

اثر نانوکریستال سلولز و پلی وینیل الکل روی ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های

بیونانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته

نوشین نوشیروانی^۱، بابک قنبرزاده^۲، علی اکبر انتظامی^۳

۱- دانشآموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۲- نویسنده مسئول: دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، پست الکترونیک: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

۳- استاد گروه شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۲۰

تاریخ دریافت: ۹۰/۲/۱۳

چکیده

سابقه و هدف: فیلم‌های بر پایه بیوپلیمر نشاسته معاوی مانند خواص مکانیکی و بازدارندگی در برابر بخار آب ضعیف دارند که کاربردهای آن‌ها را در بسته‌بندی محدود می‌سازد. برای بهبود ویژگی‌های فیلم‌های بر پایه نشاسته، روش‌های مختلفی مانند مخلوط کردن با پلیمرهای دیگر و استفاده از نانوپرکننده‌ها پیشنهاد شده‌اند. نانوکریستال سلولز (NCC) به دلیل زیست تخریب‌پذیری، غیر سمی بودن، فراوانی در طبیعت، قیمت ارزان و تجدید پذیری، گزینه مناسبی برای تقویت پلیمر نشاسته به شمار می‌رود. هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثر نانوکریستال سلولز و پلی وینیل الکل (PVA) روی ویژگی‌های فیلم‌های نشاسته در جهت بهبود خواص مکانیکی و بازدارندگی آن‌ها بود.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش NCC از لیتر پنبه تولید و به مخلوط تشکیل دهنده فیلم نشاسته- پلی وینیل الکل افزوده شد. به منظور بررسی ویژگی‌های فیلم‌های حاصل، از آزمون‌های مختلف مانند خواص مکانیکی، نفوذ پذیری بخار آب، آزمون حرارتی، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد.

یافته‌ها: افزودن PVA و NCC به محلول فیلم‌ساز نشاسته باعث افزایش حداکثر مقاومت به کشش UTS و کاهش نفوذ پذیری به بخار آب WVP فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاصل شد. نتایج آزمون XRD نشان داد که دو جزء ماتریکس و پرکننده به خوبی در هم پخش شده‌اند و بهترین ساختار در غلظت ۱۰ درصد NCC مشاهده شد.

نتیجه‌گیری: PVA به علت داشتن گروه‌های OH می‌تواند با گروه‌های OH نشاسته پیوند هیدروژنی برقرار کند. این کار موجب افزایش استحکام شبکه پلیمری و بهبود ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌های بیوکامپوزیت می‌شود. NCC به دلیل دارا بودن ساختار کریستالی با درجه بالای بلوری (که موجب افزایش استحکام و مدول الاستیک آن می‌شود) و همچنین توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی با نشاسته و PVA قادر به بهبود ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌های بیونانوکامپوزیت است. در غلظت ۱۰ درصد NCC نانوکامپوزیت‌ها، بالاترین UTS را نشان دادند، اما در غلظت‌های بالاتر، UTS کاهش یافت که به تجمع NCC در ماتریکس پلیمری نسبت داده شد. تجمع NCC در غلظت‌های ۱۵ و ۲۰ درصد به خوبی توسط الگوی XRD به صورت پیک نشان داده شد.

وازگان کلیدی: نشاسته، نانوکریستال سلولز، پلی وینیل الکل، ویژگی‌های فیزیکی

• مقدمه

نشاسته معاوی دارد، مانند: حساسیت بالا نسبت به رطوبت (به دلیل ماهیت آبدوستی) و ویژگی‌های مکانیکی ضعیف که امکان استفاده از آن را در بسته‌بندی مواد غذایی محدود می‌سازد (۱، ۲). یکی از راه‌های بهبود ویژگی‌های فیلم نشاسته، اختلاط آن با پلیمرهای دیگر مانند پلی وینیل الکل (PVA) است (۳). PVA بزرگ‌ترین پلیمر سنتزی قطبی تولید شده در دنیا از نظر فراوانی است که زیست

با افزایش قیمت منابع نفتی و آلودگی شدید محیط زیست توسط پلیمرهای مشتق شده از ترکیبات نفتی که در بسته‌بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند، محققان به فکر استفاده از پلیمرهای زیستی به جای پلیمرهای سنتزی افتاده‌اند. در میان پلیمرهای زیستی، نشاسته به دلیل زیست تخریب‌پذیری، قیمت ارزان، فراوانی و تشکیل فیلم پیوسته مورد توجه زیادی قرار دارد. هر چند، فیلم

استحکام کششی در حدود ۱۰ گیگا پاسکال) و توانایی تشکیل شبکه، به عنوان تقویت‌کننده ماتریکس‌های پلیمری مورد توجه قرار دارد (۸، ۱۱، ۱۲).

NCC عموماً توسط روش‌های مختلف فیزیکی، مانند تیمار برشی، هموژنایزر با فشار بالا (high-pressure homogenizer) یا پالایش تحت فشار بالا، اولتراسوند با شدت بالا (high intensity ultrasonication) و تیمارهای شیمیایی مانند هیدرولیز اسیدی، هیدرولیز آنزیمی و روش‌های سنتزی، از منابع سلولزی به دست می‌آید. در تیمار شیمیایی، توسط هیدرولیز اسیدی قوی نواحی آمورف فیبر سلولز حذف و فیریل‌های سلولز با اندازه نانو تولید می‌شود (۸، ۱۱، ۱۳).

با توجه به مطالعات کتابخانه‌ای، تاکنون پژوهشی در مورد تأثیر افزودن نانوکریستال سلولز بر ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های نشاسته-پلی وینیل الكل صورت نگرفته است. هدف از انجام این پژوهش، بررسی ویژگی‌های مهم فیزیکی فیلم‌های نانو کامپوزیت بر پایه نشاسته حاوی نانوکریستال سلولز (تولید شده از لینتر پنبه) در جهت بهبود خواص مکانیکی و بازدارندگی آن‌ها بود.

• مواد و روش‌ها

مواد: نشاسته سیب‌زمینی (رطوبت ۱۲٪) از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. پلی وینیل الكل با درجه پلیمریزاسیون ۱۴۵۰۰۰، سولفات کلسیم، سولفات پتاسیم، نیتریت کلسیم و گلیسرول از شرکت Merck خریداری شد. تهیه NCC: نانوکریستال سلولز یا نانو رشته‌های سلولز از لینتر پنبه استخراج شد. لینتر پنبه توسط قیچی به قطعات کوچکی تقسیم شد و سپس در محلول ۲٪ وزنی سود به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق و با هم زدن مداوم، به منظور حذف ناخالصی‌ها تیمار شد. سرانجام با آب مقطر شسته شد. عمل هیدرولیز اسیدی با استفاده از اسید سولفوریک ۶۵٪ وزنی و با نسبت ۱۱٪ وزنی فیبرهای پنبه صورت گرفت. هیدرولیز در دمای ۴۵°C و به مدت ۱ ساعت تحت هم زدن مداوم صورت پذیرفت. سوسپانسیون به دست آمده با آب مقطر مخلوط شد و عمل سانتریفیوژ با ۱۰۰۰ دور در دقیقه توسط دستگاه سانتریفیوژ مدل BHG500 ساخت شرکت Zentrifuge (آلمان) به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. عمل سوپرناتانت تخلیه و با آب مقطر جایگزین شد. عمل سانتریفیوژ تا رسیدن pH سوپرناتانت به بالای ۴ حدوداً ۸ بار صورت پذیرفت (به دلیل حساسیت غشاها دیالیز به pH

تخربی‌پذیری در محیط زیست مهم‌ترین ویژگی آن است (۴). وجود گروههای هیدروکسیل در نشاسته و PVA و در نتیجه برقراری پیوندهای هیدروژنی بین آن‌ها به طور بالقوه می‌تواند باعث افزایش قابلیت امتزاج پذیری و بهبود PVA ویژگی‌های فیزیکی ترکیبات حاصل از آن‌ها شود (۳).

نسبت به نفوذ حللاً و روغن مقاوم است و مانند یک بازدارنده قوی در برابر اکسیژن و آroma عمل می‌کند (۵).

مطالعات گوناگون نشان داده‌اند که افزودن پلیمرهای سنتری قطبی مانند PVA به نشاسته باعث بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های حاصل می‌شود. به عنوان مثال Mao و همکاران (۶) برای غلبه بر شکنندگی نشاسته نرم شده از PVA استفاده کردند. Siddaramaiah و Somashekar (۷) مشاهده کردند که افزودن PVA به نشاسته باعث افزایش استحکام کششی مخلوط حاصل می‌شود.

استفاده از ترکیبات نانو پرکننده در فیلم نشاسته و تولید نانوکامپوزیت یکی دیگر از راههای بهبود ویژگی‌های این فیلم است. استفاده از این ترکیبات باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی و بازدارندگی نانو کامپوزیت‌های حاصل نسبت به پلیمر اولیه می‌شود. بهبود ویژگی‌های مختلف پلیمر در اثر استفاده از نانوپرکننده‌ها مربوط به اندازه کوچک نانوذرات است که ناحیه بین سطحی (interfacial area)، نسبت بعد (aspect ratio) و توانایی پخش بالایی دارند و در نتیجه، با ایجاد برهم کنش‌های قوی با ماتریکس پلیمری باعث بهبود ویژگی‌های مختلف نانوکامپوزیت‌های حاصل می‌شوند (۸، ۵).

نانو پرکننده‌های متعددی برای تقویت فیلم‌های نشاسته مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به سیلیکات‌های لایه‌ای، نانولوله‌های کربن و اکسیدهای فلزی اشاره نمود. اخیراً پرکننده‌های حاصل از منابع تجدیدپذیری مانند سلولز، نشاسته و کیتین مورد توجه قرار گرفته است. مزایای این ترکیبات عبارتند از: زیست تخریب‌پذیری، غیرسمی بودن، فراوانی در طبیعت، قیمت پایین، دسترسی آسان، تجدیدپذیری و سهولت اصلاح شیمیایی (۹، ۱۰).

نانوکریستال سلولز (NCC) کوچک‌ترین جزء ساختاری گیاهان است و حداقل یک بعد در مقیاس نانومتر (۱-۱۰۰ نانومتر) دارد. این ماده به دلیل دانسیته پایین (g/cm^3) (۱/۳۵)، نسبت بعد بالا (بالای ۱۰۰)، ویژگی‌های مکانیکی مطلوب (مدول یانگ بالا در حدود ۱۵۰ گیگا پاسکال و

سوسپانسیون NCC با مقدار ۳، ۵، ۱۰، ۷ و ۲۰ درصد وزن نشاسته، تهیه و به مدت ۳۰ دقیقه اولتراسوند شد (با فواصل زمانی ۱۰ دقیقه به منظور جلوگیری از بالا رفتن دمای سوسپانسیون)، بعد از هر بار تیمار اولتراسوند، آب دستگاه با آب سرد تعویض شد) و به مخلوط نشاسته/ پلی وینیل الكل اضافه شد. سپس مخلوط حاصل روی بن ماری ۹۰°C حرارت داده شد و ۱/۵ml گلیسرول (۵٪ وزن نشاسته) به آن اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه توسط دست به آرامی هم زده شد. در ادامه، ۶۰ml از محلول، روی سینی تفلون پخش شد و در دمای ۵۵°C به مدت ۱۵ ساعت خشک شد. در جدول ۱ اجزای تشکیل دهنده فیلم‌های مختلف و خلاصه نام‌های آن‌ها ارائه شده است.

میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM): برای مشاهده ریز ساختار NCC از میکروسکپ الکترونی عبوری Leo 906 (Transmission Electron Microscopy) مدل KV ۸۰-۱۰۰ ساخت آلمان استفاده شد. این دستگاه با ولتاژ ۶۰۰۰-۶۰۰۰۰ کار می‌کند. سوسپانسیونی از نانو ویسکرهای منفرد سلولزی با غلظت ۷٪ به منظور دستیابی به کریستال‌های منفرد سلولز، به مدت ۲۰ دقیقه و در دو مرحله ۱۰ دقیقه‌ای همگن شده و از تیمار فراصوتی به مدت ۱۰ دقیقه و طی دو مرحله ۵ دقیقه‌ای استفاده شد. برای انجام تصویر برداری نمونه سوسپانسیون NCC بر روی گرید مسی قرار داده شد و تصویربرداری با درشت نمایی ۲۷۰۰۰ صورت گرفت.

پایین و از بین رفتن کارایی آن‌ها بخشی از اسید توسط سانتریفوژ جدا شد). در مرحله بعد، عمل دیالیز توسط غشاها دیالیزی به منظور حذف یون‌های سولفات از سوسپانسیون و رساندن pH آن به pH خنثی انجام شد. سوسپانسیون NCC در غشاها دیالیز ریخته شد، غشاها در در داخل آب مقطر قرار داده شدند و چند بار در روز آب pH مقطر تعویض شد. بعد از رسیدن pH سوسپانسیون به pH خنثی، تیمار مکانیکی شدید توسط هموژنایزر Ultra Turrax با ۴۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱ ساعت با فواصل زمانی ۱۵ دقیقه کار کردن و ۱۵ دقیقه استراحت (به منظور جلوگیری از بالا رفتن دمای سوسپانسیون)، انجام شد. در نهایت، سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه تحت تیمار اولتراسوند با فواصل زمانی ۱۰ دقیقه قرار گرفت. بعد از هر بار تیمار اولتراسوند، آب دستگاه با آب سرد تعویض شد. به منظور جلوگیری از آلودگی میکروبی چند قطره کلروفرم به سوسپانسیون اضافه شده و تا زمان استفاده در یخچال قرار داده شد(۱۵).

روش تهیه نانوکامپوزیت نشاسته/ پلی وینیل الكل، نانوکریستال سلولز: ابتدا مقدار ۰/۳ گرم پلی وینیل الكل (۱۰٪ وزن نشاسته) در ۷۵ ml آب مقطر حل شد و در بن ماری ۹۰°C حرارت داده شد. بعد از حل شدن پلی وینیل الكل در آب، محلول تا دمای ۴۰°C خنک شد و ۳ گرم نشاسته به آن اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۹۰°C تحت هم زدن ملایم قرار گرفت و ژلاتینه شد.

جدول ۱. خلاصه نام‌ها و اجزای تشکیل دهنده نانوکامپوزیت‌های مختلف

ترکیبات تشکیل دهنده					
نام خلاصه شده فیلم	نشاسته نرم شده (گرم)	گلیسرول (گرم)	پلی وینیل الكل (گرم)	نانو کریستال سلولز (گرم)	ترکیبات تشکیل دهنده
PS	۳	۱/۵	---	---	
PS-PVA	۳	۱/۵	۰/۳	---	
PS-PVA-NCC 3%	۳	۱/۵	۰/۳	۲/۱	
PS-PVA-NCC 5%	۳	۱/۵	۰/۳	۳/۵	
PS-PVA-NCC 7%	۳	۱/۵	۰/۳	۴/۹	
PS-PVA-NCC 10%	۳	۱/۵	۰/۳	۷	
PS-PVA-NCC 15%	۳	۱/۵	۰/۳	۱۰/۵	
PS-PVA-NCC 20%	۳	۱/۵	۰/۳	۱۴	

رطوبت نسبی ۵۵٪ که با استفاده از کلسیم نیتریت ایجاد شده بود، به مدت ۲۴ ساعت شرایطدهی شدند. سپس قطعه‌ای از فیلم بریده شد و روی درپوش ظرف شیشه‌ای قرار گرفت و روی آن بسته شد. ظروف شیشه‌ای همراه با محتويات آن‌ها توزین شدند و درون دسیکاتور حاوی محلول سیر شده پتابسیم سولفات قرار گرفتند. پتابسیم سولفات سیر شده در دمای ۲۵°C رطوبت نسبی ۹۸٪ ایجاد می‌کند. دسیکاتور داخل انکوباتور ۲۵±۱°C قرار گرفت. ظروف طی مدت ۴ روز هر چند ساعت یک بار توزین شدند. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ظرف‌ها معین شد. منحنی افزایش وزن ظرف‌ها با گذشت زمان، رسم و پس از محاسبه برگشت خطی، شیب خط حاصل محاسبه شد. از تقسیم شیب خط مربوط به هر ظرف به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، سرعت انتقال بخار آب (Water vapor transmission rate) (WVTR) بحسب $\text{g/m}^2\text{.h}$ حساب شد.

(water vapor permeability)

$$\text{WVP} = \frac{\text{WVTR} \times X}{P(R_1-R_2)} \quad (\text{g/m.h.Pa})$$

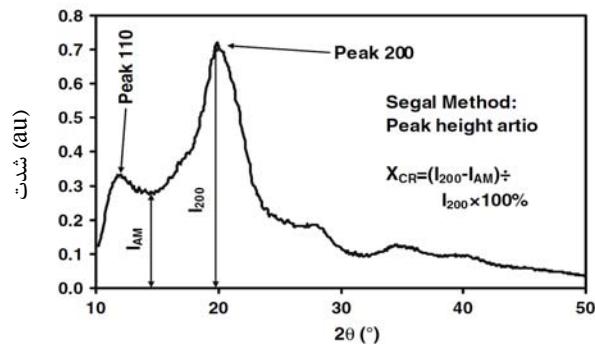
در این معادله X ضخامت فیلم (m)، P فشار بخار آب خالص در ۲۵°C (Pa)، رطوبت نسبی در خشکانه (٪) ۹۸ و R_2 درصد رطوبت نسبی در داخل ظرف شیشه‌ای است. این آزمون برای هر یک از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی: برای بررسی خواص مکانیکی از دستگاه آزمون مکانیکی مدل Zwick Roell FR010 ساخت آلمان استفاده شد. استحکام کششی نهایی (ultimate tensile strength) UTS یک ماده می‌تواند تحمل کند، بدون این که دچار کرنش دائمی شود، بر حسب MPa و کرنش تا نقطه شکست (SB) (نسبت افزایش طول ΔL) به طول اولیه فیلم) بر حسب درصد، فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی و طبق استاندارد ۹۱-۹۱ ASTM D882 (ASTM D882-91) اندازه‌گیری شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵٪ شرایطدهی شدند. سپس، سه نمونه از هر یک از فیلم‌ها به شکل دمبل با ابعاد $8 \times 0.5 \text{ cm}^2$ بریده شد و بخش‌های دمبلی شکل در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب ۵۰ mm و

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD): به منظور مطالعه ساختار کریستالی NCC و ریز ساختار فیلم‌های Advance Siemens D 5000 ساخت شرکت Siemens آلمان استفاده شد. برای انجام آزمون، مولد پرتو X در ۴۰ KV و ۳۰ mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج ۰.۱۵۳۹ nm قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه در دمای محیط و در محدوده زاویه $20=40^\circ$ جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آن‌ها رسم شد. سرعت انجام آزمون ۱/min و اندازه گام‌ها 0.05° بود. یکی دیگر از کاربردهای پراش پرتو ایکس (X Ray Diffraction) XRD بودن نانوذرات سلولز است. برای محاسبه درجه کریستالی بودن از روش Segal طبق شکل ۱ (۱۹) و معادله مربوطه استفاده می‌شود. درجه کریستالی بودن، به نسبت بین سلولز کریستالی به مقدار کل ماده (که شامل مناطق کریستالی و آمورف است) گفته می‌شود.

$$X_{CR} = \frac{I_{200}-I_{AM}}{I_{200}} \times 100$$

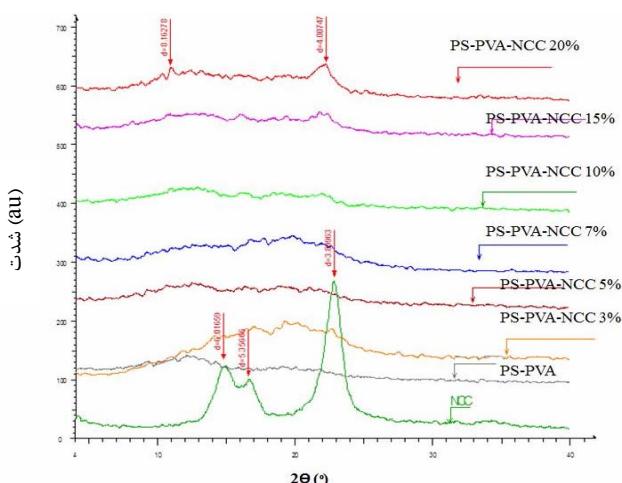
I_{200} ارتفاع پیک ۲۰۰ است که معرف دو قسمت کریستالی و آمورف است؛ I_{AM} کمترین ارتفاع بین پیک‌های ۲۰۰ و ۱۰۰ است که معرف ناحیه آمورف است (۱۶).



شکل ۱. پیک پرتو ایکس برای تعیین میزان کریستالی بودن NCC (۱۹)

اندازه‌گیری سرعت انتقال بخار آب: سرعت انتقال بخار آب مطابق روش E96 ASTM اندازه‌گیری شد (۱۷). برای این کار از ظروف شیشه‌ای ویژه‌ای با قطر ۲ cm و ارتفاع ۴/۵ cm استفاده شد. روی درپوش این ظرف‌ها منفذی به قطر ۸ mm قرار داشت که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این بخش قرار می‌گرفت. ۳ گرم سولفات کلسیم که pH معادل صفر ایجاد می‌کند، در داخل ظرف‌ها قرار داده شد. ابتدا فیلم‌ها در

نانوکامپوزیت‌های PS-PVA NCC به خوبی در هم پخش شده‌اند. هر چند، با افزایش غلظت NCC و در غلظت‌های بالا (۱۵ و ۲۰٪) پیک‌های مربوط به NCC مشاهده می‌شود که احتمالاً مربوط به مازاد بودن NCC و عدم واکنش آن با نشاسته و PVA است.



شکل ۲. الگوهای پراش پرتو ایکس برای NCC، فیلم‌های نشاسته-PVA و نانوکامپوزیت‌های نشاسته-PVA حاوی درصدهای مختلفی از NCC (صفرو تا ۲۰٪).

نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM): ریز ساختار NCC توسط TEM بررسی شد. یک شبکه فیبری پیوسته متشكل از نانو رشته‌های سلولز مشاهده شد که عرض نانورشته‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر بود.

نتایج آزمون خواص مکانیکی (آزمون کشش): منحنی تنش-کرنش فیلم‌های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است همان طور که مشاهده می‌شود، با افزودن PVA و NCC مقاومت مکانیکی فیلم‌ها نسبت به نمونه شاهد (نمونه (a) افزایش یافته و در نتیجه، منحنی تنش - کرنش به تنش‌های بالاتر منتقل می‌شود. مقادیر استحکام کششی نهایی (UTS) و کرنش تا نقطه شکست (SB) فیلم‌های نشاسته نرم شده (PS)، نشاسته نرم شده و پلی وینیل NCC (PS-PVA) به تنهایی و حاوی مقادیر مختلفی از NCC در شکل‌های ۴ و ۵ ارائه شده‌اند. با افزودن PVA، مقادیر UTS و SB به طور معنی‌داری در سطح ۵٪ افزایش یافته است و افزودن NCC نیز بسته به غلظت، اثرات کاملاً متضادی داشته است. اثر بهبود دهنده‌گی جزئی آن بر مقاومت مکانیکی بیشتر در غلظت‌های متوسط (۵ تا ۱۰ درصد) مشاهده شد و در مقادیر بالاتر و کمتر از این محدوده، اثرات منفی آن بر مقاومت مکانیکی مشاهده شد.

۵ mm/min تعیین و رابطه تنش و کرنش به کمک رایانه ثبت شد و به صورت نمودار و جدول به دست آمد.

اندازه‌گیری خواص گرمایی: برای بررسی خواص گرمایی از گرماسنج پویشی تفاضلی مدل Netzsch 200 F3 ساخت آلمان استفاده شد. کالیبره کردن دستگاه با ایندیم و نقره انجام شد. از ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع و جو نیتروژن استفاده شد. نمونه‌ها با وزن تقریبی ۰/۳ گرم با سرعت ۱۰°C/min در گستره دمایی ۳۰ تا ۲۵۰°C پویش (اسکن) شدند. از روی دمانگاشت به دست آمده، دماهای ذوب و انتقال شیشه‌ای معین شد. دمای انتقال شیشه‌ای به عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات آندوترمیک مرتبه دوم در منحنی جریان گرمایی در نظر گرفته شد (۸).

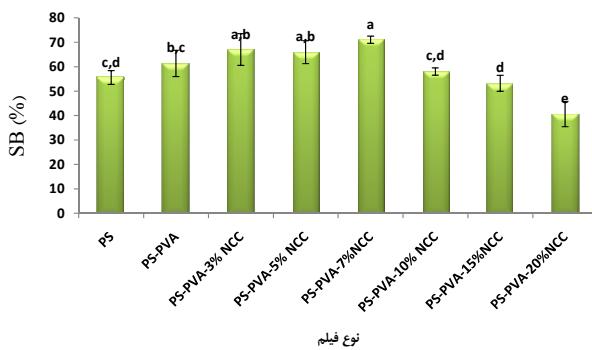
اندازه‌گیری میزان حلایت در آب: حلایت در آب عبارت است از درصد ماده خشک فیلم که پس از ۲۴ ساعت غوطه وری در آب به حالت محلول درمی‌آید (۱۹). نمونه‌های فیلم برای رسیدن به وزن خشک اولیه به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم قرار گرفتند. سپس ۵۰۰ mg از نمونه‌ها را در ۵۰ ml آب مقطر غوطه‌ور کردند و در حالی که به صورت مقطعی هم زده می‌شد، در دمای ۲۳°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. سپس فیلم‌ها از داخل آب خارج و دوباره به دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم منتقل شدند تا به وزن ثابت برسند. با توزیع دوباره نمونه‌ها، وزن خشک نهایی به دست آمد. درصد کل ماده محلول (%TSM) از این رابطه محاسبه شد:

$$\%TSM = \frac{ وزن خشک اولیه - وزن خشک نهایی }{ وزن خشک اولیه } \times 100$$

این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد. **تحلیل آماری:** همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل ANOVA One Way نرم‌افزار SPSS ۱۶ در سطح احتمال ۵ درصد ($p < 0.05$) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تایید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

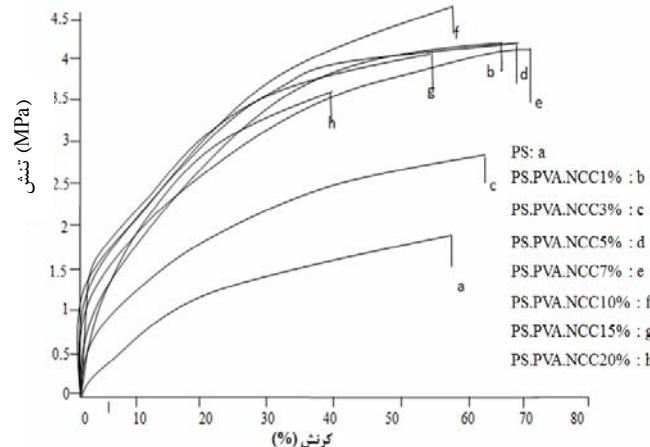
• یافته‌ها

نتایج پراش پرتو ایکس: منحنی XRD برای سوسپانسیون NCC، فیلم‌های PS-PVA و نانوکامپوزیت‌های PS-PVA حاوی درصدهای مختلفی از NCC در شکل ۲ نشان داده شده است. سوسپانسیون NCC، یک پیک تیز در زاویه $2\theta = 22/7^{\circ}$ و دو پیک رُوی هم در زوایای $16/5^{\circ}$ و $14/7^{\circ}$ دارد. منحنی XRD نشان می‌دهد که اجزای



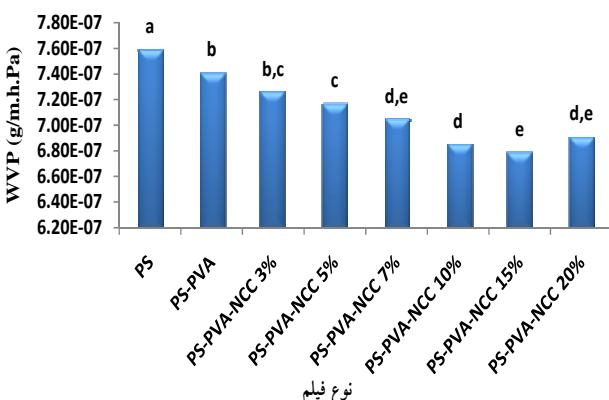
شکل ۵. اثر PVA و NCC بر روی SB فیلم‌های نشاسته نرم شده (PS)، نشاسته نرم شده-پلی وینیل الکل (PS-PVA) و نانوکامپوزیت‌های حاوی NCC

(اعداد مشابه در سطح ۵٪ تفاوت معنی‌داری با هم نشان می‌دهند)



شکل ۳. منحنی تنش - کرنش فیلم‌های بیونانوکامپوزیت نشاسته

نتایج آزمون نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP): فیلم‌های مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی، اغلب نیازمند جلوگیری یا حداقل کاهش انتقال رطوبت بین غذا و اتمسفر اطراف هستند، بنابراین WVP باید تا حد امکان در آن‌ها کاهش یابد (۹). همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است WVP فیلم‌های نشاسته نرم شده (PS) بالاست و نشاسته WVP به مقدار ۷/۴۱×۱۰⁻⁷ g/m.h.pa (وزنی) به PVA به ۷/۵۹×۱۰⁻⁷ g/m.h.pa رسید. وقتی ۱۰٪ (وزنی) NCC به ماتریکس PS افزوده شد، WVP به طور چشمگیر و معنی‌داری کاهش یافت و با افزایش محتوای NCC به ۱۵٪ از WVP به ۷/۴۱×۱۰⁻⁷ g/m.h.pa کاهش یافت.

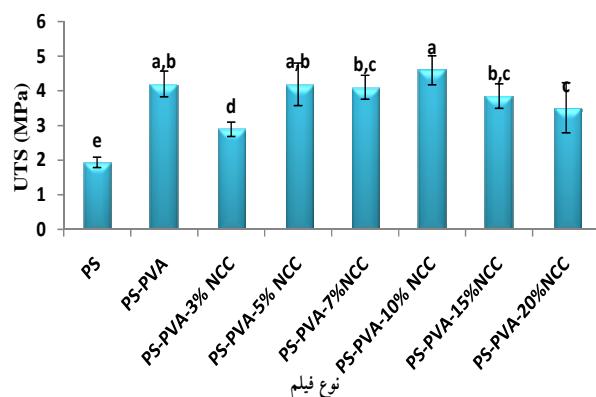


شکل ۶. نمودار عبور بخار آب از فیلم نشاسته نرم شده (PS)، نشاسته نرم شده و پلی وینیل الکل (PS-PVA)، نانوکامپوزیت‌های حاوی NCC

نرم شده و پلی وینیل الکل حاوی مقداری مختلفی از NCC

(اعداد مشابه در سطح ۵٪ تفاوت معنی‌داری با هم نشان می‌دهند)

با افزایش غلظت NCC از ۳ تا ۱۰ درصد مقادیر UTS افزایش یافت و بیشترین مقدار آن در غلظت ۱۰٪ NCC مشاهده شد (شکل ۴). با افزایش مقدار NCC از ۳ تا ۱۰ درصد، مقادیر UTS از ۲/۸۹ تا ۴/۵۹ مگا پاسکال افزایش یافت. در مقابل، مقادیر UTS در غلظت‌های ۱۵٪ و ۲۰٪ NCC کاهش یافت. اثر NCC روی مقادیر SB در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش میزان NCC از ۳ تا ۷ درصد افزایش در مقادیر SB مشاهده شد، ولی با افزایش غلظت از ۷ تا ۲۰٪، کرنش از ۷۱/۱ به ۶۷/۴٪ کاهش یافت.

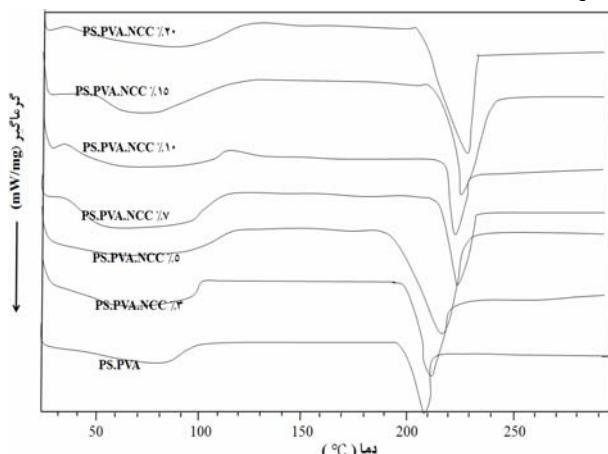


شکل ۴. اثر PVA و NCC بر روی UTS فیلم‌های نشاسته نرم شده (PS-PVA)، نشاسته نرم شده-پلی وینیل الکل (PS) و

نانوکامپوزیت‌های حاوی مقداری مختلفی از PS-PVA

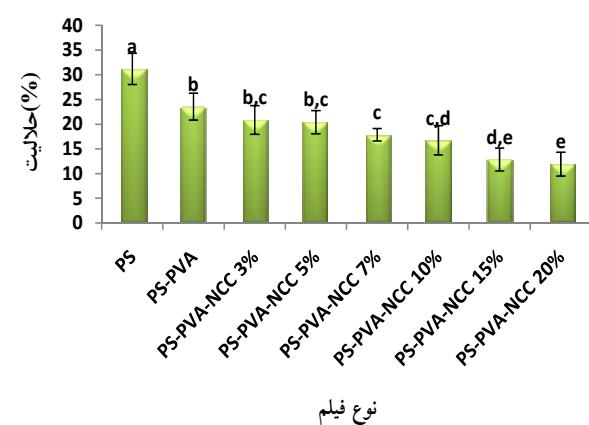
(اعداد مشابه در سطح ۵٪ تفاوت معنی‌داری با هم نشان می‌دهند)

نتایج آزمون حرارتی: منحنی‌های DSC فیلم‌های PS و بیونانوکامپوزیت‌های PVA-PS-NCC در شکل ۸ نشان داده شده است. مقادیر مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و دمای ذوب آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است. همان طور که در منحنی دیده می‌شود، T_g فیلم به خوبی قابل مشاهده نیست و معمولاً تعیین دمای انتقال شیشه‌ای در فیلم PS از روی منحنی DSC دشوار است؛ زیرا ظرفیت گرمایی انتقال فاز شیشه‌ای نشاسته اندک است (۲۰). همچنین مشاهده شد که با افزایش محتوای NCC، T_g و دمای ذوب در اکثر غلظت‌های NCC افزایش یافت. افزایش محتوای NCC از صفر تا ۲۰ درصد باعث افزایش دمای ذوب از ۲۱۰ تا ۲۳۰ °C شد.



شکل ۸. منحنی DSC فیلم‌های بیونانوکامپوزیت نشاسته / PVA
حاوی مقادیر مختلفی از WCC

نتایج آزمون حلایت در آب: میزان حلایت در آب فیلم‌های PS و نانوکامپوزیت‌های PVA-PS-NCC حاوی مقادیر مختلفی از NCC در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزودن PVA به NCC به نشاسته، میزان حلایت در آب فیلم‌ها کاهش می‌یابد. میزان حلایت فیلم PS در حدود ۳۱/۲۹٪ به دست آمد که در فیلم PVA-PS به ۲۳/۸۹٪ رسید. با افزودن NCC به فیلم PVA-PS، میزان حلایت در آب به طور معنی‌داری (p < 0.05) کاهش یافت و به ۱۱/۹۲٪ در فیلم حاوی ۲۰٪ NCC رسید.



شکل ۷. درصد حلایت فیلم‌های نشاسته حاوی PVA و NCC
(اعداد مشابه در سطح ۵٪ تفاوت معنی‌داری با هم نشان می‌دهند)

جدول ۲. دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب فیلم‌های بر پایه نشاسته - PVA

نوع فیلم	دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)	دمای ذوب (T _m)
PS.PVA		68
PS.PVA.NCC 3%		71
PS.PVA.NCC 5%		76/5
PS.PVA.NCC 7%		80
PS.PVA.NCC 10%		73/5
PS.PVA.NCC 15%		79/6
PS.PVA.NCC 20%		81/5
	۲۱۰	
	۲۱۲	
	۲۲۰	
	۲۲۵	
	۲۲۲	
	۲۱۵	
	۲۲۷	

• بحث

Chen ۲۷۹ kg/cm² و SB را از ۲۰٪ به ۲۳٪ افزایش داد. همکاران (۲۹) نشان دادند که فیلم PVA دارای UTS و SB بالاتری نسبت به نشاسته است. افزودن آن به نشاسته باعث افزایش UTS و SB فیلم مرکب PVA-PS می‌شود. همان طور که در شکل‌های ۳، ۴ و ۵ مشاهده می‌شود، با افزودن NCC از ۵٪ تا ۱۰٪، استحکام کششی فیلم‌های بیونانوکامپوزیت PVA-PS-NCC بهبود می‌یابد که این افزایش مربوط به کاهش تحرک زنجیرهای پلیمر، برقراری برهمنش‌های قوی بین گروههای هیدروکسیل ملکول‌های نشاسته و سلولز در حین تهیه فیلم و همچنین ویژگی‌های مکانیکی مهم NCC به دلیل ساختار کریستالی آن است (۲۲). در نمونه‌های حاوی ۱۵٪ و ۲۰٪ نانوکریستال، UTS کاهش می‌یابد که احتمالاً مربوط به تمایل NCC به تجمع در مقادیر بالا است. این عمل باعث بزرگ شدن اندازه ذرات فاز پرکننده و در نتیجه کاهش اثر آن در تقویت ویژگی‌های ماتریکس و کاهش اثر محتوای بالای نانوکریستال در نانوکامپوزیت می‌شود. *Paralikar* و همکاران (۵) هم نتیجه مشابهی به دست آوردند و دریافتند که در مقادیر بالای UTS، NCC به دلیل تجمع نانوذرات سلولز کاهش می‌یابد.

در این تحقیق، UTS در نمونه‌های حاوی ۳٪ نانوکریستال نسبت به فیلم PVA-PS کمتر بود. شاید NCC در غلظت‌های پایین، نقش ناخالصی را بازی می‌کند، تمرکز نقاط تنفس را در فیلم افزایش می‌دهد و شکست در فیلم از این نواحی آغاز می‌شود. در درصدهای بیشتر، نانوذرات در حجم بیشتری از ماتریس پراکنده می‌شود و تمرکز تنفس را به فضای بیشتری انتقال می‌دهد و در نتیجه نواحی بیشتری در فرایند تغییر شکل شرکت می‌کنند. (۲۲). همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش میزان NCC از ۳٪ تا ۷٪، مقدار SB افزایش یافت که نشان می‌دهد با بهبود استحکام شبکه پلیمری ویژگی داکتیل بودن فیلم را افزایش می‌دهد. در غلظت‌های بالاتر از ۷٪ دوباره شاهد روند کاهش انعطاف پذیری با افزایش غلظت NCC هستیم که نشان‌دهنده افزایش تردی به ویژه در غلظت ۲۰٪ است.

همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، با افزودن PVA به ماتریکس نشاسته، میزان WVP به طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. دلیل آن ممکن است آبدوستی کمتر PVA نسبت به نشاسته، برقراری پیوندهای قوی هیدروژنی بین نشاسته و PVA که موجب کاهش گروههای

XRD با توجه به مکان‌های سه پیک موجود در منحنی مربوط به NCC خالص (شکل ۲) و بنابر نتایج به دست آمده توسط *Chang* (۲۱) و *Cao* (۲۲) احتمالاً ساختار کریستالی NCC تولید شده از نوع ساختار سلولز I می‌باشد. درجه کریستالی بودن NCC از طریق رابطه Segal محاسبه و تقویت ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها است که دلیل آن بالا بودن فشردگی و سفتی نواحی کریستالی بودن سلولز I و II آموف است. با توجه به میزان کریستالی بودن سلولز I و II (به ترتیب ۶۹٪ و ۶۴٪) می‌توان دریافت که NCC به دست آمده از فرایند استخراج به سلولز I مربوط می‌شود (۱۴). *Cheng* و همکاران (۱۴) نیز درجه کریستالی بودن NCC را ۶۱٪ گزارش کردند که با نتایج به دست آمده در این پژوهش مطابقت دارد.

منحنی XRD برای فیلم‌های بیونانوکامپوزیت PS-PVA- NCC (شکل ۲) نشان می‌دهد که دو جزء ماتریکس و پرکننده به خوبی در هم پخش شده‌اند. با افزایش محتوای NCC به ۱۵٪ تا ۲۰٪ درصد، پیک‌های مربوط به NCC واضح‌تر شدند که این امر احتمالاً به تجمع NCC مازاد در ماتریکس پلیمر مربوط است. بنابراین، به نظر می‌رسد که فیلم بیونانوکامپوزیت PS-PVA حاوی ۱۰٪ درصد NCC ویژگی‌های بهتری دارد.

اختلاط نشاسته با پلیمرهای سنتزی قطبی مانند PVA می‌تواند باعث بهبود ویژگی‌های کامپوزیت‌های حاصل شود. نشاسته و PVA به دلیل دارا بودن گروههای هیدروکسیل (OH) به خوبی با هم سازگار هستند و این موضوع به طور بالقوه باعث اختلاط مناسب این دو ماده و بهبود ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های حاصل از آن‌ها می‌شود (۳). به علت دارا بودن ویژگی‌های مکانیکی مطلوب مانند UTS و SB بالاتر نسبت به نشاسته می‌تواند ویژگی‌های مکانیکی FVVA-PS را بهبود بخشد (۲۴). همان طور که در شکل‌های ۴، ۵ و ۶ مشاهده می‌شود، افزودن PVA به نشاسته باعث افزایش SB و FVVA-PS نیز نتایج مشابهی به دست شده است. *Mao* و همکاران (۲۵) نیز نتایج مشابهی به دست آورند. آن‌ها به منظور غلبه بر شکنندگی فیلم نشاسته PVA را به نشاسته نرم شده افزودند و مشاهده کردند که UTS و SB به ترتیب ۲/۲ مگا پاسکال و ۳٪ افزایش یافت. *Somashekarg Siddaramaiah* (۷) هم نشان دادند که مخلوط کردن نشاسته با PVA را از ۲۶۸ به

دماه نقطه ذوب به ویژگی‌های نواحی کریستالی و دمای انتقال شیشه‌ای به ویژگی‌های نواحی آمورف بستگی دارد و لزوماً این دو دما با هم افزایش یا کاهش نمی‌یابند. همان طور که در شکل ۸ و جدول ۲ مشاهده می‌شود، با افزودن NCC به ماتریکس PVA-PS، دمای ذوب (T_m) و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) نمونه‌ها نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است. این پدیده را می‌توان به برقراری بر هم کنش‌های قوی بین گروه‌های هیدروکسیل ماتریکس/پرکننده نسبت داد که در نتیجه آن، انعطاف پذیری و تحرك زنجیرهای نشاسته در مناطق کریستالی و آمورف کاهش یافته و به ترتیب T_m و T_g افزایش می‌یابد (۱). نتایج مشابهی نیز برای پلی‌وینیل استات تقویت شده با رشته‌های سلولزی (۳۰) و کربوکسی متیل سلولز تقویت شده با رشته‌های سلولزی تولید شده از پنبه به دست آمد (۳۰). با افزایش غلظت NCC از ۳٪ تا ۷٪ T_g و T_m به ترتیب از ۶۸ به ۸۰ و ۲۱۰ به ۲۲۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت (جدول ۲) در غلظت‌های ۱۰٪ و ۱۵٪ به ترتیب شاهد کاهش T_g و T_m و سپس به ترتیب در غلظت‌های ۱۵٪ و ۲۰٪ شاهد افزایش دوباره T_g و T_m بودیم. *Cao* و همکاران (۲۱) هم با افزودن NCC به نشاسته مشاهده کردند که T_g با افزایش محتوای NCC افزایش می‌یابد. افزایش T_g با افزایش محتوای NCC در نانوکامپوزیت‌های هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل تشکیل برهم کنش‌های نشاسته نرم شده/نانوکریستال سلولز به ملکول‌های نشاسته و سلولز نسبت داده می‌شود که موجب افزایش نظم در نواحی آمورف می‌شود (۳۰). افزایش نقطه ذوب فیلم‌ها حاکی از این است که حضور NCC در ماتریکس PS-PVA باعث افزایش نظم، فشرده‌گی و اندازه نواحی کریستالی ماتریکس می‌شود (۲۹، ۳۰). در واقع، نانورشته‌های سلولز به عنوان عوامل هسته‌زا عمل می‌کند و باعث افزایش نواحی کریستالی می‌شوند (۳۰). با توجه به منحنی XRD نانوکامپوزیت‌های PVA-PS-NCC حاوی ۱۵٪ و ۲۰٪ درصد NCC، درزوایای ۱۱° و ۲۲/۷° دو پیک مشاهده می‌شود. مشاهده پیک در غلظت‌های بالای نانوذره نشان‌دهنده افزایش وسعت نواحی کریستالی با افزایش غلظت نانوذره در ماتریکس است. در نتیجه، انتظار می‌رود که با افزایش غلظت NCC وسعت نواحی کریستالی در نانوکامپوزیت افزایش یافته و دمای ذوب نیز روندی افزایشی را نشان بدهد.

آبدوست آزاد می‌شود و کاهش فضاهای خالی بین زنجیرهای باشد. با افزودن نانوکریستال سلولز به ماتریکس PVA-PS، میزان WVP بیشتر کاهش یافت. این کاهش را می‌توان اولاً به آبدوستی کمتر نانوکریستال سلولز نسبت به نشاسته فیبرهای سلولزی در مقایسه با ماتریکس نشاسته مربوط می‌شود (۲). به علاوه، حضور NCC در ماتریکس پلیمر، مسیر پرپیچ و خمی را برای عبور ملکول‌های آب فراهم می‌کند، سرعت انتشار را کندتر می‌سازد و در نتیجه، نفوذ پذیری را کاهش می‌دهد (۲۷، ۹). در صورتی که پرکننده به خوبی در ماتریکس پخش شود و نسبت بعد بالایی داشته باشد، ویژگی بازدارندگی افزایش می‌یابد (۲۲). NCC در مقادیر کم، به خوبی درون ماتریکس نشاسته پخش می‌شود که این امر مانع از عبور ملکول‌های بخار آب می‌شود. هر چند NCC در مقادیر بالاتر، تجمع می‌یابد و در نتیجه، نفوذ بخار آب را تسهیل می‌سازد (۹) این پدیده در نمونه حاوی ۲۰٪ درصد NCC مشاهده شد و میزان WVP به $6/91 \times 10^{-7}$ g/m.h.pa به Chang و همکاران (۹) هم نتایج مشابهی در نانوکامپوزیت‌های حاوی نشاسته نرم شده و NCC به دست آوردن. آن‌ها گزارش کردند که WVP از $g/m.s.Pa \times 10^{-1} \times 5/75$ در فیلم نانوکامپوزیت نشاسته نرم شده به $g/m.s.Pa \times 10^{-1} \times 3/43$ در فیلم نانوکامپوزیت میزان شده حاوی ۲ درصد NCC کاهش یافت و با افزایش میزان نانوکریستال تا ۵ درصد WVP به طور تدریجی کاهش یافت. *Sanchez-Garcia* و همکاران (۵)، *Paralikar* (۲۷)، *Svagan* و همکاران (۲۸)، هم دریافتند که ویژگی بازدارندگی فیلم‌های پلیمری با افزودن نانو ذرات سلولز بهبود می‌یابد.

همان طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با افزودن PVA و NCC به ماتریکس نشاسته، مقدار حلaliت به طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. دلیل آن در فیلم PVA-PS احتمالاً به تشکیل برهم کنش‌های قوی هیدروژنی بین ماتریکس و نشاسته مربوط می‌شود. با افزایش غلظت NCC مقدار حلaliت در آب فیلم‌های PVA-PS-NCC به طور معنی‌داری کاهش یافت. دلیل آن ممکن است به اثر تثیت کننده نانوذرات سلولز روی ماتریکس مربوط باشد که با تشکیل شبکه سه بعدی قوی، حل شدن ماتریکس پلیمری را در آب محدود می‌سازد (۲۲).

سپاسگزاری

دانشگاه‌ها قدردانی نمایند. هم‌چنین از مسئولان محترم شرکت مهارفن ابزار به علت انجام آزمایشات AFM و شرکت صنایع تبدیلی الوند برای در اختیار قرار دادن نشاسته سیب زمینی کمال تشکر و قدردانی را داریم.

لازم می‌دانیم از ستاد نانو به دلیل پشتیبانی مالی از این پژوهش قدردانی نماییم. بخشی از آزمایشات این پژوهش در پژوهشکده پلیمر دانشگاه صنعتی سهند و مرکز تحقیقات کاربردی دانشگاه علوم پزشکی دانشگاه تبریز انجام شد و نویسنده‌گان بر خود لازم می‌دانند که از مسئولان محترم این

• References

1. Cao X, Chen Y, Chang PR, Stumborg M, Huneault MA. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *J Appl Polym Sci* 2008; 109: 3804-10.
2. Ghanbarzadeh B, Almasi H, Entezami AA. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innov Food Sci Emerg Technol* 2010 ; 11 : 697-702.
3. Majdzadeh AK, Nazari B. Improving the mechanical properties of thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/clay nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2010; 70: 1557-63.
4. Ramaraj B. Crosslinkedpoly (vinyl alcohol) and starch composite films. II. physicomechanical, thermal properties and swelling studies. *J Appl Polym Sci* 2007; 103: 909-16.
5. Paralikar SA, Simonsen J, Lombardi J. Poly vinyl alcohol / cellulose nanocrystal barrier membranes. *J Membrane Sci* 2008; 320: 248-58.
6. Mao L, Imam S, Gordon S, Cinelli p, Chiellini E. Extruded cornstarch glycerol polyvinyl alcohol blends: mechanical properties, morphology, and biodegradability. *J Appl Polym Sci* 2000; 8 (4): 205-16.
7. Siddaramaiah RB, Somashekhar R. Structure property relation in poly vinyl alcohol starch composites. *J Appl Polym Sci* 2004; 91(1): 630-5.
8. Chen Y, Liu C, Chang PR, Anderson DP, Huneault MA. Pea starch based composite films with pea hull fibres and pea hull fiber derived nanowhiskers. *Polym Eng Sci* 2009; 49(2): 369-78.
9. Chang PR, Ruijuan J, Zheng P, Yu J, Ma X. Preparation and properties of glycerol plasticized starch (GPS) cellulose nanoparticle (CN) composites. *Carbohydr Polym* 2010; 79: 301-5.
10. Chen G, Dufresne A, Huang J, Chang PR. A novel thermoformable bionanocomposite based on cellulose nanocrystal-graft-poly(ecaprolactone). *Macromol Mater Eng* 2009; 294: 59-67.
11. Cheng Q, Wang S, Rials TG. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. *composites*: 2009; 40: 218-24.
12. Podsiadlo P, Choi SY, Shim B, Lee J, Cuddihy M, Kotov NA. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules* 2005; 6(6): 2914-18.
13. Aziz Samir MAS, Alloin F, Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* 2005; 6: 612-26.
14. Cheng Q, Wang S, Rials TG, Lee SH. Physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol and polypropylene composite materials reinforced with fibril aggregates isolated from regenerated cellulose fibers. *Cellulose* 2007; 14: 593-602.
15. Roohani M, Habibi Y, Belgacem Naceur M, Ebrahim G, Karimi AN, Dufresne A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *Eur Polym J* 2008; 44: 2489-98.
16. Cheng Q, Wang S, Rials TG, Lee SH. Physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol and polypropylene composite materials reinforced with fibril aggregates isolated from regenerated cellulose fibers. *Cellulose* 2007; 14: 593-602.
17. ASTM. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of material.E96-95. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
18. ASTM. 1996. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-91. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for testing and Materials.
19. Gontard N, Duchez C, Cuq B, Guilbert S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Food Sci Technol* 1994; 29: 39-50.
20. Averous L, Boquillon N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydr Polym* 2004; 56: 111-22.

21. Chang PR, Jian R, Zheng P, Yu J, Ma X. Preparation and properties of glycerol plasticized starch (GPS) cellulose nanoparticle (CN) composites. *Carbohydr Polym* 2010; 79, 2, 301-5.
22. Cao X, Chen Y, Chang PR, Muir AD, Falk G. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *eXPRESS Polymer Letters*, 2008, 2(7): 502-10.
23. Das K, Ray D, Banerjee C, Bandyopadhyay NR, Sahoo S, Mohanty AK, Misra M. Physicomechanical and thermal properties of jute nanofiber reinforced biocopolyester composites. *Ind Eng Chem Res* 2010 ; 49 : 2775-82.
24. Cinelli P, Chiellini E, Imam SH. Hybrid composite based on poly vinyl alcohol and fillers from renewable resources. *J Appl Polym Sci* 2008; 109: 1684-91.
25. Mao L, Imam S, Gordon S, Cinelli P, Chiellini E. Extruded cornstarch glycerol polyvinyl alcohol blends: mechanical properties, morphology, and biodegradability. *J Appl Polym Sci* 2000; 8(4): 205-216.
26. Chen Y, Cao X, Chang PR, Huneault MA. Comparative study on the films of poly vinyl alcohol pea starch nanocrystals and polyvinyl alcohol native pea starch. *Carbohydr Polym* 2008; 73 : 8-17.
27. Sanchez-Garcia MD, Gimenez E, &Lagaron JM. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. *Carbohydr Polym* 2008; 71: 235-44.
28. Svagan AJ, Hedenqvist MS, Berglund L. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Compos sci Technol* 2009; 69: 500-506.
29. Kvien I, Sugiyama J, Votrubec M, Oksman K. Characterization of starch based nanocomposites. *J Mate Sci* 2007; 42; 8163-8171.
30. Dufresne A. Polysaccharide nanocrystal reinforced nanocomposites. *Can J Chem* 2008; 86: 484-94.

Effect of cellulose nanocrystal and polyvinyl alcohol on the physical properties of starch based bionanocomposite films

Nooshirvani N¹, Ghanbarzadeh B^{*2}, Entezami AA³

1- M.Sc in Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

2- *Corresponding author: Associate prof. Dept. Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran. Email: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

3- Prof, Dept. of Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Received 3 May, 2011

Accepted 11 Jul, 2011

Background and Objective: Starch-based biopolymer films have disadvantages such as poor mechanical and barrier properties against water vapour that restrict their application in packaging. To improve the properties of starch-based films, different methods such as blending with other polymers and adding nanofillers have been suggested. Cellulose nanocrystals (NCC) are a suitable candidate for reinforcing starch biopolymers due to their biodegradability, nontoxicity, abundance in nature, low price, and renewability. The objectives of the current research were to investigate the effects of NCC and polyvinyl alcohol (PVA) on the properties of starch-based films to improve their mechanical and barrier properties.

Materials and Methods: NCC was produced from cotton linter and added to the starch-PVA film-forming blend. Tests used to determine the properties of the films thus produced included mechanical, water-vapour permeability, thermal property, X-ray diffraction (XRD), and transmittance electron microscopy (TEM) tests.

Results: Addition of PVA and NCC to film-forming solutions caused an increase in the maximum tensile stress (UTS) and a decrease in water-vapour permeability and solubility of the nanobiocomposite films. In addition, the XRD test showed that the 2 components – polymer matrix and nanofiller – were well dispersed in the blend. The optimum structure was observed at a concentration of 10% NCC.

Conclusion: Polyvinyl alcohol has OH groups and, hence, it can form hydrogen bonds with the starch OH groups, resulting in enhanced mechanical strength of polymer and improved mechanical and barrier properties of the biocomposite produced. Due to their high crystalline structure (as a result, high rigidity and elastic modulus) and their ability to form strong hydrogen bonds with starch and PVA, cellulose nanocrystals can potentially improve the mechanical and barrier properties of starch-based bionanocomposite films. The starch-based nanocomposites showed the highest UTS at a concentration of 10% NCC. At higher concentrations the UTS decreased, which could be attributed to aggregation of NCC in the polymer matrix. Aggregation of NCC at a level of 15% or 20% was observed as shown by XRD pattern peaks.

Keywords: Starch, Cellulose nanocrystal, Polyvinyl alcohol, Physical properties