

Investigating the resistance and barrier properties of bio nano composite films of Carboxymethyl chitosan/ Guar gum/ Nanocrystalline cellulose

Bardia Sodeifi¹ and Seyed Hassan Sharif^{2*} 

1- Ph.D. Student in wood industry and cellulose products, Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

2*-Corresponding author, Assist. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran, Email: p.sharifi@sanru.ac.ir

Received: 31 December 2024 Revised: 17 February 2025 Accepted: 22 February 2025 Published online: 18 June 2025

Abstract

Background and objectives: The use of polymers with petroleum derivatives in the packaging industry has caused environmental problems due to their non-biodegradability. Development of active and biodegradable packaging is possible by coating biopolymers on packaging materials. In this research, we tried to use biodegradable materials that are easily decomposed after use in the environment. In this regard, the effect of different treatments with Carboxymethyl chitosan (CMCh), purified Guar gum (PGG) and Nanocrystalline cellulose (NCC) on resistance and barrier properties of paper was evaluated.

Methodology: Carboxymethyl chitosan powder and purified Guar gum were dissolved separately in distilled water along with glycerol (40% by weight of biopolymers) as softener. Then the bio composite solutions were heated on a magnetic stirrer for 120 and 90 minutes until the biopolymers were completely dissolved. At the end, they were kept in a static state for 30 minutes to cool down and remove the air bubbles completely. Also, nanocrystal cellulose suspension (3, 6 and 9% based on the weight of biopolymers) was prepared by dissolving in distilled water by ultrasonic device for 3 minutes and then was added to bio composite solution with mixing ratios (30:70, 50:50 and 70:30) and the final suspension was heated on a magnetic stirrer for 120 minutes and it was completely dissolved. Then, in order to cool down and remove the air bubbles completely, it was put in a static state for 30 minutes. At the end, it was centrifuged and let it stand still for 2 minutes to completely remove the air bubbles. Finally, 25 grams of gel was poured into a polystyrene petri dish with a diameter of 10 cm and the petri dishes were placed in an oven at 50 °C for 24 hours. Also, the morphological tests of Carboxymethyl chitosan and bio Nano composite films and the resistance and barrier characteristics of the treatments were studied.

Results: The results of measuring the resistance characteristics of biopolymer films showed that with the increase of Nanocrystal cellulose up to the level of 6%, the tensile strength of the treatments increased significantly, and the highest amount was related to the films CMCh/PGG/NCC (50/50/6%). Also, with the increase of cellulose Nanocrystals up to the level of 9% due to the accumulation of Nanocrystal particles in one area, the tensile strength of bio nano composites decreased. Also, due to the origin of its crystallinity, cellulose Nanocrystals led



to the brittleness and reduced flexibility of the treatments to reduce the Elongation at break of bio nano composite films. The solubility of bio composite films has decreased by adding NCC to the biopolymer matrix due to the establishment of hydrogen interactions between the components of this matrix with nanoparticles at different levels, and the lowest water Solubility is related to the films CMCh/PGG/NCC (50/50/6%). The water vapor permeability of the treatments decreased by adding NCC to the CMCh/PGG matrix due to reasons such as the crystalline structure and the hydrophobic nature of cellulose fibers, the reduction of pores and the reduction of the diffusion coefficient of vapor molecules, and the best impermeability was obtained by films CMCh/PGG/NCC (50/50/6%) because of uniform dispersion of nanoparticles.

Conclusion: According to the results, by adding cellulose Nanocrystals to the composite suspension; Tensile strength, resistance to water solubility and impermeability to water vapor of the films increased and only their Elongation at break decreased and the best resistance and barrier properties of bio nano composites produced in the presence of 6% Nanocrystalline cellulose were obtained.

Keywords: Carboxymethyl chitosan, Guar gum, Nanocrystal cellulose, composite bio nano films.

بررسی ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی کربوکسی متیل کیتوسان / صمغ گوار/ نانوکریستال سلولز

بردیا صدیقی^۱ و سیدحسن شریفی^{۲*} 

۱- دانشجوی مقطع دکتری رشته صنایع چوب و فراورده‌های سلولزی، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی

ساری، ساری، ایران

۲- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران،

پست الکترونیک: h.sharifi@sanru.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۱ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۰۴ تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۳/۲۸

چکیده

سابقه و هدف: استفاده از پلیمرهای با مشتقات نفتی در صنعت بسته‌بندی، به دلیل زیست تخریب‌ناپذیر بودن، باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی شده است. توسعه بسته‌بندی فعال و زیست‌تخریب‌پذیر با پوشش‌دهی زیست پلیمرها روی مواد بسته‌بندی امکان‌پذیر است. در این پژوهش سعی شده از مواد زیست‌تخریب‌پذیر که به راحتی پس از استفاده در محیط زیست تجزیه می‌شوند استفاده شود. در این راستا، تأثیر تیمارهای مختلف با کربوکسی متیل کیتوسان (CMCh)، صمغ گوار خالص شده (PGG) و نانوکریستال سلولز (NCC) روی خواص مقاومتی و ممانعتی فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی بررسی شد.

مواد و روش‌ها: پودر کربوکسی متیل کیتوسان و صمغ گوار خالص شده به صورت جداگانه همراه با گلیسرول (۴۰ درصد وزنی بیوپلیمرها) به عنوان نرم‌کننده در آب مقطر حل شدند. سپس محلول‌های تشکیل دهنده بیوکامپوزیت را روی همزن مغناطیسی به ترتیب به مدت ۱۲۰ و ۹۰ دقیقه حرارت داده تا بیوپلیمرها به طور کامل حل گردیدند. در پایان به مدت ۳۰ دقیقه برای خنک شدن و خروج کامل حباب‌های هوا به حالت ساکن قرار گرفتند. همچنین سوسپانسیون نانوکریستال سلولز (۳، ۶ و ۹ درصد نسبت به بیوپلیمرها) را که از حل نمودن در آب مقطر توسط دستگاه فراصوت در مدت ۳ دقیقه تهیه شده به محلول بیوکامپوزیتی با نسبت‌های ترکیبی (۷۰:۳۰، ۵۰:۵۰ و ۷۰:۳۰) افزوده و سوسپانسیون نهایی را روی همزن مغناطیسی به مدت ۱۲۰ دقیقه حرارت دادیم و به طور کامل حل گردید. سپس به منظور خنک شدن و خروج کامل حباب‌های هوا، به مدت ۳۰ دقیقه به حالت ساکن قرار داده شد. در پایان آن را سانتریفوژ کرده و به مدت ۲ دقیقه برای خروج کامل حباب‌های هوا به حالت ساکن قرار دادیم. در نهایت ۲۵ گرم از ژل داخل پتری‌دیش پلی‌استایرنی با قطر ۱۰ cm ریخته شد و پتری‌دیش‌ها به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۵۰°C قرار گرفتند. همچنین آزمون‌های مورفولوژی کربوکسی متیل کیتوسان و فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی و ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی تیمارها مطالعه شدند.

نتایج: نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های مقاومتی فیلم‌های بیوپلیمری نشان داد که با افزایش نانوکریستال سلولز تا سطح ۶ درصد استحکام کششی تیمارها افزایش چشمگیری داشته و بیشترین میزان مربوط به فیلم‌های (۵۰/۵۰/٪۶) CMCh/ PGG/ NCC است. همچنین با افزایش نانوکریستال سلولز تا سطح ۹ درصد به دلیل تجمع ذرات نانوکریستال در یک ناحیه، استحکام کششی بیونانو کامپوزیت‌ها کاهش یافت. همچنین نانوکریستال سلولز به دلیل منشأ بلورینش منجر به تردتر شدن و کاهش انعطاف‌پذیری تیمارها شد تا تغییر طول در نقطه شکست فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی کاهش یابد. میزان حلالیت فیلم‌های بیوکامپوزیتی با افزودن NCC به ماتریس بیوپلیمری به دلیل برقراری برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین اجزای این ماتریس با نانو ذرات در سطوح مختلف کاهش یافته است و کمترین حلالیت در آب مربوط به فیلم‌های (۵۰/۵۰/٪۶) CMCh/ PGG/ NCC می‌باشد. میزان نفوذپذیری به بخار آب تیمارها با افزودن NCC به ماتریس CMCh/ PGG به دلایلی مانند ساختار کریستالی و طبیعت آب‌گریز فیبرهای سلولزی، کاهش خلل و فرج و کاهش ضریب

نفوذ مولکول‌های بخار کاهش یافت و بهترین نفوذناپذیری را فیلم‌های (۵۰/۵۰/۶) CMCh/ PGG/ NCC به دلیل پخش یکنواخت نانو ذرات دارند.

نتیجه‌گیری: مطابق نتایج، با افزودن نانوکریستال سلولز به سوسپانسیون کامپوزیتی، مقاومت به کشش، مقاومت به حلالیت در آب و نفوذناپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌ها افزایش یافته و تنها تغییر طول تا نقطه شکست آنها کاهش یافت و بهترین خواص مقاومتی و ممانعتی بیونانو کامپوزیت‌های تولید شده در حضور ۶٪ نانوکریستال سلولز به دست آمد.

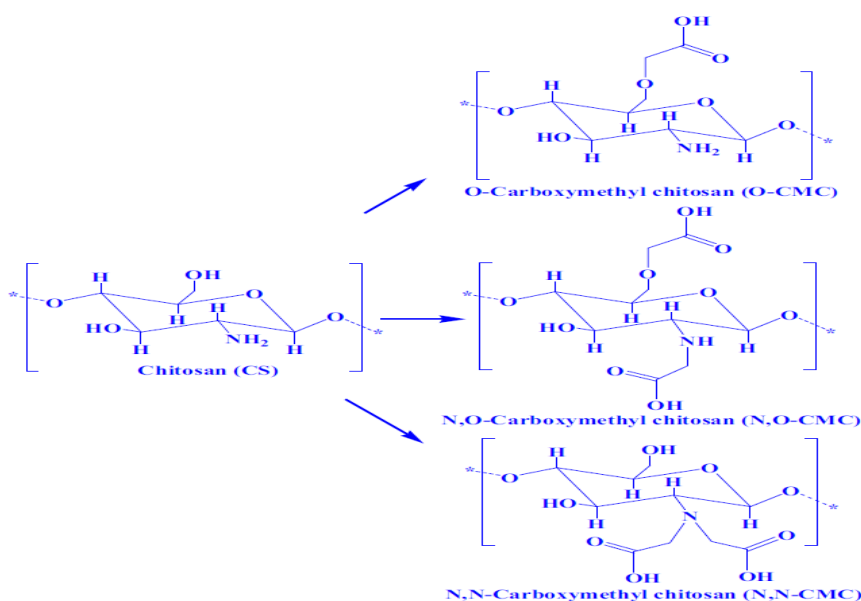
واژه‌های کلیدی: کربوکسی متیل کیتوسان، صمغ گوار، نانوکریستال سلولز، فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی.

مقدمه

امروزه به دلیل افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی، تلاش‌های گسترده‌ای در جهت کاهش مضرات مواد بسته‌بندی، در کنار افزایش کیفیت و عمر انبارداری مواد غذایی انجام شده است و موجب تولید بسته‌های بر پایه پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر شده است ([Sorrentino et al., 2007](#)). بسته‌بندی‌های زیستی حاصل از زیست پلیمرهای خالص، زیست‌تخریب‌پذیری بیشتری نسبت به فیلم‌های ترکیبی دارند، اما کیفیت مکانیکی و نفوذناپذیری آنها کمتر است ([Krochta et al., 1997](#)). عمده مواد پلیمری طبیعی که در ساخت فیلم‌ها و پوشش‌ها به کار می‌روند، شامل پلی‌ساکاریدها، لیپیدها، پروتئین‌ها و یا ترکیبی از آنها هستند که به علت ایجاد درصد پیوند هیدروژنی زیاد مورد توجه قرار گرفته است ([Missoum et al., 2013](#)). علاوه بر این، نانوکامپوزیت‌ها در رأس ابداعات فناوری نانو مرتبط با صنعت بسته‌بندی قرار دارند. استفاده از پرکننده‌های نانومتری سبب به وجود آمدن نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر با مشخصه‌ها و ویژگی‌هایی مشابه با پلاستیک‌های معمولی می‌گردد ([Mashak et al., 2014](#)).

کیتوسان (CS) (chitosan) که عمدتاً از استیل‌زدایی کیتین که از پوسته سخت‌پوستان مشتق شده است، یکی از

مهمترین پلیمرهای طبیعی مورد استفاده در بسته‌بندی‌های زیستی است که خواص با ارزشی به‌عنوان ماده زیستی دارد، زیرا کیتوسان زیست‌سازگار، زیست‌تجزیه‌پذیر و غیرسمی است ([Coma et al., 2002](#)). با توجه به حلالیت ضعیف کیتوسان، کربوکسی متیل کیتوسان (CMCh) (carboxymethyl chitosan) که مشتق شده از کیتوسان است، محلول در آب بوده و توجه زیادی را به خود جلب کرده است. کربوکسی متیل کیتوسان نه تنها دارای حلالیت خوب در آب است؛ بلکه دارای خواص شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی منحصر به فرد مانند ویسکوزیته بالا، حجم هیدرودینامیکی بالا (افزایش انعطاف‌پذیری زنجیره)، مسمویت کم، سازگاری زیستی و زیست‌تخریب‌پذیری و توانایی خوب برای تشکیل فیلم‌ها، الیاف‌ها و هیدروژل‌ها است ([Muzzarelli, 1988](#); [Chen et al., 2005](#)). واکنش کربوکسی متیله‌دار کردن به‌ویژه در گروه‌های هیدروکسیل C-6 یا در قسمت NH_2 رخ می‌دهد که ترکیبات N,O- کربوکسی متیل کیتوسان را تولید می‌کند که محلول در آب هستند و شامل یک گروه آمینه یا به‌عنوان اولیه ($-\text{NH}_2$) یا به‌عنوان آمین ثانویه ($-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COOH}$) هستند ([Rahmani et al., 2016](#)). ساختارهای شیمیایی ترکیبات کیتوسان و کربوکسی متیل کیتوسان در شکل ۱ نشان داده شده است.

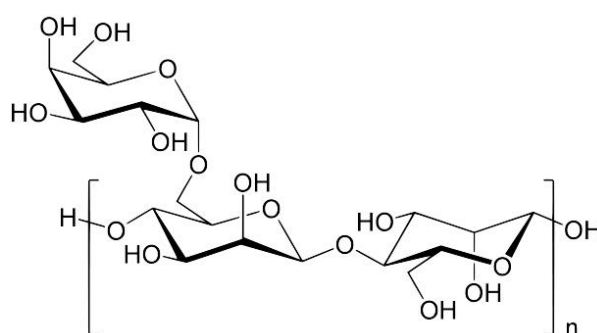


شکل ۱- ساختارهای شیمیایی مشتقات کیتوسان (CS) و کربوکسی متیل کیتوسان (CMCh)

Figure 1. Chemical structures of Chitosan (CS) and Carboxymethyl chitosan (CMCh) derivatives

سایر پلیمرهای زیستی است. این شامل زنجیره اصلی مانوز است که توسط β -D-4-1-مانوپیرانوز با گالاکتوز به عنوان یک گروه جانبی مرتبط با گروه جانبی α -D-6-1-گالاکتوپیرانوز، با نسبت حدودی مانوز به گالاکتوز ۱:۸-۱:۶ تشکیل شده است. صمغ گوار به دلیل حلالیت در آب و توانایی تشکیل محلول آبی با ویسکوزیته بالا در غلظت کم می تواند به طور گسترده در داروسازی، بسته بندی مواد غذایی، لوازم آرایشی و سایر زمینه ها به عنوان تثبیت کننده و چسب استفاده شود (Cheng et al., 2016). همچنین هیدروکربن ها، چربی ها، الکل ها، استرها و کتون ها صمغ گوار را حل نمی کنند، اما در حلال های آلی مثلاً فرمالید حل شده و آب مهمترین حلال برای آن می باشد (Poorna et al., 2016).

یکی دیگر از مواد مورد استفاده در این پژوهش، صمغ ها هستند که فراورده های پاتولوژیک گیاه بوده که در اثر زخمی شدن گیاه مانند نیش حشرات یا شکستگی در اثر عوامل مختلف مانند شرایط نامساعد و ... تولید می شوند (Oromiahee et al., 2019). صمغ های مواد غذایی برای تهیه ژل و به عنوان پایدار کننده و عوامل سوسپانسیون مورد استفاده قرار می گیرند. از انواع صمغ ها می توان به صمغ گوار اشاره کرد که پودر سفید یا قهوه ای رنگ است که از دانه گوار به دست می آید. صمغ گوار (GG) (Guar Gum) نوعی پلیمر طبیعی سازگار با محیط زیست است که می تواند از آندوسپرم دانه های گوار تولید شده در هند و پاکستان استخراج شود. صمغ گوار همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، دارای زنجیره های پلیمری طولانی و وزن مولکولی بالا در مقایسه با

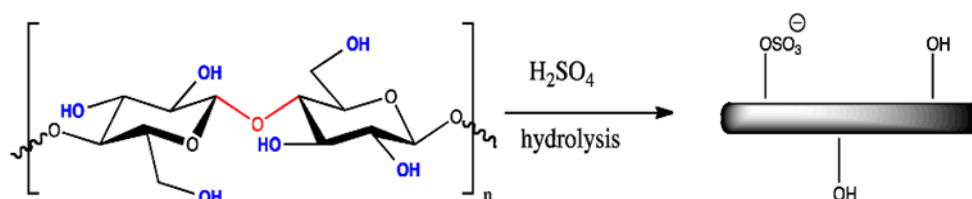


شکل ۲- ساختار صمغ گوار

Figure 2. The structure of Guar gum

وزن و بادوام است و می‌تواند به‌عنوان عامل تقویت‌کننده برای بهبود خواص پلیمرها استفاده شود. به دلیل ویژگی‌های مکانیکی مطلوب و توانایی تشکیل شبکه و فیلم خوب، این ماده به‌عنوان تقویت‌کننده عالی برای محصولات پلیمری مورد توجه قرار گرفته است (Tatari & Shekarian, 2014). NCC در سطح خود دارای گروه‌های هیدروکسیل زیادی می‌باشد که این گروه‌ها در ابعاد نانو و با افزایش سطح ویژه در واحد حجم افزایش می‌یابند. بنابراین افزودن NCC به سوسپانسیون کامپوزیتی باعث افزایش پیوندهای هیدروژنی میان آنها و متعاقب آن منجر به افزایش ویژگی‌های مقاومتی می‌شود (Xu et al., 2013).

گروهی از نانو مواد معروف به نانو مواد زیستی، منشأ زیستی دارند؛ بنابراین می‌توان گفت این دسته از مواد زیست سازگار، زیست‌تخریب‌پذیر و تجدیدپذیرند (Rezayati-Charani et al., 2018). ازجمله مهمترین نانو مواد زیستی، نانوکریستال سلولز (NCC) (Nano Crystalline Cellulose) می‌باشد که در شکل ۳ مشاهده می‌شود و به دلیل ویژگی‌های ذاتی جالب، ازجمله سطح ویژه زیاد، نسبت طول به قطر زیاد، فراوانی منابع، دانسیته کم، مقاومت مکانیکی بالا، قابلیت تجدیدپذیری و زیست‌تخریب‌پذیری مورد توجه زیادی قرار گرفته است (Irimia-Vladu, 2014). این ماده نوعی پلیمر طبیعی با خواص زیستی است که قوی‌تر از استیل بوده و سبک



شکل ۳- ساختار میله‌ای نانوکریستال سلولزی توسط هیدرولیز اسیدی

Figure 3. Rod structure of cellulose nanocrystal by acid hydrolysis

صمغ گوار و نانوکریستال سلولز برای آزمایش اثر ترکیبی آنها بر خواص مقاومتی و ممانعتی برای استفاده در بسته‌بندی

هدف اصلی این مطالعه، تهیه فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی و سازگار با محیط‌زیست با استفاده از کربوکسی متیل کیتوسان،

صنایع غذایی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

کیتوسان (با وزن مولکولی متوسط، فرمول شیمیایی $C_6H_{11}NO_4$ و دانسیته 1 g/cm^3) و صمغ گوار (با فرمول شیمیایی $C_{35}H_{49}O_{29}$ ، با دانسیته $1-0.8$ در دمای 25°C) از شرکت زیگما آلدریج خریداری شد. آلفا سلولز حاصل از لینتر پنبه با خلوص ۹۵٪ و درجه پلیمر شدن ۱۹۰۰ از شرکت لینتر پاک بهشهر مازندران خریداری شده و نانوکریستال سلولز از آلفا سلولز با روش هیدرولیز اسیدی در آزمایشگاه ساخته شد. استیک اسید به‌عنوان حلال (با فرمول شیمیایی CH_3COOH ، دانسیته 1.051 g/cm^3 در دمای 20°C ، نقطه جوش $118/8 - 118/3^\circ\text{C}$ و درجه خلوص ۹۹٪) از شرکت کارلو آلبا فرانسه تهیه گردید. سولفوریک اسید (با فرمول شیمیایی H_2SO_4 ، $pH=0.3$ و دانسیته 1.84 g/cm^3)، کلروفرم (با فرمول شیمیایی $CHCl_3$ ، دانسیته 1.48 g/cm^3 در دمای 20°C و نقطه انجماد -63°C)، ایزوپروپیل الکل (با فرمول شیمیایی C_3H_8O ، وزن مولکولی $60/1 \text{ g/mol}$ ، دانسیته 0.786 g/cm^3 در دمای 20°C)، اتانول (با فرمول شیمیایی C_2H_5OH ، وزن مولکولی $46/07 \text{ g/mol}$ ، دانسیته 0.793 g/cm^3 در دمای 20°C) و گلیسرول (با فرمول شیمیایی $C_3H_8O_3$ ، وزن مولکولی $92/1 \text{ g/mol}$ ، دانسیته 1.26 g/cm^3 در دمای 20°C) از شرکت مرک تهیه شدند. پتاسیم سولفات (با فرمول شیمیایی K_2SO_4 ، دانسیته 2.66 g/cm^3 و $pH=5/5-8/5$)، کلسیم سولفات (با فرمول شیمیایی $CaSO_4$ ، وزن مولکولی $136/14 \text{ g/mol}$ و دانسیته $2/32$) و کلسیم کلراید (با فرمول شیمیایی $CaCl_2$ ، وزن مولکولی 110 g/mol و دانسیته $2/15 \text{ g/cm}^3$) از شرکت زیگما آلدریج خریداری گردیدند. سدیم هیدروکسید (با فرمول شیمیایی $NaOH$ ، وزن مولکولی 40 g/mol ، دانسیته $2/13 \text{ g/cm}^3$) از شرکت دکتر مجللی خریداری شد. همچنین مونوکلرو استیک اسید (با فرمول شیمیایی $C_2H_3ClO_2$ ، وزن مولکولی $94/5 \text{ g/mol}$ و

دانسیته $1/58 \text{ g/cm}^3$)، صافی واتمن شماره یک (با اندازه تخلخل ۱۱ میکرون، ضخامت اسمی ۱۸۰ میکرون و وزن پایه اسمی ۸۷ گرم بر مترمربع) و آب مقطر مورد استفاده قرار گرفتند.

تولید فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی

به‌منظور تولید فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی از روش قالب‌گیری حلال استفاده شد (Noushivani et 2012). پودر کربوکسی متیل کیتوسان که از روش گزارش شده توسط Sodeifi و همکارانش (۲۰۲۴) استفاده گردید به همراه گلیسرول (۴۰ درصد وزنی کربوکسی متیل کیتوسان) به‌عنوان نرم‌کننده در آب مقطر حل شد. سپس محلول تشکیل‌دهنده بیوکامپوزیت، روی همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد و کربوکسی متیل کیتوسان به‌طور کامل حل گردید. سپس به مدت ۳۰ دقیقه برای خنک شدن و خروج کامل حباب‌های هوا به حالت ساکن قرار داده شد. صمغ گوار که از روش گزارش شده توسط Sodeifi و همکارانش (۲۰۲۴) خالص‌سازی گردید به همراه گلیسرول (۴۰ درصد وزنی صمغ گوار) به‌عنوان نرم‌کننده در آب مقطر حل نمودیم. سپس محلول تشکیل‌دهنده بیوکامپوزیت، روی همزن مغناطیسی به مدت ۹۰ دقیقه حرارت داده شد و صمغ گوار به‌طور کامل حل گردید. سپس به‌منظور خنک شدن و خروج کامل حباب‌های هوا، به مدت ۳۰ دقیقه به حالت ساکن قرار داده شد. سوسپانسیون نانوکریستال سلولز (۳، ۶ و ۹ درصد نسبت به کربوکسی متیل کیتوسان- صمغ گوار) از حل نمودن در آب مقطر توسط دستگاه فراصوت در مدت ۳ دقیقه تهیه شد (برای تهیه NCC از روش گزارش شده توسط Sodeifi و همکارانش (۲۰۱۹) استفاده شد).

برای تهیه سوسپانسیون ترکیبی حاوی نانو پرکننده، سوسپانسیون نانوکریستال سلولز (۳، ۶ و ۹ درصد) را به آرامی به محلول کامپوزیتی کربوکسی متیل کیتوسان و صمغ گوار با نسبت‌های ترکیبی (۷۰:۳۰ و ۵۰:۵۰ و ۷۰:۳۰) مخلوط کرده و سوسپانسیون را روی همزن به مدت ۲

ساعت حرارت دادیم و به‌طور کامل حل گردید. سپس به‌منظور خنک شدن و خروج کامل حباب‌های هوا، به مدت ۳۰ دقیقه به حالت ساکن قرار داده شد. در پایان برای به دست آوردن سوسپانسیونی شفاف، آن را سانتریفیوژ کرده و به مدت ۲ دقیقه برای خروج کامل حباب‌های هوا به حالت ساکن قرار دادیم. در نهایت ۲۵ گرم از ژل داخل پتری‌دیش پلی‌استایرنی با قطر ۱۰ cm ریخته شد و پتری‌دیش‌ها به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۵۰°C قرار گرفتند و بعد

فیلم خشک شده به آرامی از سطح آنها جدا گردید. ضخامت فیلم‌ها با استفاده از ضخامت‌سنج Mitutoyo ساخت کشور ژاپن با دقت ۰/۰۰۱ mm تعیین شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام شد و بعد میانگین نتایج در آزمون‌های مقاومتی و ممانعتی مورد استفاده قرار گرفت. جدول ۱ فرمول‌بندی تمامی تیمارهای مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد.

جدول ۱- فرمول‌بندی تمامی تیمارهای مورد استفاده در این پژوهش
Table 1- The formulation of all the treatments used in this research

Treatments	Treatments code	Carboxymethyl Chitosan	Purified Guar Gum	Nanocrystalline Cellulose*
CMCh/ PGG/ NCC	1	50	50	-
CMCh/ PGG/ NCC	2	30	70	-
CMCh/ PGG/ NCC	3	70	30	-
CMCh/ PGG/ NCC	4	50	50	3
CMCh/ PGG/ NCC	5	50	50	6
CMCh/ PGG/ NCC	6	50	50	9
CMCh/ PGG/ NCC	7	30	70	3
CMCh/ PGG/ NCC	8	30	70	6
CMCh/ PGG/ NCC	9	30	70	9
CMCh/ PGG/ NCC	10	70	30	3
CMCh/ PGG/ NCC	11	70	30	6
CMCh/ PGG/ NCC	12	70	30	9

* The percentage of NCC is relative to CMCh/PGG

آزمون‌های مورفولوژی کربوکسی متیل کیتوسان و فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی به‌منظور بررسی تولید CMCh از کیتوسان، از آزمونگر پراش پرتو ایکس (XRD) (X-ray diffraction) ساخت

شرکت Philips مدل PW 1730 استفاده گردید که پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه ۱۰°-۸۰° جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. همچنین برای بررسی فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی از

روش آماری

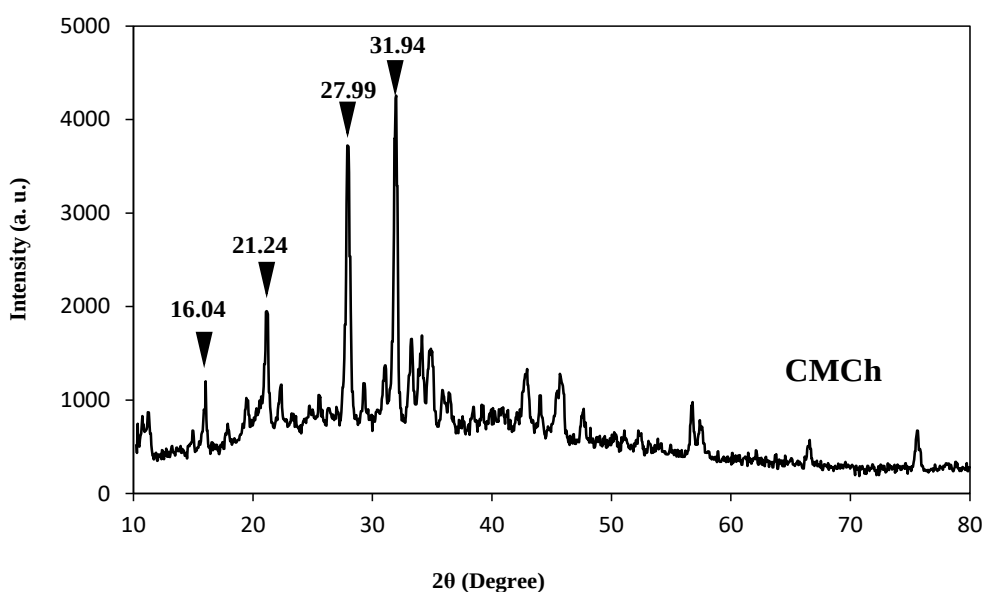
تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS، از طرح کاملاً تصادفی با آنالیز واریانس یک طرفه و در نهایت گروه‌بندی میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن (در سطح ۵٪) انجام شد.

نتایج

شکل ۴ نمودار پراش پرتو ایکس کربوکسی متیل کیتوسان تولید شده می‌باشد. همچنین برای بررسی مورفولوژی سطح شکست نمونه‌های کربوکسی متیل کیتوسان، صمغ گوار خالص شده و فیلم بیونانو کامپوزیتی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) استفاده گردید و تصاویر ریزساختار نمونه‌های بیونانو کامپوزیتی تحت آنالیز در شکل ۵ نشان داده شده است.

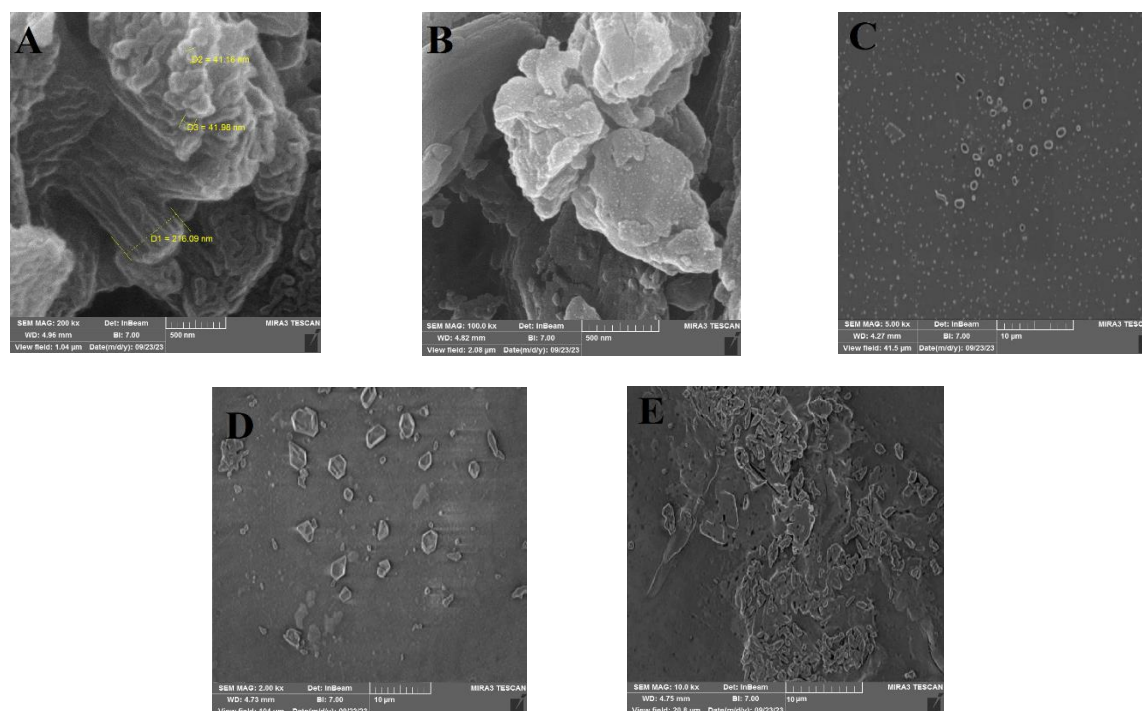
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Field emission scanning electron (FESEM) microscopy) ساخت شرکت Tescan مدل mira 3 جمهوری چک استفاده گردید.

آزمون‌های مقاومتی و ممانعتی فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی مقاومت کششی نهایی و تغییر طول تا نقطه پارگی فیلم‌ها، با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی 20-SANTAM STM ساخت کشور ایران و طبق استاندارد ASTM D 882-91 اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری حلالیت در آب (WS) فیلم‌ها مطابق استاندارد ASTM E 104-85 و سرعت نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) در فیلم‌ها براساس روش وزن سنجی و استاندارد-ASTM 15.09 E96 اندازه‌گیری شد.



شکل ۴- نمودار پراش پرتو ایکس کربوکسی متیل کیتوسان تولید شده

Figure 4. X-ray diffraction diagram of produced carboxymethyl chitosan



شکل ۵- تصاویر FESEM ریز ساختار کربوکسی متیل کیتوسان (A) و صمغ گوار خالص شده (B) با بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر و فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی (C) CMCh/ PGG/ NCC (50/50/3%)، (D) CMCh/ PGG/ NCC (50/50/6%) و (E) CMCh/ PGG/ NCC (50/50/9%) با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر

Figure 5. FESEM images of the microstructure of carboxymethyl chitosan (A) and purified guar gum (B) with 500 nm magnification and bio nanocomposite films CMCh/ PGG/ NCC (50/50/3%) (C), CMCh/ PGG/ NCC (50/50/6%) (D) and CMCh/ PGG/ NCC (50/50/9%) (E) with 10 μm magnification

کشش و تغییر طول تا نقطه شکست فیلم‌ها نشان می‌دهد که بین این مقادیر در سطح خطای ۵٪ در سطوح مختلف تیمارها اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. مطابق شکل‌های ۶ و ۷، با افزایش درصد نانوکریستال سلولز، مقاومت به کشش و تغییر طول تا نقطه شکست تمامی نمونه‌ها از فیلم‌های CMCh/ PGG بهتر بوده و بهترین ویژگی را فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی (۵۰/۵۰/۶) CMCh/ PGG/ NCC داشته است.

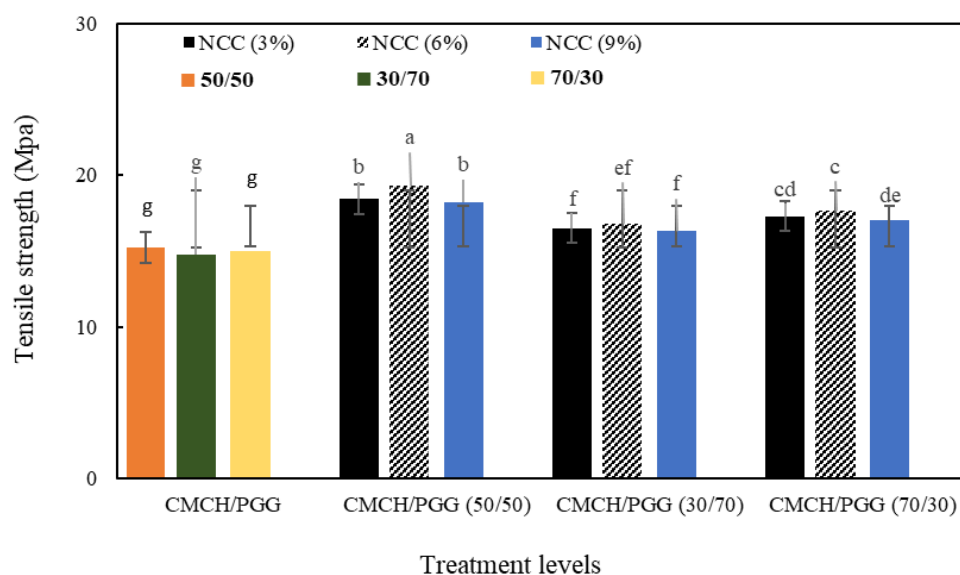
نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت به کشش، تغییر طول تا نقطه شکست، حلالیت در آب و نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های شاهد و مخلوط‌های متفاوت کربوکسی متیل کیتوسان، صمغ گوار خالص شده و نانوکریستال سلولز به ترتیب در جدول ۲ آمده است.

مقاومت در برابر کشش و تغییر طول تا نقطه شکست نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس مقاومت به

جدول ۲- نتایج حاصل از اندازه گیری ویژگی های مقاومتی و ممانعتی فیلم های بیونانو کامپوزیتی

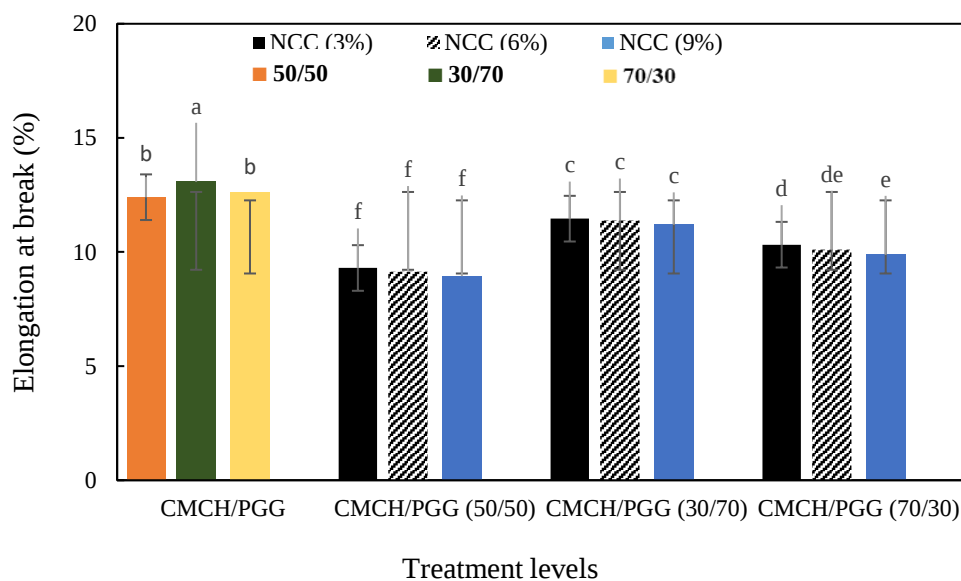
Table 2- The results of measuring the resistance and barrier properties of bio nanocomposite films

Treatment	Tensile strength (Mpa)	Elongation at break (%)	Water Solubility (%)	Water vapor permeability (g/m. h. Pa)
1	15.23	12.4	31.57	8.15 E ⁻⁸
2	14.78	13.08	32.4	8.72 E ⁻⁸
3	15.02	12.62	31.96	7.9 E ⁻⁸
4	18.41	9.3	23.1	4.21 E ⁻⁸
5	19.28	9.14	22.4	3.86 E ⁻⁸
6	18.24	8.94	23.74	4.68 E ⁻⁸
7	16.52	11.46	27.97	7.27 E ⁻⁸
8	16.8	11.38	27.48	6.42 E ⁻⁸
9	16.36	11.2	28.19	7.85 E ⁻⁸
10	17.3	10.32	26.52	6.3 E ⁻⁸
11	17.66	10.1	25.83	5.94 E ⁻⁸
12	17.02	9.88	27.22	6.88 E ⁻⁸



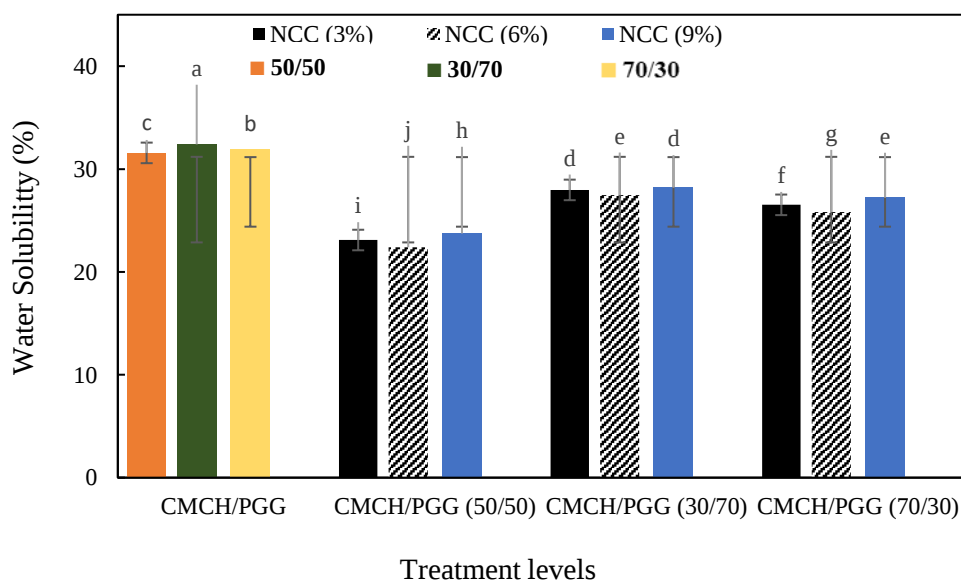
شکل ۶- مقاومت کششی فیلم های حاوی درصدهای مختلف نانوکریستال سلولز

Figure 6. Tensile strength of the films containing different percentages of cellulose nanocrystal



شکل ۷- تغییر طول تا نقطه شکست فیلم‌های حاوی درصد‌های مختلف نانوکریستال سلولز

Figure 7. Elongation at break of the films containing different percentages of cellulose nanocrystal



شکل ۸- میزان حلالیت در آب فیلم‌های حاوی درصد‌های مختلف نانوکریستال سلولز

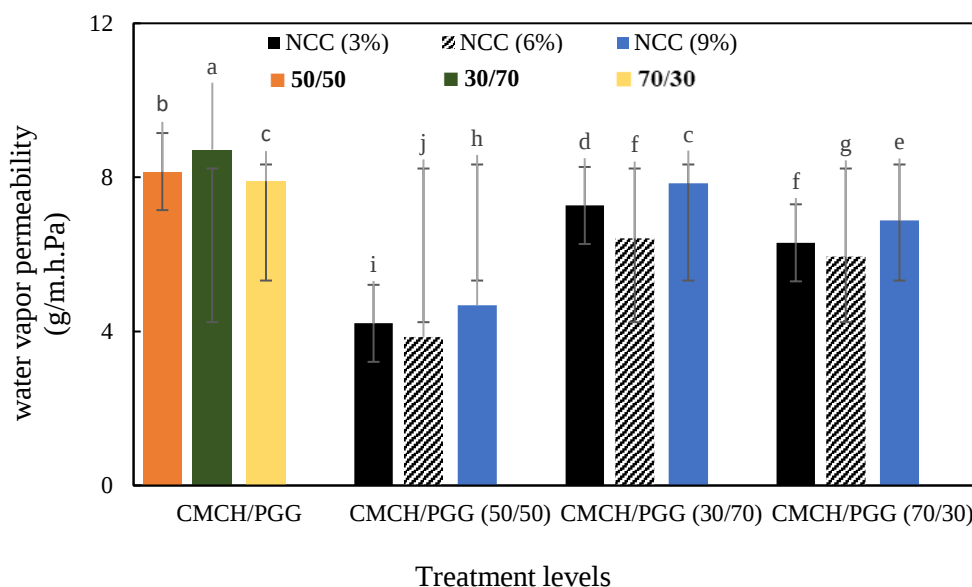
Figure 8. Water solubility of the films containing different percentages of cellulose nanocrystal

میزان حلالیت در آب

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس حلالیت در آب نمونه‌ها نشان داد که بین این مقادیر در سطح خطای آزمایش ۵٪، اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. در مقایسه نمونه‌های حاوی نانوکریستال سلولز با نمونه‌های CMCh/ PGG، کاهش حلالیت در آب مشخص بوده و با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز کاهش این ویژگی به‌طور واضح دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود بهترین ویژگی را فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی (۵۰/۵۰/۶) CMCh/ PGG/ NCC داشته است.

سرعت نفوذپذیری نسبت به بخار آب

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس نفوذپذیری نسبت به بخار آب نمونه‌ها نشان داد که بین این مقادیر در سطح خطای آزمایش ۵٪، اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. در مقایسه نمونه‌های حاوی نانوکریستال سلولز با نمونه‌های CMCh/ PGG، کاهش سرعت نفوذپذیری نسبت به بخار آب مشخص بوده و با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز کاهش این ویژگی به‌طور واضح دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود کمترین نفوذپذیری نسبت به بخار آب را فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی (۵۰/۵۰/۶) CMCh/ PGG/ NCC داشته است.



شکل ۹- میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های حاوی درصد‌های مختلف نانوکریستال سلولز

Figure 9. Water Vapor permeability of the films containing different percentages of cellulose nanocrystal

بحث

CMCh/ PGG/ NCC مورد مقایسه قرار گرفتند. مطابق شکل ۴، CMCh در زاویه‌های ۲۵ برابر ۱۶/۰۴، ۲۱/۲۴، ۲۷/۹۹ و ۳۱/۹۴ درجه چهار پیک واضح را از خود نشان می‌دهد که با مشاهدات [Patale و Patravale \(۲۰۱۱\)](#) و [Mohamed و Farag \(۲۰۱۳\)](#) مطابقت دارد. پودرهای CMCh به دلیل کاهش بلورینگی پس از اصلاح شیمیایی،

همان‌طور که در مقدمه بیان شد، در این پژوهش هدف تولید فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی با مواد تجدیدپذیر و دوست دار محیط‌زیست می‌باشد. به‌علاوه، بهبود ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی مطلوب نیز مورد نظر بوده است. به همین منظور فیلم‌های CMCh/ PGG با فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی

از دلایل دیگر می‌توان به پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه‌های هیدروکسیل و سولفات آنیونی NCC با گروه‌های آمین کاتیونی CMCh و پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل NCC و گروه‌های هیدروکسیل CMCh/ PGG اشاره نمود (Sodeifi et al., 2024). با افزایش نانوکریستال سلولز تا سطح ۹ درصد، استحکام کششی بیونانو کامپوزیت‌ها کاهش یافت. در حقیقت، نانوکریستال‌های سلولز تمایل به جذب یکدیگر، به دلیل گروه‌های هیدروکسیل سطحی و تشکیل پیوند هیدروژنی با یکدیگر را دارند. بنابراین با افزایش درصد NCC، احتمال تشکیل این پیوندهای هیدروژنی بیشتر شده و نتیجه آن کلوخه شدن یا تجمع ذرات نانوکریستال در یک ناحیه شده و تجمع ذرات NCC منجر به تمرکز تنش و کاهش استحکام کششی می‌شود (Sodeifi et al., 2023). همچنین شکل ۷ تغییر طول در نقطه شکست فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی را نشان می‌دهد که بر اثر اضافه شدن NCC به دلیل منشأ بلورینش منجر به تردتر شدن نمونه‌ها شد. به عبارتی دیگر، این نانو ذرات منجر به کاهش خاصیت انعطاف پذیری CMCh/ PGG می‌شوند، بنابراین تغییر طول در نقطه شکست بر اثر افزودن این نانو ذرات کاهش یافت. این نتیجه با پژوهش‌های Sessini و همکاران (۲۰۱۸) و Sodeifi و همکاران (۲۰۲۳) که گزارش کردند افزودن NCC منجر به کاهش تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیت‌ها شد مطابقت دارد. در شکل ۸، اثر افزودن نانو ذرات NCC در سطوح مختلف بر میزان حلالیت فیلم‌های بیوکامپوزیتی CMCh/ PGG نشان داده شده است. مطابق شکل، میزان حلالیت فیلم‌های بیوکامپوزیتی بدون NCC (تیمارهای ۱ تا ۳) به ترتیب برابر با ۳۱/۵۷، ۳۲/۴ و ۳۱/۹۶ درصد است که با افزودن NCC در سطوح مختلف کاهش یافته و کمترین حلالیت در آب مربوط به فیلم‌های (۵۰/۵۰/۶) CMCh/ PGG/ NCC با ۲۲/۴ درصد می‌باشد. کاهش میزان حلالیت فیلم بیونانو کامپوزیتی حاوی NCC مربوط به برقراری برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین اجزای ماتریس بیوپلیمری (CMCh/ PGG) و NCC است، که حل شدن ماتریس بیوپلیمری را در آب محدود می‌کند. NCC از راه تشکیل

نسبتاً شفاف هستند (Suriyatem et al., 2018). علاوه بر این، پودرهای CMCh در مقایسه با کیتوسان، سطوح زیرتری دارند. به همین ترتیب، تصاویر FESEM (شکل A-۵) نشان داد که مورفولوژی سطح پودرهای CMCh خشن‌تر از پودرهای کیتوسان بود. این به دلیل آسیب بر روی سطوح کیتوسان و ضعیف شدن ساختار آن و کاهش بلورینگی آن است (Thanakkasaranee et al., 2021). این کار باعث کربوکسی متیله شدن و منجر به تشکیل گروه‌های حجیم ($\text{CH}_2\text{COOH}-$) روی سطوح کیتوسان شد که با مطالعات Thanakkasaranee و همکارانش (۲۰۲۱) مطابقت دارد. به طور کلی، تصاویر FESEM منعکس کننده سطح پراکندگی NCC در ماتریس پیوسته CMCh و PGG است. سطح فیلم بیوکامپوزیتی CMCh/ PGG با افزودن NCC تغییرات قابل توجهی کرده و سبب ناهموار شدن سطح فیلم‌ها شد. همان‌طور که در شکل‌های (C-۵، D-۵، E-۵) نشان داده شده است، NCC به صورت برجستگی‌هایی در فیلم‌های بیوکامپوزیتی CMCh/ PGG ظاهر شد. علاوه بر این، با افزایش NCC از ۳ تا ۹ درصد، برجستگی‌ها به تدریج افزایش یافت که بسیار شبیه مشاهده گزارش شده توسط Azizi Samir و همکاران (۲۰۰۵) بود. همچنین افزایش NCC در سطوح بالای ۶ درصد موجب پخش نامناسب نانو ذرات؛ به دلیل آگلومره شدن و کاهش نسبت به حجم کلی با نانو ذرات شد. همچنین با کاهش توده‌ای شدن در سطوح ۳ تا ۶ درصد، مورفولوژی سطح شکست نیز همگن‌تر شد (Anvar & sheikhloie, 2021). همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش نانوکریستال‌های سلولز تا سطح ۶ درصد استحکام کششی فیلم‌های بیوپلیمری افزایش چشمگیری داشت. بیشترین میزان استحکام کششی مربوط به فیلم (۵۰/۵۰/۶) CMCh/ PGG/ NCC می‌باشد. مقدار استحکام کششی این فیلم حدود ۱۹/۲۸ مگاپاسکال است. این افزایش استحکام کششی می‌تواند به دلیل استحکام کششی ذاتی زیاد و ساختار بلورین نانوکریستال سلولز باشد که به عنوان یک تقویت کننده مناسب عمل کرده و توانسته پیوند خوبی را با پلیمرها به وجود آورد (Sodeifi et al., 2023).

در مقادیر تا ۶ درصد، به خوبی درون ماتریس بیوپلیمری پخش شد که این موضوع مانع از عبور مولکول‌های بخار آب گردید که در نتیجه بهترین نفوذناپذیری را فیلم‌های (۵۰/۵۰/۶) CMCh/PGG/NCC دارند. هرچند در مقادیر بالاتر (۹ درصد)، تجمع و کلوخه شدن ذرات NCC در ماتریس بیوپلیمری سبب عدم پخش یکنواخت نانو ذرات در ماتریس بیوپلیمری شده و منجر به افزایش نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها گردید (Vaezi & Sodeifi et al., 2023; Asadpour, 2022).

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از مسئولان محترم دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری برای تهیه تجهیزات این طرح تحقیقاتی (به شماره ۱۴۰۲-۱۳) تشکر و قدردانی می‌کنند.

References

- Anvar, H. and sheikhloie, H., 2021. Synthesis and Evaluation of Physicochemical and Antimicrobial Properties of Bionanocomposites Based on Carboxymethylchitosan Biopolymer - Montmorillonite Nanoclay in the Presence of TiO₂ Nanoparticles. Journal of food science and technology, 18(112): 283-297. <https://doi.org/10.52547/fsct.18.112.283>
- Ashori, A.R., Shahreki, A. and Ismaeilimoghadam, S., 2019. Effects of cellulose nanocrystal addition on the properties of poly hydroxy butyrate-co-valerate (PHBV) films. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 10(1): 153-164. [20.1001.1.20089066.1398.10.1.13.0](https://doi.org/10.1001.1.20089066.1398.10.1.13.0)
- Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F. and Dufresne, A., 2005. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. Biomacromolecules, 6(2): 612-626. <https://doi.org/10.1021/bm0493685>
- Chen, L., Du, Y. Tian, Z. and Sun, L., 2005. Effect of the degree of deacetylation and the substitution of carboxymethyl chitosan on its aggregation behavior.

شبکه سه بعدی با ماتریس بیوپلیمری میزان حلالیت فیلم‌ها را کاهش می‌دهد که این نتیجه با پژوهش Vaezi و Asadpour (۲۰۲۲) مطابقت داشت. همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، با افزودن NCC به ماتریس CMCh/PGG، میزان نفوذپذیری به بخار آب به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. این کاهش را می‌توان به دلایلی مانند آب‌دوستی کمتر این نانو ذرات به دلیل ساختار کریستالی و طبیعت آب‌گریز فیبرهای سلولزی به دلیل حذف نواحی آمورف با گروه‌های هیدروکسیل بیشتر، طی فرایند تولید نانوکریستال سلولز دانست (Noushivani et al., 2012). به‌علاوه، حضور NCC در ماتریس CMCh/PGG از یکسو با افزایش پیوستگی بین زنجیرها و کاهش خلل و فرج (فضاهای خالی)، ضریب نفوذ مولکول‌های بخار آب را کاهش داده و مسیر پریپیچ‌وخمی را برای عبور مولکول‌های آب فراهم نمود. همچنین، سرعت نفوذ را کندتر کرده و میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب را کاهش داد. در صورتی که NCC به‌خوبی در ماتریس CMCh/PGG پخش شود، ویژگی بازدارندگی افزایش می‌یابد. NCC

- Journal of Polymer Science Polymer Physics, 43: 296-305. <https://doi.org/10.1002/polb.20212>
- Cheng, S., Zhang, Y. Cha, R. Yang, J. and Jiang, X., 2016. Water soluble nanocrystalline cellulose films with highly transparent and oxygen barrier property. Nanoscale, 2: 1-6. <https://doi.org/10.1039/c5nr07647a>
- Coma, V., Martial-Gros, A. Garreau, S. Copinet, A. Salin, F. and Deschamps, A., 2002. Edible antimicrobial films based on chitosan matrix. Journal of Food Science, 67(3): 1162-1169. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb09470.x>
- Farag, R.K. and Mohamed, R.R., 2013. Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Chitosan Nanogels for Swelling Studies and Antimicrobial Activity. Molecules, 18(1): 190-203. <https://doi.org/10.3390/molecules18010190>
- Irimia-Vladu, M., 2014. Green" electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. Chemical Society Reviews, 43(2): 588-610. <https://doi.org/10.1039/c3cs60235d>
- Krochta, J.M. and De Mulder-Johnston, C., 1997. Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and

- Opportunities. Food Technology Chicago, 51: 61-74.
- Mashak, A., 2014. A Brief Overview on Biodegradable Polymers in Drug Delivery Systems. Polymerization, 4(3): 23-35.
- Missoum, K., Martoia, F. Belgacem, M.N. and Bras, J., 2013. Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials. Industrial Crops and Products, 48: 98-105. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.013>
- Muzzarelli, R.A.A., 1988. Carboxymethylated chitins and chitosan's. Carbohydrate Polymers, 8: 1-21. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(88\)90032-x](https://doi.org/10.1016/0144-8617(88)90032-x)
- Noushivani, N., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A.A., 2012. Comparison of Tensile, Permeability and Color Properties of Starch-based Bionanocomposites Containing Two Types of Fillers: Sodium Montmorillonite and Cellulose Nanocrystal. Iranian Journal of Polymer Science and Technology, 24(5): 391-402.
- Oromiahee, A. and Mirlohi, F.S., 2019. Preparation and Evaluation of Physical and Mechanical Properties of Nano Coating of Carboxymethyl Cellulose and Guar Gum and Nanoparticles of Zinc Oxide. Scientific Journal of Packaging science and art, 10(38): 6-17.
- Patale, R.L. and Patravale, V.B., 2011. O, N-carboxymethyl chitosan-zinc complex: A novel chitosan complex with enhanced antimicrobial activity. Carbohydrate Polymers, 85(1): 105-110. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.02.001>
- Poorna, K.S.V., Singh, A. Rathore, A. and Kumar, A., 2016. Novel cross linked guar gum - g- poly (acrylate) porous superabsorbent hydrogels: Characterization and swelling behavior in different environments. Carbohydrate Polymers, 149: 175-185. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.077>
- Rahmani, S., Mohammadi, Z. Amini, M. Isaei, E. Taheritarigh, S. Rafiee Tehrani, N. and Rafiee Tehrani, M., 2016. Methylated 4-N, N dimethyl aminobenzyl N, O carboxymethyl chitosanas a new chitosan derivative: synthesis, characterization, cytotoxicity, and antibacterial activity. Carbohydrate Polymers, 149: 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.116>
- Rezayati-Charani, P., Moradian, M.H. and Saadatnia, M.A., 2018. Sequence analysis using cellulose nanofibers, cationic starch and polyacrylamide in the paper tensile strength. journal of Wood and Forest Science and Technology, 25(3): 73-86.
- Sessini, V., Navarro-Baena, I. Arrieta, M.P. Dominici, F. Lopez, D. Torre, L. Kenny, J.M. Dubois, P. Raquez, J.M. and Peponi, L., 2018. Effect of the addition of polyester-grafted-cellulose nanocrystals on the shape memory properties of biodegradable PLA/PCL nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 152: 126-138. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.012>
- Sodeifi, B., Nazarnezhad, N. and Sharifi, S.H., 2019. Investigation of resistance and optical properties of the papers treated with cellulose nanocrystals and zinc oxide nanoparticles. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 10(3): 407-415. [20.1001.1.20089066.1398.10.3.8.9](https://doi.org/10.1001.1.20089066.1398.10.3.8.9)
- Sodeifi, B., Sharifi, S.H. and Nazarnezhad, N., 2023. Production and the investigation of cellulose nanocrystals properties obtained from cotton linter and their use as a reinforcing agent in polycaprolactone nanocomposite films. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 38(3): 225-236. <https://doi.org/10.22092/ijwpr.2023.360955.1741>
- Sodeifi, B., Sharifi, S.H. and Zabih zadeh, S.M., 2024. Investigating the resistance and optical properties of papers coated with Bio nanocomposite carboxymethyl chitosan/guar gum/nanocrystalline cellulose. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 15(2): 137-151. [10.22034/IJWP.2024.2022214.1647](https://doi.org/10.22034/IJWP.2024.2022214.1647)
- Sorrentino, A., Gorrasi, G. and Vittoria, V., 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. Trends in Food Science and Technology, 18: 84-95. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.09.004>
- Suriyatem, R., Auras, R.A. and Rachtanapun, P., 2018. Improvement of mechanical properties and thermal stability of biodegradable rice starch-based films blended with carboxymethyl chitosan. Industrial Crops and Products, 122: 37-48. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.047>
- Tatari, A.A. and Shekarian, A., 2014. The Importance of Cellulose Derivatives in the Production of Biodegradable Films for Food Packaging. Journal of Applied Science and Technology, 5(19): 22-31.
- Thanakkasaranee, S., Jantanasakulwong, K. Phimolsiripol, Y. Leksawasdi, N. Seesuriyachan, P. Chaiyaso, T. Jantrawut, P. Ruksiriwanich, W. Rose Sommano, S. Punyodom, W. Reungsang, A. Ngo, T.M.P. Thipchai, P. Tongdeesontorn, W. and Rachtanapun, P., 2021. High Substitution Synthesis of Carboxymethyl Chitosan for Properties Improvement of Carboxymethyl Chitosan Films Depending on Particle Sizes. Molecules, 26(19): 1-16. <https://doi.org/10.3390/molecules26196013>
- Vaezi, Kh. and Asadpour, Gh., 2022. Effects of HCl Hydrolyzed Cellulose Nanocrystals from Waste Papers on the Hydroxypropyl Methylcellulose/ Cationic Starch Biofilms. Waste and Biomass

Valorization, 13(4): 2035-2051. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01651-3>
-Xu, Q., Gao, Y. Qin, M. Wu, K. Fu, Y. and Zhao, J.,
2013. Nanocrystalline cellulose from aspen kraft pulp

and its application in deinked pulp. International
Journal of Biological Macromolecules, 60: 241-247.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.05.038>