

مقایسه ریزساختار، توپوگرافی و آبدوستی سطحی فیلم‌های آلیاژی نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل حاوی نانو کریستال سلولز و نانورس

بابک قنبرزاده^{۱*}، نوشین نوشیروانی^۲

۱. دانشیار، دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۱۲ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۱/۱۱/۱۷)

چکیده

هدف اصلی این پژوهش، مطالعه و مقایسه ریزساختار نانوکامپوزیت‌های نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل-نانوکریستال سلولز (PVA-ST-NCC) و نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل-نانورس (PVA-ST-MMT) به وسیله روش پراش X و میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) و همچنین، مقایسه اثر این دو نانوذره بر آبدوستی سطحی و جذب رطوبت است. الگوی‌های پراش X نشان دادند که ریزساختار فیلم PVA-ST-MMT از نوع لایه‌لایه^۱ است، درحالی‌که ساختار فیلم PVA-ST-NCC آمورف است. تصاویر فازی AFM نشان داد که در هر دو فیلم، نانوذره، پخش نسبتاً مناسبی در داخل ماتریس دارد و اثری از توده و دوفاز شدن در تصاویر فازی مشاهده نمی‌شود. افزودن MMT و NCC باعث افزایش زاویه تماس فیلم‌ها شد و تفاوت معنی‌داری بین این دو نانوذره در افزایش زاویه تماس وجود نداشت. با افزودن MMT و NCC میزان جذب رطوبت فیلم‌ها کاهش یافت و MMT سبب کاهش بیشتری نسبت به NCC در میزان جذب رطوبت شد.

کلیدواژگان

نانورس، نانوکریستال سلولز، نشاسته.

مقدمه

دو فاز ماتریس (پلیمر) و پرکننده هستند که در تولید مواد بسته‌بندی کاربرد زیادی دارند. به‌منظور بهبود ویژگی‌هایی مانند استحکام، نفوذپذیری و ویژگی‌های حرارتی، پرکننده‌ها به پلیمرها اضافه می‌شوند. آن‌ها معمولاً از مواد آلی و غیرآلی به دست می‌آیند و شامل فیبرهای سلولز، کربنات کلسیم، کائولین، آلومینیوم هیدرات، سیلیکات‌های لایه‌ای، تالک، فیبر شیشه، و مانند آن هستند (Filson *et al.*, 2009a). در نانوکامپوزیت‌ها دست‌کم یکی از ابعاد فاز پرکننده بین

با توجه به آلودگی‌های ناشی از مصرف پلاستیک‌های غیرزیست‌تخریب‌پذیر، پژوهشگران به استفاده از ترکیبات زیست‌تخریب‌پذیر در صنعت بسته‌بندی توجه کرده‌اند. زیست‌پلیمر نشاسته به دلیل قیمت ارزان، زیست‌تخریب‌پذیری و تجدیدپذیر بودن، جایگزین مناسبی برای این ترکیبات به‌شمار می‌رود. کامپوزیت‌های پلیمری، سیستم‌هایی متشکل از حداقل

* نویسنده مسئول Email: babakg1359@yahoo.com

تلفن: ۰۹۱۲۳۰۳۹۸۳۶

سلولز فراوان‌ترین پلیمر زیستی است و امروزه در زمینه بسته‌بندی، کاربردهای زیادی دارد. یکی از کاربردهای جدید، استفاده از نانوکریستال سلولز به‌عنوان پرکننده در تولید نانوکامپوزیت‌ها است (Goetz *et al.*, 2009). دیواره سلولی سلول‌های چوب از فیبرهای سلولزی ساخته شده‌اند که شامل ماکرو فیبریل‌های سلولزی پیوسته در زمینه‌ای از همی سلولز و لیگنین هستند (واژه فیبریل برای توصیف تکه‌های نازک و بسیار بلند سلولز به کار می‌رود). ماکرو فیبریل‌های سلولز از اجتماع میکرو فیبریل‌های سلولزی تشکیل شده‌اند و به همین دلیل، به ماکرو فیبریل‌ها، سلولز میکرو فیبریل شده^۳ (MFC) نیز، گفته می‌شود (Gacitua *et al.*, 2005). درحقیقت، زنجیرهای سلولزی مجاور هم، از راه پیوندهای هیدروژنی اجتماع یافته‌اند و میکرو فیبریل‌های پایه را تشکیل داده‌اند. میکرو فیبریل‌های سلولزی، ضخامتی در حدود ۱۰-۲ نانومتر و طول‌های گوناگون از ۱۰۰ نانومتر تا چند میکرومتر، بسته به منبع سلولز، دارند. بنابراین، نسبت ابعاد (نسبت طول به قطر) آن‌ها بسیار بالاست. میکرو فیبریل‌های پایه منفرد، شامل دو بخش بلوری (کریستالی) و بی‌شکل (آمورف) هستند و ممکن است دو شکل بلوری متفاوت، شامل سلولز I α و I β داشته باشند. سلولز طبیعی معمولاً به‌میزان ۵۰-۸۰ درصد بلوری است که به‌وسیله پراش اشعه X اندازه‌گیری شده است. برای تولید نانوکریستال سلولز (NCC)، ماده اولیه سلولزی (مانند چوب، لینتر پنبه و مانند این‌ها) تحت تیمار اسیدی همراه با حرارت قرار می‌گیرد. فرایند استخراج رشته‌ها با هیدرولیز قوی بر این اساس است که مناطق کریستال در اسید حل نشده باقی می‌مانند. به‌عبارت دیگر، ساختمان نامنظم مولکول‌های سلولز در مناطق آمورف حساس به عمل اسید است و عمل هیدرولیز در این قسمت صورت می‌پذیرد (Goetz *et al.*, 2009; Gacitua *et al.*, 2005). نانوکریستال سلولز به‌دلیل فراوانی در طبیعت، قیمت ارزان، تجدیدپذیری، دانسیته پایین، دارابودن سطح مخصوص بالا، نسبت منظر بالا (۶۰-۲۰)، مدول یانگ (۱۵۰ GPa)، الاستیک (۱۴۳ GPa)، و استحکام کششی بالا (۱۰ GPa) مورد توجه زیادی قرار گرفته است و قابلیت استفاده

۱-۱۰۰ نانومتر است. هر کامپوزیت از سه جزء: ماتریس، تقویت‌کننده (پرکننده) و ناحیه بین‌سطحی^۱ تشکیل شده است. ناحیه بین‌سطحی مسئول ارتباط بین ماتریس و پرکننده است. پس از عبور از بعد میکرو به نانو، سطح ناحیه بینابینی افزایش چشمگیری می‌یابد و امکان برقراری اتصال بین پرکننده و ماتریس، با روش ازدیاد تعداد مکان‌های برهم‌کنش بین آن‌ها، افزایش می‌یابد. مهم‌ترین نانوپرکننده‌هایی که در ماتریس‌های زیست‌پلیمری (بیوپلیمری) به کار رفته‌اند عبارت‌اند از: نانوپرکننده‌های معدنی مانند نانورس مونت موریلونیت (MMT)، نانودی‌اکسید تیتانیوم و نانوپرکننده‌های آلی و طبیعی مانند نانوکریستال سلولز، نانوکریستال کیتوزان و نانوکریستال نشاسته (Whan Rhim., 2007). نانوپرکننده‌ها، دارای مدول بالاتری نسبت به ماتریس هستند و در نتیجه سفتی ترکیبات ترموپلاستیک را بهبود می‌بخشند. در سیستم‌های دارای ماتریس پلیمری نرم با پرکننده سفت، اثر تقویت مکانیکی این نانوپرکننده‌ها، مشخص‌تر است (Kumar., 2009). مونت موریلونیت (MMT) یکی از انواع سیلیکات‌های لایه‌ای است که به‌دلیل دارابودن سطح بالا (۷۵۰ m²/g)، نسبت منظر^۲ بالا (۱۰۰۰-۵۰) و مدول الاستیک بالا (۱۷۸ GPa) بسیار مورد توجه است (Kumar., 2009; Filson *et al.*, 2009b). سیلیکات‌های لایه‌ای با اینکه از طبیعت استخراج می‌شوند، تجدیدپذیر یا زیست‌تخریب‌پذیر به‌شمار نمی‌آیند. بنابراین، به‌منظور تهیه فیلمی کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر، محققان به استفاده از نانوپرکننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر توجه کردند (Lu *et al.*, 2009; Petersson *et al.*, 2006). از انواع نانوپرکننده‌های آلی استفاده‌شده در نانوکامپوزیت‌ها می‌توان به نانوکریستال‌های طبیعی اشاره کرد. آن‌ها از منابع تجدیدپذیری مانند سلولز، نشاسته و کیتین به‌دست می‌آیند. از مزایای آن‌ها می‌توان به زیست‌تخریب‌پذیری، سازگاری زیستی، غیرسمی بودن، قیمت پایین، دسترسی آسان، تجدیدپذیری، و سهولت اصلاح شیمیایی و میکروبی اشاره کرد (Chen *et al.*, 2009; Siqueira *et al.*, 2008).

1. Interfacial Region
2. Aspect Ratio

کوچکی تقسیم و سپس در محلول ۲ درصد وزنی سود به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق به‌طور مداوم برای حذف ناخالصی‌ها (لیگنین) هم‌زده شد (Filson *et al.*, 2008b). بعد از این مرحله با آب مقطر شسته شد و عمل هیدرولیز اسیدی با استفاده از اسیدسولفوریک ۶۵ درصد وزنی و با نسبت ۱۱ درصد وزنی فیبرهای پنبه صورت گرفت. هیدرولیز در دمای 45°C و به مدت ۱ ساعت تحت هم‌زنی مداوم انجام شد. سوسپانسیون به دست آمده با آب مقطر مخلوط و عمل سانتریفوژ با 10000 دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. عمل سانتریفوژ تا رسیدن pH سوسپانسیون به بالای ۴ (حدوداً ۸ بار) صورت پذیرفت. در مرحله بعد غشاهای دیالیزی عمل رساندن pH آن به pH خنثی انجام دادند. غشاهای دیالیز در داخل آب مقطر قرار گرفت و چند بار در روز آب مقطر تعویض شد. بعد از رسیدن pH سوسپانسیون به pH خنثی، عملیات مکانیکی شدید با هم‌زنایزر IKA مدل ULTRA-TURRAX T25 Basic Dispenser، به مدت ۱ ساعت با فواصل زمانی ۱۵ دقیقه، برای جلوگیری از بالارفتن دمای سوسپانسیون انجام شد. در نهایت، سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه تحت عمل اولتراسوند با دستگاه AS ONE مدل USD 4R ساخت ژاپن با فواصل زمانی ۱۰ دقیقه برای جلوگیری از بالارفتن دمای سوسپانسیون، قرار گرفت. به منظور جلوگیری از آلودگی میکروبی چند قطره کلروفورم به سوسپانسیون اضافه شد و تا زمان استفاده در یخچال قرار داده شد (Roohani *et al.*, 2008).

روش تهیه فیلم نانو کامپوزیت نشاسته - پلی‌وینیل الکل حاوی MMT (PVA-ST-MMT) و NCC (PVA-ST-NCC)

ابتدا مقدار 0.3 گرم PVA (۱۰ درصد وزن نشاسته) در 75ml آب مقطر حل شد و در بن‌ماری 90°C حرارت داده شد. بعد از حل شدن PVA در آب، محلول تا دمای 40°C خنک و ۳ گرم نشاسته به آن اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 90°C تحت هم‌زدن ملایم قرار گرفت و ژلاتینه شد. سوسپانسیون MMT و NCC به صورت جداگانه با مقدار ۷ درصد بر اساس وزن نشاسته تهیه و

به‌عنوان تقویت‌کننده در پلیمرهای طبیعی و سنتزی در مقادیر کم را داراست و به‌طور بالقوه می‌تواند جایگزین نانورس شود (Gacitua *et al.*, 2005).

با توجه به این که فیلم نشاسته ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی ضعیفی را نشان می‌دهد، در این پژوهش پلی‌وینیل الکل (PVA) به نشاسته اضافه شد و فیلم PVA-ST به‌منزله فیلم شاهد در نظر گرفته شد. هدف از این پژوهش، بررسی و مقایسه ریزساختار و آبدوستی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته-پلی‌وینیل الکل حاوی دو نوع نانوذره متفاوت یعنی MMT و NCC بوده است. از آنجا که گزارش‌های محدودی روی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته-NCC صورت گرفته است و هیچ مطالعه معتبری در مورد ویژگی‌های مورفولوژیکی فیلم‌های نشاسته-PVA حاوی نانوذرات MMT و NCC وجود ندارد، در این تحقیق برای اولین بار اثر دو نانوذره MMT و NCC بر ویژگی‌های مورفولوژی فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST حاوی نانوذرات MMT و NCC بررسی شده است.

■ مواد و روش‌ها

مواد نشاسته سیب‌زمینی (رطوبت ۱۲ درصد، ویسکوزیته 410 سانتی پواز و وزن مولکولی 10^6 دالتون) از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. پلی‌وینیل الکل با درجه پلیمریزاسیون 145000 ، سولفات کلسیم و سولفات پتاسیم، اسیدسولفوریک و گلیسرول از نماینده شرکت مرک خریداری گردید. سدیم مونت موریلونیت یا مونت موریلونیت اصلاح‌نشده، از شرکت Nanocore آلمان خریداری شد. پنبه استفاده شده، پنبه آرایشی استریل بود و از فروشگاه‌های محلی تهیه شد.

تهیه نانوکریستال سلولز (NCC)

نانوکریستال سلولز به‌طور معمول به‌روش دو مرحله‌ای تهیه می‌شود که شامل: ۱. هیدرولیز اولیه به‌منظور حذف مناطق آمورف زیست‌پلیمر سلولز به‌وسیله اسیدهیدروکلریک یا اسیدسولفوریک ۶۰ درصد وزنی؛ و ۲. خرد کردن کریستال به‌منظور تولید نانوکریستال سلولز است (Filson *et al.*, 2009b; De Jesus silva & Luiza., 2009). در این پژوهش نانوکریستال سلولز از لینتر پنبه استخراج شد. لینتر پنبه با قیچی به قطعات

می‌شود. در این آزمون تصاویر در پنج اندازه اسکنی متفاوت تهیه شدند: $10 \times 10 \times 5$ ، $5 \times 5 \times 2$ و $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$ و $500 \times 500 \text{ nm}$. برای ثبت تصاویر از پروب STM با پایه مستطیلی (Mikromasch CSC12) و با نوک مخروطی با پوشش پلاتین با ثابت نیروی $1/5 - 1/15 \text{ N/m}$ استفاده شد. رایج‌ترین پارامترهای کمی برای تعیین زبری عبارت‌اند از: متوسط زبری (R_a) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده (R_q) . برای محاسبه این پارامترها از نرم‌افزار مربوط به این دستگاه استفاده شد. R_a انحراف معیار ارتفاع نقاط از میانگین ارتفاع نقاط در سطح پروفیل است و از رابطه ۲ تعیین می‌شود:

$$\bar{Z} = \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{N} \quad \text{رابطه ۱}$$

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N Z_i - \bar{Z}}{N} \quad \text{رابطه ۲}$$

Z_i ارتفاع تک‌تک نقاط در پروفیل هیستوگرام (nm) و \bar{Z} میانگین عددی ارتفاع نقاط و N تعداد نقاط داده‌برداری شده در سطح پروفیل است. انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده یا مجذور میانگین مربعات زبری (R_q) ، ریشه دوم مربع اختلاف ارتفاع نقاط با میانگین ارتفاع پروفیل است و چنین محاسبه می‌شود:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad \text{رابطه ۳}$$

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

برای انجام دادن آزمون پراش پرتو ایکس، پراش‌سنج Bruker مدل Advance D 5000 ساخت شرکت Siemens آلمان استفاده شد. آزمون پراش اشعه X، به منظور مطالعه ریزساختار فیلم‌های بیونانوکامپوزیت و برای تعیین نحوه پخش لایه‌های نانورس در ساختار بیوپلیمر استفاده شد. برای اجرای آزمون پراش اشعه X از دستگاه Bruker D8 Advance X-ray diffractometer (Siemens، آلمان) استفاده شد. برای اجرای آزمون، ژنراتور تولید اشعه X در 40 kV و 30 mA

بعد از ۱۰ دقیقه اولتراسوندشدن به مخلوط PVA-ST اضافه شد. به دلیل شکنندگی فیلم نشاسته در شرایط نبود نرم‌کننده مناسب، از گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده استفاده شد. سپس مخلوط حاصل روی بن‌ماری 90°C ، حرارت داده شد و به مدت ۴۵ دقیقه تحت تیمار اولتراسوند قرار گرفت. سپس روی بن‌ماری 90°C ، حرارت داده شد و $1/5 \text{ ml}$ گلیسرول (۵۰ درصد وزنی نشاسته) به آن اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. در ادامه، 60 ml از محلول، روی سینی نچسب تفلونی پخش و در دمای 55°C به مدت ۱۵ ساعت خشک شد (Cyras *et al.*, 2008; Almasi *et al.*, 2010; Chang *et al.*, 2010; Cao *et al.*, 2008b). شایان ذکر است که برای محاسبه غلظت بهینه نانوذره و تعیین غلظت مشترک نانوذرات NCC و MMT از غلظت‌های گوناگونی استفاده شد که در قسمت بررسی ساختار توسط پراش پرتوی ایکس ۳ غلظت ۳، ۵، و ۷ درصد آورده شده است.

آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

برای مشاهده ریزساختار نانوکریستال سلولز از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (TEM) LEO 906 ساخت آلمان استفاده شد. این دستگاه با ولتاژ $100 - 10 \text{ kV}$ و درشت‌نمایی $60000 - 600$ کار می‌کند. برای تصویربرداری، نمونه سوسپانسیون نانوکریستال سلولز روی گرید مسی، که با فرم‌وار پوشش داده شده بود، قرار گرفت و با درشت‌نمایی 27000 تصویر گرفته شد.

آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

برای انجام دادن آزمون AFM از دستگاه میکروسکوپ پروب پوششی^۲ (SPM) مدل Dualscope/ Rasterscope C26، DME (ساخت دانمارک) استفاده شد. در آزمون AFM، دو نوع تصویر به دست می‌آید: تصویرهای توپوگرافی که معمولاً بر حسب واحد طول (μm و nm) ارائه می‌شود و از روی آن توپوگرافی سطحی و زبری سطحی را مشخص می‌کنند و تصویرهای فاز که برای تشخیص نواحی فازهای گوناگون، یکنواختی یا عدم یکنواختی و تعیین چندفازه بودن سیستم استفاده

قرار گرفت. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به دسیکاتور دارای سولفات پتاسیم در ۹۸ درصد RH منتقل شد و در دمای ۲۵-۲۰°C قرار گرفت. سپس وزن نمونه‌ها در زمان‌های گوناگون تا رسیدن به وزن ثابت اندازه‌گیری و میزان جذب رطوبت از رابطه ۲ محاسبه شد:

$$\text{رابطه ۵)} \quad (\text{درصد جذب رطوبت}) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

W_t : وزن نمونه پس از زمان t در درصد $RH = 98$ ،
 W_0 : وزن اولیه نمونه، این آزمون در هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

■ تحلیل آماری

همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی اجرا شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS 16 در سطح احتمال ۵ درصد ($p < 0.05$) و آزمون چنددامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

■ نتایج و بحث

مشاهده ریزساختار NCC تولیدشده به وسیله

میکروسکوپ AFM و TEM

به منظور شناسایی ساختار نانوکریستال سلولز و حصول اطمینان از اندازه ذرات به دست آمده از دو روش میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد (Das et al., 2010). شکل و ابعاد نانوکریستال‌های سلولز به کمک TEM مشاهده و در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود، شبکه فیبری پیوسته‌ای متشکل از نانورشته‌های سلولز دیده می‌شود که عرض نانورشته‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. نانویسکرهای سلولزی به صورت دسته‌هایی از رشته‌هایی با میانگین قطر ۱۳nm در تصویر TEM دیده می‌شوند. به دلیل روش قرارگیری این نانورشته‌ها و نامشخص بودن انتهای هر رشته در تصویر، تعیین میانگین طول آن‌ها با این روش امکان‌پذیر نبود. تخمین طول رشته‌های نانوکریستال سلولز در تصویر TEM بنا به نظر Cao و

تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض اشعه X با طول موج ۰/۱۵۳۹nm قرار گرفتند. تشعشعات بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه $2\theta = 1-20^\circ$ جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آن‌ها رسم گردید. سرعت اجرای آزمون ۱ درجه بر دقیقه ($1^\circ/\text{min}$) و اندازه گام‌ها ۰/۰۵ بود. برای تعیین فاصله بین لایه‌ها از قانون براگ^۱ استفاده شد:

$$\text{رابطه ۴)} \quad \lambda = 2d \sin \theta$$

d : فاصله بین لایه‌های کریستالی (nm)، θ : از روی 2θ محاسبه می‌شود. 2θ نقطه‌ای روی منحنی است که پیک پراش در آن نقطه مشاهده می‌شود، λ : طول موجی است که دستگاه در آن طول موج کار می‌کند (۰/۱۵۴nm).

اندازه‌گیری زاویه تماس^۲

از آنجا که فیلم‌های کربوهیدراتی ماهیت آبدوستی دارند، اندازه‌گیری زاویه تماس آب، شاخص خوبی برای تعیین میزان آبدوست بودن آن‌ها قلمداد می‌شود (Ghanbarzadeh et al., 2007). برای تعیین زاویه تماس، از روش قطره سیسیل که روش رایج در تعیین ویژگی مرطوب شوندگی سطوح جامد است، استفاده شد. با استفاده از سرنگ، قطره ای آب مقطر بر سطح نمونه‌ها قرار داده شد. دوربین Canon MV50 با زوم شش برابر، از زاویه تماس قطره با سطح فیلم، در زمان اولیه و پس از گذشت ۶۰ ثانیه عکس گرفت. سپس برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح فیلم‌ها از نرم‌افزار Adobe Acrobat Professional 9 استفاده شد. محاسبه زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خط رسم شده در راستای سطح فیلم، زاویه تماس را نشان می‌دهد. این آزمون برای هر کدام از فیلم‌ها سه بار تکرار شد.

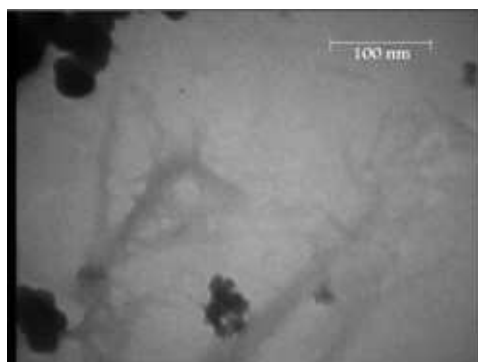
اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت

برای اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت فیلم‌ها از روش Dufresne & Angles (2001) استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم‌ها با ابعاد ۲۰mm×۲۰mm تهیه شد و در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم (۰ درصد RH) به مدت ۲۴ ساعت

1. Bragg's Law
2. Contact Angle

است. قسمت‌های پهن موجود در شکل، نشان‌دهنده این است که عمل هیدرولیز به‌طور کامل انجام نگرفته است.

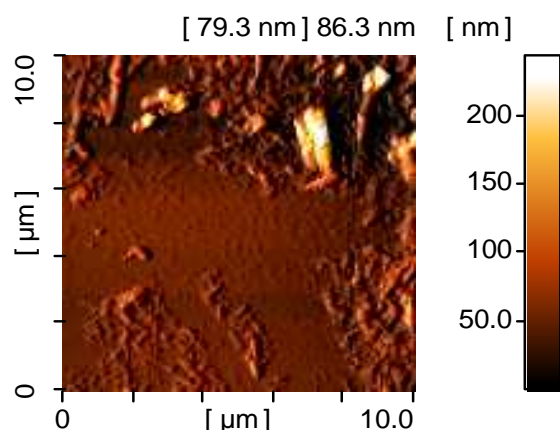
همکاران (2008b) به دلیل توده‌شدن ذرات دشوار است. به‌نظر می‌رسد که عرض نانورشته‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) سوسپانسیون نانوکریستال سلولز

استفاده از این تصویر، قطر ذرات در دامنه ۱۶-۱۰ nm و طول آن‌ها در دامنه ۳۸۰-۱۰۰ nm به‌دست آمد. بدین ترتیب مقادیر میانگین طول (L) و قطر (D) به‌ترتیب حدود ۱۳ nm و ۲۴۰ nm، و میانگین نسبت زمینه (L/D) برای این نانوذرات حدود ۱۸/۴۶ به‌دست آمد.

تصویر توپوگرافی حاصل از (AFM) برای سوسپانسیون رقیق نانویسکرهای سلولزی حاصل از لینتر پنبه که شامل نانویسکرهای تجمع‌یافته و مجزا (منفرد) است، در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به تصویر، این عناصر سلولزی شکل میله‌ای دارند. با



شکل ۲. تصویر توپوگرافی نانوکریستال سلولز در اندازه اسکنی ۱۰×۱۰ میکرومتر

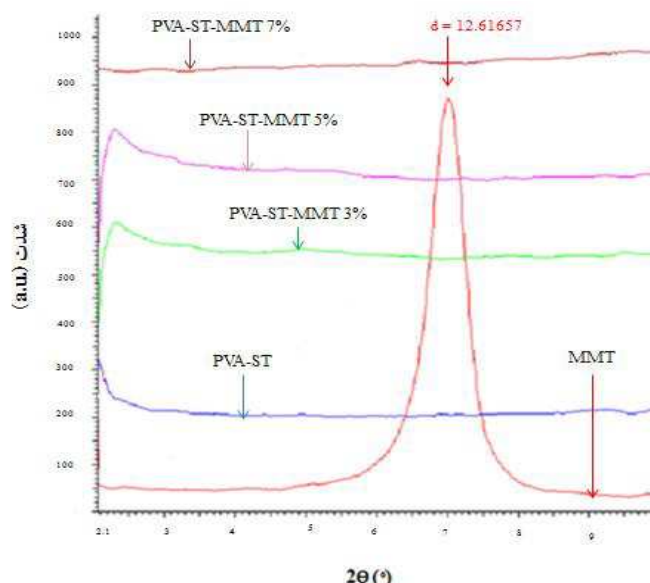
گوناگون MMT (۳، ۵، و ۷ درصد) را نشان می‌دهد. MMT خالص پیک مشخصی در زاویه $2\theta = 7^\circ$ نشان می‌دهد که براساس قانون براگ دارای فاصله بین‌لایه‌های $d = 12/61 \text{ nm}$ است. در فیلم نانوکامپوزیت MMT-PVA-ST، این پیک از بین رفته است و ساختار آمورف مشاهده می‌شود. در هنگام تولید نانوکامپوزیت‌ها از نانورس، زنجیرهای پلیمر بین فضای لایه‌های رس نفوذ می‌کنند و براساس تناسب بین دو فاز ماتریس و پرکننده، ساختارهای اینترکالیتد و لایه‌لایه تولید می‌شوند. از آنجا که در مونت موریلونیت طبیعی، کاتیون

بررسی ساختار زیست‌نانوکامپوزیت‌ها به کمک الگوی پراش ایکس (XRD)

به‌منظور مطالعه روش اختلاط دو فاز ماتریس و نانوذره درهم، از آزمون XRD استفاده شد. خواص فیزیکی متفاوت دو نوع نانوکامپوزیت در درصد‌های گوناگون پیش‌آزمون شد و در این آزمون از غلظت‌های ۳، ۵، و ۷ درصد دو نانوذره MMT و NCC استفاده شد. شکل ۳ الگوی پراش پرتو X برای فیلم‌های PVA-ST و نانوکامپوزیت‌های MMT-PVA-ST دارای سطوح

هر دو زیست‌پلیمر نشاسته و PVA می‌توانند وارد فضای بین لایه‌های MMT شوند و ساختار لایه‌لایه را تشکیل دهند. تشکیل برهم‌کنش‌های قوی بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته، PVA، MMT، و گلیسرول به نفوذ و پراکنش زنجیرهای این دو زیست‌پلیمر در بین لایه‌های MMT کمک می‌کند (Cyras *et al.*, 2008).

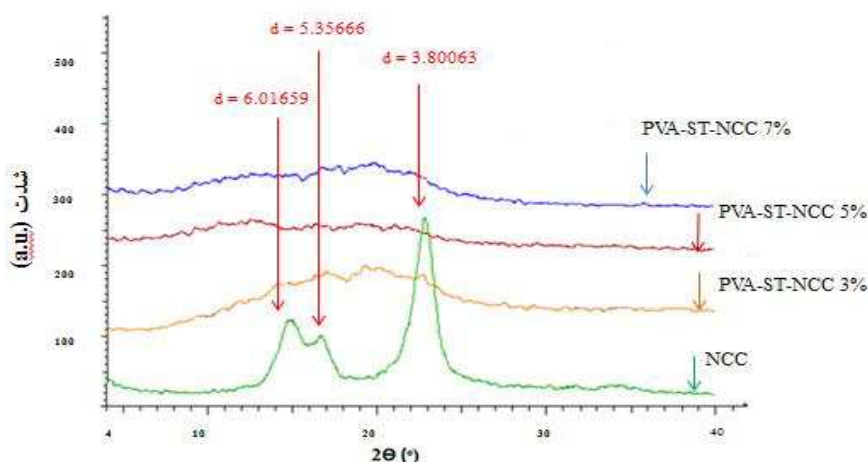
موجود در بین لایه‌های سیلیکات معمولاً Na^+ یا K^+ هیدراته است، وجود این کاتیون‌ها در بین لایه‌های رس سبب ایجاد حالت آبدوستی سطحی می‌شود و به همین علت نانورس اصلاح‌نشده با پلیمرهای آبدوست مانند نشاسته و PVA به راحتی برهم‌کنش نشان می‌دهند (Tang., 2008). با مشاهده منحنی XRD برای این فیلم‌ها چنین برداشت می‌شود که احتمالاً زنجیرهای



شکل ۳. الگوی پراش پرتو X برای MMT، فیلم ST-PVA و فیلم‌های بیونانوکامپوزیت MMT-PVA-ST حاوی مقادیر گوناگونی از MMT

و دو پیک روی هم در زوایای $16/5^\circ$ و $22/7^\circ = 2\theta$ نشان داده شده است. در فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت NCC-PVA-ST این پیک پهن شده و می‌توان گفت تقریباً ناپدید شده است

شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس برای سوسپانسیون NCC و فیلم‌های بیونانوکامپوزیت NCC-PVA-ST دارای سطوح گوناگون NCC (۳، ۵، و ۷ درصد) را نشان می‌دهد. سوسپانسیون NCC یک پیک تیز، در زاویه



شکل ۴. الگوی پراش پرتو X برای NCC و فیلم‌های NCC-PVA-ST حاوی مقادیر گوناگون NCC

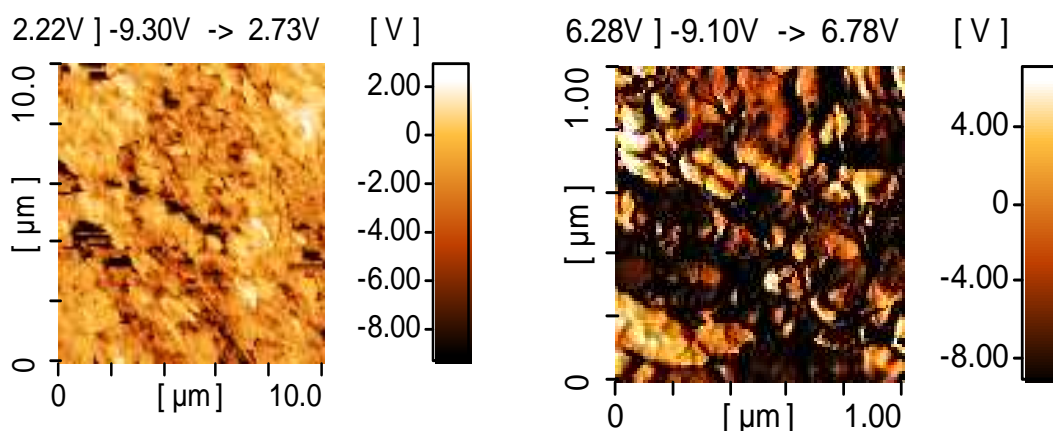
استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) تکنیکی قدرتمند در مطالعه سطوح مواد جامد است و اطلاعات کمی و کیفی در زمینه توپوگرافی سطوح فیلم‌ها به دست می‌دهد. مورفولوژی سطوح فیلم‌ها و میزان زبری آن‌ها بسیار مهم است. با افزایش زبری برخی از فیلم‌ها، ویژگی‌های بازدارندگی آن‌ها تقویت می‌شود و نفوذپذیری نسبت به بخار آب و گازها کاهش می‌یابد، اما در تولید صنعتی فیلم‌ها، افزایش زبری، عیب به‌شمار می‌آید، زیرا زبری زیاد باعث افزایش اصطکاک دستگاه‌ها و استهلاک آن‌ها می‌شود. از طرف دیگر، در تولید فیلم‌های چندلایه، سطح صاف و یکنواخت فیلم‌ها فاکتور مهمی است و به‌منظور اتصال مناسب و نبود منافذ در ناحیه اتصال دو لایه، زبری سطحی فیلم‌ها تا حد امکان باید کاهش یابد. مطالعه دقیق مورفولوژی (پارامتر کیفی) و میزان زبری (پارامتر کمی) فیلم‌های نشاسته‌ای با استفاده از روش AFM امکان‌پذیر است.

تصاویر فازی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST دارای MMT و NCC در شکل ۵ نشان داده شده است. با مقایسه این دو تصویر چنین استنباط می‌شود که در هر دو فیلم، نانوذره، که به‌رنگ قهوه‌ای تیره است، داخل ماتریس به‌خوبی پراکنده شده است. شایان ذکر است که در فیلم زیست‌نانوکامپوزیت NCC-PVA-ST، تراکم MMT در ماتریس پلیمر، بسیار بیشتر از تراکم MMT در فیلم زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته-PVA-MMT است که دلیل آن دانسیته پایین NCC در مقایسه با MMT است. در نتیجه این جزء، حجم بیشتری را در ماتریس اشغال می‌کند (Ayuk et al., 2009).

می‌توان احتمال داد که اجزای گوناگون ماتریس (نشاسته، PVA، و گلیسرول) و نانوذره (NCC) به‌دلیل دارا بودن ماهیت آب‌دوستی و توانایی برقراری پیوندهای هیدروژنی به سادگی درهم پخش می‌شود و به این ترتیب پیک مربوط به NCC به‌صورت آمورف و پهن درمی‌آید. چنان‌که مشاهده می‌شود، در همه غلظت‌های NCC، پیک مربوط به NCC ناپدید شده است. به‌دلیل پخش مناسب اجزای نشاسته، PVA، و NCC درهم، پیک مربوط به NCC در زیست‌نانوکامپوزیت‌های حاصل به‌شدت کاهش یافته، اما کاملاً از بین نرفته است. بین سطوح مختلف NCC تفاوتی وجود ندارد و در هر سه سطح ۳، ۵، و ۷ درصد پیک پراش X به‌صورت آمورف در آمده است. با مقایسه منحنی XRD برای دو فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST دارای MMT و NCC چنین استنباط می‌شود که MMT پخش بهتری را در فاز پلیمر در مقایسه با NCC نشان داده است و ساختار فیلم حاصل از آن به ساختار لایه‌لایه نزدیک‌تر است که دلیل آن را می‌توان به تفاوت ساختاری دو نانوذره MMT و NCC و تفاوت ساختاری زیست‌نانوکامپوزیت‌های حاصل نسبت داد. در MMT به‌دلیل دارا بودن نسبت منظر بالاتر در مقایسه با NCC متوسط فاصله بین ذرات در فیلم نانوکامپوزیت دارای MMT، کاهش و تعداد برهم‌کنش‌های بین ماتریس و پرکننده در آن، افزایش می‌یابد (Dufresne et al., 2010).

نتایج تصاویر فازی و توپوگرافی

ثبت چگونگی قرارگیری و نشان دادن عمق و ارتفاع پستی و بلندی‌ها در سطحی خاص از ماده را توپوگرافی می‌نامند.



شکل ۵. تصاویر فازی فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST حاوی NCC (سمت راست) و MMT (سمت چپ)

یک راستا تشکیل می‌شوند. در حالی که نشاسته زیست‌پلیمری انشعابی است و رشته‌های آن قادرند در جهات متفاوت با یکدیگر تشکیل پیوند دهند. بنابراین، افزودن NCC به نشاسته می‌تواند با نوآرایی پیوندهای بین زنجیرهای نشاسته، آرایش خطی تری در مخلوط بین بیوپلیمرها ایجاد و با کاهش قسمت‌های انشعابی، تشکیل پیوندها را در یک راستا هدایت کند و به این ترتیب باعث کاهش پستی و بلندی‌های سطح فیلم شود. تصاویر توپوگرافی، منحنی توزیع فراوانی ارتفاع نقاط و پارامترهای زبری، نشان می‌دهند که NCC در مقایسه با MMT اثر کمتری بر زبری سطح فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته-PVA دارد و به نظر می‌رسد به ساختار خطی سلولز مرتبط است.

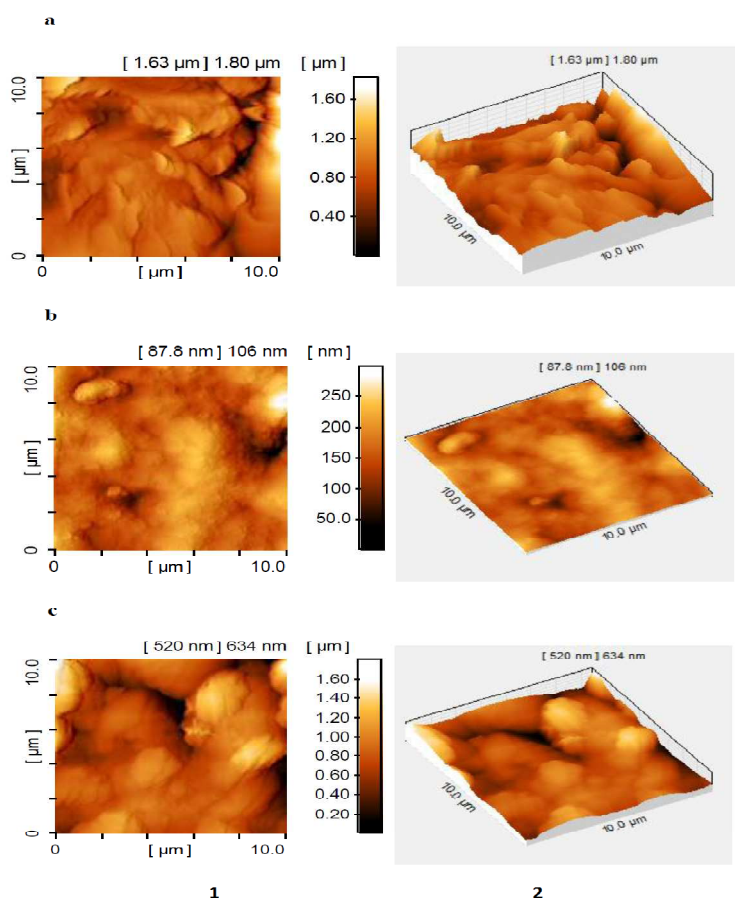
پارامترهای زبری R_a و R_q نمونه‌های شاهد و حاوی نانوذرات در ۵ اندازه اسکنی جدول ۱ آورده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که افزودن هر دو نوع نانوذره NNC و MMT باعث کاهش زبری فیلم‌های آلیاژی گردید. فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST حاوی NCC نیز، در تمام اندازه‌های اسکنی، ساختار نسبتاً صاف‌تری در مقایسه با فیلم‌های حاوی MMT ایجاد می‌کنند. شاید علت این مسئله نظم‌یافتگی بیشتر شبکه تشکیل شده حاصل از دو پلیمر در حضور نانوذرات و کاهش غیریکنواختی سطحی فیلم باشد. فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST دارای NCC (شکل ۶) سطح نسبتاً صافی را نشان می‌دهد که دلیل این امر ساختار نانوذره سلولز است. سلولز پلیمری خطی است و پیوندهای بین‌زنجیرهای این زیست‌پلیمر، در

جدول ۱. پارامترهای زبری فیلم‌های گوناگون نشاسته‌ای در اندازه‌های اسکنی متفاوت

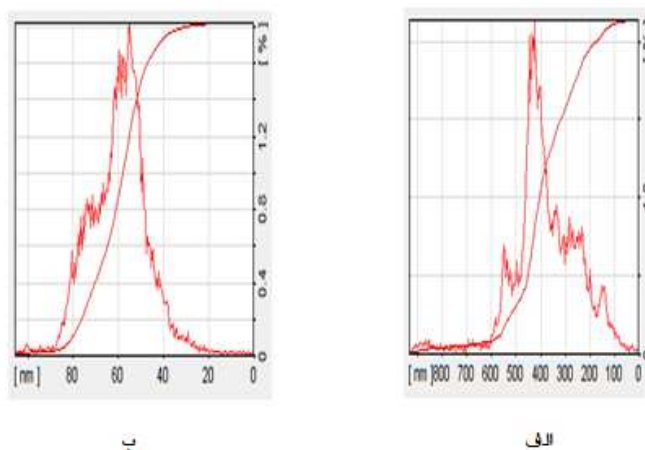
اندازه اسکنی (μm)	۱۰×۱۰	۵×۵	۳×۳	۱×۱	۰/۵×۰/۵
ST-PVA	R_a ۲۳۴ : R_q ۲۸۶	R_a ۱۹۸ : R_q ۲۳۹	R_a ۵۷/۲ : R_q ۶۸/۲	R_a ۳۲/۶ : R_q ۴۲/۸	R_a ۱۱/۸ : R_q ۱۸/۷
ST-PVA-MMT 7 درصد	R_a ۱۰۱ : R_q ۱۳۳	R_a ۴۵/۱ : R_q ۶۱/۷	R_a ۴۴/۹ : R_q ۵۵/۸	R_a ۶/۶۳ : R_q ۸/۷۱	R_a ۲/۰۵ : R_q ۲/۵۸
ST-PVA-NCC 7 درصد	R_a ۴۱/۹ : R_q ۶۰/۳	R_a ۱۳ : R_q ۱۶/۲	R_a ۹/۲۸ : R_q ۱۱/۴	R_a ۳/۷۸ : R_q ۴/۵۸	R_a ۱/۳۸ : R_q ۱/۱۶

شکل ۷ نشان داده شده است و نتایج توپوگرافی را تأیید می‌کند. قسمت الف مربوط به فیلم زیست PVA-ST دارای NCC است که در آن، بیشترین نقاط ارتفاعی در حدود ۵۵ nm دارند. در حالی که در فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST حاوی MMT (۷-ب) بیشترین نقاط، ارتفاعی در حدود ۴۲۰ nm دارند. این نتایج نشان می‌دهد که افزودن هر دو نانوذره باعث کاهش زبری فیلم PVA-ST می‌شود، اما NCC در مقایسه با MMT سطح صاف‌تری را برای فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST ایجاد می‌کند. به عبارت دیگر، فیلم دارای MMT در مقایسه با NCC، دارای تعداد بیشتری فراز و نشیب‌های سطحی است و در نتیجه، سطح زبرتر و ناصاف‌تری را برای فیلم ایجاد می‌کند.

با مشاهده تصاویر توپوگرافی دو و سه بعدی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST دارای MMT و NCC که در شکل ۶ نشان داده شده است، به نظر می‌رسد که فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST حاوی MMT در مقایسه با NCC ساختار زبرتری را نشان می‌دهد که این ساختار ممکن است به این علت باشد که مولکول‌هایی از MMT که در سطح قرار گرفتند، می‌توانند سبب افزایش ناهمواری سطح فیلم شوند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزودن هر دو نانوذره میزان پستی و بلندی‌های سطحی و در نتیجه زبری فیلم کاهش می‌یابد که پارامترهای R_a و R_q نیز این امر را تأیید می‌کنند. نمودارهای توزیع فراوانی ارتفاع نقاط در دو فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST دارای MMT و NCC در



شکل ۶. تصاویر توپوگرافی دو و سه بعدی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST (a)، حاوی NCC (b) و MMT (c)



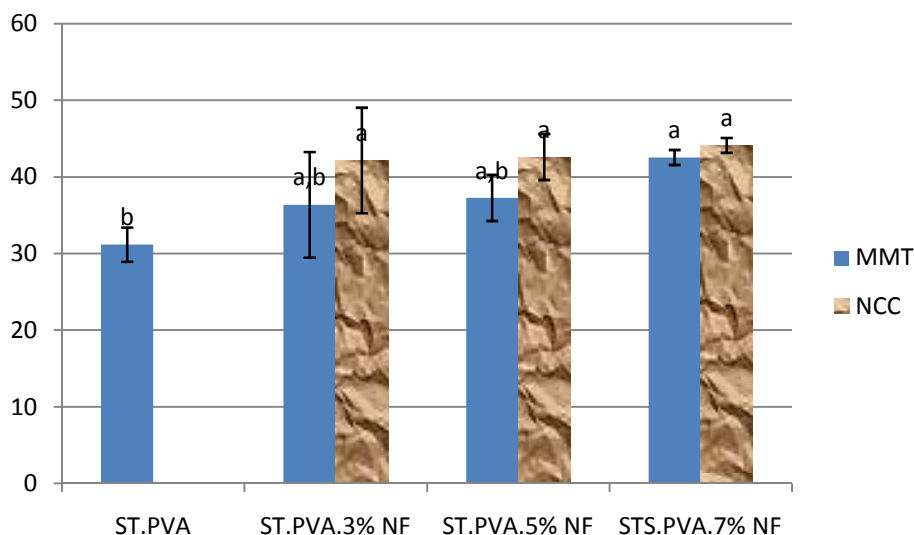
شکل ۷. منحنی‌های توزیع فراوانی ارتفاع نقاط فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST-MMT (الف)، فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST-NCC (ب)

به رطوبت قلمداد شود. شکل ۸ اثر افزودن MMT و NCC را بر زاویه تماس فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST نشان می‌دهد. با توجه به شکل، زاویه تماس فیلم شاهد (PVA-ST) با افزودن دو نانوذره MMT و NCC به‌طور معنی‌داری افزایش می‌یابد. براساس نمودار، با افزایش میزان NCC و MMT زاویه تماس افزایش

نتایج آزمون زاویه تماس یکی از آزمون‌های رایج در زمینه تعیین میزان آبدوستی و قابلیت مرطوب‌شوندگی سطحی فیلم‌ها، آزمون زاویه تماس است که به‌خصوص در مورد فیلم‌های بیوپلیمری، که از آبدوستی بالاتری برخوردارند، می‌تواند روشی خوب برای تعیین میزان حساسیت آن‌ها

اجزای ماتریس و پرکننده است که موجب کاهش تعداد گروه‌های OH موجود در سطح، و در نتیجه، کاهش تمایل سطح فیلم به برقراری پیوند با مولکول‌های آب می‌شود (Ray et al., 2006; Huang et al., 2004).

می‌یابد که البته این افزایش فقط در سطح ۷ درصد معنی‌دار است. مکانیسم افزایش زاویه تماس با افزودن نانوذرات MMT و NCC به فیلم PVA-ST، احتمالاً مربوط به ماهیت کمتر آبدوستی نانوذرات در مقایسه با پلیمر و تشکیل برهم‌کنش‌های قوی هیدروژنی بین

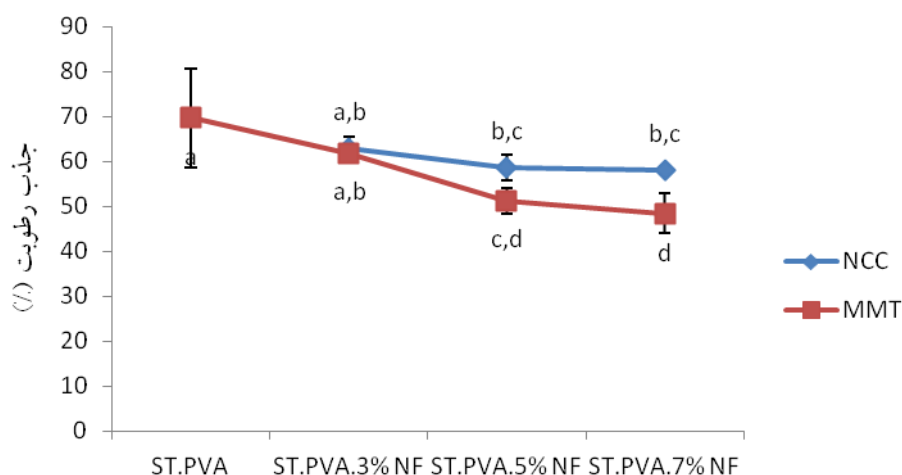


شکل ۸. مقایسه زاویه تماس فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST حاوی MMT و NCC

پخشش دو نانوذره در پلیمر و ساختار زیست‌نانوکامپوزیت‌های تشکیل‌شده و ساختار ورقه‌ای و نسبت منظر بالای نانورس نسبت داد. دلیل کاهش بیشتر جذب رطوبت در فیلم حاوی MMT در مقایسه با NCC را می‌توان به ساختار زبرتر فیلم حاوی MMT نسبت به NCC نیز نسبت داد که در نتیجه فیلم حاوی MMT به دلیل دارا بودن سطح زبرتر میزان جذب رطوبت کمتری را در مقایسه با فیلم حاوی NCC نشان می‌دهد (Svagan et al., 2009). Cao و همکاران (2008a) دلیل کاهش میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته دارای NCC را مربوط به ماهیت NCC و همچنین به حضور پیوندهای قوی هیدروژنی بین پرکننده و ماتریس نسبت دادند. با افزودن نانوذرات MMT و NCC به ماتریس PVA-ST، پیوندهای هیدروژنی قوی بین نشاسته، PVA، و MMT برقرار می‌شود و در نتیجه آن تعداد گروه‌های OH آزاد و تمایل فیلم برای واکنش با مولکول‌های آب کاهش می‌یابد

جذب رطوبت

میزان جذب رطوبت فاکتور مهمی برای تشخیص کاربرد پلیمر به‌شمار می‌رود. میزان جذب رطوبت فیلم‌های ST-PVA دارای ۳، ۵، و ۷ درصد MMT و NCC بعد از گذشت ۷۲ ساعت در دمای اتاق اندازه‌گیری شد و در شکل ۸ آورده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزودن نانوذرات MMT و NCC، مقدار جذب رطوبت فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST دارای MMT و NCC در مقایسه با فیلم خالص کاهش می‌یابد. این ویژگی نشان‌دهنده این است که اگرچه هر دو نوع نانوذره قطبیت بالایی دارند به‌علت برخورداری از ساختار بلوری، آبدوستی آن‌ها در مقایسه با ماتریس پلیمری کمتر است. ممکن است هر دو نانوذره موجب پرشدن فضاهای خالی بین زنجیرها، کاهش تحرک موضعی، و در نتیجه، کاهش ضریب انتشار آب در درون ماتریس شوند. فیلم‌های حاوی MMT میزان جذب رطوبت کمتری در مقایسه با فیلم‌های حاوی NCC نشان می‌دهند که این موضوع را می‌توان به تفاوت



شکل ۹. مقایسه میزان جذب رطوبت پس از ۷۲ ساعت در فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST حاوی سطوح گوناگون MMT و NCC (حروف غیر مشابه نشان‌دهنده وجود اختلاف در سطح ۵ درصد در آزمون دانکن است)

منظر MMT در مقایسه با NCC نسبت داد که موجب افزایش تعداد برهم‌کنش بین ماتریس و پرکننده می‌شود. زاویه تماس فیلم شاهد (PVA-ST)، با افزودن دو نانوذره MMT و NCC به‌طور معنی‌داری افزایش می‌یابد، اما بین دو نانوذره تفاوت معنی‌داری مشاهده نمی‌شود. مقدار جذب رطوبت فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PVA-ST دارای MMT و NCC در مقایسه با فیلم خالص کاهش می‌یابد. اما فیلم دارای MMT میزان جذب رطوبت کمتری (۴/۴ درصد) در مقایسه با فیلم دارای NCC (۵۸ درصد) نشان می‌دهد. بالابودن نسبت منظر MMT در مقایسه با NCC و تشکیل ساختار لایه‌لایه در فیلم زیست‌نانوکامپوزیت دارای MMT، احتمالاً دلیل اثربخش‌تر بودن آن در کاهش جذب رطوبت فیلم زیست‌نانوکامپوزیت در مقایسه با NCC است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، NCC از پنبه استخراج و ساختار و اندازه آن با TEM و AFM بررسی شده است. فیلم آلیاژی نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل (PVA-ST) تهیه و به‌عنوان فیلم شاهد استفاده شد و سپس نانوذرات نانورس مونت موریلونیت (MMT) و نانوکریستال سلولز (NCC) افزوده و فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل (PVA-ST-NCC و PVA-ST-) MMT تولید شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که مونت موریلونیت پخش بهتری را در زمینه پلیمر در مقایسه با NCC نشان می‌دهد و ساختار فیلم دارای آن به ساختار اکسفولیت نزدیک‌تر است در صورتی که ساختار فیلم PVA-ST-NCC به ساختار اینترکالیت نزدیک است. این موضوع را می‌توان به بالاتر بودن نسبت

REFERENCES

1. Ayuk, J., Mathew, A. P., Oksman, K. (2009). The effect of plasticizer and cellulose nanowhisker content on the dispersion and properties of cellulose acetate butyrate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 2723-2730.
2. Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Entezami, A. A. (2010). Physicochemical properties of starch CMC nanoclay biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 46, 1-5
3. Angles, M. N., Dufresne, A. (2001). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. *Macromolecules*, 34, 2921-2931.
4. Bondeson, D., Mathew, A., Oksman, K. (2006). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13, 171-180.
5. 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, 502-510.
6. 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.
7. Chang, P. R., Ruijuan, J., Zheng, P., Yu, J., Ma, X. (2010). Preparation and properties of glycerol plasticized starch (GPS) cellulose nanoparticle (CN) composites. *Carbohydrate Polymers*, 79, 301-305.
8. Chen, G., Dufresne, A., Huang J., Chang, P. R. (2009). A novel thermoformable bionanocomposite based on cellulose nanocrystal-graft-poly (ε-caprolactone). *Macromolecular Materials and Engineering*, 294, 59-67.
9. Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M., Vazquez, A. (2008). Physicochemical and mechanical properties of thermoplastic starch/ montmorillonite nanocomposite films. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 73, 55-63.
10. Das, K., Ray, D., Banerjee, C., Bandyopadhyay, N. R., Sahoo, S., Mohanty, A. K., Misra, M. (2010). Physicochemical and thermal properties of jute nanofiber reinforced biopolyester composites. *Industrial. Engineering. Chemistry Resources.*, 49, 2775-2782.
11. De Jesus silva, D., Luiza otero dalmedia. M. (2009). Cellulose whiskers, peer reviewed article. *O PAPEL*, 80, 34-52.
12. Dufresne, A., Belgacem, M. N. (2010). Cellulose reinforced composites: from micro to nanoscale, Overview. *Polimeros: Ciencia e Tecnologia*, 1-10.
13. Filson, P. B., Dawson Andoh, B. E and Schwegler Berry, D. (2009). Enzymatic mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. *Green Chemistry*, 11, 1808-1814.
14. Filson, P. B., Dawson Andoh, B. E. (2009). Sono chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. *Bioresource Technology*, 100, 2259-2264.
15. Ganbarzadeh, B. Almasi (2009). Biodegradable Edible Biopolymers in Food and Drug Packaging, Amirkabir University Press.
16. Ghanbarzadeh, B., Musavi, M., Oromiehie, A. R., Rezavi, K., Razmi Rad, E., Milani, J. (2007). Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. *LWT- Food Science and Technology*, 40, 1191-1197.
17. Goetz, L., Mathew, A., Oksman, K., Gatenholm, P., Ragauskas, A. J. (2009). A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers. *Carbohydrate Polymers*, 75, 85-89.
18. Huang, M. F., Yu, J. G., Ma, X. F., 2004. Studies on the properties of montmorillonite reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45, 7017-7023.
19. Kumar, P. (2009). Development of bio nanocomposite films with enhanced mechanical and barrier properties using extrusion processing. Faculty of North Carolina State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. Raleigh, North Carolina.
20. Lu, D. R., Xiao, C. M., Xu, S. J. (2009). Starch based completely biodegradable polymer materials. *eXPRESS Polymer Letters*, 3, 6, 366-375.
21. Mathew, A. P., Thielemans, W., Dufresne, A. (2008). Mechanical properties of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 4065-4074.
22. Petersson, L., Oksman, K. (2006). Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered

- silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composite Science and Technology*, 66, 2187-2196.
23. Ray, S., Quek, S. Y., Easteal, A., Chen, X. D., 2006. The potential use of polymer clay nanocomposites in food packaging. *International Journal of Food Engineering*, 2, 4.
24. Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, Naceur. M., Ebrahim, G., Karimi, A. N., Dufresne, A. (2008). Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44, 2489-2498.
25. Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A. (2008). Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules*, 10, 425-432.
26. Svagan, A. J., Hedenqvist, M. S., Berglund, L., 2009. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Composites Science and Technology*, 69, 500-506.
27. Tang, X. (2008). Use of extrusion for synthesis of starch clay nanocomposites for biodegradable packaging films. Thesis for degree of philosophy doctor, Food Science Institute, College of Agriculture, Kansas state university, Manhattan, Kansas.
28. Whan Rhim, J. Natural biopolymer based nanocomposite films for packaging applications. (2007). *Food Science and Nutrition*, 47, 411-433.