

Természetes növényi latex és mikro-fibrilláris cellulóz termoplasztikus keményítőre
gyakorolt hatásának vizsgálata

Lendvai L, Kmetty Á

Accepted for publication in Polimerek

Published in 2015

DOI:

Lendvai László^{*1}, Dr. Kmetty Ákos^{**1,2}

Természetes növényi latex és mikro-fibrilláris cellulóz termoplasztikus keményítőre gyakorolt hatásának vizsgálata

Munkánk során termoplasztikus keményítő (TPS) alapú, természetes növényi latexszel, illetve cellulózzal adalékolt kompozitokat vizsgáltunk. Az anyagminták ikercsigás extruderrel történő feldolgozását követően elemeztük azok mechanikai, termomechanikai és morfológiai tulajdonságait. Megállapítottuk, hogy a határfelületi adhézió a TPS mátrix és a latex között gyenge, ami az anyag szilárdságát és a nyúlását is csökkenti. A szilárdság csökkenése kompenzálható mikro-fibrilláris cellulóz hozzáadásával.

1. BEVEZETÉS

Napjainkban egyre nagyobb figyelmet kapnak azok a kutatások, amelyek a kőolaj alapú polimerekből keletkezett hulladék mennyiségének csökkentésére keresnek megoldást. Ennek szellemében számos publikáció született a megújuló erőforrásból előállított, biológiai úton lebontható polimerek fejlesztésének témakörében. Ezeknek a polimereknek az egyik legígéretesebb képviselője a termoplasztikus keményítő (TPS), amely számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik (olcsó, megújuló, nagy mennyiségben rendelkezésre áll stb.) [1]. A hétköznapi életben való elterjedését azonban hátrányos tulajdonságai (kis merevség, szilárdság, vízérzékenység) nagyban akadályozzák. A TPS alapanyaga a keményítő, ami kinyerhető számos, hazánkban is nagy mennyiségben termesztett mezőgazdasági terményből (kukorica, burgonya stb.). A keményítőt hőre lágyuló technológiákkal csak bizonyos feltételek mellett lehet feldolgozni, mivel bomlási hőmérséklete alacsonyabb, mint az olvadási hőmérséklete. Feldolgozásához éppen emiatt nélkülözhetetlen egyrészt lágyítószer (pl. víz, glicerin, szorbitol stb.) hozzáadása, másrészt pedig a megfelelő hőmérséklet és nyíróerők együttes jelenléte [2].

A TPS-ből készült termékek, annak sajátosságaiból kifolyólag szinte kizárólag egyszer használatos eszközök, illetve csomagolóanyagok. Annak érdekében, hogy alkalmas legyen a petrokémiai polimerek egyéb területeken történő kiváltására is, a témával foglalkozó kutatócsoportok jelentős hangsúlyt fektetnek a keményítő alapú kompozitok és blendék fejlesztésére [3–6]. A mechanikai paraméterek módosításának tekintetében két fő irányvonal létezik: a szilárdság és a merevség növelése, valamint a szívósság. Mindkét megközelítés növeli azoknak az alkalmazási területeknek a csoportját, ahol a TPS, mint alternatíva megjelenhet. Az elmúlt évek eredmé-

nyeit megvizsgálva észrevehető, hogy a mikro- és nanoméretű részecskékkel történő szilárdságnöveléssel számos kutatás foglalkozik [7–12]. Az anyagfejlesztéssel foglalkozó kutatók törekednek olyan, a szilárdságot és merevséget javító adalékanyagokat alkalmazni, amelyek maguk is természetes erőforrásokból származnak és a TPS-hez hasonlóan, biológiai úton lebonthatók. Ugyanakkor a szívósság (pl.: természetes gumi) mindaddig a háttérbe szorult [6, 13].

A szilárdság növelésének egy, a fenti szempontrendszernek megfelelő módja mikro-, valamint nanoméretű cellulóz-részecskék, illetve rétegszilikátok erősítőanyagként történő alkalmazása. Ezek megfelelő eloszlásával a TPS-nek mind a mechanikai tulajdonságai, mind pedig gázzáró képessége javítható, ami előnyt jelent pl. csomagolóanyagként történő felhasználásánál. Az ennyire kis méretekkel rendelkező részecskék alkalmazásakor a legnagyobb kihívást azok eloszlása jelent, ezek ugyanis hajlamosak az aggregátum-képződésre. Az aggregátumok felbontására és a részecskék eloszlására elterjedt módszernek számítanak az in situ polimerizáció, az oldószeres és az ömledékes eljárások [14]. Kevésbé szokványos, de az eddigi eredmények alapján hasonlóan hatékony és egyre intenzívebben kutatott mód a vízzel segített (eloszlás javító) ömledékkeveréses technológia [15]. Ennek lényege, hogy az adalékokat vízben, illetve egyéb vizes alapú közegben diszpergálva viszik be az ömledék állapotba hozott, hőre lágyuló polimerbe. Bizonyos esetekben a rendszerbe bejuttatott vizet nem kizárólag az adalékanyagok hordozóközegeként használják, hanem (mint pl. TPS esetében is) egyben a lágyítószer funkcióját is betölti.

A természetes gumi (NR) szintén megújuló polimer, amelynek rugalmassága és hidrofób jellege szöges ellentétben áll a TPS merevségével és hidrofil viselkedésével. A két anyag

*PhD hallgató, lendvai@pt.bme.hu, **adjunktus, tudományos segédmunkatárs

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, ²MTA–BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport

megfelelő társításával a mechanikai tulajdonságok és a vízfelvétel jól szabályozható lenne. Ennek gátat szab a TPS és az NR gyenge kompatibilitása. Terhelés hatására az egyébként is gyenge adhéziós kapcsolat ráadásul könnyen megszakad az eltérő Poisson tényezők miatt.

Kísérleteink során glicerinnel és vízzel lágyított termoplastikus keményítőt hoztunk létre. Természetes gumi alapú kaucsuklatex adagolásának hatását elemeztük a létrehozott minták morfológiai és mechanikai tulajdonságaira. Megvizsgáltuk továbbá, hogy milyen hatása van a TPS-re a latex és mikro-fibrilláris cellulóz együttes adalékolása, kihasználva a latex víztartalmát a mikroméretű részecskék eloszlásakor. A keverékek létrehozásakor kerültek a kompatibilizáló anyagok használatát, azaz az alkalmazott adalékanyagok TPS-re gyakorolt közvetlen hatását vizsgáltuk.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK, VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Kísérleteinkhez *Hungramid F Meritena 100* típusú élelmiszeripari kukoricakeményítőt (BRENNTAG HUNGÁRIA KFT.), elővulkanizálatlan természetes gumi alapú kaucsuklatexet (VARIACHEM KFT.), valamint *B 600* jelzéssel ellátott mikro-fibrilláris cellulózt (JRS-ARBOCEL®) alkalmaztunk. A keményítő feldolgozásához szükséges lágyítószerként desztillált vizet, valamint 99,5%-os tisztaságú glicerint (CSEPP BT.) használtunk. Mindezek mellett a feldolgozást segítő csúsztatószerként, magnézium-sztearátot (ICC-CHEMOL KFT.) adagoltunk a rendszerbe.

Feldolgozást megelőzően a keményítőt 30°C-on 50%-os relatív páratartalom mellett MEMMERT *HCP 153* típusú klímaszekrényben kondicionáltuk. Az extrúziós műveletet LABTECH SCIENTIFIC *LTE 26-44* moduláris ikercsigás berendezéssel hajtottuk végre (csigaátmérő 26 mm, *L/D* arány 44). Az extrudálás során az egyes zónák hőmérsékletei 85–120°C-ig terjedtek, a csiga fordulatszámát 75/percre állítottuk be. A létrejövő vízgőz eltávolítását az extruderre felszerelt kigázósító zónával oldottuk meg. A kísérleteink során létrehozott anyagminták összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat.

A vizsgált minták összetétele

Minta megnevezése	Keményítő [m%]	Glicerín [m%]	Latex [m%]	Cellulóz [m%]
TPS	80	20	–	–
TPS_LAT_5	76	19	5	–
TPS_LAT_10	72	18	10	–
TPS_LAT_20	64	16	20	–
TPS_LAT_CEL	64	16	10	10

A keményítőhöz lágyítóként adagolt glicerín arányát (1:4) előzetes kísérletek, valamint szakirodalmi források alapján határoztuk meg. Az egyes anyagmintákhoz különböző mennyiségű természetes latexet adtunk. Ennek mennyiségét úgy állítottuk be, hogy a rendszerbe bevitt természetes cisz-1,4 poli-izoprén aránya (tehát a latex, annak víztartalmát levonva) a glicerinnel lágyított keményítőhöz képest rendre 0, 5, 10, és 20 m% legyen. Az egyik minta esetében további 10 m% mik-

ro-fibrilláris cellulózt adtunk a rendszerhez. A feldolgozás elősegítése céljából a minták tartalmaztak továbbá desztillált vizet. A víz mennyiségét (víz:TPS = 1:6) az 1. táblázatban szereplő teljes összetételre vonatkoztatva határoztuk meg, abba belekalkulálva a latex víztartalmát is.

Első lépésként minden összetevőt (beleértve a glicerint és a vizet is) manuálisan előkevertünk, létrehozva az ún. „szárazkeveréket” (1. ábra), amelyet ezután már közvetlenül az extruderbe töltöttünk.



1. ábra. Az összetevőket tartalmazó „szárazkeverék”

Az extrudálást követően a létrehozott szálakat (2. ábra) granuláltuk, majd *TEACH-LINEPLATEN Press 200E* típusú présen 130°C-on 100 bar nyomás mellett lapokká formáltuk. Az ilyen módon létrehozott lapokból golyós prés segítségével vágunk ki az egyes vizsgálatokhoz (szakító stb.) szükséges próbatesteket. A TPS tárolási ideje jelentősen befolyásolja annak mechanikai tulajdonságait a benne lejátszódó retrogradációs folyamatok (dehidratáció általi újrakristályosodás, amely ridegdedéssel jár) miatt. A retrogradáció hatása az idő függvényében egyre kevésbé szignifikáns. A próbatesteket ebből kifolyólag minden esetben 4 hónapig kondicionáltuk (30°C-on 50% relatív páratartalom mellett), hogy a mérési eredményeket ezek a folyamatok már kevésbé befolyásolhassák.



2. ábra. Extrúzióval folytonosan előállított TPS előgyártmány

A TPS alapú minták mechanikai tulajdonságainak meghatározásához *ZWICK Z020* típusú univerzális szakítógépen végeztünk szakítóvizsgálatokat 5 mm/perc keresztfejsébséggel 30 mm-es befogási hossz mellett. A vizsgálathoz MSZ EN ISO 8256-2000 szabványnak megfelelő (3. típusú) geometriájú próbatesteket használtunk. Az előállított anyagmintákon dinamikus mechanikai vizsgálatot (DMA) végeztünk, amelyet egy *DMA Q800* típusú berendezésen hajtottunk végre. A pró-

batesteket húzó elrendezéssel vizsgáltuk. A mérés során beállított mérési frekvencia 1 Hz, az előterhelés 0,1 N volt, az amplitúdó pedig a próbatest 0,04%-os deformációjának felelt meg. A vizsgált tartomány -100 és 120°C közé esett. A mérés során az anyag túlzott kiszáradását T-szilox típusú szilikonzsírral történő bevonással akadályoztuk meg [16]. A próbatestek morfológiáját azok szakadási felületeinek vizsgálatával végeztük. Ehhez egy JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkópot (SEM) használtunk. Az anyagmintákat a töretfelületre gőzölögtetett aranyréteggel tettük elektronmikroszkópiára alkalmassá. A minták kristályos szerkezetét röntgendiffrakcióval tanulmányoztuk. Ehhez SIEMENS D500 készüléket használtunk.

3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

Munkánk első szakaszában a mechanikai paramétereket vizsgáltuk az adalékanyagok függvényében. Ennek eredményeit a 2. táblázatban összesítettük. Mind a húzószilárdság, mind pedig a rugalmassági modulus az előzetesen elvárt módon fokozatosan csökkent a hozzáadott latex mennyiségének függvényében. A 20 m% latexet tartalmazó minták húzószilárdsága közel a felére (7,9-ről 4,2 MPa-ra), merevsége pedig alig harmadára (0,3-ről 0,09 GPa-ra) csökkent az adalékokat nem tartalmazó TPS-hez képest. Várakozásainkkal ellentétben a maximális erőhöz tartozó nyúlás már 5 m% latex hatására drasztikus esést mutat, a kezdeti 29,2-ről 5,1%-ra csökkent. A latex mennyiségének növelésével ugyan nő ez az érték, de a legmagasabb latex tartalom esetén is csupán 11,1%-ot mutat.

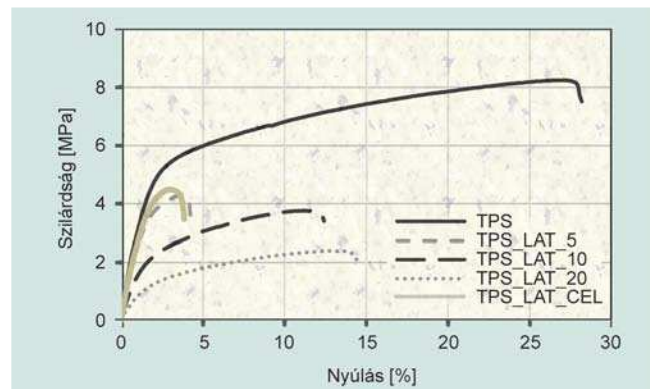
2. táblázat.

A létrehozott anyagminták mechanikai tulajdonságai

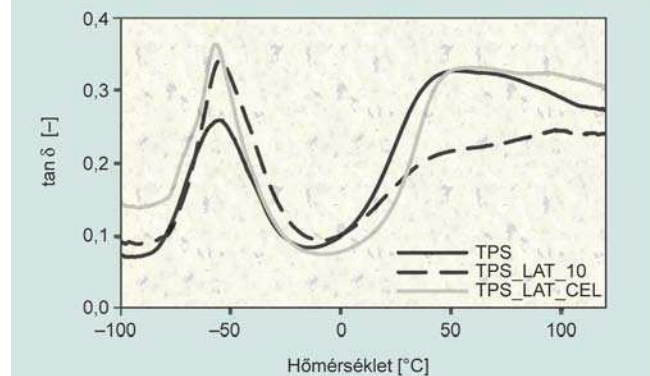
Minta megnevezése	Húzószilárdság [MPa]	Rugalmassági modulus [GPa]	Nyúlás _{F_{max}} [%]
TPS	7,9±0,6	0,30±0,04	29,2±4,9
TPS_LAT_5	4,6±0,5	0,32±0,02	5,1±1,7
TPS_LAT_10	3,6±0,4	0,19±0,02	9,8±1,7
TPS_LAT_20	2,2±0,1	0,09±0,01	11,1±2,0
TPS_LAT_CEL	4,2±0,3	0,31±0,03	3,1±0,5

Mikro-fibrillaris cellulóz hozzáadásával a merevség és a szilárdság részben kompenzálható, azonban a kiinduló értékektől még így is elmarad, a nyúlás pedig még tovább esik ennek hatására. A nyúlás csökkenése valószínűleg a TPS mátrix és a természetes gumi közötti gyenge határfelületi adhézió következménye, ilyen módon a poliizoprénnel fázisok jelenléte sokkal inkább hibahelyként szolgál, mintsem szívósító adalékként. A cellulóz az elvárt módon viselkedik, a merevség és szilárdság növelése mellett csökkenti a nyúlást, tehát ridegebbé teszi az anyagot. Az egyes anyagmintákhoz tartozó jellegzetes szakítógörbék a 3. ábrán láthatók.

A DMA mérés során felvett diagram (4. ábra) bemutatja a vizsgált anyagminták veszteségi tényezőjét ($\tan \delta$) a hőmérséklet változásának függvényében. A görbék jellege hasonló a szakirodalomban bemutatottakéhoz [3, 17]. Megfigyelhető, hogy a vizsgált tartományban két lényeges csúcs jelenik meg

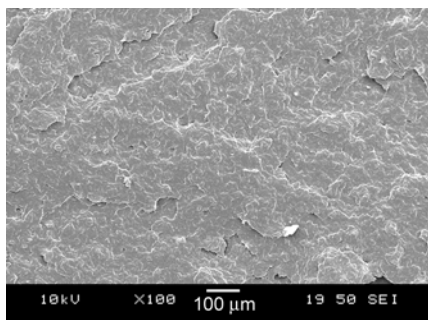


3. ábra. Az egyes anyagminták jellegzetes szakítógörbéi

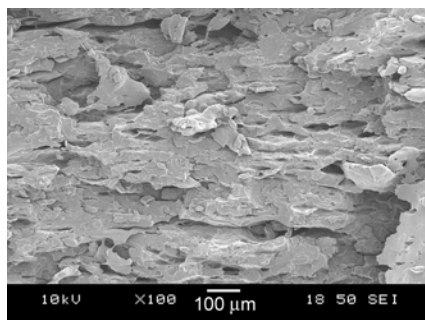


4. ábra. A veszteségi tényező alakulása a hőmérséklet függvényében

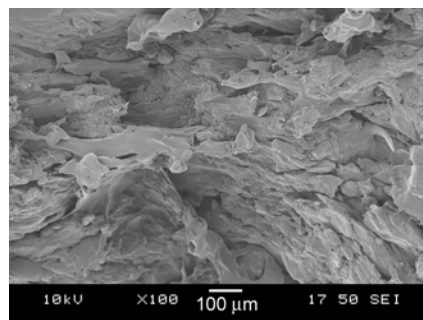
valamennyi minta esetén. Angles és társai [18] már az ezredforduló környékén kimutatták DSC mérések eredményei alapján, hogy a glicerinnel lágyított termoplasztikus keményítő heterogén szerkezetű polimer. Állításuk szerint a TPS két fázisból áll, amelyek közül az egyik (α) összefüggős és keményítőben gazdag. A másik fázis glicerinnel gazdag (β), ez egymástól elszeparált térrészek formájában jelenik meg a TPS-en belül. Kimutatták, hogy a különböző fázistípusok egymástól függetlenül üvegesedési átmenettel rendelkeznek. Az elmúlt évtizedben ezt számos kutatás alátámasztotta mind DSC, mind pedig DMA mérések eredményei alapján. Az alacsonyabb hőmérséklettartományban ($\sim -55^{\circ}\text{C}$) jelentkező csúcs köthető a glicerinnel gazdag fázisok üvegesedési hőmérsékletéhez ($T_{g\beta}$), míg a magasabb tartományban ($+40$ – 100°C) megjelenő csúcs a keményítőben gazdag fázis üvegesedési átmenetét ($T_{g\alpha}$) jelzi. Az általunk mért görbékben megfigyelhető, hogy $T_{g\beta}$ az egyik felhasznált adalékanyag hatására sem mutatott szignifikáns változást, viszont a hozzá tartozó veszteségi tényező értéke a latex jelenléte esetén megnőtt. A magasabb hőmérséklettartományokat megvizsgálva látható, hogy latex adalékolásával az α átmenet intenzitása jelentősen megváltozik, a hozzá tartozó veszteségi tényező csökken. A jelenségek egy lehetséges magyarázata, hogy a természetes gumi a TPS keményítőben gazdag fázisaiba ágyazódott be az extrúzió során, ezáltal csökkentve azok nedvességfelvétel képességét. A víz valószínűsíthetően a β típusú fázisokban halmozódott fel. Mikro-fibrillaris cellulóz hozzáadásával a glicerinnel gazdag tér-



5. ábra. A TPS referencia minta szakadási felületének SEM felvétele



6. ábra. A TPS_LAT_10 jelzésű minta szakadási felületének SEM felvétele



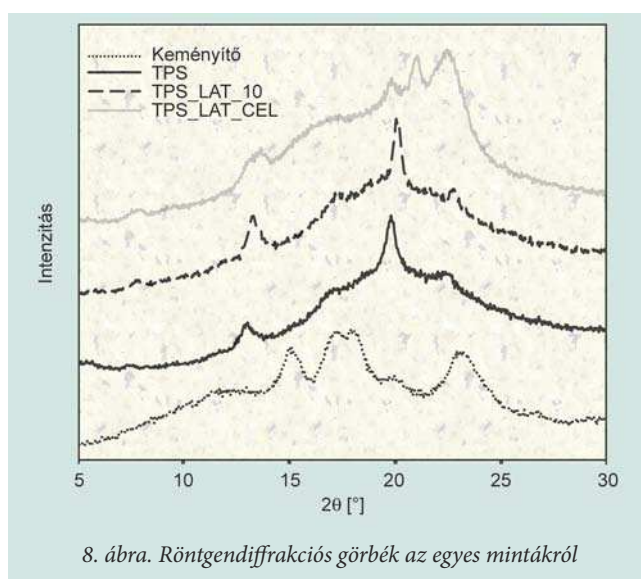
7. ábra. A TPS_LAT_CEL jelzésű minta szakadási felületének SEM felvétele

részek veszteségtényezője nem változott, míg a keményítő alapú fázisok a tiszta TPS-hez hasonló karakterisztikára álltak vissza.

Az előállított anyagminták morfológiáját elektronmikroszkópiával vizsgáltuk. SEM felvételek alapján összehasonlítottuk a szakadási felületeket. A referenciához (5. ábra) hasonlítva elemeztük az NR (6. ábra), valamint a mikro-fibrilláris cellulóz (7. ábra) eloszlását a TPS mátrixban.

Az azonos nagyítás mellett készített elektronmikroszkópi felvételeken jól megfigyelhető a töretfelületeken bekövetkező változás a latex és a cellulóz hatására. Míg az adalékanyagokat nem tartalmazó TPS (5. ábra) szakadási felülete folytonos, addig a 10 m% NR tartalmú minta (6. ábra) szakadozott, destrukturált jelleget mutat. A keményítő és a poliizoprén fázisok jól elkülönülnek, a határfelületek gyakran elválnak egymástól, az adhézió tehát nem megfelelő, a kompatibilizálás hiánya szembetűnő. Ez jó összhangban van a szakítóvizsgálatok eredményével. Megállapítható, hogy a határfelületi adhézió hiánya mellett, a poliizoprén fázisok mérete is messze meghaladja a várakozásokat (1–2 μm), amely a TPS-ben való gyenge eloszthatóságra utal. Az NR-t és cellulózt egyaránt tartalmazó minták (7. ábra) hasonló jelleget mutatnak, a töredezettség ezúttal még intenzívebb. A rendszerbe bevitt cellulóz részecskék a keményítő és a poliizoprén fázisokban, valamint a közöttük lévő határfelületeken egyaránt megfigyelhetők. A TPS mátrixban a cellulóz részecskék eloszlása megfelelőnek tűnik, ami betudható többek közt a latex víztartalmának is. A cellulóz ezúttal is jó adhéziót alakított ki a mátrixszal, ez egybevág korábbi kutatásainkkal.

A kristályos szerkezet vizsgálatához a röntgendiffraktogramokat (8. ábra) készítettünk mind a keményítőről, mind pedig a latexszel, illetve cellulózzal adalékolt mintákról az adalékanyagok hatásának elemzéséhez. A legszembetűnőbb változás a kukoricakeményítő és a TPS között figyelhető meg. A szemcsés keményítőhöz tartozó görbén három lényeges csúcs látható (~15, ~17,5 és ~23°), ami a gabonafélék tipikus „A” típusú kristályosságát jelzi. Észrevehető, hogy a lágyítás és a feldolgozás folyamata a keményítő kristályos szerkezetét jelentősen megváltoztatja. A tiszta TPS görbében a korábbi csúcsok eltűntek, megjelent helyettük egy-egy csúcs 13 és 20°-os diffrakciónál. Ezek a termoplasztikus keményítőre jellemző V_H kristályosságot jelzik [19]. A 10 m% NR-t tartalmazó minta



8. ábra. Röntgendiffrakciós görbék az egyes mintákról

diffraktogramján az elvártaknak megfelelően nem jelent meg új csúcs a tiszta TPS-hez képest, hiszen az NR amorf. A mikro-kristályos cellulózt is tartalmazó mintákon egy újabb csúcs jelenik meg, amely egyértelműen a mikro-fibrilláris cellulóz jelenlétének tudható be.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során latexszel, valamint mikro-fibrilláris cellulózzal adalékolt biológiai úton lebontható, termoplasztikus keményítő alapú kompozitokat állítottunk elő. A latex és a cellulóz TPS-re gyakorolt hatását vizsgáltuk kompatibilizáló anyag alkalmazása nélkül, alap kutatásként. Az adalékanyagok eloszlását extrúziós kompaundálással valósítottuk meg. Az egyes anyagminták latex tartalma rendre 0, 5, 10 és 20 m% volt, létrehoztunk továbbá egy olyan mintát ahol a természetes gumi mellé mikrocellulózt adtunk. Morfológiai, mechanikai és röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztünk az előállított próbatesteken. Bemutattuk, hogy a kaucsuk rugalmas viselkedése és a gyenge határfelületi adhézió a TPS bázisú rendszerek szilárdságának és merevségének csökkenéséhez vezet. A maximális erőhöz tartozó nyúlás értéke 5 m% NR hozzáadásával drasztikusan csökkent, ám növelve annak mennyiségét a nyúlás is fokozatosan nőtt. Ez jó alapot ad további munkánkhoz, ugyanis amennyiben a kompatibilitási problé-

mákat – a környezetet nem károsítva – ki tudjuk küszöbölni, úgy a jelek szerint kiváló szívóssággal bíró kompozitot hozhatunk létre. Megvizsgáltuk továbbá cellulóz és az NR latex párhuzamos adalékolásának lehetőségét, hogy szilárd és egyben szívós lebomló polimert kaphassunk. Eredményeink alapján a cellulóz jelenléte a szilárdság növelése mellett, még NR alkalmazásával párhuzamosan is, fokozott elridedést okoz.

A kutatás az Országos Tudományos Kutatási Alap 109409 számú témája, valamint a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Nafchi, M. A.; Moradpour M.; Saeidi, M.; Alias, A. K.: Thermoplastic starches: Properties, challenges and prospects, *Starch*, 65, 61–72 (2013).
- [2] Stepto, R. F. T.: The processing of starch as a thermoplastic, *Macromolecular Symposia*, 201, 203–212 (2003).
- [3] González, K.; Retegi, A.; González, A.; Eceiza, A.; Gabilondo, N.: Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 117, 83–90 (2015).
- [4] Qiao, X.; Jiang, W.; Sun, K.: Reinforced thermoplastic acetylated starch with layered silicates, *Starch – Stärke*, 57, 581–586 (2005).
- [5] Nasri-Nasrabadi, B.; Behzad, T.; Bagheri, R.: Preparation and characterization of cellulose nanofiber reinforced thermoplastic starch composites, *Fibers and Polymers*, 15, 347–354 (2014).
- [6] Trovatti, E.; Carvalho, A. J. F.; Gandini, A.: A new approach to blending starch with natural rubber, *Polymer International* (2014).
- [7] Xie, F.; Pollet, E.; Halley, P. J.; Avérous, L.: Starch-based nanobiocomposites, *Progress in Polymer Science*, 38, 1590–1628 (2013).
- [8] Soykeabkaew, N.; Laosat, N.; Ngaokla, A.; Yodsuan, N.; Tunkasiri, T.: Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites, *Composites Science and Technology*, 72, 845–852 (2012).
- [9] Cao, X.; Chen, Y.; Chang, P. R.; Muir, A. D.; Falk, G.: Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals, *Express Polymer Letters*, 2, 502–510 (2008).
- [10] Cyras, V. P.; Manfredi, L. B.; Ton-That, M.-T.; Vázquez, A.: Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films, *Carbohydrate Polymers*, 73, 55–63 (2008).
- [11] Karimi, S.; Dufresne, A.; Md. Tahir, P.; Karimi, A.; Abdulkhani, A.: Biodegradable starch-based composites: effect of micro and nanoreinforcements on composite properties, *Journal of Materials Science*, 49, 4513–4521 (2014).
- [12] Müller, P.; Kapin, É.; Fekete, E.: Effects of preparation methods on the structure and mechanical properties of wet conditioned starch/montmorillonite nanocomposite films, *Carbohydrate Polymers*, 113, 569–576 (2014).
- [13] Mondragón, M.; Hernández, E. M.; Rivera-Armenta, J. L.; Rodríguez-González, F. J.: Injection molded thermoplastic starch/natural rubber/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties, *Carbohydrate Polymers*, 77, 80–86 (2009).
- [14] Tjong, S. C.: Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 53, 73–197 (2006).
- [15] Karger-Kocsis, J.; Kmetty, Á.; Lendvai, L.; Drakopoulos, S.; Bárány, T.: Water-assisted production of thermoplastic nanocomposites: A Review, *Materials*, 8, 72, 95 (2015).
- [16] Rodríguez-González, F. J.; Ramsay, B. A.; Favis, B. D.: Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content, *Carbohydrate Polymers*, 58, 139, 147 (2004).
- [17] García, N. L.; Ribba, L.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Goyanes, S.: Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals, *Carbohydrate Polymers*, 84, 203–210 (2011).
- [18] Anglès, M. N.; Dufresne, A.: Plasticized Starch/unicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis, *Macromolecules*, 33, 8344–8353 (2000).
- [19] van Soest, J. J. G.; Vliegthart, J. F. G.: Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties, *Trends in Biotechnology*, 15, 208–213 (1997).