

# مقایسه نفوذ پذیری، زاویه تماس و ویژگی‌های گرمایی نانو چندسازه‌های بر پایه کربوکسی متیل سلولز دارای دو نوع نانو پرکننده: نانورس و نانو ویسکر سلولز

بابک قنبرزاده\*<sup>+</sup>، لیلا ابوالقاسمی فخری، جلال دهقان‌نیا

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی

علی اکبر انتظامی

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر

**چکیده:** کربوکسی متیل سلولز، پلی ساکاریدی است که توانایی تشکیل فیلم‌های شفاف و به نسبت مقاوم را داراست. نانورس (مونت موریلونیت) و نانو ویسکر سلولز دو نوع نانو پرکننده به ترتیب با اشکال هندسی ورقه‌ای و میله‌ای می‌باشند که اولی ماده‌ای تجدید ناپذیر و زیست تخریب ناپذیر و دومی تجدید پذیر و زیست تخریب پذیر است. در حال حاضر، نانو بلور سلولز به صورت صنعتی تولید نمی‌شود و در این پژوهش این ماده از لیتر پنبه تولید شد و نتیجه‌های آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپی عبوری (TEM) نشان داد که سوسپانسیون نانو ویسکر سلولز تولید شده، دارای ذره‌های میله‌ای شکل با طول میانگین  $240\text{ nm}$  و قطر میانگین  $13\text{ nm}$  است. در این پژوهش، فیلم‌های نانو چند سازه‌های کربوکسی متیل سلولز (CMC) - پلی وینیل الکل (PVA)، دارای مقدارهای ۳ تا ۱۰٪ نانو پرکننده، با استفاده از روش قالب ریزی تولید شده و خواص فیزیکی فیلم‌های تولید شده مورد مقایسه قرار گرفتند. نانو چندسازه‌های زیستی دارای ۱۰٪ نانو ویسکر سلولز، ۲۸٫۲۱٪ کاهش در نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP) در فیلم شاهد (بدون نانو پرکننده) را نشان دادند. نمونه‌های دارای ۷٪ نانو ویسکر سلولز کمترین آب دوستی سطحی (با زاویه‌ی تماس اولیه برابر با  $59.3$  درجه) نشان دادند. از سوی دیگر نانو چندسازه‌های دارای ۱۰٪ مونت موریلونیت، ۲۹٫۰۶٪ کاهش در نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP) را نسبت به فیلم شاهد نشان دادند. کمترین ویژگی آب دوستی سطحی در فیلم‌های دارای ۱۰٪ مونت موریلونیت با زاویه‌ی تماس اولیه برابر با  $65.1$  درجه دیده شد. اختلاف معنی‌دار در WVP و آب دوستی سطحی بین دو نوع فیلم نانو چندسازه فقط به ترتیب در مقدار ۳ و ۱۰٪ نانوذره در سطح احتمال ( $P < 0.05$ ) توسط آزمون دانکن دیده شد. نتیجه‌های کالریمتری روبشی ديفرانسیلی (DSC) نیز افزایش دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) هر دو نوع فیلم نانو چندسازه را در مقایسه با فیلم بدون پرکننده نشان داد و در مقدارهای بیشتر نانوذره تغییر انتقال شیشه‌ای قابل دیدن نبود و هر دو نوع نانوذره موجب کاهش دمای ذوب فیلم‌ها شدند.

**واژه‌های کلیدی:** فیلم آلیاژی CMC-PVA، نانورس، نانو ویسکر سلولز، آب دوستی سطحی، نفوذ پذیری، خواص گرمایی.

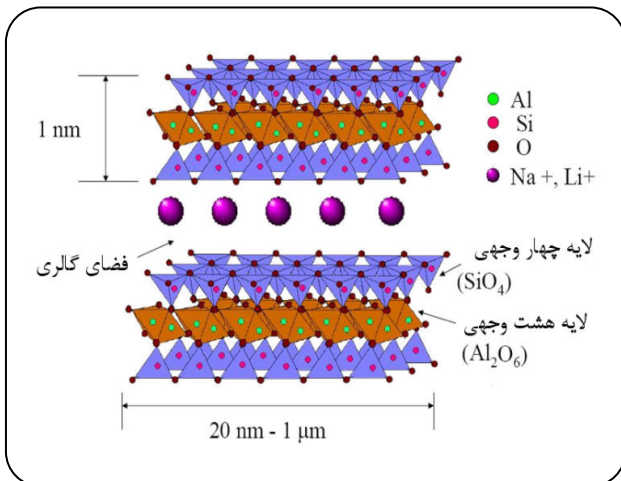
**KEY WORDS:** CMC-PVA blend film, Montmorillonite, Cellulose nanowhiskers, Surface hydrophilicity, Permeability, Thermal properties.

## مقدمه

با پیشرفت در زمینه‌ی نانوفناوری، مطالعه در مورد نانو چندسازه‌های پلیمری سهم بزرگی از مطالعه‌ها را در زمینه‌ی بهبود خواص فیلم‌های پلیمری، به خود اختصاص داده است. نانو چندسازه‌ها شامل بستر پلیمری و پرکننده‌های آلی و غیرآلی با شکل‌های گوناگون صفحه‌ای، لوله‌ای و کروی هستند که این پرکننده‌ها حداقل در یکی از اندازه‌ها دارای اندازه نانومتر هستند. به طور کلی، نانو چندسازه‌ها به یکی از چهار روش اختلاط به حالت محلول، پلیمریزاسیون در محل، اختلاط به حالت مذاب و اختلاط به حالت جامد تولید می‌شوند [۱-۳]. در اختلاط نانوذره و پلیمر، بسته به میزان سازگاری بین این دو ماده سه حالت ممکن است پیش آید: ۱- باقی ماندن دو فاز به صورت جدا از هم و عدم اختلاط آن‌ها<sup>(۱)</sup>، ۲- توزیع به صورت مجتمع<sup>(۲)</sup> و ۳- توزیع به صورت ورقه‌ای<sup>(۳)</sup> (لایه لایه) [۲، ۴]. از ویژگی‌های مهم پرکننده‌ها که در کارایی آنها مؤثرند، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۵]:

- عوامل هندسی مانند: شکل، اندازه و نسبت اندازه‌ها<sup>(۴)</sup>؛
- ویژگی‌های مکانیکی مانند: استحکام مکانیکی، مدول و انعطاف‌پذیری؛

سیلیکات‌های لایه‌ای موادی مناسب برای تولید نانو چندسازه‌ها به شمار می‌آیند. دلیل این امر به خواص عناصر لایه‌ای تشکیل دهنده‌ی آن‌ها مربوط می‌شود که دارای استحکام و سفتی سطحی زیاد و نسبت اندازه‌ها بالا هستند ( $> 50$  نسبت اندازه) [۱]. مونت موریلونیت (MMT)، از مهم‌ترین سیلیکات‌های لایه‌ای است که در ترکیب با مواد پلیمری برای تولید نانو چندسازه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. در سال‌های اخیر، مطالعاتی چند روی ویژگی‌های نانو چندسازه‌های بر پایه‌ی پلیمرهای زیستی زیست تخریب‌پذیر دارای نانورس، در بسترهای پلیمری نشاسته [۷-۱۰]، آلیاژ نشاسته - پلی استر [۱۱]، نشاسته استات [۱۲]، سلولز استات [۱۳-۱۵]، سلولز دی استات [۱۶] و کیتوزان [۱۷، ۱۸] انجام شده است. نتیجه‌های این مطالعه‌ها نشان داده است که این چندسازه‌های پلیمری، اغلب بهبود مشخصی را در ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی، گرمایی و فیزیکی - شیمیایی در مقایسه با پلیمرهای خالص، حتی در مقادیر بسیار کم پرکننده، نشان می‌دهند. مونت موریلونیت،



شکل ۱- ساختمان اتمی مونت موریلونیت.

رس معدنی است که ساختار بلوری و لایه‌ای، شامل ورقه‌های سیلیکات انباشته شده روی هم با نسبت اندازه‌های بالا دارد. شبکه‌ی بلوری MMT شامل ورقه‌هایی با ضخامت ۱ nm است که در آن یک لایه‌ی هشت وجهی آلومینیوم هیدروکسید (آلمینا) مرکزی بین دو لایه‌ی چهاروجهی سیلیکا قرار گرفته است. به طور معمول قطر صفحه‌های سیلیکاتی در دامنه ۱۰-۱۰۰۰ nm می‌باشد. ورقه‌ها با ایجاد پیوندهای واندروالسی به طور موازی با یکدیگر در یک ساختار توده‌ای سازماندهی شده‌اند. فضای بین ورقه‌های سیلیکاتی، گالری نامیده می‌شود و در مورد مونت موریلونیت به تقریب ۱ nm است (شکل ۱) [۲۱-۲۱، ۱۹، ۲]. اهمیت خاصیت زیست تخریب‌پذیری، باعث توجه به استفاده از مواد طبیعی به عنوان پرکننده در نانو چندسازه‌ها شده است. فیبرهای سلولزی به دست آمده از منابع گیاهی و حیوانی و نیز فراورده‌های فرعی کشاورزی، موادی تجدیدپذیرند که به فراوانی وجود دارند و به آسانی و با هزینه کم قابل دسترسی می‌باشند [۲۲-۲۵]. به علت نسبت اندازه (قطر/طول) بالای نانوفیبرهای دارای شکل میله‌ای، آزمایش‌ها و مطالعه‌ها بر روی ویژگی‌های گوناگون نانوفیبرها و استفاده از آن‌ها در تولید نانو چندسازه‌های پلیمری متمرکز شده‌اند [۵]. زنجیرهای سلولزی، طی سنتز زیستی در میکروفیبریل‌ها سازمان یافته‌اند [۲۶، ۲۲]. میکروفیبریل‌ها خود از فیبریل‌های پایه<sup>(۵)</sup> تشکیل شده‌اند.

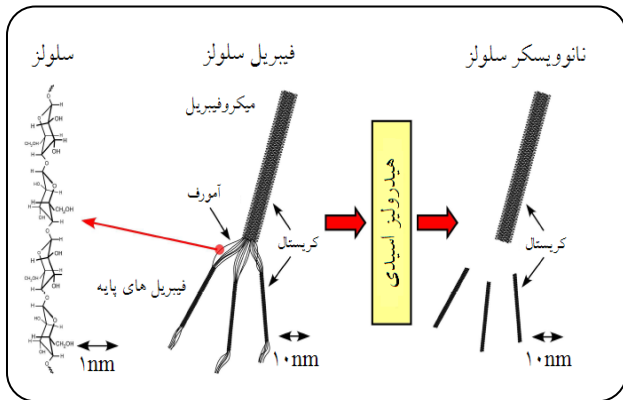
(۱) Tactoid

(۲) Intercalation

(۳) Exfoliation

(۴) Aspect ratio

(۵) Elementary Microfibril



شکل ۱- تولید نانوویسکر سلولز از هیدرولیز اسیدی فیبریل سلولزی.

آلیاژی کربوکسی متیل سلولز (CMC) - پلی وینیل الکل (PVA) مورد بررسی قرار گرفته است. توانایی تشکیل فیلم‌های مقاوم، شفاف، پیوسته و یکنواخت، فراوانی و در دسترس بودن منابع و قیمت مناسب CMC، از برتری‌های استفاده از این پلیمر زیستی در تولید فیلم می‌باشد [۳۸]. به منظور افزایش انعطاف پذیری و کاهش شکنندگی فیلم‌های CMC از نرم کننده‌ها در تولید آن‌ها استفاده می‌شود. در این پژوهش از گلیسرول به عنوان نرم کننده استفاده شده است. پلی وینیل الکل (PVA)، رایج ترین پلیمر سنتزی محلول در آب است که از پلیمریزاسیون مونومر وینیل استات به پلی وینیل استات و سپس هیدرولیز آن به پلی وینیل الکل، تولید می‌شود. ماهیت قطبی و قابلیت انحلال در آب، غیر سمی بودن، استحکام کششی بالا و ویژگی‌های چسبندگی مطلوب، این ترکیب را برای استفاده در چندسازه‌های دارای پلیمرهای طبیعی مناسب می‌کند [۳۹، ۳۱، ۲۳].

### بخش تجربی

#### مواد

CMC با وزن مولکولی متوسط ۴۱۰۰۰ از شرکت کاراگام پارسیان، PVA با وزن مولکولی متوسط ۱۴۵۰۰۰ از شرکت پویان، گلیسرول و نیتريت کلسیم از شرکت مرک خریداری شد. سدیم مونت موریلونیت ( $\text{Na}^+$  Cloisite®) با ظرفیت تغییر بار (CEC) برابر با (نانورس ۹۲/۶ mequiv./100 g) از شرکت Nanocore آلمان خریداری شد. از الیاف پنبه به منظور تولید نانوویسکر سلولز استفاده شد. برای اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌ها، پتاسیم سولفات و کلسیم سولفات و به منظور هیدرولیز اسیدی

در حقیقت زنجیرهای سلولزی مجاور هم، از روش پیوندهای هیدروژنی اجتماع یافته و فیبریل‌های پایه را تشکیل داده‌اند. فیبریل‌های پایه منفرد، شامل دو بخش بلوری و بی‌شکل هستند [۲۸، ۲۷، ۲۲]. به بلورهای پایه که دارای ساختار سوزنی هستند و از هیدرولیز اسیدی ناحیه‌های بی‌شکل و حذف لیگنین و همی سلولز ماده اولیه سلولزی (مانند چوب، لیتتر پنبه و غیره) به دست می‌آیند، ویسکر اطلاق می‌شود و بلورهای سلولزی ایزوله شده، نانوویسکرهای سلولز (CNWs)<sup>(۱)</sup> نامیده می‌شوند (شکل ۲) [۲۸]. تولید نانو چندسازه‌های سلولزی، توسط گروهی از پژوهشگران در سال ۱۹۹۴ میلادی آغاز شد [۲۴] و در سال ۱۹۹۵ میلادی Favier و همکاران با استفاده از نانوذره‌های سلولز در کولپیمر بوتیل آکریلات - استایرن، تقویت چشمگیری را در این پلیمر دیدند [۲۹]. مقاومت کششی و مدول یانگ نانوویسکر سلولز به ترتیب حدود ۱۰۰۰۰ MPa و ۱۵۰ GPa گزارش شده است [۳۰، ۲۶]. از سوی دیگر سلولز پایداری شیمیایی و گرمایی بالایی دارد و تا دمای  $200^\circ\text{C}$  در برابر گرما پایدار است [۲۶]. بدین ترتیب نانوویسکر سلولز با ویژگی‌های مکانیکی و گرمایی دلخواه می‌تواند به عنوان پرکننده در تولید نانو چندسازه‌ها مورد استفاده قرار گیرد. در پی این مسئله، در سال‌های اخیر، مطالعاتی چند، بر روی خواص چندسازه‌های دارای نانوبلور سلولز، در بستری پلیمری زیست تخریب‌پذیر گوناگون از جمله فیلم آلیاژی پلی‌لاکتیک اسید - پلی وینیل الکل (PLA-PVA) [۳۱]، پلی‌کاپرولاکتون (PCL) [۳۲]، پلی هیدروکسی بوتیرات والرات (PHBV) [۳۳]، نشاسته [۳۴]، سلولز استات بوتیرات [۳۵] و گزیلان [۳۶، ۳۷] به وسیله‌ی پژوهشگران انجام گرفته است. نتیجه‌های این مطالعه‌ها نشان داده است که این چندسازه‌های پلیمری پر شده با نانوذره‌های سلولزی، اغلب بهبود مشخصی را در ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی، گرمایی و فیزیکی - شیمیایی در مقایسه با پلیمرهای خالص، نشان می‌دهند. افزون بر ویژگی‌های مکانیکی و گرمایی دلخواه، نانوذره‌های سلولزی با داشتن دانسیته کمتر و زیست تخریب‌پذیری در مقایسه با نانورس افزون بر کاهش وزن شبکه، زیست تخریب پذیری بیشتر برای چندسازه را در مقایسه با نانورس به همراه خواهند داشت [۲۲].

در این پژوهش برای نخستین بار (بر اساس دانسته‌های ما) تأثیر نانورس و نانوویسکر سلولز به ترتیب به عنوان نانوپرکننده غیرآلی و آلی بر روی ویژگی‌های فیلم زیست تخریب‌پذیر و

(۱) Cellulose nanowhiskers

۲۰ دقیقه ادامه یافت. این محلول تا دمای اتاق خنک شده و برای خروج حباب‌های هوا به آرامی هم زده شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت تیمار با امواج اولتراسونیک قرار گرفت. در ادامه، محلول تشکیل دهنده‌ی فیلم داخل بشقابک شیشه‌ای ریخته شده و در  $55^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۸ ساعت خشک شد و فیلم‌های خشک شده از سطح آن جداسازی شدند. با توجه به سطح ثابت بشقابک شیشه‌ای، حجمی از محلول فیلم‌ها با ماده‌ی خشک برابر محاسبه شده و داخل بشقابک ریخته شد تا سرانجام، ضخامت فیلم‌ها به تقریب یکنواخت بوده و تأثیر ضخامت بر روی خواص فیلم‌ها حذف شود.

#### اندازه‌گیری ضخامت فیلم

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر Alton (ساخت چین) با دقت  $0.01\text{ mm}$  استفاده شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه‌ی گوناگون فیلم انجام گرفت و سپس از آن‌ها میانگین گرفته شد.

#### تعیین اندازه ویسکرها‌ی سلولزی تولید شده

به منظور تعیین اندازه‌ی ذره‌های نانویسکرها‌ی سلولزی، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد.

برای TEM دستگاه مدل Leo 906 با ولتاژ شتاب دهنده‌ی ۸۰ تا  $100\text{ kV}$  مورد استفاده قرار گرفت. سوسپانسیونی از نانویسکرها‌ی سلولزی با غلظت ۷٪ به منظور دستیابی به بلورهای منفرد سلولزی، به مدت ۲۰ دقیقه و در دو مرحله‌ی ۱۰ دقیقه‌ای همگن شده و از تیمار فراصوتی به مدت ۱۰ دقیقه و طی دو مرحله‌ی ۵ دقیقه‌ای استفاده شد. سوسپانسیونی تیمار شده بر روی صفحه مسی پخش شده و تصویر TEM به دست آمده از نانویسکرها با بزرگنمایی ۲۷۰۰۰ به دست آمد.

برای انجام آزمون AFM از دستگاه میکروسکوپ میله سنجش پوششی<sup>(۲)</sup> (SPM) مدل Dualscope/ Rasterscope C26, DME (ساخت کشور دانمارک) استفاده شد. برای ثبت تصویرها از میله سنجش STM با پایه‌ی مستطیلی شکل (Mikromasch CSC12) و با نوک مخروطی با پوشش پلاتین با ثابت نیروی  $0.15 - 1.5\text{ N/m}$  استفاده شد.

#### اندازه‌گیری انتقال بخار آب

برای اندازه‌گیری انتقال بخار آب از روش ASTM E96 (1995) [۴۴] استفاده شد. برای این کار از ظرف شیشه‌ای ویژه‌ای با قطر  $2\text{ cm}$

و افزایش خلوص و حذف ناخالصی‌های لیاف پنبه به ترتیب سولفوریک اسید ۹۸٪ و سدیم هیدروکسید از همین شرکت خریداری شد.

#### تهیه‌ی سوسپانسیون نانویسکرها‌ی سلولزی

سوسپانسیون کلوییدی ویسکرها‌ی سلولزی با استفاده از تلفیقی از روش‌های گزارش شده در منابع [۴۳-۴۰] تهیه شد. از لیتر پنبه به عنوان ماده اولیه برای تولید سوسپانسیون نانویسکر سلولزی استفاده شد. پس از هم‌زدن لیتر با محلول NaOH (۲٪ وزنی) به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق، هیدرولیز اسیدی لیاف با هم‌زنی مخلوط اسید و لیاف در دمای  $45^{\circ}\text{C}$  با محلول  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (W/W) ۶۴٪ (پیش گرم شده) به مدت ۹۰ دقیقه انجام گرفت.

جداسازی محلول اسیدی از سلولزی طی دو مرحله سانتریفوژ و دیالیز انجام گرفت. عمل سانتریفوژ تا رسیدن pH سوسپانسیون به بالای ۵ تکرار شد. خروج اسید باقی مانده از سوسپانسیون از روش تبادل یونی با استفاده از لوله‌های دیالیز غشا سلولزی (Membracel) (سیگما) تکمیل شد. سوسپانسیون خنثای به دست آمده از دیالیز، به صورت مکانیکی توسط همگن‌ساز Ultra-Turrax T25 (ساخت کشور آلمان) برش شد و تحت تیمار<sup>(۱)</sup> اولتراسونیک با استفاده از اولتراسونیفایر (USD 4R، ژاپن) قرار گرفت و در یخچال نگهداری شد. برای تعیین مقدار نانویسکرها در سوسپانسیون به دست آمده از روش وزن کردن سوسپانسیون قبل و بعد از خشک کردن استفاده شد.

#### تهیه‌ی فیلم

۳/۵ گرم CMC در  $200\text{ mL}$  آب حل شد و همراه با هم‌زدن به مدت ۴۵ دقیقه در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  گرما داده شد. PVA به میزان ۱۰٪ وزنی / وزنی CMC در  $50\text{ mL}$  آب به صورت جداگانه در  $90^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴۰ دقیقه گرما داده شد. درصدهای گوناگون ۰، ۳، ۵، ۷ و ۱۰٪ نانورس و نانویسکر سلولزی (وزنی / وزنی CMC) در  $100\text{ mL}$  آب مقطر پخش شده و به مدت ۱۰ دقیقه تحت تیمار با امواج اولتراسونیک قرار گرفتند. محلول CMC و سوسپانسیون نانوذره با همدیگر مخلوط شده و در  $65^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه برای محلول دارای نانورس و ۳۰ دقیقه برای محلول دارای نانویسکر سلولزی همراه با هم‌زدن نگهداری شد. سپس محلول PVA به آن افزوده شده و هم‌زدن به مدت ۳۰ دقیقه برای محلول دارای نانورس و ۶۰ دقیقه برای محلول دارای نانویسکر سلولزی در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  ادامه یافت.  $1/4\text{ mL}$  گلیسرول (۴۰ میلی لیتر به ازای ۱۰۰ گرم CMC) به محلول اضافه شده و هم‌زدن در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  به مدت

(1) Treatment

(2) Scanning probe microscopy

۶۰ ثانیه عکس گرفته شد. سپس برای محاسبه‌ی زاویه‌ی تماس آب با سطح فیلم‌ها از نرم افزار Adobe Acrobat 9 Professional استفاده شد. محاسبه‌ی زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه‌ی تماس و خط رسم شده در راستای سطح فیلم، زاویه‌ی تماس را نشان می‌دهد. زاویه‌ی تماس فیلم‌ها با آب مقطر، در هر دو طرف قطره اندازه‌گیری شده و میانگین مقادیرهای به دست آمده در مورد هر قطره محاسبه شد. این آزمون در مورد هر کدام از فیلم‌ها سه بار تکرار شد.

### اندازه‌گیری خواص گرمایی

به منظور اندازه‌گیری خواص گرمایی از دستگاه کالریمتری روبشی دیفرانسیلی<sup>(۶)</sup> (DSC) (مدل Netzsch DSC 200 F3)، ساخت آلمان) استفاده شد. واسنجی دستگاه توسط ایندیم و نقره صورت گرفت. ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع و اتمسفر نیتروژن به عنوان محیط خنثی و نیتروژن مایع به عنوان خنک کننده مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌هایی با وزن تقریبی  $5.6 \pm 0.1$  mg با سرعت  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  اسکن شدند. سیکل گرمایی مورد استفاده برای هر نمونه به صورت زیر بود: مرحله اول گرمادهی در گستره دمایی  $30^\circ\text{C}$  تا  $300^\circ\text{C}$  تحت جریان ثابت اتمسفر نیتروژن، نگه‌داری در دمایی  $300^\circ\text{C}$  به مدت ۱ دقیقه در شرایط هم‌دما، خنک سازی سریع تا دمایی  $30^\circ\text{C}$  و نگه داری در این دما به مدت ۱ دقیقه در شرایط هم‌دما، گرمادهی مرحله دوم تا دمایی  $300^\circ\text{C}$ . از روی منحنی‌های دمایی مرحله دوم گرمادهی، دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) تعیین شد.  $T_g$  به عنوان نقطه‌ی میانه بین شروع و پایان تغییر منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

### اندازه‌گیری رطوبت فیلم‌ها

برای اندازه‌گیری میزان رطوبت، ابتدا نمونه‌های فیلم در دسیکاتور دارای کلسیم نیتريت (دمای  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  و  $\text{RH} = 55\%$ ) به مدت ۲۴ ساعت مرطوب شدند. ۲ گرم از هر کدام از نمونه‌های فیلم در آن  $105^\circ\text{C}$  تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. میزان رطوبت از این معادله محاسبه می‌شود:

$$\% \text{میزان رطوبت} = \frac{W_o - W_f}{W_o} \times 100 \quad (2)$$

و ارتفاع  $4.5 \text{ cm}$  استفاده شد. در درپوش این ظروف شیشه‌ای سوراخی به قطر  $8 \text{ mm}$  قرار دارد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار می‌گیرد. ۳ گرم کلسیم سولفات در داخل ظروف شیشه‌ای قرار داده شد. قطعه‌ای از فیلم بریده شده و در درپوش ظرف شیشه‌ای قرار گرفته و بر روی ظرف شیشه‌ای بسته شد. ظروف شیشه‌ای با تمام محتوا وزن شده و درون دسیکاتوری دارای محلول اشباع دارای پتاسیم سولفات قرار گرفتند. برای اطمینان از حفظ حالت اشباع، اجازه داده شد که مقداری رسوب پتاسیم سولفات در کف دسیکاتور ایجاد شود. پتاسیم سولفات اشباع در دمایی  $25^\circ\text{C}$ ، رطوبت نسبی  $97\%$  ایجاد می‌کند. دسیکاتور در درون انکوباتور  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  قرار گرفت و به مدت چهار روز هر چند ساعت یک‌بار تا رسیدن به وزن ثابت، وزن ظروف شیشه‌ای اندازه‌گیری شد.

مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ظروف شیشه‌ای تعیین شد. منحنی افزایش وزن ظروف شیشه‌ای با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه‌ی برازش خطی، شیب خط به دست آمده محاسبه شد. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ظرف شیشه‌ای به کل سطح فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب<sup>(۱)</sup> (WVTR) به دست آمد. از تقسیم WVTR به اختلاف فشار بخار در دو طرف فیلم، WVPN<sup>(۲)</sup> به دست آمد. از حاصل ضرب WVPN و ضخامت فیلم نیز نفوذپذیری به بخار آب<sup>(۳)</sup> (WVP) به دست آمد.

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} \times X \quad (1)$$

که در آن X: ضخامت فیلم (m)، P: فشار بخار آب خالص در  $25^\circ\text{C}$  ( $3169 \text{ Pa}$ )،  $R_1$ : رطوبت نسبی در دسیکاتور ( $97\%$ )،  $R_2$ : رطوبت نسبی در داخل ویال ( $0\%$ ) است. این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

### اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس

برای اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس از روش قطره‌ی چسبنده<sup>(۴)</sup> که یک روش رایج در تعیین ویژگی ترشوندگی سطوح جامد می‌باشد استفاده شد. ۵ میکرولیتر آب مقطر به صورت یک قطره بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد. توسط دوربین Canon MV50 با زوم<sup>(۵)</sup> ۶ برابر، از زاویه‌ی تماس قطره با فیلم، در زمان اولیه و پس از گذشت

(1) Water vapor transmission rat

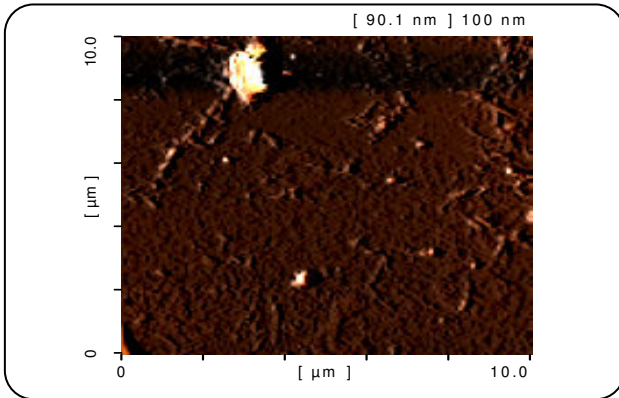
(2) Water vapor permeance

(3) Water vapor permeability

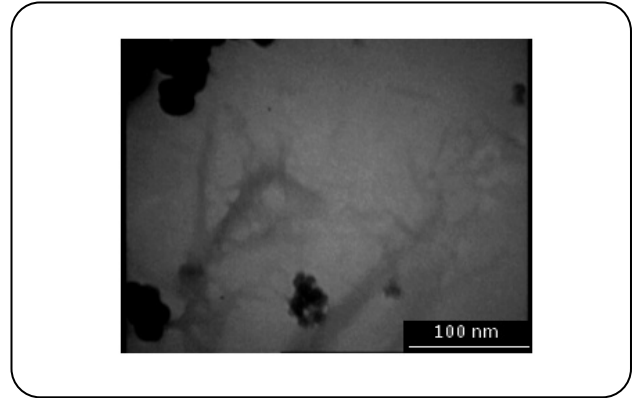
(4) Sessile drop

(5) Zoom

(6) Differential Scanning Calorimetry (DSC)



شکل ۴- تصویر توپوگرافی نانویسکرهای سلولزی به دست آمده از هیدرولیز اسیدی لینتر پنبه.



شکل ۳- تصویر TEM نانویسکرهای سلولزی به دست آمده از هیدرولیز اسیدی لینتر پنبه.

### نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

انتقال بخار آب از فیلم‌های آب‌دوست، به دو عامل حلالیت و انتشارپذیری<sup>(۱)</sup> مولکول‌های آب در بستر فیلم بستگی دارد [۴۵، ۴۶]. نتیجه‌های جدول ۱ نشان دهنده آن است که افزودن هر دو نوع نانوذره منجر به کاهش معنی‌داری در ویژگی نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم آلیاژی CMC-PVA شده است و با افزایش میزان نانوذره، WVP فیلم‌ها کاهش نشان داده است. اثر نانوذره‌ها در کاهش WVP فیلم CMC-PVA را می‌توان به ایجاد مسیرهای زیگزاگی و پر پیچ و خم در برابر نفوذ مولکول‌های بخار آب و در نتیجه کاهش ضریب انتشار و یا کاهش ضریب حلالیت مولکول‌های آب در بستر مربوط دانست. کاهش در میزان نفوذپذیری در اثر افزودن نانوذره‌های سلولزی به تشکیل ساختار شبکه‌ای سه بعدی ناشی از پیوندهای هیدروژنی قوی بین ویسکرهای سلولزی و همچنین بین ذره‌های این نانوپرکننده و زنجیرهای CMC و PVA می‌توان نسبت داد. تشکیل چنین شبکه‌ای از پرکننده‌های میله‌ای شکل پلی ساکارییدی، توسط *Angles* و *Dofresne* [۴۷] نیز گزارش شده است. طبق نتیجه‌های به دست آمده (جدول ۱)، فیلم‌های نانو چندسازه دارای دو نوع نانوذره، در درصدهای بالای نانوذره‌ها، اختلاف معنی‌داری را در مقدارهای یکسان نانوذره افزوده شده، نشان ندادند. این اختلاف فقط در میزان ۳٪ نانوذره معنی‌دار می‌باشد. انتظار این بود که به علت وجود ساختار صفحه‌ای و نسبت بعد بالاتر در نانو رس نسبت به نانو ویسکر سلولز و در نتیجه ایجاد ضریب انتشار کمتر، نفوذپذیری کمتری را در نانو چندسازه‌های دارای نانو رس دیده شود.

$W_0$ : وزن اولیه قبل از خشک کردن،  $W_f$ : وزن نمونه پس از خشک کردن.  
این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

### تحلیل آماری

همه‌ی آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح به طور کامل تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS 11.5 در سطح احتمال ۵٪ ( $P < 0.05$ ) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

### نتیجه‌ها و بحث

#### تعیین اندازه ویسکرهای سلولزی تولید شده

نانویسکرهای سلولزی به صورت دسته‌هایی از رشته‌هایی با میانگین قطر برابر با ۱۳ nm در تصویر TEM دیده شدند (شکل ۳).

تصویر توپوگرافی حاصل از (AFM) برای سوسپانسیون رقیق نانویسکرهای سلولزی حاصل از لینتر پنبه، نشان دهنده‌ی نانویسکرهای تجمع یافته و مجزا (منفرد) است (شکل ۴). با استفاده از این تصویر ذره‌ها با شکل میله‌ای با قطری در دامنه‌ی ۱۶-۱۰ nm و طولی در دامنه‌ی ۳۸۰-۱۰۰ nm دیده شدند. بدین ترتیب مقدارهای میانگین طول (L)، قطر (D) و نسبت اندازه‌ها (L/D) برای این نانوذره‌ها به ترتیب حدود ۲۴۰، ۱۳ nm و ۱۸/۴۶ به دست آمد.

(۱) Diffusivity

ولی به نظر می‌رسد که به علت آب‌دوستی کمتر نانو ویسکر سلولز نسبت به نانو رس اصلاح نشده (آزمون جذب رطوبت این موضوع را تأیید می‌کند) و در نتیجه ایجاد ضریب حلالیت کمتر در فیلم‌های دارای آن، به طور کلی WVP این دو نانو چندسازه به هم نزدیک بوده و اختلاف معنی داری دیده نمی‌شود.

### آزمون زاویه‌ی تماس

نانورس و نانو ویسکر سلولز با وجود این‌که موادی به نسبت آب‌دوست هستند، ولی از آب دوستی کمتری در مقایسه با CMC و PVA برخوردارند. همان‌گونه که نتیجه‌ها نشان می‌دهد (جدول ۲) اختلاف معنی‌داری بین زاویه‌ی تماس اولیه‌ی فیلم‌های دارای مقدارهای یکسان نانوذره (غیر از مقدار ۱۰٪ نانوذره) دیده نمی‌شود. از سوی دیگر در مقدارهای بیشتر (۷ و ۱۰٪) نانوپرکننده، اختلاف معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) در درصد کاهش زاویه‌ی تماس بین دو نوع نانو چندسازه (CMC-PVA-MMT و CMC-PVA-CNWs) وجود دارد. با وجود اینکه نانوذره‌های سلولزی ساختار بلوری و آب دوستی کمتری در مقایسه با نانورس دارند (این با استفاده از آزمون جذب رطوبت نانوذره‌ها در شرایط یکسان تأیید شد که داده‌ها در این جا آورده نشده‌اند)، در مقدارهای بالای پرکننده، کاهش زاویه‌ی تماس فیلم‌های دارای نانوذره‌های سلولزی در مقایسه با انواع دارای نانورس بیشتر است. این نتیجه‌ها بدان معنی است که ویژگی آب دوستی سطحی فیلم‌های دارای نانورس در این مقدارهای نانوپرکننده، کمتر از فیلم‌های نانویسکر سلولز است. شاید بتوان دلیل این مطلب را به ساختار ورقه‌ای و نسبت اندازه‌های بالای نانورس نسبت داد که بخش بیشتری از سطح فیلم را می‌پوشاند.

### ویژگی‌های گرمایی

ویژگی‌های گرمایی نانو چندسازه‌های دارای دو نوع نانوذره گوناگون در جدول ۳ نشان داده شده است. در بیشتر منحنی‌های DSC تغییرهای مرتبه دوم (انتقال شیشه‌ای) قابل دیدن نبود. به نظر می‌رسد حساسیت DSC برای ثبت تغییرهای ظرفیت گرمایی انتقال شیشه‌ای در پلی ساکاریدها پایین است. چنانچه دیده می‌شود، دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) فیلم‌ها با افزودن هر دو نوع نانوذره به طور جزئی افزایش یافت و  $T_g$  فیلم دارای ۳٪ نانویسکر سلولز به طور جزئی بیشتر از مقدار آن برای فیلم دارای ۳٪ نانورس است. دلیل اصلی افزایش دمای انتقال شیشه‌ای

جدول ۱- مقایسه ویژگی WVP نانو چندسازه‌های دارای نانورس و نانویسکر سلولز.

میزان نانوذره (%)	WVP ( $\times 10^{-10}$ g/m.s.Pa)
نمونه شاهد	$1.17 \pm 0.3^a$
۳ MMT	$1.05 \pm 0.3^c$
۵	$0.94 \pm 0.2^d$
۷	$0.83 \pm 0.2^f$
۱۰	$0.83 \pm 0.3^f$
۳ CNW	$1.10 \pm 0.3^b$
۵	$0.91 \pm 0.2^{d,e}$
۷	$0.86 \pm 0.2^{e,f}$
۱۰	$0.84 \pm 0.2^f$

حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ در آزمون دانکن است.

جدول ۲- مقایسه زاویه‌ی تماس نانو چندسازه‌های دارای نانورس و نانویسکر سلولز.

میزان نانوذره (%)	ویژگی	
	زاویه تماس اولیه (درجه)	کاهش زاویه پس از ۶۰ ثانیه (%)
CMC-PVA	$49.0 \pm 0.8^{e,f}$	$11.0 \pm 0.8^a$
۳ MMT	$49.3 \pm 0.9^{d,e,f}$	$10.3 \pm 1.1^a$
۵	$51.8 \pm 0.9^d$	$7.5 \pm 1.15^{b,c}$
۷	$60.4 \pm 1.3^b$	$6.3 \pm 0.85^{c,d}$
۱۰	$65.1 \pm 1.2^a$	$5.5 \pm 0.6^d$
۳ CNW	$47.7 \pm 1.0^f$	$11.5 \pm 1.4^a$
۵	$50.7 \pm 1.17^{d,e}$	$8.1 \pm 0.4^b$
۷	$59.3 \pm 2.8^b$	$8.1 \pm 0.3^b$
۱۰	$55.7 \pm 1.4^c$	$7.4 \pm 0.5^b,c$

حروف غیر مشابه نشان‌دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ در آزمون دانکن است.

عمل کرده و مانعی در برابر تشکیل نواحی بلورین شوند. با توجه به جدول ۳، به جز غلظت ۷٪، افزودن نانو پرکننده ها موجب کاهش دمای ذوب نانو چندسازه ها شدند و اثر کاهش دهندگی نانو ویسکر سلولز بیشتر بوده است.

### نتیجه گیری

نتیجه های به دست آمده از این پژوهش نشان می دهد که نانووایسکر سلولز به عنوان نانوذره های میله ای شکل، در مقایسه با نانورس ورقه ای شکل، دارای اثر یکسانی بر روی ویژگی نفوذ پذیری نسبت به بخار آب فیلم آلیاژی CMC-PVA می باشد. همچنین اختلاف معنی داری در ویژگی آب دوستی سطحی فیلم های دارای مقدارهای کم از هر دو نوع نانوذره دیده نشد البته آب دوستی سطحی فیلم های دارای نانورس در مقدارهای بیشتر نانوذره (۷ و ۱۰٪) در مقایسه با انواع دارای نانووایسکر سلولز به طور جزئی کمتر بود. با توجه به برتری های دیگر مانند زیست تخریب پذیری، افزایش ارزش افزوده بخش کشاورزی و ایمن بودن ذره های سلولز برای بدن انسان، تولید نانو ویسکر سلولز می تواند به طور بالقوه برای بهبود بازدارندگی در برابر آب فیلم های بر پایه CMC-PVA و فیلم های پلی ساکاریدی با ویژگی های همانند به کار رود.

### قدردانی

نگارندگان مقاله بدین وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از پژوهشگرده پلیمر دانشگاه صنعتی سهند تبریز، آقایان دکتر عباسی و دکتر رضایی و شرکت مهار فن ابزار به دلیل فراهم کردن تصویرهای AFM و مرکز تحقیقات پشمینه دانشگاه علوم پزشکی تبریز به علت فراهم کردن تصویرهای TEM اعلام می دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۶/۲۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۷/۱

جدول ۳- مقایسه ویژگی های حرارتی نانو چندسازه های دارای نانورس و نانووایسکر سلولز.

میزان نانوذره (%)	ویژگی	
	دمای ذوب (°C)	T <sub>g</sub> (°C)
نمونه شاهد	۲۵۵٫۱	۱۶۴٫۳
۳ MMT	۲۵۲٫۳	۱۶۶٫۳
۵	۲۴۸٫۶	-
۷	۲۵۵٫۱	-
۱۰	۲۴۰٫۳	-
۳ CNW	۲۳۵٫۱	۱۶۷٫۸
۵	۲۳۳٫۴	-
۷	۲۶۲٫۳	-
۱۰	۲۳۴	-

با ورود نانوذره درون نانو چندسازه را می توان به وسیله نظریه حجم آزاد<sup>(۱)</sup> بیان کرد. بر اساس این نظریه، با ورود نانوذره ها به درون شبکه پلیمری، حجم آزاد برای حرکت های قطعه ای<sup>(۲)</sup> زنجیرهای اصلی پلیمر کاهش یافته و در نتیجه باعث محدود شدن حرکت های قطعه ای و پیرو آن بالا رفتن دمای انتقال شیشه ای (T<sub>g</sub>) می شود. شاید دلیل بیشتر بودن T<sub>g</sub> فیلم دارای ۳٪ نانووایسکر نسبت به فیلم دارای نانورس، تشکیل شبکه ای از ویسکرها در داخل بستر فیلم است که در اثر تشکیل این شبکه، توانایی محدود کردن تحرک زنجیرها در قسمت بی شکل ماتریس بیشتر از فیلم دارای نانورس می باشد. دمای ذوب به ویژگی های ناحیه های بلورین پلیمر مربوط است. به علت فشردگی زنجیرها، به طور معمول نانوذره ها در ناحیه های بلورین نمی توانند به راحتی نفوذ کنند ولی می توانند افزایش نظم و تبدیل ناحیه های بی شکل به ناحیه های بلورین را می توانند تحت تاثیر قرار دهند. نانو ذره ها ممکن است موجب افزایش نظم زنجیرها و در نتیجه افزایش ناحیه های بلورین و فشردگی آنها و یا به عنوان ناخالصی

(۱) Free Volume Theory

(۲) Segmental Motions



## مراجع

- [۱] قنبرزاده، بابک؛ الماسی، هادی؛ زاهدی؛ یونس، "بیو پلیمرهای زیست تخریب پذیر و خوراکی در بسته بندی مواد غذایی و دارویی"، انتشارات دانشگاه امیر کبیر، (۱۳۸۸).
- [۲] جعفری نژاد، شهریار؛ ابوالقاسمی، حسین؛ احمدی، سیدجواد؛ قربانیان، سهرابعلی؛ ویژگی های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن خاک رس تهیه شده با روش مخلوط مذاب، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۰، ص. ۶۱ (۱۳۹۰).
- [3] Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V., Potential Perspectives of Bionanocomposites for Food Packaging Applications, *Trends Food Sci. Tech.*, **18**, p. 84 (2007).
- [4] Whan J.R., Perry K.W., Natural Biopolymer-based Nanocomposite Films for Packaging Applications, *Crit.Rev.Food Sci.*, **47**, p. 411 (2007).
- [5] Dalmas F., Chazeau L., Gauthier C., Cavaille J.Y., Dendievel R., Large Deformation Mechanical Behavior of Flexible Nanofiber Filled Polymer, Nanocomposites, *Polymer.*, **47**, p. 2802 (2006).
- [6] Okamoto M., Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review, in: Ed. Mallapragada, S. and Narasimhan, "Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications", American Science Publishers, B., pp. 1-45 (2005).
- [7] Park H.M., Li X., Un C.Z., Park C.Y., Cho W.J., Ha C.S., Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, p.553 (2002).
- [8] Park H.M., Lee W.K., Park C.Y., Cho W.J., Ha C.S., Environmentally Friendly Polymer Hybrids. 1. Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Thermoplastic Starch/Clay Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **38**, p. 909 (2003).
- [9] Wilhelm H.M., Sierakowski M.R., Souza G.P., Wypych F., Starch Films Reinforced with Mineral Clay, *Carbohydr. Polym.*, **52**, p. 101 (2003).
- [10] Huang M., Yu J., Structure and Properties of Thermoplastic corn Starch/Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, p. 170 (2006).
- [11] Mc Glashan S.A., Halley P.J., Preparation and Characterization of Biodegradable Starch-based Nanocomposite Materials, *Polym. Int.*, **52**, p. 1767 (2003).
- [12] Xu Y., Zhou J., Hanna M.A., Melt-Intercalation Starch Acetate Nanocomposite Forms as Affected by Type of Organoclay, *Cereal Chem.*, **82**, p. 105 (2005).
- [13] Park H.M., Misra M., Drzal L.T., Mohanty A.K., Green Nanocomposites from Cellulose Acetate Bioplastic and Clay: Effect of Ceo-Friendly Triethyl Citrate Plasticizer, *Biomacromolecules.*, **5**, p.2281(2004).
- [14] Park H.M., Liang X., Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., Effect of Compatibilizer on Nanostructure of the Biodegradable Cellulose Acetate/Organoclay Nanocomposites, *Macromolecules.*, **37**, p. 9076 (2004).

- [15] Romero R.B., Leite C.A.P., Gonçalves M.D.C., The Effect of the Solvent on the Morphology of Cellulose Acetate/Montmorillonite Nanocomposites, *Polymer.*, **50**, p. 161 (2009).
- [16] Cho M.S., Choi S.H., Nam J.D., Lee Y., Preparation and Mechanical Properties of Nanocomposite of Cellulose Diacetate/Montmorillonite, *Polymer (Korea).*, **28**, p.551 (2004).
- [17] Lin K.F., Hsu Ch.Y., Huang T.Sh., Chiu W.Y., Lee Y.H., A Novel Method to Prepare Chitosan/Montmorillonite Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, p. 2042 (2005).
- [18] Xu Y., Ren X., Hanna M.A., Chitosan/Clay Nanocomposite Film Preparation and Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, p. 1684 (2006).
- [19] Lu Ch., Mai Y.W., Permeability Modeling of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, p. 2895 (2007).
- [20] Manias E., Origins of the Materials Properties Enhancements in Polymer/Clay Nanocomposites, *Nanocomposites.*, **1**, p. 1 (2001).
- [21] Sinha-Ray,S., Pouliot S., Bousmina M., Utracki L.A., Role of Organically Modified Layered Silicate as an Active Interfacial Modifier in Immiscible Polystyrene/Polypropylene Blends, *Polymer.*, **25**, p. 8403 (2004).
- [22] Gindl W., Keckes J., All-Cellulose Nanocomposite, *Polymer.*, **46**, p. 10221 (2005).
- [23] Fliieger M., Kantorova M., Prell A., Rezanka T., Votruba., Biodegradable Plastics from Renewable Sources, *J., Folia microbiol.*, **48**(1), p. 27 (2003).
- [24] Oksman K., Mathew A.P., Bondeson D., Kvien I., Manufacturing Process of Cellulose Whiskers/Polylactic Acid Nanocomposites, *Compos. Sci. Techno.*, **66**, p. 2776 (2006).
- [25] Svagan A.J., Azizi Samir M.A.S., Berglund L.A., Biomimetic Polysaccharide Nanocomposites of High Cellulose Content and High Toughness, *Biomacromolecules.*, **8**, p. 2556 (2007).
- [26] Takahashi Y., "Cellulose Nanoparticles: A Route from Renewable Resources to Biodegradable Nanocomposites", PhD Thesis, College of Environmental Science and Forestry, State university of New York, (2007).
- [27] Eichhorn S.J., Young R.J., The Young's Modulus of a Microcrystalline Cellulose, *Cellulose.*, **8**, p.197 (2001).
- [28] Bondeson D., "Biopolymer-Based Nanocomposites: Processing and Properties", PhD Thesis, Faculty of Engineering Science and Technology, Norwegian University of Science and Technology, (2007).
- [29] Favier V., Chanzy H., Cavailé J.Y., Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers, *Macromolecules.*, **28**(18), p. 6365 (1995).
- [30] Siro´ I., Plackett D., Microfibrillated Cellulose and New Nanocomposite Materials: A Review, *Cellulose.*, **17**, p. 459 (2010).
- [31] Bondeson D., Oksman K., Polylactic Acid/Cellulose Whisker Nanocomposites Modified by Polyvinyl Alcohol, *Compos. Part A- Appl S.*, **38**(12), p. 2486 (2007).

- [32] Habibi Y., Dufresne A., Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals, *Biomacromolecules.*, **9**(7), p. 1974 (2008).
- [33] Jiang L., Morelius E., Zhang J., Wolcott M., Holbery J., Study of the Poly (3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) / Cellulose Nanowhisker Composites Prepared by Solution Casting and Melt Processing, *J. Compos. Mate.*, **42**, p. 2629 (2008).
- [34] Cao X., Chen Y., Chang P.R., Muir A.D., Falk G., Starch-Based Nanocomposites Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals, *Express Polym. Lett.*, **2**(7), p.502 (2008).
- [35] Grunert M., Winter W.T., Nanocomposites of Cellulose Acetate Butyrate Reinforced with Cellulose nanocrystals, *J. Polym. Environ.*, **10**(1-2), p. 27 (2002).
- [36] Samir A., Alloin F., Dufresne A., Review of Recent Research in to Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field, *Biomacromolecules.*, **6**(2), p. 612 (2005).
- [37] Saxena A., Ragauskas A.J., Water Transmission Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Cellulosic Whiskers and Xylan, *Carbohyd. Polym.*, **78**, p.357 (2009).
- [38] Choi Y., Simonsen J., Cellulose Nanocrystal-Filled Carboxymethyl Cellulose Nanocomposites, *J. Nanosci. Nanotechno.*, **6**(3), p. 633 (2006).
- [39] Ahola S., Salmi J., Johansson L.S., Laine J., Österberg M., Model Films from Native Cellulose Nanofibrils; Preparation, Swelling, and Surface Interactions, *Biomacromolecules.*, **9**, p. 1273 (2008).
- [40] Roohani M., Habibi Y., Belgacem N.M., Ebrahim Gh., Karimi A.N., Dufresne A., Cellulose Whiskers Reinforced Polyvinyl Alcohol Copolymers Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **44**, p.2489 (2008).
- [41] De Souza Lima M.M., Wong J.T., Paillet M., Borsali R., Pecora R., Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers, *Langmuir.*, **19**(1), p. 24 (2003).
- [42] Dong X.M., Kimura T., Revol J.F., Gray D.G., Effect of Ionic Strength on the Isotropic-Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites, *Langmuir.*, **12**(8), p. 2076 (1996).
- [43] Aziz Samir M.A.S., Alloin F., Sanchez J.Y., Dufresne A., Cellulose Nanocrystals Reinforced Poly (Oxyethylene), *Polymer.*, **45**(12), p. 4033 (2004).
- [44] ASTM, "Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material", E96-95, Annual Book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, (1995).
- [45] Gontard N., Guilbert S., "Biopackaging; Food Packaging and Preservation", Blackie Academic and Professional, London, (1994).
- [46] Gontard N., Guilbert S., Biopackaging: Technology and Properties of Edible and/or Biodegradable Material of Agricultural Origin, in: Ed. Mathlouthi M., "Food Packaging and Preservation", Blackie Academic and Professional, London, (1994b).

[47] Angles M.N., Dufresne A., Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis, *Macromolecules*, **33**, p. 8344 (2000).

[۴۸] قنبرزاده، بابک؛ الماسی، هادی. مروری بر خواص کاربردی فیلم های زیست تخریب پذیر خوراکی حاصل از پروتئین گلوتن گندم، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۲۸، ص. ۱ (۱۳۸۸).