مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران
سال هفتم، شماره ۱، بهار ۱۳۹۱، صفحات ۷۴-۶۳

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 الکترونیکی: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir
۳- استاد گروه شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

تاریخ دریافت: ۹۰/۲/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۲۰

چکیده

سابقه و هدف: فیلم‌های بر پایه بیوپلیمر نشاسته معایبی مثل خواص مکانیکی و بازدارندگی در برابر بخار آبِ 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 لینتر 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 میکروسکپ 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 نانوکامپوزیت ها، 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.

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

• مقدمه

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 نشاسته معایبی 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 (۲، ۱). 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

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-23]

تخریب‌پذیری 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 ویژگی‌های فیزیکی ترکیبات حاصل از آن‌ها شود (۳). PVA نسبت به نفوذ حلال‌ها و روغن مقاوم است و مانند یک بازدارنده قوی در برابر اکسیژن و آروما عمل می‌کند (۵).

مطالعات گوناگون نشان داده‌اند که افزودن پلیمرهای سنتزی 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 نا نو 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، تجدید پذیری و سهولت اصلاح شیمیایی (۱۰، ۹).

نانوکریستال سلولز (NCC) کوچک‌ترین جزء ساختاری گیاهان است و حداقل یک بعد در مقیاس نانومتر (۱۰۰-۱ 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 استحکام کششی در حدود ۱۰ گیگا پاسکال) و توانایی تشکیل شبکه، به عنوان تقویت‌کننده ماتریکس‌های پلیمری مورد توجه قرار دارد (۱۲، ۱۱، ۸).

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 فیبریل‌های سلولز با اندازه نانو تولید می‌شود (۱۴، ۱۳، ۱۱، ۸).

با توجه به مطالعات کتابخانه‌ای، تاکنون پژوهشی در مورد تأثیر افزودن نانوکریستال سلولز بر ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های نشاسته- پلی وینیل الکل صورت نگرفته است. هدف از انجام این پژوهش، بررسی ویژگی‌های مهم فیزیکی فیلم‌های نانو کامپوزیت بر پایه نشاسته حاوی نانو کریستال 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 الکل 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 سانتریفوژ با ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه توسط دستگاه سانتریفوژ مدل BHG500 ساخت شرکت Zentrifuge (آلمان) به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. سپس سوپرناتانت تخلیه و با آب مقطر جایگزین شد. عمل سانتریفوژ تا رسیدن pH سوپرناتانت به بالای ۴ حدوداً ۸ بار صورت پذیرفت (به دلیل حساسیت غشاهای دیالیز به pH

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-23]

پایین و از بین رفتن کارایی آن‌ها بخشی از اسید توسط سانتریفوژ جدا شد). در مرحله بعد، عمل دیالیز توسط غشاهای دیالیزی به منظور حذف یون‌های سولفات از سوسپانسیون و رساندن pH آن به pH خنثی انجام شد. سوسپانسیون NCC در غشاهای دیالیز ریخته شد، غشاها در در داخل آب مقطر قرار داده شدند و چند بار در روز آب 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 الکل، نانوکریستال سلولز: ابتدا مقدار ۰/۳ گرم پلی وینیل الکل (۱۰٪ وزن نشاسته) در ml ۷۵ آب مقطر حل شد و در بن ماری ۹۰°C حرارت داده شد. بعد از حل شدن پلی وینیل الکل 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. سوسپانسیون NCC با مقادیر ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵ 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 الکل اضافه شد. سپس مخلوط حاصل روی بن ماری ۹۰°C حرارت داده شد و ۱/۵ml گلیسرول (۵۰٪ 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 TEM (Transmission Electron Microscopy) مدل Leo 906 ساخت آلمان استفاده شد. این دستگاه با ولتاژ ۱۰۰-۸۰ KV و درشت‌نمایی ۶۰۰۰۰-۶۰۰ کار می‌کند. سوسپانسیونی از نانو ویسکرهای سلولزی با غلظت ۰/۷٪ به منظور دستیابی به کریستال‌های منفرد سلولز، به مدت ۲۰ دقیقه و در دو مرحلهٔ ۱۰ دقیقه‌ای همگن شده و از تیمار فراصوتی به مدت ۱۰ دقیقه و طی دو مرحلهٔ 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.

جدول ۱. خلاصه نام‌ها و اجزای تشکیل دهنده نانوکامپوزیت‌های مختلف

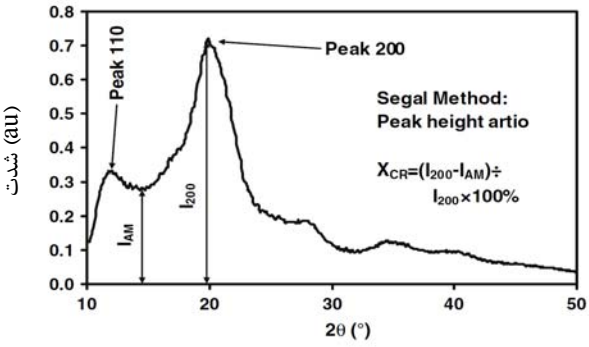
نام خلاصه شده فیلم	ترکیبات تشکیل دهنده			
	نشاسته نرم شده (گرم)	گلیسرول (گرم)	پلی وینیل الکل (گرم)	نانو کریستال سلولز (گرم)
PS	۳	۱/۵	---	---
PS-PVA	۳	۱/۵	۰/۳	---
PS-PVA-NCC 3%	۳	۱/۵	۰/۳	۲/۱
PS-PVA-NCC 5%	۳	۱/۵	۰/۳	۳/۵
PS-PVA-NCC 7%	۳	۱/۵	۰/۳	۴/۹
PS-PVA-NCC 10%	۳	۱/۵	۰/۳	۷
PS-PVA-NCC 15%	۳	۱/۵	۰/۳	۱۰/۵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

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-23]

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD): به منظور مطالعه ساختار کریستالی NCC و ریز ساختار فیلم‌های نانوکامپوزیت، از دستگاه پراش‌سنج Bruker مدل Advance D 5000 ساخت شرکت Siemens آلمان استفاده شد. برای انجام آزمون، مولد پرتو X در۴۰KV 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 ۲θ=۴-۴۰° جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آن‌ها رسم شد. سرعت انجام آزمون ۱°/min و اندازه گام‌ها ۰/۰۵° بود. یکی دیگر از کاربردهای پراش پرتو ایکس XRD (X Ray Diffraction) مطالعه درجه کریستالی 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 پراش پرتو ایکس برای تعیین میزان کریستالی بودن NCC (۱۹)

اندازه‌گیری سرعت انتقال بخار آب: سرعت انتقال بخار آب مطابق روش ASTM E96 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 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 محتویات آن‌ها توزین شدند و درون دسیکاتور حاوی محلول سیر شده پتاسیم سولفات قرار گرفتند. پتاسیم 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 WVTR (Water vapor transmission rate) بر حسب $g/m^2.h$ به دست آمد. سپس با استفاده از این معادله، نفوذپذیری نسبت به بخار آب WVP (water vapor permeability) محاسبه شد:

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

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 UTS (ultimate tensile strength) حداکثر تنشی است که 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 ASTM D882-91 (۱۸) 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 ۰/۵ cm × ۸ 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 ۵۰mm و

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-23]

mm/min ۵ 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 حلالیت در آب: حلالیت 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 ۵۰۰mg از نمونه‌ها را در ۵۰ml آب مقطر غوطه‌ور کردند و درحالی 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 توزین دوباره نمونه‌ها، وزن خشک نهایی به دست آمد. درصد کل ماده محلول (%TSM) از این رابطه محاسبه شد:

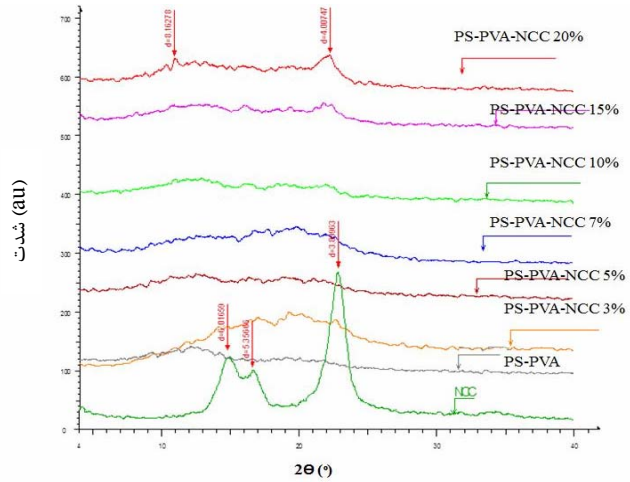
[۱۰۰× وزن خشک اولیه/ (وزن خشک نهایی- وزن خشک اولیه)]= %TSM

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 16 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 ۲θ =۲۲/۷° و دو پیکِ روی هم در زوایای ۱۶/۵° و ۱۴/۷° دارد. منحنی XRD نشان می‌دهد که اجزای نانوکامپوزیت‌های PS-PVA حاوی 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.

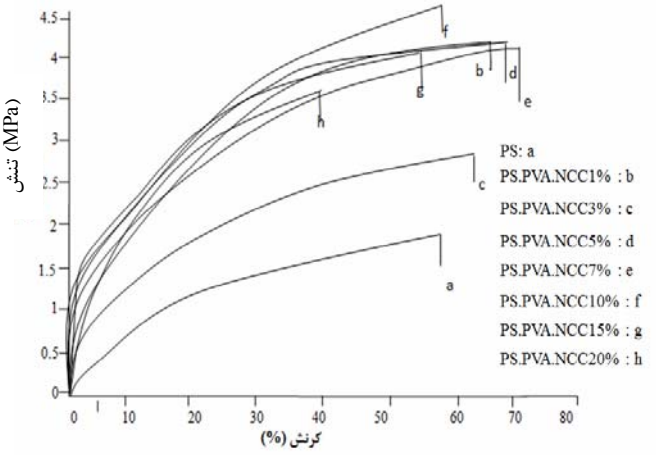


شکل ۲. الگوهای پراش پرتو ایکس برای NCC، فیلم‌های نشاسته- PVA و نانوکامپوزیت‌های نشاسته- PVA حاوی درصدهای مختلفی از NCC (صفر تا ۲۰٪)

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

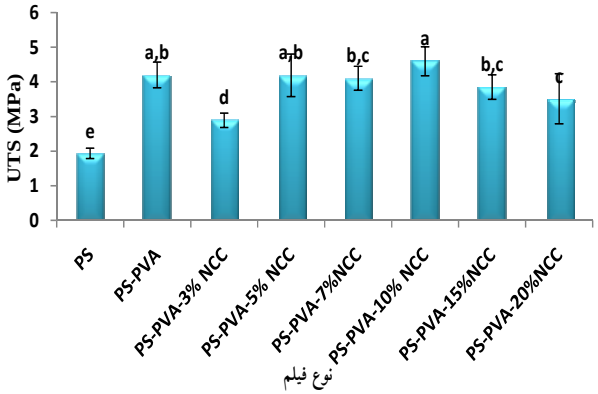
نتایج آزمون خواص مکانیکی (آزمون کشش): منحنی تنش- کرنش فیلم‌های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است همان طور که مشاهده می‌شود، با افزودن PVA و NCC مقاومت مکانیکی فیلم‌ها نسبت به نمونه شاهد (نمونه a) افزایش یافته و در نتیجه، منحنی تنش - کرنش به تنش‌های بالاتر منتقل می‌شود. مقادیر استحکام کششی نهایی (UTS) و کرنش تا نقطه شکست (SB) فیلم‌های نشاسته نرم شده(PS)، نشاسته نرم شده و پلی وینیل الکل(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 کاملا متضادی داشته است. اثر بهبود دهندگی جزئی آن بر مقاومت مکانیکی بیشتر در غلظت‌های متوسط (۵ تا۱۰درصد) مشاهده شد و در مقادیر بالاتر و کمتر از این محدوده، اثرات منفی آن بر مقاومت مکانیکی مشاهده شد.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-23]



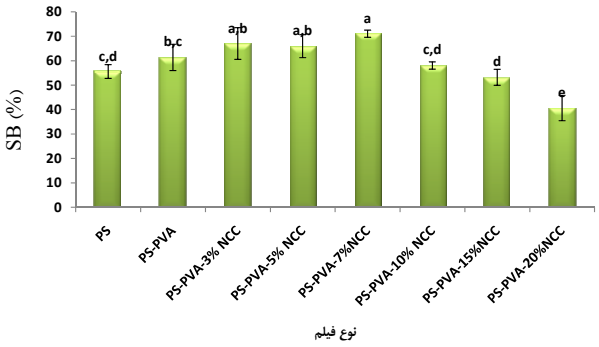
شکل ۳. منحنی تنش ـ کرنش فیلم‌های بیونانوکامپوزیت نشاسته

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 ۴۰/۶۷٪ کاهش یافت.



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

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

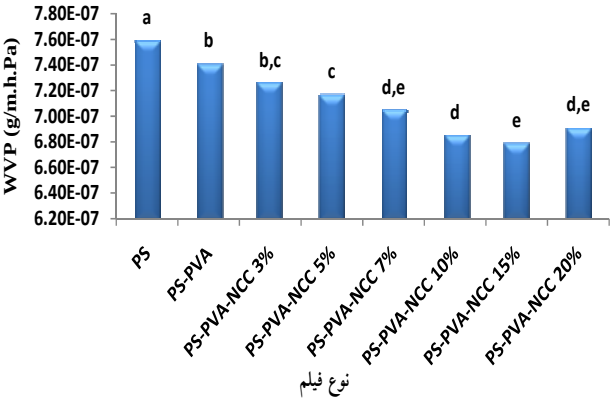


شکل ۵. اثر PVA و NCC بر روی SB فیلم‌های نشاسته نرم شده (PS)، نشاسته نرم شده/پلی وینیل الکل (PS-PVA) و نانوکامپوزیت‌های حاوی NCC

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

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 (۷/۵۹ ×۱۰$^{-۷}$g/m.h.pa). وقتی ۱۰٪ (وزنی) PVA به نشاسته اضافه شد WVP در حد جزئی کاهش یافت و به ۷/۴۱×۱۰$^{-۷}$ g/m.h.pa رسید. وقتی NCC به ماتریکس PVA-PS افزوده شد، WVP به طور چشمگیر و معنی‌داری کاهش یافت و با افزایش محتوای NCC به ۱۵٪، WVP از ۷/۴۱×۱۰$^{-۷}$ g/m.h.pa به ۶/۷۹×۱۰$^{-۷}$ g/m.h.pa کاهش یافت.

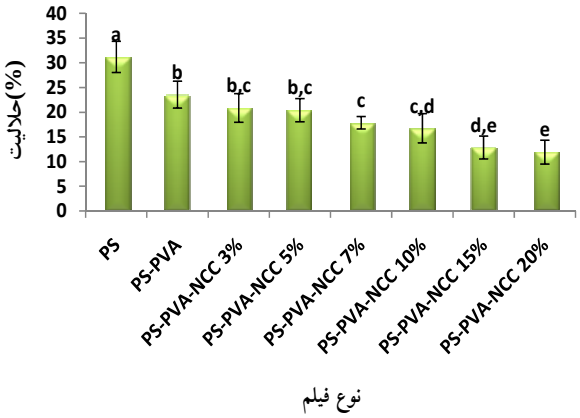


شکل ۶. نمودار عبور بخار آب از فیلم نشاسته نرم شده(PS)، نشاسته نرم شده و پلی وینیل الکل(PS-PVA)، نانوکامپوزیت‌های نشاسته نرم شده و پلی وینیل الکل حاوی مقادیر مختلفی از NCC

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

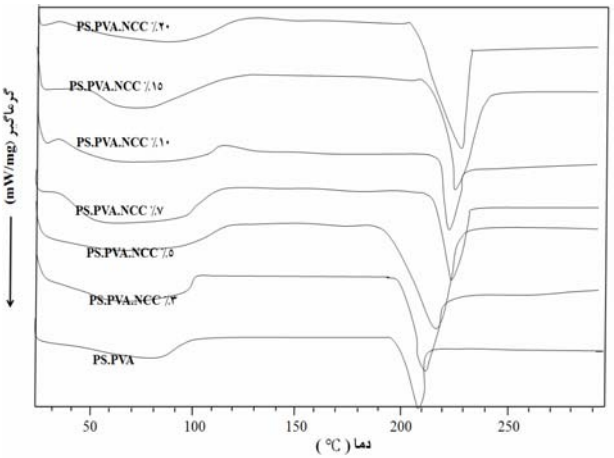
[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-23]

نتـایج آزمـون حلالیـت در آب: میـزان حلالیـت در آبِ فـیلم‌هـای PS ، PVA-PS و نانوکامپوزیـت‌هـای PVA-PS-NCC حاوی مقادیر مختلفی از NCC در شکل ۷ نـشان داده شـده اسـت. بـا افـزودن PVA و NCC بـه نـشاسته، میـزان حلالیت در آبِ فیلم‌ها کاهش می‌یابد. میزان حلالیـت فـیلم PS در حدود ۳۱/۲۹٪ به دست آمد که در فیلم PVA-PS به ۲۳/۸۹٪ رسید. با افزودن NCC بـه فـیلم PVA-PS، میـزان حلالیت در آب به طور معنی‌داری ($p<0/05$) کاهش یافت و به ۱۱/۹۲٪ در فیلم حاوی ۲۰٪ NCC رسید.



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

نتایج آزمون حرارتی: منحنـی‌هـای DSC فـیلم‌هـای PS، PVA-PS و بیونانوکامپوزیت‌هایPVA-PS-NCC در شکل ۸ نـشان داده شـده اسـت. مقـادیر مربـوط بـه دمـای انتقـال شیشه‌ای (T_g) و دمای ذوب آن‌هـا در جـدول ۲ آورده شـده است. همان طور که در منحنی دیده می‌شود، T_g فیلم PS به خوبی قابل مشاهده نیـست و معمـولاً تعیـین دمـای انتقـال شیشه‌ای در فیلم PS از روی منحنی DSC دشوار است؛ زیرا ظرفیت گرمایی انتقال فاز شیشه‌ای نشاسته اندک است(۲۰). هم‌چنین مشاهده شد کـه بـا افـزایش محتـوای NCC، T_g و دمای ذوب در اکثر غلظت‌های NCC افزایش یافـت. افـزایش محتوای NCC از صفر تا ۲۰ درصد باعث افزایش دمای ذوب از ۲۱۰ تا ۲۳۰ ^{o}C شد.



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

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	۶۸	۲۱۰
PS.PVA.NCC 3%	۷۱	۲۱۲
PS.PVA.NCC 5%	۷۶/۵	۲۲۰
PS.PVA.NCC 7%	۸۰	۲۲۵
PS.PVA.NCC 10%	۷۳/۵	۲۲۲
PS.PVA.NCC 15%	۷۹/۶	۲۱۵
PS.PVA.NCC 20%	۸۱/۵	۲۲۷

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-23]

• بحث

با توجه به مکان‌های سه پیک موجود در منحنی XRD، 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 ۶۹/۸۱٪ تعیین شد. تأثیر NCC با درجه کریستالی بالاتر، در تقویت ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها است که دلیل آن بالا بودن فشردگی و سفتی نواحی کریستالی نسبت به نواحی آمورف است. با توجه به میزان کریستالی بودن سلولز I و II (به ترتیب ۶۴/۰۴٪ و ۷۲/۵۶٪) 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). PVA به علت دارا بودن ویژگی‌های مکانیکی مطلوب مانند UTS و SB بالاتر نسبت به نشاسته می‌تواند ویژگی‌های مکانیکی فیلم مرکب PVA-PS را بهبود بخشد(۲۴). همان طور که در شکل‌های ۳ ، ۴ و۵ مشاهده می‌شود، افزودن PVA به نشاسته باعث افزایش UTS و SB فیلم بیوکامپوزیت نشاسته شده است. *Mao* و همکاران (۲۵) نیز نتایج مشابهی به دست آوردند. 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 ۳۷٪ افزایش یافت. *Siddaramaiah* و*Somashekar* (۷) هم نشان دادند که مخلوط کردن نشاسته با PVA، UTS را از ۲۶۸ به ۲۷۹kg/cm^2 و SB را از ۲۰۰٪ به ۲۳۰٪ افزایش داد. *Chen* و 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 برهم کنش‌های 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 NCC، UTS 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 تنش 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 تنش 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 NCC 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

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-23]

آب‌دوست آزاد می‌شود و کاهش فضاهای خالی بین زنجیرها 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 نسبت داد که به ساختار کریستالی‌تر و طبیعت آب گریزتر 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، نفوذپذیری را کاهش می‌دهد (۲۷، ۹). در صورتی که پرکننده به خوبی در ماتریکس پخش شود و نسبت بَعد 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 $۶/۹۱\times۱۰^{-۷}$ g/m.h.pa افزایش یافت. *Chang* و همکاران (۹) هم نتایج مشابهی در نانوکامپوزیت‌های حاوی نشاسته نرم شده و NCC به دست آوردند. آن‌ها گزارش کردند که WVP از $۵/۷۵\times۱۰^{-۱۰}$ g/m.s.Pa در فیلم نشاسته نرم شده به $۳/۴۳\times۱۰^{-۱۰}$ g/m.s.Pa در فیلم نانوکامپوزیت نشاسته نرم شده حاوی۲ درصد NCC کاهش یافت و با افزایش میزان نانوکریستال تا ۵ درصد WVP به طور تدریجی کاهش یافت. *Paralikar* و همکاران (۵)، *Sanchez-Garcia* (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 وNCC به ماتریکس نشاسته، مقدار حلالیت به طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. دلیل آن در فیلم PVA-PS احتمالا به تشکیل برهم کنش‌های قوی هیدروژنی بین ماتریکس و نشاسته مربوط می‌شود. با افزایش غلظت NCC مقدار حلالیت در آبِ فیلم‌های PVA-PS-NCC به طور معنی‌داری کاهش یافت. دلیل آن ممکن است به اثر تثبیت کننده نانوذرات سلولز روی ماتریکس مربوط باشد که با تشکیل شبکه سه بعدی قوی، حل شدن ماتریکس پلیمری را در آب محدود می‌سازد (۲۲).

دمای نقطه ذوب به ویژگی‌های نواحی کریستالی و دمای انتقال شیشه‌ای به ویژگی‌های نواحی آمورف بستگی دارد و لزوما 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 تحرک زنجیرهای نشاسته در مناطق کریستالی و آمورف کاهش یافته و به ترتیب T_m و T_g افزایش می‌یابد (۱). نتایج مشابهی نیز برای پلی وینیل 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 وT_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 نشاسته نرم شده/ نانوکریستال سلولز به تشکیل برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل 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، فشردگی و اندازه نواحی کریستالی ماتریکس می‌شود (۳۰، ۲۹). در واقع، نانورشته‌های سلولز به عنوان عوامل هسته‌زا عمل می‌کنند و باعث افزایش نواحی کریستالی می‌شوند (۳۰). با توجه به منحنی XRD نانوکامپوزیت‌های PVA-PS-NCC حاوی ۱۵ و ۲۰ درصد NCC ، درزوایای°۱۱و ° 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.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-23]

سپاسگزاری

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 نویسندگان بر خود لازم می‌دانند که از مسئولان محترم این دانشگاه‌ها قدردانی نمایند. هم‌چنین از مسؤلان محترم *شرکت مهار فن 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.

• 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, Somashekar 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.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-23]

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 nanocrysral reinforced nanocomposites. Can J Chem 2008; 86: 484-94.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-23]

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

*Noushirvani N[1], Ghanbarzadeh B[*2],Entezami AA[3]*

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 nanobiocomposit 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 bionanicomposite 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

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-23]