraj, 2007). قابليت انحلال در آب، غير سمي بودن و زيست تخريب پذيري، از جمله ويژگي‌هايي است كه باعث استفاده گسترده از پلي وينيل الكل در زمينه بسته‌بندي شده است (Yang & Huang, 2008). از دهه ۱۹۸۰ ميلادي، مطالعات اوليه بر روي مخلوط نشاسته - پلي وينيل الكل به منظور توليد فيلم با استفاده از روش قالب گيري[1] انجام گرفته است (Otey *et al*., 1974; Chen *et al*., 1997; Zhiqiang *et al*., 1999). نتايج نشان داده است كه پلي وينيل الكل، استحكام مكانيكي، بازدارندگي و مقاومت آبي فيلم‌هاي مخلوط نشاسته را بهبود مي‌بخشد (Zhiqiang *et al*., 1999). علاوه بر اين از PVOH به منظور بهبود ويژگي انعطاف پذيري نشاسته و فرايند پذيري آن طي روزن راني نشاسته نيز استفاده شده است (Mao *et al*., 2000; Follain *et al*., 2005). گزارش علمي معتبري مبني بر بررسي تأثير پلي وينيل الكل بر روي ويژگي‌هاي كاربردي فيلم CMC، وجود ندارد.

در طول دهه گذشته، مطالعات گسترده‌اي در زمينه استفاده از نانوكريستال‌هاي پلي ساكاريدي از منابع مختلف با ماتريكس پليمري و توليد بيونانوكامپوزيت‌ها از اين طريق، انجام گرفته است (Habibi & Dufresne, 2008). نانوكريستال‌هاي سلولزي با استحكام مكانيكي بالا و پايداري شيميايي و حرارتي زياد، قابليت تقويت كنندگي و بهبود دهندگي ويژگي‌هاي پليمرها و بيوپليمرها را، حتي در مقادير كم، دارا هستند. فراواني، قيمت كم، دانسيته كم و دسترسي از منابع تجديدپذير از ديگر ويژگي‌هاي نانوكريستال‌هاي سلولزي است كه باعث تمركز مطالعات بر روي استفاده از اين نانوذرات در توليد نانوكامپوزيت‌ها شده است (Takahashi, 2007; Svagen *et al*., 2007). به كريستال سلولز كه داراي ساختار سوزني است، ويسكر اطلاق مي‌شود و كريستال‌هاي ايزوله شده، نانوويسكرهاي سلولز (CNWs)[2] ناميده مي‌شوند (Bondeson, 2007). در سال‌هاي اخير، مطالعاتي چند روي ويژگي‌هاي نانوكامپوزيت‌هاي بر پايه بيوپليمرهاي زيست تخريب پذير حاوي نانوويسكر سلولز، در ماتريكس‌هاي پليمري زيست تخريب پذير مختلف از جمله سلولز استات بوتيرات (Grunert & Winter, 2002) و كربوكسي متيل سلولز (Choi & Simonsen, 2006) به وسيله‌ي محققان انجام گرفته است. نتايج اين مطالعات نشان داده است كه كامپوزيت‌هاي پليمري مذكور، اغلب بهبود مشخصي را در خواص مكانيكي، نفوذپذيري و حرارتي، در مقايسه با پليمرهاي خالص، حتي در مقادير كم پركننده، نشان مي‌دهند. مطالعه‌ي مشخص و معتبري در مورد تأثير CNW بر روي خواص فيزيكي فيلم مخلوط CMC-PVOH گزارش نشده است.

در اين پژوهش براي اولين بار به منظور بهبود ويژگي‌هاي فيلم CMC، از دو روش اصلاحي و به طور همزمان استفاده شد: توليد فيلم مخلوط با استفاده از پلي وينيل الكل و افزودن نانوويسكر سلولز به عنوان نانوپركننده به فيلم مخلوط حاصل (توليد فيلم بيونانوكامپوزيت). سوسپانسيون نانوويسكر سلولز در اين تحقيق با استفاده از هيدروليز اسيدي لينتر پنبه توليد شد. هدف از اين پژوهش، مطالعه تأثير افزودن پلي وينيل الكل و نانوويسكر سلولز بر روي ميزان جذب رطوبت، خواص مكانيكي و ساختمان فيلم CMC بود.

مواد و روش‌ها

مواد

CMC با وزن مولكولي متوسط ۴۱۰۰۰ Da از شركت كاراگام پارسيان، PVOH با وزن مولكولي متوسط ۱۴۵۰۰۰ Da از شركت پويان، گليسرول و نيتريت كلسيم از شركت مرك خريداري گرديد. براي اندازه‌گيري ميزان جذب رطوبت نانوويسكر و فيلم‌ها، كلريد سديم و سولفات كلسيم و به منظور تيمار اسيدي و قليايي الياف پنبه به ترتيب اسيد سولفوريک ۹۸% و هيدروكسيد سديم از همين شركت خريداري شد.

تهيه سوسپانسيون نانوويسكرهاي سلولز

سوسپانسيون كلوئيدي ويسكرهاي سلولز با استفاده از تلفيقي از روش‌هاي گزارش شده در منابع (Dong *et al*., 1996; De souza lima *et al*., 2003; Aziz samir *et al*., 2004; Roohani *et al*., 2008) تهيه گرديد. از لينتر پنبه به عنوان ماده اوليه براي توليد سوسپانسيون نانوكريستال سلولز استفاده شد. به منظور اطمينان از عدم وجود ناخالصي‌ها و بالا بردن درجه خلوص سلولز، لينتر خرد شده توسط همزني مكانيكي به مدت ۱۲ ساعت در دماي اتاق، تحت تيمار با محلول NaOH، ۲% وزني، قرار گرفت. پس از شستشو، هيدروليز اسيدي الياف در دماي ۴۵ °C با محلول H_2SO_4، ۶۴% (وزني/ حجمي)، به مدت ۹۰ دقيقه انجام گرفت. جداسازي محلول اسيدي از سلولز طي

1. Casting
2. Cellulose nanowhiskers

دو مرحله سانتريفوژ و ديالیز انجام گرفت. عمل شستشو و سانتريفوژ تا رسيدن pH سوسپانسيون به بالاي ۵ تكرار شد. خروج اسيد باقي مانده از سوسپانسيون از طريق تبادل يوني با استفاده از لوله‌هاي ديالیز غشاء سلولزي (Membra -cel) (سيگما) تكميل شد. سوسپانسيون خنثي شده حاصل از ديالیز، تحت برش مكانيكي توسط همگن ساز و تيمار فرا صوتي با استفاده از اولتراسونيفاير (USD 4R) قرار گرفت. براي تعيين مقدار نانوكريستال‌ها در سوسپانسيون حاصل، از روش وزن كردن سوسپانسيون قبل و بعد از خشک كردن استفاده گرديد.

تهيه فيلم **CMC**

۲ گرم CMC در mL ۲۰۰ آب حل شد و در °C ۹۰ به مدت ۴۵ دقيقه همراه با همزدن حرارت داده شد. سپس ml ۰/۸ گليسرول (۴۰ ميلي ليتر به ازاي ۱۰۰ گرم CMC) به عنوان نرم كننده به محلول اضافه شد و حرارت دهي به مدت ۲۰ دقيقه همراه همزدن ادامه يافت. اين محلول تا دماي اتاق خنک گرديد و جهت خروج حباب‌هاي هوا به آرامي همزده شد. در ادامه، محلول تشكيل دهندۀ فيلم داخل پليت شيشه‌اي ريخته شده و در °C ۵۵ به مدت ۱۸ ساعت خشک شد.

تهيه فيلم **CMC-PVOH**

۳/۵ گرم CMC در mL ۳۰۰ آب حل شد و همراه با همزدن به مدت ۴۵ دقيقه در دماي °C ۹۰ حرارت داده شد. PVOH به ميزان ۱۰% (وزني/ وزني CMC) در mL ۵۰ آب به صورت جداگانه در °C ۹۰ به مدت ۴۰ دقيقه حرارت داده شد. محلول‌هاي CMC و PVOH با يكديگر مخلوط شده و به مدت ۳۰ دقيقه در دماي °C ۶۵ همراه با همزدن حرارت داده شد. سپس mL ۱/۴ گليسرول به محلول اضافه شده و همزدن در دماي °C ۶۵ به مدت ۲۰ دقيقه ادامه يافت. اين محلول تا دماي اتاق خنک شده و جهت خروج حباب‌هاي هوا به آرامي همزده شد. در ادامه محلول داخل پليت شيشه‌اي ريخته شده و در دماي °C ۵۵ به مدت ۱۸ ساعت خشک شد.

تهيه فيلم **CMC-PVOH-CNW**

۳/۵ گرم CMC در mL ۲۰۰ آب حل شد و همراه با همزدن به مدت ۴۵ دقيقه در دماي °C ۹۰ حرارت داده شد. PVOH به ميزان ۱۰% (وزني/ وزني CMC) در mL ۵۰ آب به صورت جداگانه در °C ۹۰ به مدت ۴۰ دقيقه حرارت داده شد. درصدهاي مختلف ۳، ۵، ۷ و ۱۰% نانوويسكر سلولز (وزني/ وزني CMC) در mL ۱۰۰ آب مقطر پخش شده و به منظور جداسازي كامل نانوذرات از يكديگر و دستيابي به نانوكريستال‌هاي منفرد سلولز، به مدت ۱۰ دقيقه تحت تيمار با امواج اولتراسونيک قرار گرفت. محلول CMC و سوسپانسيون نانوكريستال سلولز با همديگر مخلوط شده و در °C ۶۵ به مدت ۳۰ دقيقه همراه با همزدن نگهداري شد. سپس محلول PVOH به آن اضافه شده و همزدن به مدت ۶۰ دقيقه در دماي °C ۶۵ ادامه يافت. mL ۱/۴ گليسرول (۴۰ ميلي ليتر به ازاي ۱۰۰ گرم CMC) به محلول اضافه شده و همزدن در دماي °C ۶۵ به مدت ۲۰ دقيقه ادامه يافت. اين محلول تا دماي اتاق خنک شده و جهت خروج حباب‌هاي هوا به آرامي همزده شد و به منظور پخش كامل نانوذرات در ماتريكس فيلم، به مدت ۱۰ دقيقه تحت تيمار با امواج اولتراسونيک قرار گرفت. در ادامه، محلول تشكيل دهندۀ فيلم داخل پليت شيشه‌اي ريخته شده و در °C ۵۵ به مدت ۱۸ ساعت خشک شد.

با توجه به سطح ثابت پليت شيشه‌اي، حجمي از محلول فيلم‌ها با مادۀ خشک برابر محاسبه شده و داخل پليت ريخته شد تا در نهايت، ضخامت فيلم‌ها تقريباً يكنواخت بوده (حدود µm ۱۰±۱۰۰) و تأثير ضخامت بر روي خواص فيلم‌ها حذف شود.

اندازه‌گيري ضخامت فيلم

براي تعيين ضخامت فيلم‌ها از ميكرومتر Alton (ساخت چين) با دقت mm ۰/۰۱ استفاده شد. اندازه‌گيري در ۵ نقطۀ مختلف فيلم انجام گرفت و سپس از آن‌ها ميانگين گرفته شد.

آزمون ميكروسكوپ الكتروني عبوري (**TEM**)

به منظور تعيين اندازۀ ذرات نانوويسكرهاي سلولزي، از ميكروسكوپ الكتروني عبوري (TEM) (مدل Leo 906) با ولتاژ شتاب دهندۀ ۸۰ تا ۱۰۰ kV استفاده شد. سوسپانسيوني از نانوويسكرهاي سلولزي با غلظت ۷% به منظور دستيابي به كريستال‌هاي منفرد سلولز، به مدت ۲۰ دقيقه و در دو مرحله ۱۰ دقيقه‌اي همگن شده و از تيمار فراصوتي به مدت ۱۰ دقيقه و طي دو مرحله ۵ دقيقه‌اي استفاده شد. سوسپانسيون تيمار شده بر روي گريد مسي پخش شده و تصوير TEM حاصل از نانوويسكرها با بزرگنمايي ۲۷۰۰۰ به دست آمد.

آزمون ميكروسكوپ نيروي اتمي (**AFM**)

براي انجام آزمون AFM از دستگاه ميكروسكوپ پروب پويشي[1] (SPM) (مدل Dualscope/ Rasterscope C26, DME، ساخت كشور دانمارک) استفاده شد. براي ثبت تصاوير از پروب STM با پايه مستطيلي شكل (Mikromasch CSC12) و با نوک مخروطي با پوشش پلاتين با ثابت نيروي N/m ۱/۵- ۰/۱۵ استفاده شد.

1. Scanning probe microscopy

آزمون پراش اشعه **X** [1]

آزمون پراش اشعه X توسط دستگاه مربوطه (Siemens D5000، آلمان) انجام شد. براي انجام آزمون، ژنراتور توليد اشعه X در ۴۰ kV و ۴۰ mA تنظيم شد و نمونه‌ها در معرض اشعه X با طول موج ۰/۱۵۴ nm قرار گرفتند. تشعشعات بازتابشي از نمونه، در دماي محيط و در محدودهٔ زاويه 2θ = ۲-۴۰° جمع‌آوري و نمودار مربوط به شدت باز تابش آن‌ها، رسم گرديد. سرعت انجام آناليز ۴ °/min و اندازهٔ گام‌ها ۰/۰۲ ° بود. پس از رسم منحني‌ها و تشخيص پيک پراش[2]، براي تعيين فاصله بين لايه‌ها از قانون براگ[3] استفاده شد:

$$2d \sin \theta = \lambda \qquad (۱)$$

که در آن d: فاصله بين لايه‌هاي کريستالي (nm)، θ: از روي 2θ محاسبه مي‌شود. 2θ نقطه‌اي روي منحني است که پيک پراش در آن نقطه مشاهده مي‌شود. λ: طول موجي است که دستگاه در آن طول موج کار مي‌کند (۰/۱۵۴ nm).

به منظور تعيين اندازهٔ کريستال‌هاي سلولزي به وسيله الگوي پراش[4] XRD از معادله شرر[5] استفاده شد:

$$t_{hkl} = 0.9\lambda / (B_{hkl} \cos \theta_{hkl}) \qquad (۲)$$

t_{hkl}: ضخامت کريستال در واحدهاي کريستالي مشابه (hkl: انديس ميلر[6])

λ: طول موج اشعه X (۰/۱۵۴ nm).

B_{hkl}: کل عرض پيک در نصف ارتفاع بيشينه آن بر حسب راديان.

θ_{hkl}: از روي 2θ محاسبه مي‌شود. 2θ نقطه‌اي روي منحني است که پيک پراش در آن نقطه مشاهده مي‌شود.

اندازه‌گيري ميزان جذب رطوبت

براي اندازه‌گيري ميزان جذب رطوبت فيلم‌ها از روش Dofresne & Angles (2000) استفاده شد. نمونه‌هايي از فيلم‌ها با ابعاد ۰/۱ mm × ۲۳ mm × ۲۳ mm تهيه شد و در دسيکاتور حاوي سولفات کلسيم (RH = ۰%) در دماي ۲۵ °C - ۲۰ به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از توزين اوليه، نمونه‌ها به دسيکاتور حاوي محلول اشباع کلريد سديم در RH = ۷۵% منتقل شده و در دماي ۲۵ °C - ۲۰ قرار گرفتند. وزن نمونه‌ها در زمان‌هاي مختلف تا رسيدن به وزن ثابت اندازه‌گيري شده و ميزان جذب رطوبت از رابطه زير محاسبه گرديد:

$$\text{جذب رطوبت (\%)} = \frac{W_t - W_o}{W_o} \times ۱۰۰ \qquad (۳)$$

W_t: وزن نمونه پس از زمان t در RH = ۷۵%

W_o: وزن اوليه نمونه

اين آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

اندازه‌گيري خواص مکانيکي

استحکام کشش نهايي[7] (UTS) و کرنش تا نقطه شکست[8] (SB) فيلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانيکي Zwick/Roell (مدل FR010، ساخت کشور آلمان) و طبق استاندارد ASTM D882-91 (1996) اندازه‌گيري شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبي ۵۵% و دماي ۲۵ °C - ۲۰ واجد شرايط شدند و سپس سه نمونه از هر کدام از فيلم‌ها به شکل دمبلي با ابعاد ۰/۵ × ۸ cm بريده شد و در بين دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اوليه بين دو فک و سرعت حرکت فک بالايي به ترتيب ۵۰ mm و ۵ mm/min تعيين و داده‌ها توسط يک کامپيوتر ثبت گرديد.

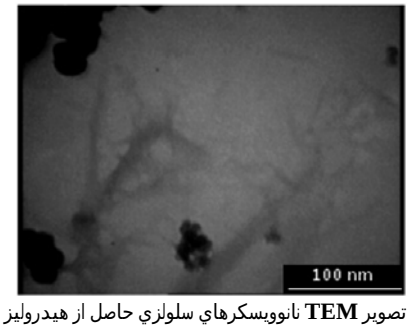
تحليل آماري

همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفي انجام شدند. تحليل و ارزيابي (ANOVA) با استفاده از مدل خطي (G.L.M) نرم افزار آماري SPSS 11.5 در سطح احتمال ۵% ($p < ۰/۰۵$) و آزمون چند دامنه‌اي دانکن براي تأييد وجود اختلاف بين ميانگين‌ها انجام گرفت.

نتايج و بحث

ميکروسکوپ الکتروني عبوري (**TEM**)

نانوويسکرهاي سلولزي به صورت دسته‌هايي از رشته‌هايي با ميانگين قطر برابر با ۱۳ nm در تصوير TEM ديده شدند (شکل ۱). به دليل طرز قرارگيري اين نانورشته‌ها، و نامشخص بودن انتهاي هر رشته در تصوير، تعيين ميانگين طول آن‌ها با اين روش امکان‌پذير نبود.

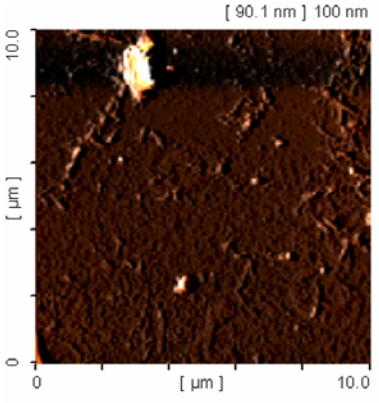


شکل ۱- تصوير **TEM** نانوويسکرهاي سلولزي حاصل از هيدروليز اسيدي لينتر پنبه

1. X-ray diffraction
2. Diffraction peak
3. Bragg 's law
4. Diffractogram
5. Scherrer equation
6. Miller index
7. Ultimate tensile strength
8. Strain to break

ميكروسكوپ نيروي اتمي (AFM)

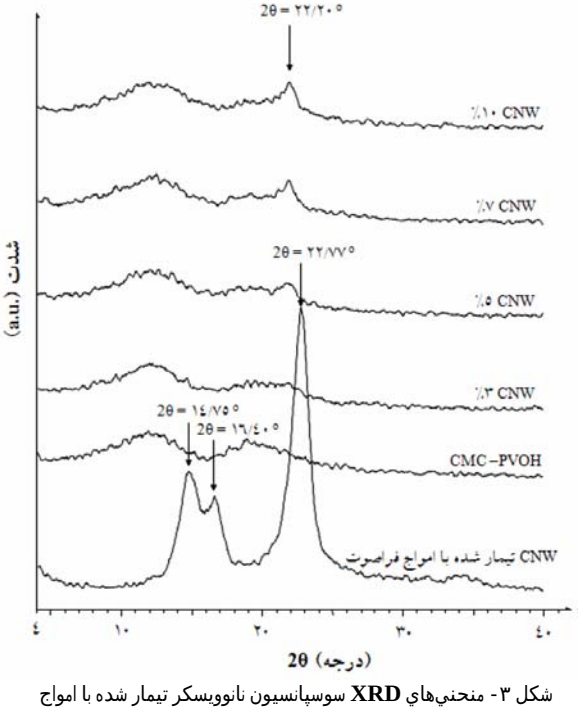
تصوير توپوگرافي حاصل از (AFM) براي سوسپانسيون رقيق نانوويسكرهاي سلولزي حاصل از لينتر پنبه شامل نانوويسكرهاي تجمع يافته و مجزا (منفرد) است (شكل ۲). همان طور كه در تصوير مشاهده مي‌شود، اين عناصر سلولزي داراي شكل ميله‌اي مي‌باشند. با استفاده از اين تصوير قطر ذرات در دامنه ۱۰-۱۶ nm و طول آن‌ها در دامنه ۱۰۰-۳۸۰ nm به دست آمد. بدين ترتيب مقادير ميانگين طول (L) و قطر (D) به ترتيب حدود ۲۴۰ nm و ۱۳ nm، و ميانگين نسبت ابعاد (L/D) براي اين نانوذرات حدود ۱۸/۴۶ به دست آمد.



شكل۲- تصوير توپوگرافي نانوويسكرهاي سلولز حاصل از هيدروليز اسيدي لينتر پنبه

پراش اشعه X

نحوه‌ي پخش و توزيع ذرات تقويت كننده در فيلم، خواص كاربردي آن را تحت تأثير قرار مي‌دهد. به منظور بررسي نحوهٔ توزيع و پخش نانوذرات سلولزي در ماتريكس فيلم بيونانوكامپوزيت از آزمون پراش اشعه X استفاده شد. همچنين قطر متوسط كريستال‌ها، با استفاده از پيك پراش نانوويسكرها، توسط معادله شرر، تعيين شد. شكل (۳) منحني‌هاي XRD سوسپانسيون رقيق نانوويسكر، فيلم مخلوط و نمونه‌هاي بيونانوكامپوزيت حاوي نانوكريستال سلولز را نشان مي‌دهد. با استفاده از معادله شرر، ميانگين ضخامت (قطر) نانوكريستال‌ها برابر با ۱۱/۳۱ nm به دست آمد كه به مقدار ميانگين به دست آمده توسط تصاوير AFM (۱۳ nm) نيز نزديک است. همان طور كه در شكل (۳) مشاهده مي‌شود، آناليز پراش اشعه X براي نانوويسكر سلولز، پيك‌هايي در ۲۲/۷۷، ۱۶/۴۰ و ۱۴/۷۵ درجه نشان مي‌دهد. مقادير d متناظر با زواياي ذكر شده به ترتيب برابر با ۶/۰، ۵/۴ و ۳/۹ آنگستروم است كه مطابق با الگوي پراش پلي مورف سلولز I مي‌باشد. يعني ساختار كريستالي نانوويسكرهاي سلولز شامل كريستال‌هاي سلولز I است (Eichhorn & Young, 2001; Choi & Simonsen, 2006; Oksman *et al*., 2006; Brown, 2007). با افزودن ۳% CNW به ماتريكس CMC-PVOH هيچ پيک پراشي در الگوي پراش مشاهده نمي‌شود كه دليل اين مطلب مقدار كم CNW اضافه شده و پخش مناسب نانوذرات در ماتريكس CMC-PVOH است. با افزايش مقدار CNW، پيک پراشي در ۲۲/۲۰° = 2θ با d برابر با ۴/۰ A مشاهده مي‌شود كه به كريستال‌هاي سلولز I نسبت داده مي‌شود. همان طور كه در منحني‌ها مشاهده مي‌شود اگر چه با افزايش مقدار CNW، شدت پيک پراش تغيير كرده است ولي هيچ پيک اضافي يا انتقال پيک در زواياي پراش با افزايش غلظت نانوذرات مشاهده نمي‌شود، بنابراين مي‌توان نتيجه‌گيري كرد كه الگوي پراش نانوكامپوزيت‌ها، تنها حاصل جمع الگوي پراش مربوط به فيلم CMC-PVOH و نانوويسكرها بوده و به علت پخش مناسب نانوذرات در ماتريكس پليمري شدت پيک نانوويسكرها در نانوكامپوزيت‌هاي حاصل، در مقايسه با نانوويسكر خالص، كاهش يافته است.



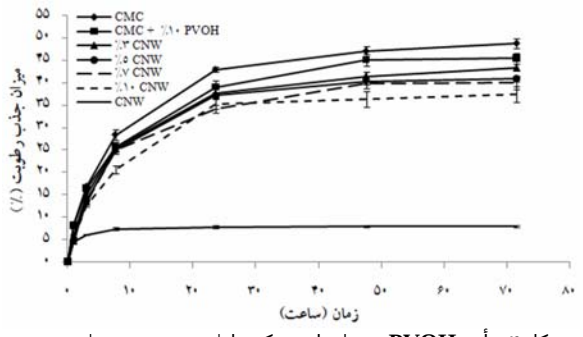
شكل ۳- منحني‌هاي **XRD** سوسپانسيون نانوويسكر تيمار شده با امواج فراصوت، فيلم مخلوط **CMC-PVOH** و فيلم‌هاي بيونانوكامپوزيت حاوي درصدهاي مختلف **CNW**.

جذب رطوبت

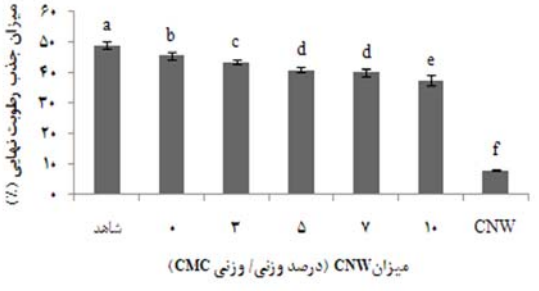
فيلم‌هاي پلي ساكاريدي به دليل دارا بودن گروه‌هاي آب دوست زياد در طول زنجير خود، قابليت جذب رطوبت بالايي را از خود نشان مي‌دهند. مقاومت فيلم‌هاي پليمري در برابر رطوبت از نظر نگه‌داري مواد غذايي بسيار مهم است. ميزان

جذب رطوبت با گذشت زمان براي پودر CNW، فيلم CMC، فيلم مخلوط CMC-PVOH و فيلم‌هاي نانوكامپوزيت CMC-PVOH-CNW در رطوبت نسبي ۷۵% در شكل (۴) نشان داده شده است. شكل (۵) نيز ميزان جذب رطوبت نهايي ذرات نانوكريستال و فيلم‌ها را پس از رسيدن به حالت تعادل رطوبتي (پس از ۷۲ ساعت) نشان مي‌دهد. به دليل ويژگي‌هاي آبدوستي CMC، فيلم خالص CMC قابليت جذب رطوبت بالايي را از خود نشان مي‌دهد (۴۸/۷۷% در رطوبت نسبي ۷۵%). اما همان طور كه در شكل (۴) و (۵) مشاهده مي‌شود، افزودن پلي‌وينيل الكل قادر است جذب رطوبت فيلم CMC را كاهش دهد. با افزودن ۱۰% پلي وينيل الكل، ۶/۸۶% كاهش در جذب رطوبت فيلم CMC مشاهده گرديد. اين نشان مي‌دهد كه PVOH قادر است مقاومت فيلم CMC در برابر رطوبت را افزايش دهد. جذب رطوبت يک فيلم به ويژگي آبدوستي پليمر يا بيوپليمر تشكيل دهندهٔ آن و وجود حفرات و فضاهاي خالي در بين زنجيرها بستگي دارد. احتمالاً برقراري پيوند بين زنجيرهاي دو پليمر CMC و PVOH، به كاهش گروه‌هاي OH آزاد در ماتريكس مي‌انجامد و از اين نظر مي‌تواند به كاهش جذب رطوبت كمک كند. از طرف ديگر، PVOH قادر است با گروه‌هاي هيدروكسيل و كربوكسيل CMC تشكيل پيوند داده و ايجاد اين ساختار مستحكم و منسجم با كاهش فضاهاي آزاد براي نفوذ رطوبت، مي‌تواند سرعت نفوذ مولكول‌هاي آب را به درون فيلم كاهش دهد. تأثير افزودن PVOH بر روي ويژگي جذب رطوبت فيلم CMC تاكنون در هيچ منبع علمي مورد بررسي قرار نگرفته است. اما ساير محققان نتايج مشابهي را در مورد تأثير PVOH بر روي كاهش ميزان جذب رطوبت فيلم نشاسته گزارش كرده‌اند (Zhiqiang *et al*., 1999).

ميزان جذب رطوبت CNW و فيلم CMC-PVOH پس از گذشت ۷۲ ساعت، به ترتيب ۸/۰۲% و ۴۵/۴۲% است. اين نشان مي‌دهد كه جذب رطوبت CNW در مقايسه با ماتريكس پليمري CMC-PVOH بسيار كمتر است. همان طور كه مشاهده مي‌شود، ميزان جذب رطوبت فيلم‌هاي نانوكامپوزيت، كمتر از فيلم مخلوط است. اين ميزان براي فيلم حاوي ۳% CNW، ۴۳/۳۶% محاسبه گرديد. با افزايش ميزان CNW، ميزان جذب رطوبت فيلم‌ها نيز كاهش نشان داد. با افزايش مقدار CNW به ۷%، ۱۲/۰۳% كاهش در ميزان جذب رطوبت فيلم مخلوط مشاهده شد و كمترين ميزان جذب رطوبت در غلظت ۱۰% CNW در فيلم‌ها مشاهده گرديد (۳۷/۴۱%). اين نتايج نشان مي‌دهد كه CNW قادر است مقاومت فيلم CMC-PVOH در برابر رطوبت را افزايش دهد.



شكل ۴- تأثير **PVOH** و ميزان نانوويسكر سلولز بر روي جذب رطوبت فيلم **CMC** و **CMC-PVOH**



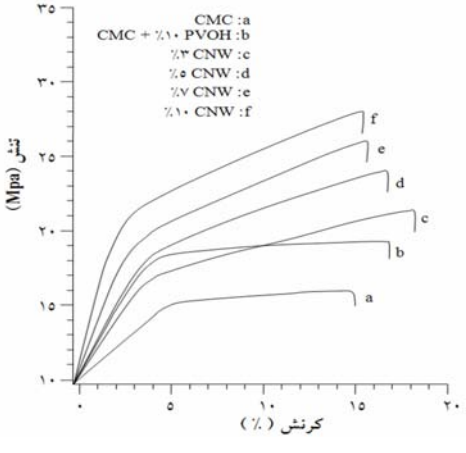
شكل ۵- ميزان جذب رطوبت نهايي ذرات نانوكريستال سلولز و فيلم‌ها پس از ۷۲ ساعت. تمام نمونه‌ها به جز نمونهٔ شاهد حاوي ۱۰گرم پلي وينيل الكل به ازاي ۱۰۰گرم **CMC** مي‌باشند. (حروف غير مشابه نشان دهندهٔ وجود اختلاف در سطح ۵% است).

كاهش در ميزان جذب رطوبت فيلم‌ها در اثر افزودن CNW به ماتريكس فيلم را مي‌توان اين چنين توضيح داد كه، تشكيل ساختار شبكه‌اي سه بعدي ناشي از پيوندهاي هيدروژني قوي بين ويسكرهاي سلولزي و همچنين پيوندهاي هيدروژني قوي بين ذرات اين نانوپركننده و زنجيرهاي CMC و PVOH، باعث ايجاد ساختار منسجم، يكپارچه و قوي با پيوستگي بالا و فضاهاي آزاد كم مي‌شود كه قابليت نفوذ رطوبت را به داخل ماتريكس فيلم كاهش مي‌دهد. تشكيل چنين شبكه ناشي از پركننده‌هاي ميله‌اي شكل پلي ساكاريدي، توسط Angles & Dofresne (2000) نيز گزارش شده است. با افزايش غلظت نانوپركننده، اين ساختار فشرده و كريستالي توسعه پيدا كرده، منافذ موجود بين زنجيرها كاهش يافته و بدين ترتيب نفوذ مولكول‌هاي آب و ميزان جذب رطوبت فيلم‌ها نيز كاهش مي‌يابد. از طرفي به علت ويژگي كريستالي نانوكريستال سلولز، آن خود داراي آب‌دوستي پايين‌تري نسبت به ماتريكس پليمري است كه در نتيجه در صورت پخش يكنواخت، موجب كاهش جذب رطوبت خواهد شد. اثر نانوكريستال سلولز بر روي فيلم CMC تاكنون در هيچ منبع علمي مورد بررسي قرار نگرفته است. گزارش‌هايي مبني بر كاهش جذب رطوبت فيلم‌هاي نانوكامپوزيت حاصل از نشاسته در اثر افزودن نانوكريستال‌هاي

سلولز نيز وجود دارد (Ban *et al*., 2006; Cao *et al*., 2008; Cao *et al*., 2008). دليل كاهش ميزان جذب رطوبت در سه منبع بررسي شده اخير ۱- دارا بودن ويژگي جذب رطوبت كم نانوكريستال‌هاي سلولز ۲- پيوندهاي هيدروژني بين نانوپركننده- نانوپركننده و نانوپركننده- ماتريكس فيلم ذكر شده است. در مطالعه ديگري كاهش ميزان جذب رطوبت فيلم پروتئين سويا در اثر افزودن نانوكريستال سلولز گزارش شده است (Wang *et al*., 2006). در بررسي ديگري كه توسط محققين انجام گرفته افزايش ميزان جذب رطوبت فيلم در اثر افزودن نانوكريستال‌هاي نشاسته به فيلم حاصل از پروتئين سويا (Zheng *et al*., 2009) مشاهده شده است. اين مسئله به خصوصيت آب‌دوستي نانوذرات و پيوند با ماتريكس فيلم و تخريب بخش‌هاي كريستالي ماتريكس و در نتيجه سهولت نفوذ مولكول‌هاي آب نسبت داده شده است (Zheng *et al*., 2009).

خواص مكانيكي

سامانه بسته‌بندي با داشتن ويژگي‌هاي مكانيكي مطلوب، از فساد محصول توسط عوامل فيزيكي ممانعت كرده و با حفظ ويژگي‌هاي كاربردي ماده بسته بندي، كيفيت مواد را در طول ذخيره و حمل و نقل حفظ مي‌كند. منحني‌هاي كشش- كرنش فيلم‌هاي CMC، CMC-PVOH و نانوكامپوزيت‌هاي CMC-PVOH حاوي مقادير مختلف ناوويسكر سلولز (۳، ۵، ۷ و ۱۰%)، در شكل (۶) نشان داده شده است. تمامي فيلم‌ها ويژگي‌هاي مكانيكي يک مادهٔ ضربه خوار[1] را نشان مي‌دهند و با افزايش ميزان نانوويسكر سلولز انتقال از رفتار ضربه خوار به ترد مشاهده نمي‌شود و ويژگي سفتي[2] افزايش مي‌يابد.



شكل ۶- منحني‌هاي تنش به كرنش فيلم **CMC-PVOH** و فيلم‌هاي بيونانوكامپوزيت حاوي درصدهاي مختلف ناوويسكر سلولز

1. Ductile
2. Toughness

جدول ۱- استحكام كشش نهايي (**UTS**) و كرنش تا نقطهٔ شكست (**SB**) فيلم‌ها*.

نمونه	(MPa) UTS	SB(%)
شاهد	۱۶/۰۴ ± ۰/۸۸ f	۱۴/۸۵ ± ۰/۶۰c
صفر	۱۹/۱۲ ± ۰/۷۴ e	۱۶/۶۶ ± ۰/۴۶ b
۳	۲۱/۳۲ ± ۰/۶۶ d	۱۸/۱۰ ± ۰/۶۱a
۵	۲۴/۱۹ ± ۰/۶۹ c	۱۶/۷۹ ± ۰/۵۱b
۷	۲۶/۲۸ ± ۰/۹۳ b	۱۵/۶۴ ± ۰/۸۴ b,c
۱۰	۲۸/۱۲ ± ۱/۲۲ a	۱۵/۲۴ ± ۰/۶۹ c

* تمام نمونه‌ها به جز نمونه شاهد حاوي ۱۰گرم پلي وينيل الكل به ازاي ۱۰۰گرم **CMC** مي‌باشند. (حروف غير مشابه نشان دهندهٔ وجود اختلاف در سطح ۵% است).

جدول (۱) استحكام كشش نهايي (UTS) و كرنش تا نقطه شكست (SB) فيلم‌ها را نشان مي‌دهد. با افزودن PVOH به ماتريكس CMC، UTS و SB افزايش مي‌يابد. به طور كلي، ويژگي‌هاي مكانيكي يک كامپوزيت، نه تنها به خواص مكانيكي هر كدام از پليمرهاي تشكيل دهندهٔ آن وابسته است، بلكه نوع برهمكنش‌هاي بين پليمري نيز خواص مكانيكي فيلم كامپوزيت حاصل از اختلاط آن دو را تحت تأثير قرار مي‌دهد. مي‌توان گفت كه استحكام مكانيكي بالاي فيلم حاصل از PVOH از يک سو و خطي بودن زنجيرهاي پلي وينيل الكل و در نتيجه امكان برقراري پيوندهاي هيدروژني بيشتر و قوي‌تر بين زنجيرهاي دو پليمر CMC و PVOH از سوي ديگر، باعث تقويت شبكه بيوپليمر CMC شده و به بهبود خواص كششي فيلم كمک مي‌كند. به عبارت ديگر، با افزايش تعداد و شدت برهمكنش‌ها در اثر حضور PVOH، فيلم CMC مقاومت بالاتري نسبت به كشش و انعطاف‌پذيري بيشتري از خود نشان مي‌دهد. نتايج مشابهي در مورد افزايش استحكام كششي فيلم نشاسته (Zhiqiang *et al*., 1999) و UTS و SB فيلم نانوكامپوزيت نشاسته- نانورس (Dean *et al*., 2008) در اثر افزودن PVOH به ماتريكس فيلم گزارش شده است. در مورد تأثير PVOH بر روي ويژگي‌هاي مكانيكي فيلم CMC تاكنون مطالعه‌اي انجام نگرفته است.

همان طور كه مشاهده مي‌شود، افزودن نانوويسكرهاي سلولز باعث افزايش معني‌داري در مقدار UTS فيلم مخلوط CMC-PVOH شده است. با افزايش مقدار نانوپركننده، مقدار UTS فيلم‌ها نيز به طور معني‌داري افزايش يافته است. افزايش مقدار پركننده از صفر به ۳٪، UTS فيلم را از ۱۹/۱۲ MPa به ۲۱/۳۲ MPa افزايش داده است، اين در حالي است كه SB نيز از ۱۶/۶۶ به ۱۸/۱۰% افزايش يافته است. همان طور كه مشاهده مي‌شود، نانوويسكر سلولز در غلظت كم (۳%) باعث افزايش SB و در غلظت‌هاي زياد (۱۰%) باعث كاهش اين پارامتر شده است.

اين در حالي است که در غلظت‌هاي بين اين دو مقدار (۵ و ۷%) تغيير معني‌داري در SB فيلم‌ها مشاهده نمي‌شود. نتايج نشان داد که بيشترين مقدار UTS و کم‌ترين مقدار SB در فيلم‌هاي حاوي ۱۰% CNW مشاهده مي‌شود. Favier *et al.* (1997) و Hajji *et al.* (1996) تشکيل شبکه‌اي از نانوويسکرهاي سلولزي به وسيله پيوندهاي هيدروژني در نانوکامپوزيت‌هاي حاوي آن را گزارش کرده‌اند. Samir *et al.* (2005) بهبود در ويژگي‌هاي مکانيکي کامپوزيت‌ها را به تشکيل شبکه‌اي محکم با باندهاي هيدروژني از ويسکرهاي سلولزي که با مکانيسم نفوذي ايجاد مي‌شوند، نسبت مي‌دهند. اثرات تقويت کنندگي ذرات سلولزي مورد استفاده به عنوان پرکننده، ناشي از ايجاد شبکه بين ذرات نفوذ کننده مي‌باشد که توسط پيوندهاي هيدروژني بين گروه‌هاي هيدروکسيل ايجاد مي‌شود (Takahashi, 2007). بدين ترتيب افزايش استحکام کشش نهايي و کاهش SB فيلم‌هاي حاوي نانوويسکر در اين پژوهش، به برهمکنش‌هاي قوي ناشي از پيوندهاي هيدروژني بين نانوويسکرهاي سلولزي نسبت داده مي‌شود که اين برهمکنش‌ها باعث تشکيل شبکه مستحکم سلولزي تشکيل شده در داخل ماتريکس فيلم مي‌شوند. برهمکنش‌هاي هيدروژني قوي بين نانوويسکرهاي سلولزي و پليمرهاي تشکيل دهندهٔ ماتريکس فيلم نيز فاکتور مؤثر ديگري است که بايد به آن اشاره کرد. علاوه بر اين ويژگي‌هاي خود نانوکريستال‌هاي سلولزي که از استحکام مکانيکي بالايي برخوردارند، در بهبود ويژگي‌هاي مکانيکي نقش مهمي دارد. زماني که ذرات قادر به پراکندگي يکنواخت در ماتريکس فيلم نيستند، فاز مجزايي را در کامپوزيت تشکيل داده و مشخصات مشابه با ميکروکامپوزيت‌ها يا ضعيف‌تر از آن‌ها را نشان مي‌دهند. بهبود ويژگي‌هاي مکانيکي زماني حاصل مي‌شود که پرکننده‌هاي سلولزي به طور کامل در ماتريکس پراکنده شوند و ساختاري با جدايش نسبي [1] يا ساختار با جدايش کامل [2] حاصل شود (Alexandre & Dubois, 2000). افزايش استحکام کششي با افزايش در غلظت CNW در اين پژوهش، نشان دهندهٔ پخش مناسب CNW و ساختار همگن نانوکامپوزيت‌هاي تشکيل شده است. اثر CNW بر روي ويژگي‌هاي مکانيکي فيلم مخلوط CMC-PVOH مورد بررسي قرار نگرفته است ولي افزايش در استحکام کششي و کرنش تا نقطه شکست فيلم CMC توسط Choi & Simonsen (2006) گزارش شده است. افزايش استحکام کششي به اثر تقويت‌کنندگي نانوذرات نسبت داده شده است. اثر نانوکريستال سلولز بر فيلم‌هاي زيست تخريب پذير نشاسته افزايش استحکام کششي و کاهش ازدياد طول تا نقطه شکست را نشان داده است (Cao *et al.*, 2008)، اين نيز به اثر تقويتي کريستال‌هاي پخش شده در ماتريکس نشاسته و ايجاد باندهاي هيدروژني قوي بين مولکول‌هاي کريستال سلولز و نشاسته نسبت داده شده است. افزودن ۷% ويسکرهاي سولفوناته، انرژي کششي فيلم‌هاي گزيلان را به ميزان ۴۴۵% و مقاومت کششي فيلم‌ها را به ميزان ۱۴۱% افزايش مي‌دهد. بهبود در ويژگي‌هاي مکانيکي اين کامپوزيت‌ها به تشکيل شبکه‌اي محکم با باندهاي هيدروژني از ويسکرهاي سلولزي نسبت داده شده است (Ragauskas, 2007). به طور کلي فيلم‌هاي حاوي CNW در تحقيق حاضر، ويژگي‌هاي مکانيکي (مقاومت به کشش و انعطاف‌پذيري) بهتري نسبت به فيلم شاهد داشتند و افزودن CNW موجب افت در انعطاف‌پذيري (SB) فيلم‌ها نگرديده است.

نتيجه‌گيري کلي

نتايج حاصل از اين پژوهش بيانگر افزايش مقاومت در برابر رطوبت و بهبود خواص مکانيکي فيلم CMC در اثر افزودن ۱۰% (وزني/ وزني CMC) PVOH، بدون ايجاد تغيير در خواص ظاهري آن است. آزمون پراش اشعه X، پخش مناسب نانوويسکرهاي سلولزي را در ماتريکس فيلم نشان داد. نانوويسکر سلولز با پخش و توزيع يکنواخت و ايجاد برهمکنش‌هاي قوي با ماتريکس پليمري، مقاومت در برابر رطوبت و خواص مکانيکي فيلم‌ها را بهبود بخشيد.

سپاسگزاري

نگارندگان مقاله بدين وسيله مراتب سپاس و قدرداني خود را از دانشگاه صنعتي سهند تبريز، شرکت مهار فن ابزار (تهران)، سازمان زمين شناسي و اکتشافات معدني شمال غرب کشور و دانشگاه علوم پزشکي تبريز (پشمينه) اعلام مي‌دارند.

1. Intercalated
2. Exfoliated

REFERENCES

Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties, and uses of a new class of materials. *Material Science and Engineering*, 28, 1-63.

Angles, M. N., & Dufresne, A. (2000). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules*, 33, 8344-8353.

ASTM. (1996). Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-91. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

Ayranci, E., & Tunc, S. (2001). The effect of fatty acid content on water vapor and carbon dioxide transmissions of cellulose-based edible films. *Food Chemistry,* 72, 231-236.

Aziz Samir, M. A. S., Alloin, F., Sanchez, J-Y., & Dufresne, A. (2004). Cellulose nanocrystals reinforced poly (oxyethylene). *Polymer*, 45(12), 4033-4041.

Ban, W., Song, J., Argyropoulos, D. S., & Lucia, L. A. (2006). Improving the physical and chemical functionality of starch-derived films with biopolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2542–2548.

Bondeson, D. (2007). *Biopolymer-based nanocomposites: processing and properties*. Ph. D. dissertation, Norwegian University of Science and Technology.

Bondeson, D., & Oksman, K. (2007). Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alchol. *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(12), 2486-2492.

Brown, E. E. (2007). *Bacterial cellulose/thermoplastic polymer nanocomposites*. Master of Science Dissertation, Washington state university.

Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Muir, A. D., & Falk, G. (2008). Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *Express Polymer Letters*, 2(7), 502-510.

Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Stumborg, M., & Huneault, M. A. (2008). Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 3804-3810.

Chen, L., Imam, S. H., Gordon, S. H., & Greene, R. V. (1997). Starch- polyvinyl alcohol crosslinked film— performance and biodegradation. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 5(2), 111-117.

Choi, Y., & Simonsen, J. (2006).Cellulose nanocrystal-filled carboxymethyl cellulose nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(3), 633-639.

Dean, K. M., Do, M. D., Petinakis, E., & Yu, L. (2008). Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly (vinyl alcohol)/montmorillonite micro- and nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68, 1453-1462.

Debeaufort, F., & Voilley, A. (1997). Carboxymethylcellulose-based edible films and coatings: 2. Mechanical and thermal properties as a function of plasticizer content. *Journal of Food Engineering,* 61, 459-466.

De Souza Lima, M. M., Wong, J. T., Paillet, M., Borsali, R., & Pecora, R. (2003). Translational and rotational dynamics of rodlike cellulose whiskers. *Langmuir*, 19(1), 24-29.

Dong, X. M., Kimura, T., Revol, J. F, & Gray, D. G. (1996). Effect of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites. *Langmuir*, 12(8), 2076-2082.

Eichhorn, S. J., & Young, R. J. (2001). The young's modulus of a microcrystalline cellulose. *Cellulose*, 8, 197-207.

Embuscado, M. E., & Huber, K. C. (2009). Edible films and coatings for food applications. *Materials and Process Technology*, pp. 1-410.

Favier, V., Canova, G., Shrivastava, S., & Cavaille, J. Y. (1997). Mechanical percolation in cellulose whiskers-synthetic polymer nanocomposites. *Polymer Enging Science*, 37(10), 1732-1739.

Flieger, M., Kantorova, M., Prell, A., Rezanka, T., & Votruba, J. (2003). Biodegradable plastics from renewable sources. *Folia Microbiologica*, 48(1), 27-44.

Follain, N., Joly, C., Dole, P., & Bliard, C. (2005). Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 60,185-192.

Grunert, M., & Winter, W. T. (2002). Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1-2), 27-30.

Habibi, Y., & Dufresne, A. (2008). Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals. *Biomacromolecules*, 9, 1974–1980.

Hajji, P., Cavaille, J. Y., Favier, V., Gauthier, C., & Vigier, G. (1996). Tensile behavior of nanocomposites from latex and cellulose whiskers. *Polymer Composites*, 17(4), 612-619.

Kolybaba, M. , Tabil, L. G. , Panigrahi, S. , Crerar, W. J. , Powell, T. & Wang, B. (2003). Biodegradable polymers: past, present, and future. *The Society for Engineering in Agricultural, Food, and Biological Systems*, 1-15.

Mao, L., Imam, S., Gordon, S., Cinelli, P., & Chiellini, E. (2000). Extruded cornstarch- glycerol-polyvinyl alcohol blends: Mechanical properties, morphology, and biodegradability. *Journal of Polymers and Environment*, 8(4), 205-211.

Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymer and composites: An overview. *Journal of Macromolecular Materials and Engineering*, 276/277, 1–24.

Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D. & Kvien, I. (2006). Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66, 2776-2784.

Otey, F., Mark, A., Mehltretter, C., & Russell, C. (1974). Starch-based film for degradable agricultural mulch. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 13, 90-95.

Park, H. J., Weller, C. L., Vergano, P. J., & Testin, R. F. (1993). Permeability and mechanical properties of cellulose based edible films. *Journal of Food Science*, 58(6): 1361-1364.

Ragauskas, A. J. (2007). In proccedings of the microfibrills and nanotechnology, Pulpuper 2007, June. Helsinki, Finland.

Ramaraj, B. (2007). Crosslinked poly (vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies. *Journal of Applied Polymer*

Science, 103, 909-916.

Rhim, J-W., & NG, P.K.W. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47, 411-433.

Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N. M., Ebrahim, Gh., Karimi, A. N., & Dufresne, A. (2008). Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44, 2489-2498.

Samir, A. , Alloin, F., & Dufresne, A. (2005). Review of recent research in to cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6(2), 612-626.

Svagen, A. J., Azizi Samir, M. A. S., & Berglund, L. A. (2007). Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. *Biomacromolecules*, 8, 2556-2563.

Takahashi, Y. (2007). Cellulose nanoparticles: A route from renewable resources to biodegradable nanocomposites. Ph. D. dissertation, State university of New York.

Wang, Y., Cao, X., & Zhang, L. (2006). Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics. *Macromoleculer Bioscience*, 6, 524-531.

Yang, S-Y., & Huang, Ch-Y. (2008). Plasma treatment for enhancing mechanical and thermal properties of biodegradable pva/starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2452-2459.

Zheng, H., Ai, F., Chang, P. R., Huang, J., & Dufresne, A. (2009). Structure and properties of starch nanocrystal-reinforced soy protein plastics. *Polymer Composites*, 1002, 474-480.

Zhiqiang, L., Yi, F., & Xiao-su, Y. (1999). Thermoplastic starch/pval compounds: preparation, processing, and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 2667-2673.