

The Effects of Montmorillonite and Cellulose Nanocrystals on Physical Properties of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Films

Leila Abolghasemi Fakhri¹, Babak Ghanbarzadeh*², Jalal Dehghannia³, and
Ali Akbar Entezami⁴

1. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture

2. Polymer Laboratory, Faculty of Chemistry; University of Tabriz, Tabriz-51666-16471, Iran

Received 13 August 2011, accepted 13 November 2011

ABSTRACT

Cellulose nanocrystal (CNC) is a type of nanomaterial which is produced by partial hydrolysis of cellulose and elimination of its amorphous regions. CNC has several advantages such as biodegradability and safety toward human health. In this study, CNC was produced from cotton linters and methods such as transmission electron microscopy and atomic force microscopy were used for confirmation of nanoscale size production of cellulose crystals. Carboxymethyl cellulose (CMC)/polyvinyl alcohol (PVA)-nanoclay (MMT) and CMC-PVA-CNC films, containing 3-10% (wt/wt CMC) nanofillers, were prepared by casting method and their physical properties were compared in order to approve the use of CNC instead of MMT for its contribution in improving the physical properties of carboxymethyl cellulose-based films. The X-ray diffraction results indicated the formation of an exfoliated nanostructure at all nanoparticle concentrations. The results showed that there was no significant difference ($p < 0.5$) between the moisture absorption properties of films containing the two types of nanofiller. The films containing nanoclay showed higher mechanical strength compared to those containing CNC. The ultimate tensile strengths of the films containing 10% nanoclay and CNC were higher than the control film (69.72% and 47.05%, respectively).

Key Words:

moisture absorption,
mechanical properties,
color properties,
nanoclay,
cellulose nanocrystal

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

اثر مونت‌موریلونیت و نانوبلور سلولوز بر خواص فیزیکی فیلم‌های آمیخته کربوکسی متیل سلولوز - پلی‌وینیل الکل

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۶،
صفحه ۴۶۶-۴۵۵، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

لیلا ابوالقاسمی فخری^۱، بابک قنبرزاده^{۱*}، جلال دهقان‌نیا^۱، علی اکبر انتظامی^۲

تبریز، دانشگاه تبریز، کد پستی ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶
۱- دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی،
۲- دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر

دریافت: ۹۰/۵/۲۲، پذیرش: ۹۰/۸/۲۲

چکیده

نانوبلور سلولوز (CNC)، نانوماده‌ای است که از آب‌کافت جزئی سلولوز و جدا شدن نواحی بی‌شکل آن حاصل می‌شود. از مزایای این ترکیب زیست‌تخریب‌پذیری و نداشتن آثار نامطلوب بر سلامت انسان است. در این پژوهش، ابتدا CNC از لینتر پنبه تهیه شد و برای تأیید دست‌یابی به مقیاس نانو از میکروسکوپی الکترونی عبوری و میکروسکوپی نیروی اتمی استفاده شد. فیلم‌های کربوکسی متیل سلولوز (CMC)- پلی‌وینیل الکل (PVA) - نانوخاک رس (MMT) و کربوکسی متیل سلولوز - پلی‌وینیل الکل - نانوبلور سلولوز (CNC)، حاوی مقادیر ۳ تا ۱۰٪ (وزنی/وزنی) CMC) نانوپرکننده، با استفاده از روش قالب‌ریزی تولید و خواص فیزیکی آنها مقایسه شد تا اثر استفاده از CNC به جای نانوخاک‌رس در فیلم‌های بر پایه کربوکسی متیل سلولوز مشخص شود. در این پژوهش، نتایج آزمون پراش پرتو X حاکی از تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای برای نانوکامپوزیت حاوی نانوخاک‌رس در تمام غلظت نانوذرات اضافه شده بود. نتایج نشان داد، در سطح ۱۰٪ نانوپرکننده‌ها، تفاوت بین نانوذرات در کاهش جذب رطوبت، در سطح ۵٪ معنی‌دار نبود. فیلم‌های حاوی نانوخاک‌رس، استحکام مکانیکی بیشتری را در مقایسه با فیلم‌های حاوی CNC نشان دادند. استحکام کششی نهایی فیلم حاوی ۱۰٪ نانوخاک‌رس و CNC به ترتیب به مقدار ۶۹/۷۲ و ۴۷/۰۵٪ نسبت به فیلم شاهد افزایش نشان داد.

واژه‌های کلیدی

جذب رطوبت،
خواص مکانیکی،
خواص رنگی،
نانوخاک‌رس،
نانوبلور سلولوز

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

مقدمه

نگرانی در زمینه آلودگی محیط ناشی از زباله‌های مواد بسته‌بندی بر پایه پلاستیک‌های نفتی، انگیزه لازم برای پژوهش و بررسی مواد بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر را افزایش داده است. در سال‌های اخیر، تولید نانوکامپوزیت‌های مختلف بر پایه زیست‌پلیمرها مورد توجه قرار گرفته است [۱]. افزون بر استفاده مستقیم از زیست‌پلیمرها برای تولید بسته‌بندی‌های زیستی، از ترکیب زیست‌پلیمرها با پلیمرهای سنتزی نیز ممکن است، بدین منظور استفاده شود. اگرچه، بسته‌بندی‌های زیستی حاصل از زیست‌پلیمرهای خالص زیست‌تخریب‌پذیری بیشتری نسبت به فیلم‌های ترکیبی دارند، اما کیفیت مکانیکی و نفوذپذیری آنها کمتر است [۲،۳].

کربوکسی متیل سلولوز (CMC) یکی از ارزان‌ترین و فراوان‌ترین زیست‌پلیمر پلی‌ساکاریدی است که قابلیت تشکیل فیلم‌های مقاوم، شفاف، پیوسته و یکنواخت را دارد [۴]. به علت انعطاف‌پذیری کم و شکنندگی فیلم‌های خالص CMC، از نرم‌کننده‌ها به منظور افزایش انعطاف‌پذیری فیلم‌های آن استفاده می‌شود. پلی‌وینیل الکل (PVA)، رایج‌ترین پلیمر سنتزی محلول در آب است که از پلیمر شدن مونومر وینیل استات به پلی‌وینیل استات و سپس آب‌کافت آن به پلی‌وینیل الکل تولید می‌شود. ماهیت قطبی و قابلیت انحلال در آب، سمی نبودن، استحکام کششی زیاد و خواص چسبندگی مطلوب، این ترکیب را برای استفاده در کامپوزیت‌های حاوی پلیمرهای طبیعی مناسب کرده است [۵-۷].

تولید نانوکامپوزیت‌ها راه‌کار دیگری برای بهبود خواص کاربردی فیلم‌های زیست‌پلیمری است. نانوکامپوزیت‌ها به کامپوزیت‌های حاوی پرکننده‌های تقویت‌کننده گفته می‌شود که یکی از ذرات پرکننده آن دارای ابعاد نانومتر باشد. بر اساس شکل هندسی نانوپرکننده، نانوکامپوزیت‌ها را می‌توان به سه گروه زیر دسته‌بندی کرد [۸]:

- کامپوزیت‌های تقویت‌شده با ورقه‌هایی با ضخامت در حد نانومتر مانند نانوخاک‌های رس،

- کامپوزیت‌های تقویت‌شده با لوله‌ها یا رشته‌ها (whiskers) با قطری در ابعاد نانومتر مانند نانولوله‌های کربنی، نانوبلورهای سلولوز و نانوبلور کیتین و

- نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با ذرات کروی در ابعاد نانومتر که در این گروه به اکسیدهای فلزات در اندازه نانومتر، سیلیکا و کربن می‌توان اشاره کرد.

مونت موریلونیت، نانوخاک رس معدنی است که ساختار بلوری و لایه‌ای، شامل ورقه‌های سیلیکات انباشته شده روی هم، با نسبت منظر (ضخامت/طول) زیاد دارد. نسبت منظر زیاد، نقش مهمی را در

بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی مواد کامپوزیتی ایفا می‌کند [۹،۱۰]. به دلیل اهمیت خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری، استفاده از مواد طبیعی، نظیر الیاف سلولوزی حاصل از گیاهان و محصولات فرعی کشاورزی، به منظور بهبود خواص فیلم‌های پلیمری و زیست‌پلیمری مورد توجه پژوهشگران بوده است [۱۱]. لیفچه‌های سلولوزی در اندازه‌های میکرو و نانو تهیه شده از الیاف سلولوزی، خواص مکانیکی بهتری را نسبت به الیاف، نشان می‌دهند. این مسئله باعث تمرکز مطالعات در بیش از دو دهه اخیر، روی روش‌های ساخت لیفچه‌های کوچک و ترکیب آنها با پلیمرها، برای تولید نانوکامپوزیت‌ها شده است [۱۲]. سلولوز، پایداری شیمیایی و گرمایی زیادی دارد و تا دمای 200°C در برابر گرما پایدار است. در مقایسه با نانوخاک رس، زیست‌تخریب‌پذیر و دارای چگالی کمتر است. استفاده از آن به عنوان پرکننده، به طور بالقوه می‌تواند باعث افزایش قابل توجهی در استحکام و سفتی پلیمر شود و افزون بر این، کاهش وزن شبکه برای کامپوزیت و زیست‌تخریب‌پذیری بیشتر در مقایسه با نانوخاک رس را نیز به همراه دارد [۱۳].

در سال‌های اخیر، مطالعاتی روی خواص نانوکامپوزیت‌های بر پایه زیست‌پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر حاوی نانوخاک رس در ماتریس‌های پلیمری سلولوز استات [۱۶-۱۴]، سلولوز دی‌استات [۱۷] و متیل سلولوز [۱۸،۱۹] به وسیله پژوهشگران انجام شده است. نتایج این مطالعات نشان داده است، کامپوزیت‌های پلیمری مزبور اغلب بهبود مشخصی را در خواص جذب رطوبت، انحلال در آب، خواص مکانیکی، نفوذپذیری و گرمایی در مقایسه با پلیمرهای خالص، حتی در مقادیر بسیار کم پرکننده، نشان می‌دهند. کاهش شفافیت فیلم متیل سلولوز در اثر افزودن مونت موریلونیت نیز توسط پژوهشگران گزارش شده است [۱۹]. هم‌چنین، مطالعاتی روی خواص کامپوزیت‌های حاوی نانوبلور سلولوز، در ماتریس‌های پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر مختلف از جمله سلولوز استات بوتیرات [۲۰] و کربوکسی متیل سلولوز [۴] به وسیله پژوهشگران انجام شده است. در این مطالعات نیز اغلب بهبود مشخصی در خواص مکانیکی، نفوذپذیری و گرمایی، در اثر افزودن نانوذرات گزارش شده است. مطالعه مشخص و معتبری در باره اثر MMT و CNC روی خواص فیزیکی فیلم آمیخته MC-PVA گزارش نشده است.

در این پژوهش، برای نخستین بار (بر اساس مطالعات و دانسته‌های مؤلفان) اثر نانوخاک رس و نانوبلور سلولوز به ترتیب به عنوان نانوپرکننده معدنی و آلی روی خواص فیلم آمیخته زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه کربوکسی متیل سلولوز (CMC) - پلی‌وینیل الکل (PVA) مقایسه شده است.

تجربی

مواد

تکمیل شد. تعلیق خنثی حاصل از دیالیز، تحت برش مکانیکی به وسیله همگن‌ساز و عمل‌آوری با فراصوت با استفاده از سامانه تولید فراصوت (USD 4R) قرار گرفت و در یخچال نگه‌داری شد. مقدار نانوبلورها در تعلیق حاصل، از روش توزین تعلیق پیش و پس از خشک کردن معین شد.

تهیه فیلم

۳/۵ g از CMC در ۲۰۰ mL آب حل و همراه با هم‌زدن به مدت ۴۵ min در دمای ۹۰°C گرما داده شد. PVA به مقدار ۱۰ wt/wt CMC در ۵۰ mL آب به طور جداگانه در ۹۰°C به مدت ۴۰ min گرما داده شد. درصدهای مختلف صفر، ۳، ۵، ۷ و ۱۰٪ نانوخاک رس و نانوبلور سلولوز (وزنی/وزنی CMC) در ۱۰۰ mL آب مقطر پخش شده و به مدت ۱۰ min در معرض امواج فراصوت عمل‌آوری شدند. محلول CMC و تعلیق نانوذرات با هم مخلوط شده و به مدت ۱۵ min در ۶۵°C برای محلول حاوی نانوخاک رس و ۳۰ min برای محلول حاوی نانوبلور سلولوز همراه با هم‌زدن گرمادهی شدند. سپس، محلول PVA به آن اضافه شد و هم‌زدن به مدت ۳۰ min برای محلول حاوی نانوخاک رس و ۶۰ min برای محلول حاوی نانوبلور سلولوز در دمای ۶۵°C ادامه یافت. ۱/۴ mL گلیسرول (۴۰ mL) به ازای ۱۰۰ g از CMC به محلول اضافه شد و هم‌زدن در دمای ۶۵°C به مدت ۲۰ min ادامه یافت.

این محلول تا دمای محیط خنک و برای خروج حباب‌های هوا به آرامی هم‌زده شد. سپس، به مدت ۱۰ min در معرض امواج فراصوت عمل‌آوری شد. در ادامه، محلول تشکیل‌دهنده فیلم داخل ظرف شیشه‌ای ریخته و در ۵۵°C به مدت ۱۸ h خشک شد و فیلم‌های خشک شده از سطح آن جداسازی شدند. با توجه به سطح ثابت ظرف شیشه‌ای، حجمی از محلول فیلم‌ها با ماده خشک برابر محاسبه شده و داخل ظرف ریخته شد تا در نهایت، ضخامت فیلم‌ها تقریباً یکنواخت (حدود 0.1 ± 0.1 mm) و اثر ضخامت روی خواص فیلم‌ها حذف شود.

اندازه‌گیری ضخامت فیلم

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر Alton (ساخت چین) با دقت ۰/۰۱ mm استفاده شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام گرفت و سپس میانگین نتایج گزارش شد.

آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری

اندازه ذرات نانوبلور سلولوز، به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری

CMC با وزن مولکولی متوسط ۴۱۰۰۰ Da از شرکت کاراگام پارسیان، PVA با وزن مولکولی متوسط ۱۴۵۰۰۰ Da از شرکت پویان، گلیسرول و کلسیم نیتريت از شرکت Merck خریداری شدند. سدیم مونت موریلونیت (Cloisite® Na⁺) با ظرفیت تبادل بار ۹۲/۶ meq/۱۰۰g (نانوخاک رس) و نسبت منظر ۲۰۰ از شرکت Nanocore آلمان خریداری شد. از الیاف پنبه به منظور تولید نانوبلور سلولوز استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقدار جذب رطوبت نانوخاک رس، نانوبلور سلولوز و فیلم‌ها، سدیم کلرید و کلسیم سولفات و به منظور آب‌کافت اسیدی، افزایش خلوص و حذف ناخالصی‌های الیاف پنبه به ترتیب سولفوریک اسید ۹۸٪ و سدیم هیدروکسید از همین شرکت خریداری شد.

دستگاه‌ها

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل LEO 906 ساخت کشور آلمان برای مشاهده ریزساختار نانوبلور سلولوز، میکروسکوپ کاوند پویشی (SPM) مدل Rasterscope C26، DME Dualscope ساخت کشور دانمارک برای تعیین اندازه ذرات، دستگاه پراش سنج پرتو X، Bruker D8 Advance مدل D5000 ساخت Siemens آلمان برای انجام آزمون پراش پرتو X و دستگاه آزمون مکانیکی مدل Roell FR 010 ساخت شرکت Zwick آلمان برای اندازه‌گیری خواص کششی نمونه‌ها به کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه تعلیق نانوبلور سلولوز

تعلیق کلوییدی نانوبلور سلولوز با تلفیقی از روش‌های گزارش شده در مراجع [۲۴-۲۱] تهیه شد. از لیتر پنبه به عنوان ماده اولیه برای تولید تعلیق نانوبلور سلولوز استفاده شد. پس از اختلاط لیتر با محلول NaOH (۲٪ وزنی) به مدت ۱۲ h در دمای محیط، آب‌کافت اسیدی الیاف با اختلاط مخلوط اسید و الیاف در دمای ۴۵°C با محلول H₂SO₄ (۶۴٪ (پیش گرم شده) به مدت ۹۰ min انجام شد. جداسازی محلول اسیدی از سلولوز طی دو مرحله مرکزگریزی و دیالیز انجام شد.

عمل مرکزگریزی تا رسیدن pH تعلیق به بیش از ۵، تکرار شد. خروج اسید باقی‌مانده از تعلیق از راه تبادل یونی با استفاده از لوله‌های دیالیز غشای سلولوزی (cel-Membra) محصول سیگما

$$(2) \quad \text{جذب رطوبت } (\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

W_0 وزن اولیه نمونه و W_t وزن نمونه پس از زمان t در رطوبت نسبی ۷۵٪ است. این آزمون برای هر یک از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

استحکام کشش نهایی و کرنش تا شکست فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی طبق استاندارد ASTM D882-91 [۲۶] اندازه‌گیری شد. ابتدا شرایط نمونه‌ها به مدت ۲۴ h در رطوبت نسبی ۵۵٪ تثبیت شد. سپس، سه نمونه از هر یک از فیلم‌ها به شکل دمبل با ابعاد $8 \times 0.5 \text{ cm}$ بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب ۵۰ mm و ۵ mm/min معین و داده‌ها به کمک رایانه ثبت شد.

رنگ سنجی

رنگ نمونه‌ها با دستگاه رنگ‌سنج (ساخت گروه مکانیزاسیون دانشگاه تبریز) ارزیابی شد. مقدار رنگ، با استفاده از پارامترهای هانتز بر حسب روشنایی (L^*)، قرمزی - سبزی (a^*) و زردی - آبی (b^*) بیان شد. اختلاف رنگ کلی (ΔE)، شاخص زردی (whiteness index, WI) و شاخص سفیدی (yellowness index, YI) نیز به شکل زیر محاسبه شدند:

$$\Delta E = [(L_{\text{standard}} - L_{\text{sample}})^2 + (a_{\text{standard}} - a_{\text{sample}})^2 + (b_{\text{standard}} - b_{\text{sample}})^2]^{1/2} \quad (3)$$

$$YI = \frac{42.81b}{L} \quad (4)$$

$$WI = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2} \quad (5)$$

داده‌ها طی نه اندازه‌گیری از نقاط مختلف فیلم‌ها (یکی در مرکز و هشت عدد در اطراف) به دست آمد و از آنها میانگین گرفته شد. برای هر نوع فیلم سه مرتبه آزمون انجام شد.

تحلیل آماری

همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS 11.5 در سطح احتمال ۵٪ ($P < 0.05$) و آزمون چنددامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام شد.

(TEM) با ولتاژ شتاب‌دهنده ۸۰ تا ۱۰۰ kV معین شد. تعلیقی از نانوبلور سلولوز با غلظت ۷٪wt/wt به منظور دستیابی به بلورهای منفرد سلولوز، به مدت ۲۰ min و در دو مرحله ۱۰ min همگن شد و در معرض امواج فراصوت به مدت ۱۰ min و طی دو مرحله ۵ min عمل‌آوری شد. تعلیق عمل‌آوری شده روی توری مسی پخش شد و تصویر TEM حاصل از نانوبلورها با بزرگ‌نمایی ۲۷۰۰۰ به دست آمد.

آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی

برای انجام آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) دستگاه میکروسکوپ کاونده پوششی (SPM) به کار گرفته شد. برای ثبت تصاویر، از کاونده STM با پایه مستطیل شکل (Mikromasch CSC12) و نوک مخروطی با پوشش پلاتین با ثابت نیروی ۱/۵ - ۰/۱۵ N/m استفاده شد.

آزمون پراش پرتو X (XRD)

برای انجام آزمون پراش پرتو X، سامانه مولد پرتو X در ۴۰ kV و ۴۰ mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج ۰/۱۵۴ nm قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه ۲θ برابر ۱۰° - ۳/۵ جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. سرعت انجام آزمون ۴°/min و اندازه گام‌ها ۰/۲° بود. پس از رسم منحنی‌ها و تشخیص پیک پراش، برای تعیین فاصله بین لایه‌ها از قانون براگ استفاده شد:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

که در آن d فاصله بین لایه‌های بلوری بر حسب nm است و θ از روی ۲θ محاسبه می‌شود. ۲θ نقطه‌ای روی منحنی است که پیک پراش در آن نقطه مشاهده می‌شود و λ طول موج دستگاه است (۰/۱۵۴ nm).

اندازه‌گیری مقدار جذب رطوبت

برای اندازه‌گیری مقدار جذب رطوبت فیلم‌ها از روش Angles و Dufresne [۲۵] استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم‌ها با ابعاد $1 \text{ mm} \times 23 \times 23$ تهیه شدند و در خشکانه حاوی کلسیم سولفات (با رطوبت نسبی صفر درصد) به مدت ۲۴ h قرار گرفتند. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به خشکانه حاوی محلول سیرشده سدیم کلرید در رطوبت نسبی ۷۵٪ منتقل شدند و در دمای ۲۵-۲۰°C قرار گرفتند. وزن نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه‌گیری شد و مقدار جذب رطوبت به کمک معادله (۲) محاسبه شد:

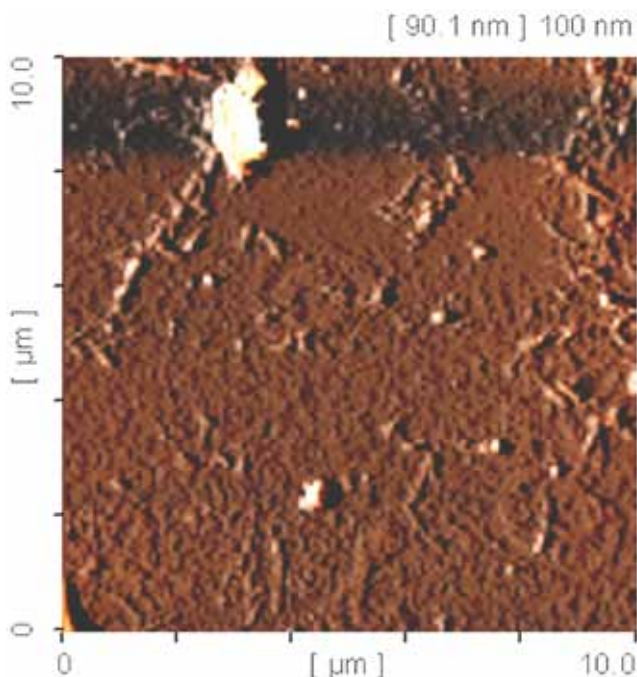
نتایج و بحث

نتایج میکروسکوپی

به منظور شناسایی ساختار نانوبلور سلولوز و حصول اطمینان از اندازه ذرات به دست آمده، از دو روش TEM و AFM استفاده شد. شکل و ابعاد نانوبلورهای سلولوز به کمک TEM مشاهده و در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود، یک شبکه لیفی پیوسته متشکل از نانورشته‌های سلولوز دیده می‌شود که عرض نانورشته‌ها کمتر از ۱۰۰ nm است. نانورشته‌های سلولوزی به شکل دسته رشته‌هایی با میانگین قطر برابر ۱۳ nm در تصویر TEM دیده می‌شوند. به دلیل طرز قرارگیری این نانورشته‌ها و نامشخص بودن انتهای هر رشته در تصویر، تعیین میانگین طول آنها با این روش امکان‌پذیر نبود.

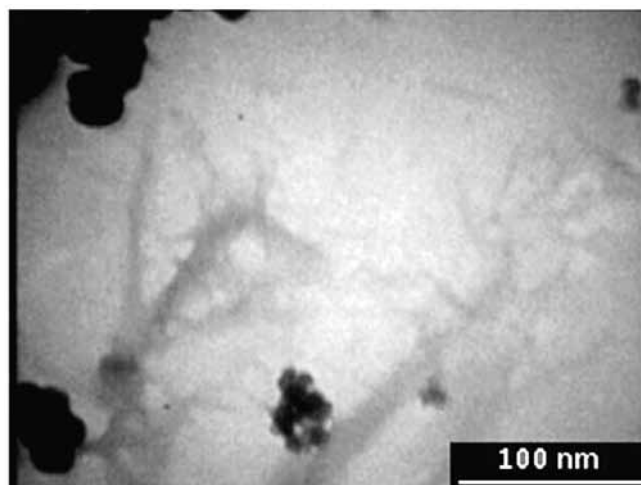
تصویر توپوگرافی حاصل از AFM برای تعلیق رقیق نانوبلورهای سلولوزی حاصل از لیتر پنبه که شامل نانوبلورهای تجمع یافته و مجزاست، در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود، این عناصر سلولوزی میله‌ای شکل هستند. با استفاده از این تصویر، قطر ذرات در محدوده ۱۶-۱۰ nm و طول آنها در محدوده ۳۸۰-۱۰۰ nm به دست آمد. مقادیر میانگین قطر (D) و طول (L) به ترتیب حدود ۱۳ nm و ۲۴۰ nm و میانگین نسبت منظر (L/D) برای این نانوذرات حدود ۱۸/۴۶ به دست آمد.

اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات سلولوز به برهم‌کنش‌های قوی بین این نانوذرات (تشکیل پیوندهای هیدروژنی) نسبت داده می‌شود که منجر به تشکیل شبکه‌ای مستحکم داخل ماتریس فیلم می‌شود. تشکیل



شکل ۲- تصویر توپوگرافی AFM نانوبلورهای سلولوز حاصل از آب‌کافت اسیدی لیتر پنبه.

این شبکه سه بعدی، تابعی از آستانه زهش (percolation threshold) است [۲۷]. آستانه زهش، سطحی از پرکننده است که در آن، ذرات پرکننده به یکدیگر اتصال یافته و شبکه‌ای سه بعدی را داخل فیلم تشکیل می‌دهند [۲۸]. این آستانه زهش به نسبت منظر نانوذرات و هم‌چنین نحوه توزیع و جهت‌گیری نانوذرات در ماتریس فیلم بستگی دارد [۲۹]. آستانه زهش نظری برای ذرات میله‌ای شکل سلولوز با میانگین نسبت منظر در حدود ۵۰ در یک ماتریس قطبی، ۱٪ حجمی (یعنی حدود ۱/۵٪ وزنی) است [۳۲-۲۹، ۴]. همان‌طور که نشان داده شد، نانوذرات سلولوز تولید شده در این پژوهش، نسبت منظر کمتری دارند (به طور متوسط ۱۸/۴۶) و در نتیجه انتظار می‌رود آستانه زهش بیشتری داشته باشند. به همین دلیل در پژوهش حاضر، در سامانه پلیمری حاوی پرکننده کمترین سطح نانوپرکننده بیشتر از ۱/۵٪ وزنی انتخاب شد تا بیشتر از آستانه زهش باشد و نانوذرات دارای اثر تقویت‌کنندگی باشند. سطح انتخاب شده، ۳٪ وزنی نانوذرات سلولوز بود. مونت موریلونیت ماده‌ای معدنی و دارای عناصر فلزی نظیر Fe، Mg و سیلسیم (Si) است. با توجه به این که این نوع فیلم‌ها با هدف استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی طراحی و تولید می‌شوند، به منظور ایمن بودن و عدم تأثیر منفی نانوحاک‌رس روی کیفیت ماده غذایی، بیشترین سطح نانوحاک‌رس افزوده شده ۱۰٪ wt آن انتخاب شد. بهتر است، آزمایش‌ها با استفاده از این فیلم‌ها برای بسته‌بندی یک نوع ماده غذایی (به عنوان مثال میوه‌ها یا سبزی‌ها) تکمیل شده و اثر این

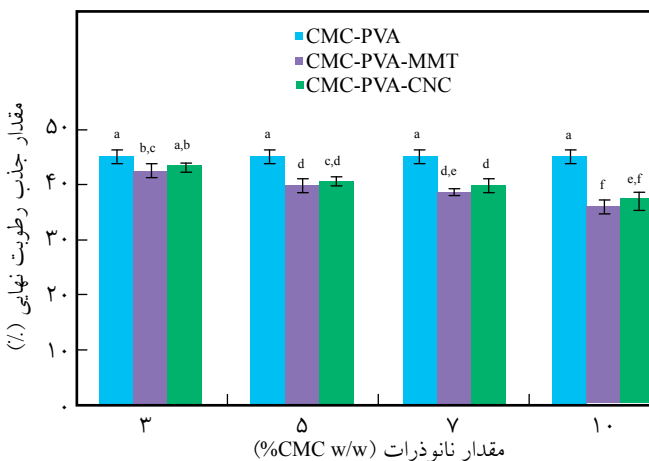


شکل ۱- تصویر TEM نانوبلورهای سلولوزی حاصل از آب‌کافت اسیدی لیتر پنبه.

نشان دهنده این نکته است که اختلاط CMC-PVA و نانوخاک رس در این نوع فیلم ها، از نوع لایه لایه بوده است. این نتایج نشان می دهد، زنجیرهای پلیمر CMC و PVA قابلیت ورود به فضای بین لایه های نانوخاک رس را دارند، لایه ها کاملاً در سرتاسر ماتریس پخش شوند و اختلاط از نوع ورقه ای شدن کامل حاصل شود.

جذب رطوبت

مقدار جذب رطوبت نانوکامپوزیت های حاوی نانوذرات مختلف، در شکل ۴ نشان داده شده است. جذب رطوبت فیلم آمیخته PVA-CMC در رطوبت نسبی ۷۵٪، مقدار ۴۵/۴۲٪ بود. با افزودن ۳، ۵ و ۷٪ MMT، به ترتیب ۵/۸۰، ۱۲/۱۰ و ۱۴/۷۴٪ کاهش در مقدار جذب رطوبت فیلم آمیخته مشاهده شد. مقدار جذب رطوبت برای فیلم حاوی ۳٪ CNC، ۴۳/۳۶٪ به دست آمد. با افزایش مقدار CNC به ۵ و ۷٪، به ترتیب ۹/۹۵ و ۱۲/۰۳٪ کاهش در مقدار جذب رطوبت فیلم آمیخته مشاهده شد. کمترین مقدار جذب رطوبت در غلظت ۱۰٪ نانوذرات در فیلم ها مشاهده شد (۳۶/۱۵٪ برای فیلم حاوی MMT و ۳۷/۴۱٪ برای فیلم حاوی CNC). هر دو نوع نانوذرات در تمام غلظت های به کار رفته، جذب رطوبت فیلم آمیخته PVA-CMC را کاهش داده است. در هر دو نوع نانوکامپوزیت، با افزایش مقدار نانوذرات، جذب رطوبت فیلم آمیخته ای نیز کاهش یافته است. دلیل این کاهش را می توان به ایجاد ساختار منسجم تر با پیوستگی زیاد و فضاهای آزاد کمتر در اثر افزودن نانوذرات و هم چنین آب دوستی کمتر پرکننده ها نسبت به ماتریس نسبت داد که نفوذپذیری رطوبت را به داخل زمینه فیلم کاهش می دهد. با توجه به نسبت منظر بیشتر نانوخاک رس در

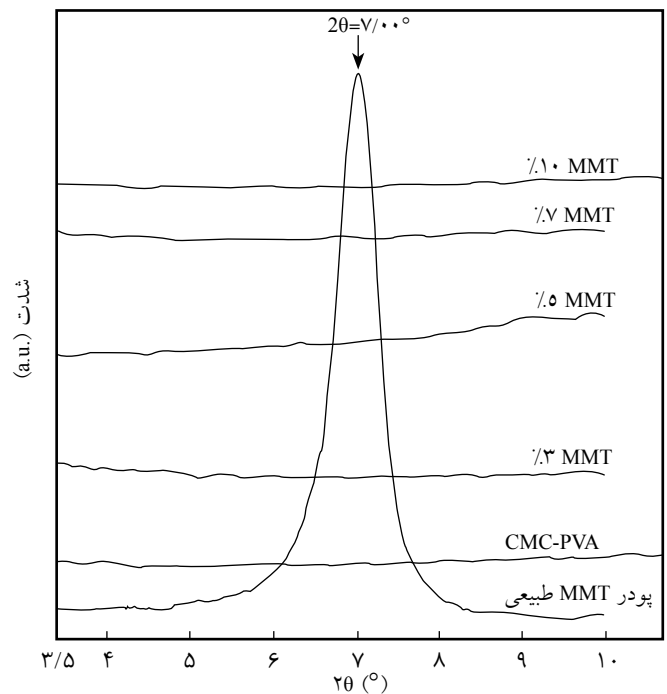


شکل ۴- خواص جذب رطوبت، نانوکامپوزیت های حاوی نانوخاک رس و نانوبلور سلولوز (حروف غیرمشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ در آزمون دانکن است).

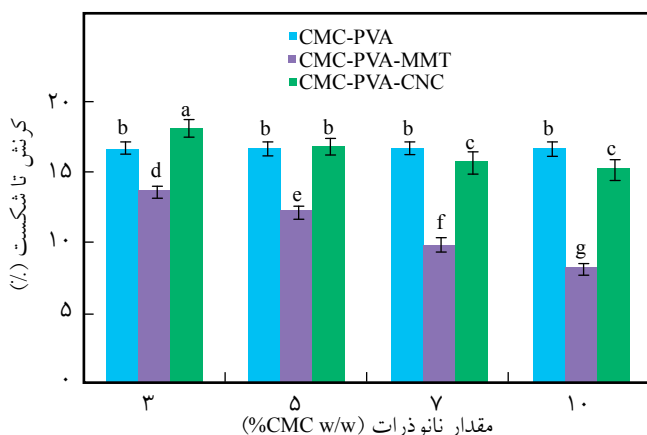
نوع نانوذرات در ماده بسته بندی، در کیفیت مواد غذایی مطالعه شود. از آن جا که مقایسه خواص دو نمونه نانوکامپوزیت باید در مقادیر یکسان نانوذرات انجام شود، بنابراین کمترین سطح انتخاب شده برای نانوخاک رس نیز ۳٪ wt و بیشترین سطح انتخاب شده برای نانوبلور سلولوز ۱۰٪ wt CMC بود.

آزمون پراش پرتو X (XRD)

با بررسی فاصله بین لایه های بلوری می توان نحوه توزیع نانوخاک رس در ماتریس پلیمری را معین کرد. پژوهش های متعدد نشان داده است که خواص فیزیکی - شیمیایی نانوکامپوزیت ها، بستگی زیادی به نوع اختلاط پلیمر و نانوخاک رس دارد. شکل ۳ الگوهای XRD نمونه های مختلف را نشان می دهد. نتایج حاکی از آن است که نانوخاک رس طبیعی پیک پراشی (۰۰۱) در 7° نشان می دهد. مطابق قانون براگ، هر چه زاویه پراش در پراش نگار نانوکامپوزیت ها کمتر باشد، d بیشتر خواهد بود. یعنی فاصله بین صفحات بیشتر شده و پخش شدن پلیمر بین صفحات ذرات نانوخاک رس بهتر رخ داده است. اگر حالت ورقه ای شدن رخ دهد، پیک در زاویه 2θ بسیار کم دیده شده یا این پیک دیده نمی شود. در فیلم های نانوکامپوزیت حاصل از این پژوهش، پیک پراشی برای MMT مشاهده نمی شود. نبود پیک،



شکل ۳- الگوی XRD پودر نانوخاک رس طبیعی، فیلم آمیخته PVA-CMC و فیلم های نانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف MMT (۳، ۵، ۷ و ۱۰٪ wt CMC).



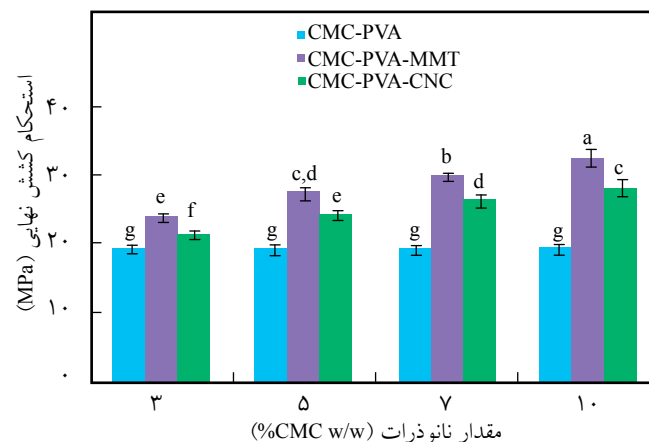
شکل ۶- مقایسه کرنش تا شکست نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوخاک‌رس و نانوبلور سلولوز (حروف غیرمشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۰.۰۵٪ در آزمون دانکن است).

افزایش کرنش تا شکست (۱۰/۱۸٪) و در غلظت زیاد (۷ و ۱۰٪) باعث کاهش این پارامتر شد. در غلظت بین این دو مقدار (۵٪) نیز تغییر معنی‌داری در کرنش تا شکست فیلم آمیخته مشاهده نشد. افزایش غلظت MMT از صفر به ۷٪، استحکام کشش نهایی را به ۲۹/۸۰ MPa افزایش و کرنش تا شکست را به ۹/۸۶٪ کاهش داد. فیلم‌های حاوی ۱۰٪ MMT، بیشترین مقدار استحکام کشش نهایی و کمترین مقدار کرنش تا شکست را نشان دادند (به ترتیب ۳۲/۴۶ MPa و ۸/۲۰٪). استحکام کشش نهایی و کرنش تا شکست در فیلم‌های حاوی ۱۰٪ CNC به ترتیب ۲۸/۱۲ و ۱۵/۲۴ MPa بود. نوع پراکنش نانوخاک‌رس بر خواص مکانیکی فیلم اثرگذار است. در حالت ورقه‌ای شدن امکان تشکیل پیوند بین لایه‌های نانوخاک‌رس و زنجیرهای پلیمر، بیشتر می‌شود. طبق نتایج آزمون پراش پرتو X، فیلم‌های نانوکامپوزیت CMC-PVA-MMT در این پژوهش، ساختار ورقه‌ای دارند. چنان‌چه در شکل نیز مشخص است، اختلاف معنی‌داری بین مقاومت مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیت در مقدار یکسان نانوذرات وجود دارد ($P < 0.05$). نانوخاک‌رس قابلیت بیشتری را در مقایسه با نانوبلور سلولوز در افزایش مقاومت مکانیکی فیلم‌ها نشان داده است و فیلم‌های حاوی آن استحکام مکانیکی بیشتری دارند. به طوری که ۳٪ نانوخاک‌رس استحکامی برابر با ۵٪ نانوبلور را در فیلم باعث شده و ۵٪ MMT مقاومت مکانیکی فیلم را به اندازه ۷ و ۱۰٪ نانوبلور بهبود بخشیده است. از سوی دیگر، کرنش تا شکست فیلم‌های حاوی نانوبلور سلولوز حتی در کمترین مقدار، باز بیشتر از فیلم‌های حاوی نانوخاک‌رس است. قابلیت زیاد نانوخاک‌رس در افزایش مقاومت مکانیکی و کاهش کرنش تا شکست را به نسبت منظر زیادتر این نانوذرات می‌توان نسبت داد.

مقایسه با نانوبلور سلولوز، انتظار می‌رود که کاهش منافذ ماتریس در فیلم حاوی نانوخاک‌رس در مقایسه با نانوبلور سلولوز بیشتر باشد. در نتیجه، جذب رطوبت فیلم‌های مزبور در مقایسه با فیلم‌های حاوی نانوبلور کمتر باشد. ولی چنان‌چه مشاهده می‌شود، نتایج حاصل از تحلیل‌های آماری اختلافی در سطح ($P < 0.05$) را در ویژگی جذب رطوبت فیلم‌های حاوی درصد یکسانی از نانوذرات، نشان نمی‌دهند. شاید بتوان دلیل این مطلب را به چگالی کمتر نانوبلور سلولوز در مقایسه با نانوخاک‌رس نسبت داد. به عبارتی به دلیل چگالی کمتر، حجمی برابر از تعلیق نانوبلور با غلظتی برابر با تعلیق نانوخاک‌رس، دارای مقدار نانوذرات بیشتر است. این مسئله باعث می‌شود که قابلیت نانوبلور در پرکردن منافذ ماتریس فیلم آمیخته PVA-CMC با نانوخاک‌رس نزدیک باشد و اثر یکسانی را بر خواص جذب رطوبت فیلم حاصل داشته باشد.

خواص مکانیکی

در شکل‌های ۵ و ۶ خواص مکانیکی، به ترتیب شامل استحکام کشش نهایی و کرنش تا شکست فیلم‌های حاوی دو نوع نانوذرات مختلف مقایسه شده است. استحکام کشش نهایی و کرنش تا شکست فیلم آمیخته‌ای به ترتیب ۱۹/۱۲ MPa و ۱۶/۶۶٪ بود. با افزودن ۳ و ۵ درصد MMT، به ترتیب ۲۴/۱۲٪ و ۴۳/۰۵٪ افزایش در مقدار استحکام کشش نهایی فیلم آمیخته مشاهده شد. این در حالی است که کرنش تا شکست برای این فیلم‌ها به ترتیب برابر با ۱۳/۶۶٪ و ۱۲/۱۵٪ بود. از سوی دیگر، افزایش مقدار CNC از صفر به ۳ و ۵٪، استحکام کشش نهایی فیلم آمیخته را به ترتیب به مقدار ۱۱/۵۰٪ و ۲۶/۴۹٪ افزایش داد. در حالی که CNC در غلظت کم (۳٪) باعث



شکل ۵- مقایسه استحکام کشش نهایی نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوخاک‌رس و نانوبلور سلولوز (حروف غیرمشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۰.۰۵٪ در آزمون دانکن است).

زردی (پارامتر b) در فیلم حاوی ۵، ۷ و ۱۰٪ نانوخاک رس تفاوت معنی‌داری را با فیلم آمیخته نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، با افزایش مقدار MMT، روشنایی و شفافیت فیلم‌ها تغییری نشان نداده و زردی فیلم‌ها افزایش یافته است. برای توصیف بهتر تغییرات رنگی در اثر افزودن MMT، می‌توان از پارامترهای دیگری استفاده کرد. از مهم‌ترین این پارامترها، ΔE یا اختلاف رنگ کلی است. ΔE در واقع درجه اختلاف رنگی نمونه‌ها با صفحه استاندارد را نشان می‌دهد و معیاری برای سنجش مقدار شفافیت فیلم‌هاست. هر چه ΔE برای یک نمونه کمتر باشد، نشان می‌دهد، آن فیلم شفاف‌تر است و پارامترهای رنگی (a، L و b) که برای آن ثبت می‌شود، به پارامترهای صفحه استاندارد نزدیک‌تر است و اختلاف کمتری با آنها دارد.

همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، اضافه کردن ۳٪ MMT به محلول تشکیل دهنده فیلم، ΔE فیلم نانوکامپوزیت را در مقایسه با فیلم آمیخته‌ای تغییر معنی‌داری نداده است. از سوی دیگر، با افزایش غلظت ΔE ، MMT فیلم‌های نانوکامپوزیت در مقایسه با فیلم آمیخته‌ای تفاوت معنی‌داری ($P < 0.05$) را نشان نداده است که نمایانگر عدم تأثیر MMT روی شفافیت فیلم‌هاست.

از جمله پارامترهای توصیفی دیگر، می‌توان به شاخص زردی و سفیدی اشاره کرد. تفاوت معنی‌داری در شاخص زردی فیلم آمیخته و فیلم نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ نانوخاک رس مشاهده نمی‌شود. با افزایش مقدار نانوخاک رس از ۳ به ۵٪ شاخص زردی فیلم نیز افزایش یافته است. فیلم‌های حاوی ۷ و ۱۰٪ نانوخاک رس نیز شاخص زردی

نسبت منظر زیاد باعث افزایش تعداد برهم‌کنش‌ها و در نتیجه ازدیاد تعداد پیوندهای بین نانوذرات و زنجیرهای پلیمری می‌شود. بدین ترتیب، این نسبت اثر بیشتری بر خواص مکانیکی فیلم‌ها دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوخاک‌رس باعث افزایش تردی فیلم آمیخته می‌شود در حالی که نانوبلور سلولوز، تردی فیلم آمیخته را افزایش نداده است. به عبارتی، فیلم‌های حاوی نانوبلور سلولوز با وجود افزایش استحکام کششی، اثر چندانی بر کرنش تا شکست فیلم آمیخته ندارد و حتی در مقادیر کم نانوذرات (۳ و ۵٪) افزایش این خاصیت مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر، فیلم حاوی نانوبلور سلولوز چقرمگی بیشتری را در مقایسه با فیلم آمیخته نشان می‌دهد که این مسئله در فیلم‌های حاوی نانوخاک رس مشاهده نمی‌شود. بنابراین بسته به این که استحکام یا انعطاف‌پذیری در بسته‌بندی معین اهمیت بیشتری داشته باشد، می‌توان یکی از دو نوع نانوذرات را انتخاب کرد.

رنگ سنجی

شفافیت و رنگ فیلم پلیمری، اهمیت زیادی در کاربرد آن در صنعت بسته‌بندی دارد و یکی از عوامل مهم در تعیین کیفیت فیلم به شمار می‌رود. خواص رنگی دو نوع نانوکامپوزیت MMT-PVA-CMC و CNC-PVA-CMC در جدول ۱ مقایسه شده‌اند. نتایج حاکی از آن است، افزودن ۳٪ نانوخاک‌رس به فیلم آمیخته، اثر معنی‌داری بر خواص رنگی آن نداشته است. با افزایش مقدار نانوخاک‌رس افزوده شده، تغییری در پارامتر L و a فیلم‌ها مشاهده نمی‌شود، ولی مقدار

جدول ۱- مقایسه خواص رنگی نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوخاک‌رس و نانوبلور سلولوز.

مشخصه						غلظت پرکننده*	نوع نانوپرکننده
WI	YI	ΔE	B	a	L		
$62/14 \pm 0.01^a$	0.18 ± 0.00^d	$34/98 \pm 0.01^{b,c}$	$7/44 \pm 0.16^d$	$-20/83 \pm 0.08^a$	$69/28 \pm 0.08^a$	۰	بدون نانوپرکننده
$62/15 \pm 0.36^a$	0.19 ± 0.01^d	$34/71 \pm 0.68^c$	$7/67 \pm 0.47^d$	$-20/61 \pm 0.08^a$	$69/5 \pm 0.71^a$	۳	مونت - موریلونیت
$61/50 \pm 0.11^{b,c}$	$0.23 \pm 0.00^{b,c}$	$35/64 \pm 0.19^{a,b,c}$	$9/59 \pm 0.16^{b,c}$	$-21/28 \pm 0.55^a$	$69/28 \pm 0.71^a$	۵	
$61/40 \pm 0.26^{b,c,d}$	$0.22 \pm 0.00^{b,c}$	$35/86 \pm 0.53^{a,b,c}$	$9/22 \pm 0.31^{b,c}$	$-21/33 \pm 0.47^a$	$68/94 \pm 0.24^a$	۷	
$61/23 \pm 0.21^{c,d}$	0.23 ± 0.01^b	$35/97 \pm 0.39^{a,b}$	$10/11 \pm 0.79^{a,b}$	$-21/33 \pm 0.16^a$	$69/06 \pm 0.39^a$	۱۰	نانوبلور سلولوز
$61/89 \pm 0.05^{a,b}$	0.21 ± 0.00^c	$35/23 \pm 0.09^{a,b,c}$	$9/11 \pm 0.16^c$	$-21/33 \pm 0.00^a$	$69/72 \pm 0.08^a$	۳	
$61/81 \pm 0.44^{a,b,c}$	$0.22 \pm 0.00^{b,c}$	$35/56 \pm 0.86^{a,b,c}$	$9/44 \pm 0.31^{b,c}$	$-21/11 \pm 0.31^a$	$69/22 \pm 0.79^a$	۵	
$61/25 \pm 0.02^{c,d}$	0.23 ± 0.00^b	$35/81 \pm 0.01^{a,b,c}$	$9/89 \pm 0.31^{a,b,c}$	$-21/00 \pm 0.63^a$	$68/94 \pm 0.39^a$	۷	
$60/85 \pm 0.39^d$	0.25 ± 0.00^a	$36/42 \pm 0.75^a$	$10/56 \pm 0.16^a$	$-20/89 \pm 0.16^a$	$68/28 \pm 1/02^a$	۱۰	

*غلظت نانوپرکننده بر حسب گرم نانوذرات به ازای ۱۰۰ گرم کربوکسی متیل سلولوز است، حروف غیرمشابه نشان‌دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ در آزمون دانکن است.

در این غلظت پرکننده زردی بیشتری را در مقایسه با فیلم حاوی نانوخاک رس نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از پژوهش حاضر نشان می‌دهد، نانوبلور سلولوز با اندازه نانومتر در دو بعد (قطر ذره) در مقایسه با نانوخاک رس با اندازه نانومتر در یک بعد (ارتفاع)، اثر تقریباً یکسانی بر خواص جذب رطوبت و خواص ظاهری فیلم آمیخته PVA-CMC دارد. از عوامل مهم در اثربخشی نانوذرات در تولید نانوکامپوزیت‌ها، نسبت منظر نانوذرات است و نانوخاک رس به دلیل دارا بودن مساحت سطحی و نسبت منظر زیاد، به طور قابل توجهی به منظور بهبود ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. فیلم نانوکامپوزیت حاوی نانوخاک رس، استحکام کششی بیشتر و انعطاف‌پذیری کمتری را در مقادیر یکسان نانوذرات، در مقایسه با فیلم حاوی نانوبلور سلولوز نشان داد.

نانوبلورهای سلولوز با شکل میله‌ای نسبت منظر (طول/قطر) کمتری در مقایسه با نانوخاک رس دارند که موجب آثار کمتر در افزایش مقاومت مکانیکی می‌شود، ولی موجب چقرمگی بیشتر می‌شود. از طرفی، نانوبلور سلولوز به دلیل داشتن منشأ طبیعی، چگالی کمتر و زیست‌تخریب‌پذیری، نسبت به نانوخاک رس مزیت دارد.

قدردانی

از شرکت مهار فن ابزار (تهران) برای انجام آزمایش‌های AFM قدردانی می‌شود.

مراجع

- Rhim J.W. and NG P.K.W., Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications, *Crit. Rev. Food Sci.*, **47**, 411-433, 2007.
- Krochta J.M. and De Mulder-Johnston C., Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities, *Food Technol-Chicago*, **51**, 61-74, 1997.
- Guilbert S., *Food Packaging and Preservation*, Mathlouthi M. (Ed.), Elsevier Applied Science, London, UK, 371-394, 1986.
- Choi Y. and Simonsen J., Cellulose Nanocrystal-Filled Carboxy-methyl Cellulose Nanocomposites, *J. Nanosci. Nanotechnol*, **6**, 633-639, 2006.
- Fliieger M., Kantorova M., Prell A., Rezanka T., and Votruba J., Biodegradable Plastics from Renewable Sources, *Folia Microbiol.*, **48**, 27-44, 2003.
- Bondeson D. and Oksman K., Polylactic Acid/Cellulose Whisker Nanocomposites Modified by Polyvinyl Alcohol, *Compos., Part A: Appl. Sci.*, **38**, 2486-2492, 2007.
- Ahola S., Salmi J., Johansson L.S., Laine J., and Österberg

- M., Model Films from Native Cellulose Nanofibrils; Preparation, Swelling, and Surface Interactions, *Biomacromolecules*, **9**, 1273-1282, 2008.
8. Bondeson D., *Biopolymer-Based Nanocomposites: Processing and Properties*, PhD Thesis, Faculty of Engineering Science and Technology, Norwegian University of Science and Technology, 2007.
 9. Okamoto M., *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and their Applications*, Mallapragada. S. and Narasimhan B. (Eds.), American Science, 1-45, 2005.
 10. Manias E., Origins of the Materials Properties Enhancements in Polymer/Clay Nanocomposites, *Nanocomposites*, 1-11, 2001.
 11. Cheng Q. and Wang S., A Method for Testing the Elastic Modulus of Single Cellulose Fibrils via Atomic Force Microscopy Part A, *Composites*, **39**, 1838-1843, 2008.
 12. Eichhorn S.J. and Young R.J., The Young's Modulus of a Microcrystalline Cellulose, *Cellulose*, **8**, 197-207, 2001.
 13. Gindl W. and Keckes J., All-Cellulose Nanocomposite, *Polymer*, **46**, 10221-10225, 2005.
 14. Park H.M., Misra M., Drzal L.T., and Mohanty A.K., Green Nanocomposites from Cellulose Acetate Bioplastic and Clay: Effect of Ceo-Friendly Triethyl Citrate Plasticizer, *Biomacromolecules*, **5**, 2281-2288, 2004.
 15. Park H.M., Liang X., Mohanty A.K., Misra M. and Drzal L.T., Effect of Compatibilizer on Nanostructure of the Biodegradable Cellulose Acetate/Organoclay Nanocomposites, *Macromolecules*, **37**, 9076-9082, 2004.
 16. Romero R.B., Leite C.A.P., and Gonçalves M.D.C., The Effect of the Solvent on the Morphology of Cellulose Acetate/Montmorillonite Nanocomposites, *Polymer*, **XXX**, 1-10, 2009.
 17. Cho M.S., Choi S.H., Nam J.D., and Lee Y., Preparation and Mechanical Properties of Nanocomposite of Cellulose Diacetate/Montmorillonite, *Polymer (Korea)*, **28**, 551-555, 2004.
 18. Dobrovol'skaya P., Yudin V.E., and Drozdova N.F., Structure and Characteristics of Film Composites Based on Methyl Cellulose, Poviargol, and Montmorillonite, *Polym. Sci. Ser. A*, **53**, 166-171, 2011.
 19. Tunç S. and Duman O., Preparation and Characterization of Biodegradable Methyl Cellulose/Montmorillonite Nanocomposite Films, *Appl. Clay Sci.*, **45**, 414-424, 2010.
 20. Grunert M. and Winter W.T., Nanocomposites of Cellulose Acetate Butyrate Reinforced with Cellulose Nanocrystals., *J. Polym. Environ.*, **10**, 27-30, 2002.
 21. Roohani M., Habibi Y., Belgacem N.M., Ebrahim Gh. Karimi A.N., and Dufresne A., Cellulose Whiskers Reinforced Polyvinyl Alcohol Copolymers Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2489-2498, 2008.
 22. De Souza Lima M.M., Wong J.T., Paillet M., Borsali R., and Pecora, R., Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers, *Langmuir*, **19**, 24-29, 2003.
 23. Dong X.M., Kimura T., Revol J.F., and Gray D.G., Effect of Ionic Strength on the Isotropic-Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites, *Langmuir*, **12**, 2076-2082, 1996.
 24. Aziz Samir M.A.S., Alloin F., Sanchez J.Y., and Dufresne A., Cellulose Nanocrystals Reinforced Poly (Oxyethylene), *Polymer*, **45**, 4033-4041, 2004.
 25. Angles M.N. and Dufresne A., Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis, *Macromolecules*, **33**, 8344-8353, 2000.
 26. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, Annual Book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, D882-91, 1996.
 27. Angles M.N. and Dufresne A., Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 2. Mechanical Behavior, *Macromolecules*, **34**, 2921-2931, 2001.
 28. Hamad W., On the Development and Applications of Cellulosic Nanofibrillar and Nanocrystalline Materials, *Front. Chem. Eng. Res.*, **84**, 513-519, 2006.
 29. Ljungberg N., Bonini C., Bortolussi F., Boisson C., Heux L., and Cavaill J.Y., New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics, *Biomacromolecules*, **6**, 2732-2739, 2005.
 30. Azizi Samir M.A.S., Alloin F., Gorecki W., Sanchez J-Y., and Dufresne A., Nanocomposite Polymer Electrolytes Based on Poly(oxyethylene) and Cellulose Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10845-10852, 2004.
 31. Favier V., Chanzy H., and Cavaillé J.Y., Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers, *Macromolecules*, **28**, 6365-6367, 1995.
 32. Noorani S., Simonsen J., and Atre S., Nano-enabled Microtechnology: Polysulfone Nanocomposites Incorporating Cellulose Nanocrystals, *Cellulose*, **14**, 577-584, 2007.