

Fabrication of a Protective Self- dissolution Polymer Film in Water

Shokoufeh Hakim*, Mohammadreza Rostami Daroukale

Department of Polymerization Engineering, Faculty of Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 7 September 2024, accepted: 15 March 2025

ABSTRACT

Hypothesis: Given the accumulation of large volumes of plastics used for packaging, such as polyethylene and polypropylene, which are not biodegradable in the environment, it is essential and very useful to use a type of plastic that is water-soluble and biocompatible. In this research, film samples with complete water solubility were made based on poly(vinyl alcohol) with a medium degree of hydrolysis, corn starch, glycerol as a plasticizer, talc as an anti-blocking agent with the role of reducing the adhesion of film layers, and calcium stearate as a thermal stabilizer additive.

Methods: In the process of producing soluble films, the materials were processed into melts after physical preparation and mixing in a co-current twin-screw extruder. In the next step, the output of the extruder entered the blow film machine to produce film.

Findings: The results of water solubility and tensile tests, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, and thermal mechanical dynamic analysis, and X-ray diffraction showed that increasing the amount of glycerol within the defined range decreased the time of solubility in water and increased elongation-at-break. A decrease in tensile strength, glass transition temperature, storage modulus, crystallinity, melting temperature and thermal degradation temperature were also observed. The range of tensile strength and elongation-at-break was 33.88 to 46.97 MPa and 114.25 to 187.26%, respectively. The produced films completely dissolved in water within a few minutes. The structure of the films was identified with a scanning electron microscope. The size of the particles distributed in the film was less than 5 microns. In the film sewability test, first, the washing powder with dimensions of 1×3 cm inside the film was packed under a plastic thermal sewing machine. Under the conditions applied by the machine (rotation up to 500 rpm for 3 min), the film was free of opening or tearing.

Keywords:

packaging film,
poly(vinyl alcohol),
extrusion,
water soluble polymer,
mechanical physical
properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s.hakim@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Hakim S., Rostami Daroukale M., Fabrication of a Protective Self-dissolution Polymer Film in Water, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **37**, 419-430, 2025.

ساخت فیلم پلیمری محافظ خودحل شونده در آب

شکوفه حکیم*، محمدرضا رستمی درونکلا

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی، گروه مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۴۰۳/۶/۱۷، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۵

چکیده

فرضیه: با توجه به انباشت حجم بسیار زیاد پلاستیک‌های مصرفی برای بسته‌بندی از نوع پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن در محیط زیست که قابلیت تخریب‌پذیری ندارد، استفاده از نوعی پلاستیک که قابلیت حل‌پذیری در آب را داشته باشد و زیست‌سازگار نیز باشد، بسیار مفید خواهد بود. در این پژوهش، نمونه‌های فیلم با قابلیت حل‌پذیری کامل در آب بر پایه پلی‌(وینیل الکل) با درجه آب‌کافت متوسط و نشاسته ذرت به همراه نرم‌کننده گلیسرول و افزودنی تالک به عنوان عامل ضدگره‌نگی با نقش کاهش چسبندگی لایه‌های فیلم و کلسیم استئارات به عنوان پایدارکننده گرمایی ساخته شدند.

روش‌ها: مواد پس از آماده‌سازی فیزیکی و اختلاط مکانیکی، درون اکسترودر دوما ریچ همسوگرد به حالت مذاب فرایند شدند. سپس، خروجی اکسترودر وارد دستگاه فیلم دمشی برای تولید فیلم شد. **یافته‌ها:** نتایج آزمون حل‌پذیری در آب، کشش، گرماسنجی پویایی تفاضلی، گرماوزن‌سنجی، تجزیه دینامیکی مکانیکی گرمایی و پراش پرتو X نشان داد، افزایش مقدار گلیسرول در بازه انجام‌شده، سبب افزایش ازدیاد طول تا پارگی و کاهش در زمان حل‌پذیری کامل در آب، استحکام کششی، دمای گذار شیشه‌ای، مدول ذخیره، بلورینگی و دماهای ذوب و تخریب گرمایی (پایداری) شده است. بازه استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی به ترتیب $33/88 \text{ MPa}$ تا $46/97 \text{ MPa}$ و $114/25$ و $187/26\%$ بود. فیلم‌های ساخته شده کاملاً حل‌پذیر در آب طی چند دقیقه بودند. ساختار فیلم‌ها با میکروسکوپی الکترون پویایی شناسایی شد. اندازه ذرات پخش شده در فیلم کمتر از $5 \mu\text{m}$ بود. در آزمون بررسی دوخت‌پذیری فیلم، ابتدا پودر لباسشویی درون فیلم با ابعاد $1 \times 3 \text{ cm}$ با دستگاه دوخت گرمایی پلاستیک بسته‌بندی شد. در شرایط اعمال شده دستگاهی، چرخش و ارتعاش تا حداکثر 500 rpm به مدت 3 min ، دوخت بسته بدون بازشدگی یا پارگی بود.

واژه‌های کلیدی

فیلم بسته‌بندی،

پلی‌(وینیل الکل)،

اکسترودر کردن،

پلیمر محلول در آب،

خواص فیزیکی مکانیکی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

s.hakim@ippi.ac.ir

مقدمه

با توجه به آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از پلاستیک‌های متداول و پرمصرف مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن، استفاده از فیلم‌های پلاستیکی زیست‌تخریب‌پذیر اهمیت زیادی دارد. از آنجا که سطح دریاها مملو از پلاستیک‌هایی شده است که قابلیت تخریب ندارد و حیات آبریان را به خطر انداخته است، استفاده از پلاستیکی که قابلیت حل شدن در آب را داشته باشد و زیست‌تخریب‌پذیر نیز باشد، نوعی نوآوری برای کمک به محیط‌زیست خواهد بود. مصرف پودرهای شوینده در بسته‌بندی محلول در آب امکان استفاده آن‌ها را با پوشش خود فراهم می‌کند. همچنین امکان ورود لباس‌های عفونی بیمارستانی به همراه پوشش پلاستیکی محافظ و محلول در آب به ماشین لباسشویی باعث جلوگیری تماس آن‌ها با دست و نشر امراض عفونی می‌شود. استفاده از کودهای شیمیایی در فیلم بسته‌بندی محلول در آب در زمین‌های کشاورزی موجب حذف خطرهای زیست‌محیطی کیسه‌های بسته‌بندی می‌شود. عابدی و همکاران [۱] در مقاله اخیر خود، تهیه و شناسایی و کاربرد فیلم‌های پلی‌(وینیل الکل) (PVA) و نشاسته را در صنایع غذایی مرور کردند. طبق نتایج افزودن PVA به نشاسته باعث تشکیل فیلم با کیفیت و خواص فیزیکی و مکانیکی بهتر و عبورپذیری کمتر اکسیژن در فیلم می‌شود. PVA به دلیل خاصیت زیست‌سازگاری و تخریب‌پذیری برای آمیخته‌سازی با پلیمرهای طبیعی مانند نشاسته و ترکیبات سلولوزی بسیار مناسب است. چون گروه‌های هیدروکسیل در هر دو پلیمر وجود دارد و پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی قوی تشکیل می‌شود [۲]. حسینی و همکاران [۳] فیلم‌های کامپوزیت زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه نشاسته با کاربرد بسته‌بندی تولید کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، حل‌پذیری فیلم با افزایش PVA به کامپوزیت کم شده، اما استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و شفافیت فیلم زیاد می‌شود. روش‌های تولید فیلم پلاستیکی بر پایه PVA ریخته‌گری-محلولی و اکستروودکردن است. در روش ریخته‌گری-محلولی PVA در آب به حالت محلول درمی‌آید و مواد افزودنی و نرم‌کننده به آن اضافه شده و با هم برهم‌کنش می‌دهند که عمل اختلاط با دما و زمان مشخص انجام می‌شود. سپس، محلول درون قالب ریخته شده و زمان کافی برای خشک شدن به آن داده می‌شود [۴]. در روش اکستروودکردن انرژی کافی برای فراوری مواد با پلی‌(وینیل الکل) به منظور ذوب و نیز حذف بلورهای پلی‌(وینیل الکل) در سرعت کافی به منظور اجتناب از تجزیه آن وارد می‌شود. نشاسته (اصلاح شده) در حین یا پیش از ذوب شدن پلی‌(وینیل الکل) گاهی اضافه می‌شود و بلورینگی را حذف می‌کند. پایداری گرمایی فیلم مزبور می‌تواند با اضافه کردن برخی افزودنی‌ها برای افزایش شدت اختلاط بین

پلی‌(وینیل الکل) و نرم‌کننده در اختلاط اولیه به اکستروودر بهبود یابد [۵]. Kitamura و همکاران [۶] از شرکت Nippon تولید فیلم پلی‌(وینیل الکل) محلول در آب را گزارش کردند که کاربرد آن پوشش بسته‌بندی قرص شوینده پودری دارای سدیم پربروات و نیز پوشش بسته‌بندی قرص شوینده مایع است. ادعای این اختراع برای بسته‌بندی شوینده مایع با مقدار آب کمتر از ۱۰٪ وزنی و ترجیحاً ۰/۱٪ تا ۷٪ و نیز برای پودر شوینده حاوی پربروات است. در این کار از روش ریخته‌گری فیلم (film casting) استفاده شده است. فیلم با این خواص از روش ریخته‌گری محلولی با استفاده از فیلم‌کش نیز قابل ساخت است، اما هزینه افزایش می‌یابد. Zanela و همکاران [۷] در سال ۲۰۱۸ نتیجه گرفتند، با افزایش نرم‌کننده گلیسرول به مخلوط نشاسته-PVA در فرایند اکستروودکردن دمای ذوب تا حدودی کاهش می‌یابد، برای کاهش دمای ذوب PVA و افزایش انعطاف‌پذیری و کارکردن با مخلوط نشاسته و PVA از نرم‌کننده‌ها مانند آب و پلی‌ال‌ها نیز استفاده شد که باعث فرایندپذیری گرمایی مخلوط در اکستروودر می‌شود. همچنین مواد دیگری مانند سوربیتول، اوره، سیتریک اسید و مخلوط نرم‌کننده‌ها نیز استفاده شدند [۸]. کاربرد مدنظر تمام این مواد در بسته‌بندی مواد غذایی بوده و خاصیت حل‌پذیری در آب اهمیت نداشته و بررسی نشده است. عبورپذیری کمتر رطوبت از اهمیت برخوردار بوده است.

از فواید دیگر استفاده از نشاسته با پلیمرها کاهش هزینه و زیست‌تخریب‌پذیری است [۹]. پایداری گرمایی (دمای تخریب گرمایی) نشاسته از PVA کمتر است. در پژوهش Fahmida و همکاران و Tian و همکاران استفاده از نشاسته و آمیختن آن با پلی‌(وینیل الکل) سبب کاهش استحکام کششی شده است [۱۰، ۱۱]. نتایج برخی از پژوهش‌ها نیز نشان داده است، استفاده از پلی‌(وینیل الکل) و نشاسته می‌تواند خواص بینایی را ارائه دهد. این دو پلیمر سازگار هستند و استفاده از نشاسته با نرم‌کننده‌ای مانند گلیسرول خاصیت فرایندپذیری در اکستروودر و تشکیل فیلم را دارد [۷]. چنین استدلال شده که چون هر دو ماده نشاسته و PVA قطبی و دارای گروه هیدروکسیل هستند، این گروه‌های بسیار قطبی تمایل به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی دارند که موجب بهبود پیوستگی آمیخته‌های نشاسته-PVA می‌شود [۸]. به همین دلیل استحکام کششی بهتر می‌شود. در این مطالعات نیز موضوع حل‌پذیری فیلم در آب مدنظر نبوده است. Karaogul و همکاران [۱۲] نیز بیان کردند، در افزودنی‌ها داشتن هر دو گروه کربوکسیل و هیدروکسیل خواص فیلم‌های PVA-نشاسته را بهتر می‌کند. چون نشاسته دارای پلی‌ساکارید و PVA دارای گروه هیدروکسیل است Chai و همکاران [۱۳]

پس از قراردادن فیلم پلیمری درون آب و هم زدن مخلوط به مدت ۱ h، آن را صاف کرده و ماده باقی مانده پس از خشک شدن را معیاری از حل پذیری فیلم در آب در نظر گرفتند. حاصل پژوهش آن ها فیلم هایی بوده است که پس از زمان ۱ h نیز کامل حل نشدند.

در پژوهش حاضر که در ادامه گزارش می شود، حل پذیری کامل در آب در زمان کوتاه (چند دقیقه) مدنظر بوده است که تفاوت این کار را با کارهای پیشین نشان می دهد. همچنین هدف این پژوهش ساخت نمونه های فیلم با قابلیت حل پذیری کامل در آب بر پایه پلی (وینیل الکل) با درجه آب کافت متوسط و نشاسته ذرت با نرم کننده گلیسرول به همراه افزودنی های مناسب با اقتصادی ترین روش یعنی اکستروژن و فیلم دمشی است. ضمن اینکه خواص فیزیکی-مکانیکی فیلم و حل پذیری آن در آب با تغییر مقدار گلیسرول بررسی شد. دوخت پذیری گرمایی فیلم ها و استحکام آن ها نیز که لازمه کاربردهای مختلف بوده تأیید شده است. محدوده مقداری مواد استفاده شده به گونه ای است که شرایط لازم برای حل پذیری در آب، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی را برای هدف بسته بندی به ویژه البسه عفونی بیمارستانی و پوشش پودر شوینده تأمین کند. حمل البسه عفونی با پوشش محافظ خود حل شونده و ورود آن به ماشین لباسشویی از نشر عامل عفونت جلوگیری می کند.

تجربی

مواد

از پلی (وینیل الکل) با درجه آب کافت ۹۰٪ و گران روی محلول در آب با غلظت ۴٪ وزنی در دمای ۲۰ °C، ۲۷ cP، ساخت سنگاپور استفاده شد. گلیسرول بهداشتی نوع KKL مالزی (خلوص حداقل ۹۹/۵٪) به عنوان نرم کننده تهیه شد. نشاسته ذرت از شرکت گلوکوزان قزوین تهیه شد. تالک از شرکت رایکا با مشخصه WH-401 و کلسیم استئارات از شرکت همپار نوع Ceasit SW با نشان Baerlocher تهیه شد.

دستگاه ها و روش ها

از اکسترودر دومارپیچ همسوگرد ساخت شرکت Brabender آلمان با L/D برابر ۴۰ و طول ۸۰ cm، با خروجی دای با مقطع مستطیل به طول ۱۰ cm و عرض ۵ mm استفاده شد. دستگاه فیلم دمشی ساخت Brabender در خروجی اکسترودر به کار گرفته شد. از غلتک نیز برای تنظیم ضخامت فیلم خروجی استفاده شد.

بر این باور هستند که فازهای جداگانه PVA و مولکول نشاسته باعث عدم سازگاری و چکش خواری آمیخته های PVA-نشاسته می شود. بنابراین این دو را باید سازگار کرد. آن ها فیلم هایی به روش پرس گرم با نشاسته ذرت اصلاح شده با اسید یا نشاسته شبکه ای شده و PVA با دو وزن مولکولی متفاوت تولید کردند و دیدند که افزایش غلظت نشاسته در محدوده ۰ تا ۴۰٪ وزنی موجب کاهش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی می شود. فیلم هایی که به کمک PVA با وزن مولکولی بیشتر تولید شدند، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی بیشتر دارند و این مستقل از غلظت نشاسته است. گرچه حل پذیری فیلم ها در آب بررسی نشده است. Zanela و همکاران [۱۴] اثر وزن مولکولی و درجه آب کافت PVA بر فراوری و خواص فیلم های PVA-نشاسته را با اکسترو کردن-ورقه سازی بررسی کردند. نتایج نشان داد، هرچه درجه آب کافت PVA بیشتر باشد، محصول نهایی سخت تر است و هرچه درجه متوسط وزن مولکولی PVA بیشتر باشد، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی بهتر خواهد بود. اما، خاصیت حل شوندگی در آب را بررسی نکردند. Mao و همکاران [۱۵] گزارش کردند، فرمول بندی های نشاسته-گلیسرول و PVA حساس به رطوبت است و استحکام کششی با افزایش رطوبت کاهش می یابد. Zanela و همکاران [۱۶] از نشاسته های اصلاح شده کاساو و دو نوع PVA استفاده کردند و نشان دادند، برای PVA با درجه آب کافت بیشتر خواص مکانیکی فیلم بهتر است. نشاسته کاساو اکسید شده به خواص مکانیکی ضعیف تر منجر می شود. در این کار نیز خاصیت حل شوندگی فیلم بررسی نشد. Bin Salleh و همکاران [۱۷] اثر مقدار گلیسرول در آمیزه اصلاح شده PVA کامل آب کافت شده و نشاسته Tapioca را طی دوبار فرایند درون اکسترودر دومارپیچ همسوگرد با ده ناحیه گرمایی بررسی کردند. در کار آن ها اینکه تحت عملیات چند مرحله ای رنگ نمونه به دلیل ویژگی های PVA دچار زردی نشود، جای ابهام دارد. Sreekumar و همکاران [۱۸] آمیخته نشاسته ذرت، PVA کامل آب کافت شده و گلیسرول را با روش ریخته گری محلولی تهیه کردند. نتایج DTG در برخی نمونه ها دوفازی شدن را نشان داد. Karaogul و همکاران [۱۲] نشان دادند، با افزایش نرم کننده ازدیاد طول تا پارگی افزایش می یابد. Decarvalho و همکاران [۱۹] اثر درجه آب کافت و پلیمر شدن بر خواص فیلم های ساخته شده از PVA و گلیسرول با روش ریخته گری محلولی را بررسی کردند. درجه آب کافت بیشتر به فیلم سخت تر با حل پذیری کمتر منجر شد. درجه پلیمر شدن بیشتر باعث کمتر شدن ازدیاد طول تا پارگی و کاهش حل پذیری شد. اما، در فیلم های بدون نشاسته، Hiremani و همکاران [۲۰] در روش انتخاب شده برای اندازه گیری حل پذیری،

ساخت نمونه‌ها

ابتدا مواد با مقادیر مدنظر با ترازو وزن شده و با همزن مکانیکی مخلوط شدند. سپس مخلوط به مدت ۶۰ min درون آون در دمای 85°C قرار داده شد. مواد پس از خارج شدن از آون بلافاصله در خشکانه گذاشته شدند تا رطوبت جذب نکنند. سپس، درون اکسترودر دو مارپیچ همسوگرد با ناحیه‌های دمایی 190°C ، 170°C ، 140°C و 190°C و با دور ۶۰ rpm به حالت آمیخته مذاب در آمدند. خروجی اکسترودر وارد دستگاه فیلم دمشی Brabender شد و فیلم با ضخامت چند میکرون ($15\ \mu\text{m}$ تا $90\ \mu\text{m}$)، عرض ۳۰ cm با طول‌های متفاوت به دست آمد. فیلم‌ها در زیپ کیپ از جنس پلی اتیلن نگهداری شد.

شناسایی

گرماسنجی پویشی تفاضلی در بررسی رفتار ذوب نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM D3418 با دستگاه DSC محصول شرکت METTLER TOLEDO سوئیس انجام شد. چند میلی گرم از نمونه تحت جو نیتروژن در محدوده دمای مدنظر با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ گرما داده شد. مدت زمان ماندگاری در دمای زیاد، ۲ min مطابق استاندارد بود. این آزمون به صورت گرمایش اول، سرمایش و گرمایش دوم انجام می‌شود. برای تعیین دمای گذار شیشه‌ای سرعت گرمادهی باید $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ باشد. بنابراین، از اطلاعات حاصل با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ نمی‌توان درباره دمای گذار شیشه‌ای استفاده و اظهار نظر دقیق کرد. برای تعیین پایداری گرمایی و تعیین دقیق دمای تخریب فیلم محلول در آب از آزمون گرموزن سنجی (TGA) استفاده شد. در این پژوهش، از دستگاه TGA ساخت شرکت Mettler Toledo، سوئیس طبق استاندارد ASTM E1131 استفاده شد. آزمون TGA روی نمونه‌ها در جو نیتروژن با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در محدوده دمایی $800-25^{\circ}\text{C}$ انجام شد. آزمون کشش به منظور بررسی خواص مکانیکی (استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی) مطابق ASTM D882-18 با دستگاه مدل STM ساخت شرکت ایرانی SANTAM انجام شد. نمونه‌ها پس از آماده‌سازی با ابعاد $5 \times 1\ \text{cm}^2$ در دستگاه با سرعت کشش معین $500\ \text{mm}/\text{min}$ قرار داده شدند. پنج قطعه از هر نمونه درون خشکانه در رطوبت نسبی $53\% \pm 2$ و دمای $23^{\circ}\text{C} \pm 2$ به مدت یک هفته قرار داده شد. سپس، متوسط مقدار به دست آمده برای پنج قطعه به عنوان خاصیت اندازه‌گیری شده در نظر گرفته شد.

آزمون FTIR-ATR با دستگاه ساخت شرکت Bruker آلمان، مدل Equinox 55 با وضوح $4\ \text{cm}^{-1}$ و تعداد پویش ۱۶ با منشور روی سلیند به طور مستقیم روی فیلم نمونه انجام شد. پیش از انجام

آزمون، نمونه‌ها به مدت یک هفته در مجاور کلسیم کلرید بدون آب درون خشکانه شرایط دهی شدند. آزمون XRD برای بررسی ساختار فیلم ساخته شده با دستگاه Panalytical X'Pert Pro MRD ساخت هلند انجام شد. استاندارد مرجع آزمون BS EN 13925-1: 2008 بود. آزمون با تابش Cu-K α و شرایط زاویه پراش در دامنه 5° تا 50° ، جریان ۳۰ mA، ولتاژ ۴۰ kV، اندازه گام 0.02° و زمان شمارش ۰/۵ s انجام شد. در آزمون SEM نمونه‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شده و سطح مقطع آن با لایه نازکی از طلا پوشش یافت. شکل شناسی نمونه‌ها با دستگاه SEM مدل Vega Tescan ساخت جمهوری چک بررسی شد. آزمون DMTA در فاصله دمای 80°C تا 135°C با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، بسامد ۱ Hz و جابه‌جایی 0.02% با دستگاه مدل DMA1 ساخت شرکت Mettler Toledo سوئیس در شرایط کشش انجام شد. برای آماده‌سازی پیش از آزمون، نمونه‌ها درون خشکانه در رطوبت نسبی $53\% \pm 2$ و دمای $23^{\circ}\text{C} \pm 2$ به مدت یک هفته قرار داده شدند.

برای آزمون حل‌پذیری در آب، ابتدا ۱۲۰ mL آب درون بشر ۱۵۰ mL با دمای مدنظر ریخته شد. سپس، از نمونه فیلم که با شرایط نگهداری گفته شده شرایط دهی شده بود، به شکل مستطیل با طول ۳ cm و عرض ۱ cm بریده شد و در آب درون بشر قرار داده شد. در مرحله بعد، بشر روی گرم‌کن برقی (با قابلیت تنظیم دما) با همزن مغناطیسی قرار داده شد. از میله مغناطیسی با طول ۳ cm استفاده شد و سرعت همزن طوری تنظیم شد که انتهای vortex در ارتفاع نشانگر ۴۰ mL قرار گیرد. مدت زمان از هم گسستن و زمان حل شدن فیلم اندازه‌گیری شد. برای دماهای مختلف به همین روش کار شد. با توجه به اندازه فیلم، چسبندگی به دیواره ظرف اتفاق نیفتاد. به ندرت تاخوردگی و چسبندگی در محل تاخوردگی روی داد که دوباره آزمون تکرار شد.

در آزمون بررسی دوخت‌پذیری فیلم، ابتدا پودر لباسشویی درون فیلم با ابعاد $3 \times 1\ \text{cm}$ به کمک دستگاه دوخت گرمایی بسته‌بندی شد. سپس، با دستگاه SpeedMixer مدل DAC 150 FVZ-K ساخت شرکت Siemens آلمان در دور مدنظر (۳۰۰ rpm تا ۵۰۰ rpm) به مدت ۳ min به چرخش در آمد.

نتایج و بحث

نتایج آزمون FTIR برای نمونه ساخته شده فیلم در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک پهن در حدود $3425\ \text{cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی

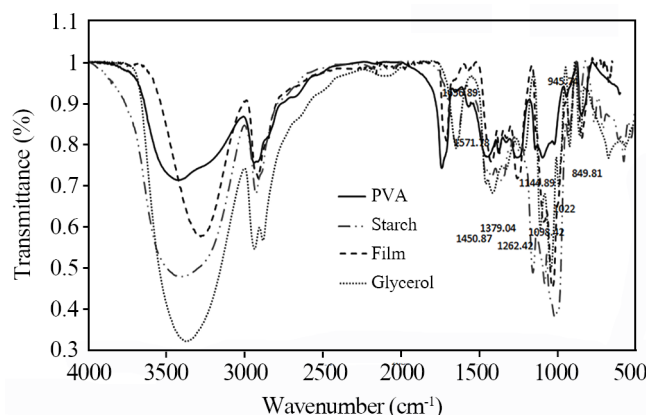
هیدروژنی تا حدودی پیوند کربونیل را ضعیف کرده است که باعث کاهش بسامد ارتعاش می‌شود.

پیک‌های ناحیه 1300 cm^{-1} تا 1440 cm^{-1} در چهار نمودار نشان‌دهنده ارتعاش‌های خمشی گروه‌های هیدروکسیل و جنبش گروه C-H است. همچنین، پیک‌های ناحیه 1360 cm^{-1} تا 1450 cm^{-1} در نمودار PVA نشان‌دهنده ارتعاش‌های خمشی گروه‌های متیل (تغییر شکل C-H) به وینیل استات و متیل استات باقی‌مانده در PVA مربوط است. درباره وجود متانول باقی‌مانده در PVA نمی‌توان نظر داد. چون پیک قوی در ناحیه 1010 cm^{-1} تا 1050 cm^{-1} در طیف FTIR دیده نمی‌شود. در 1129 ، 1089 و 1020 cm^{-1} برای PVA شدت پیک‌ها ضعیف است، در حالی که برای نشاسته، گلیسرول و فیلم این پیک‌ها شدت زیادی دارند. پیک‌های تیز از ارتعاش‌های کششی قوی تر C-O به‌وجود می‌آیند که با فراوانی گروه‌های هیدروکسیل و گلیکوزیدی در گلیسرول و نشاسته افزایش می‌یابد. در فیلم، برهم‌کنش‌های مولکولی (پیوند هیدروژنی) بین نشاسته، گلیسرول و PVA این پیک‌ها را تقویت می‌کنند.

در ناحیه 840 cm^{-1} تا 945 cm^{-1} پیک‌های ظاهر شده برای فیلم ناشی از ارتعاش‌های پیکره در پیوندهای C-C و C-O هستند که در مقایسه با PVA تقویت شده‌اند. این پیک‌ها برای گلیسرول و نشاسته نیز دیده می‌شود [24-21].

اثر تغییر مقدار گلیسرول بر تشکیل فیلم محلول در آب و خواص آن

نام نمونه‌ها و ترکیب درصد مواد اولیه در جدول ۱ آمده است. برای نمونه‌های دارای سه مقدار مختلف گلیسرول و ضخامت‌های مختلف در دمای 60°C ، زمان حل‌پذیری کامل اندازه‌گیری شده که نمودار آن در شکل ۲ رسم شده است. برای هر سه نمونه با افزایش ضخامت، زمان حل‌پذیری در آب زیاد می‌شود. مقایسه سه نمونه نشان می‌دهد، با افزایش مقدار گلیسرول از 50 phr (گرم ماده اضافه شده به 100 phr گرم PVA) به 70 phr ، زمان حل‌پذیری کم می‌شود. این کاهش از 60 phr به 70 phr کاملاً مشهود است. زمان حل‌پذیری کامل نمونه



شکل ۱- طیف‌های FTIR برای یک نمونه فیلم، گلیسرول، نشاسته و PVA.

Fig 1. FTIR spectra for a film sample, glycerol, starch and PVA.

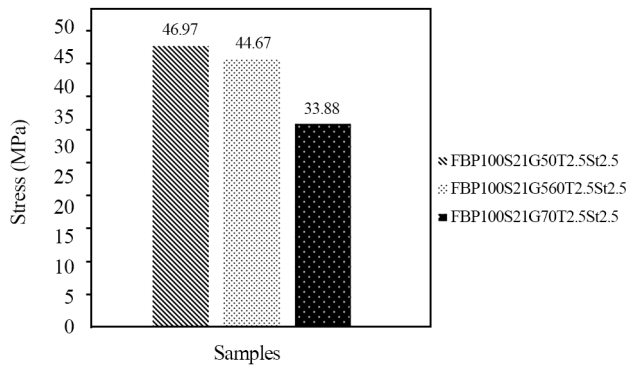
O-H در مواد اولیه مربوط بوده که برای فیلم به عدد موج‌های کمتر انتقال یافته است. بنابراین گروه‌های هیدروکسیل در مواد برهم‌کنش کرده و این برهم‌کنش باعث کشیدگی بیشتر پیوند O-H و کاهش انرژی ارتعاشی پیوند می‌شود [۱۸] این برهم‌کنش، بیانگر پیوندهای بین‌مولکولی است که به ساختار منسجم فیلم پس از فرایند اکستروژن و فیلم‌دُمشی کمک می‌کند. در تشکیل فیلم پیک نمایان شده در حدود 2942 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-H مربوط است که برای فیلم به عدد موج‌های کمتر انتقال یافته است. این پیک برای مواد سازنده نیز دیده می‌شود و انتقال مشاهده شده به دلیل تضعیف ارتعاش پیوند C-H است. این پدیده مرتبط با تغییر محیط پیرامون پیوندهای C-H در فیلم، ناشی از اثر برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی و پیوندهای هیدروژنی قوی و نیز بازآرایی ساختاری حین تشکیل فیلم است. پیک نمایان شده در 1742 cm^{-1} در PVA که به ارتعاش‌های کششی پیوند دوگانه C=O و پیوند C-O در واحدهای استات باقی‌مانده مربوط بوده و در فیلم به عدد موج‌های کمتر (1714 cm^{-1}) انتقال یافته است. این موضوع نشان‌دهنده دخالت گروه‌های کربونیل در پیوند هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل گلیسرول و نشاسته در فیلم است. پیوند

جدول ۱- نمونه‌های ساخته شده و درصد وزنی مواد سازنده.

Table 2. The fabricated samples and the weight percentage of the constituent materials.

Sample	PVA (%)	S (%)	G (%)	T (%)	St (%)
FBP ₁₀₀ S ₂₁ G ₅₀ T _{2.5} St _{2.5}	56.82	11.93	28.41	1.42	1.42
FBP ₁₀₀ S ₂₁ G ₆₀ T _{2.5} St _{2.5}	53.76	11.3	32.26	1.34	1.34
FBP ₁₀₀ S ₂₁ G ₇₀ T _{2.5} St _{2.5}	51	10.71	35.73	1.28	1.28

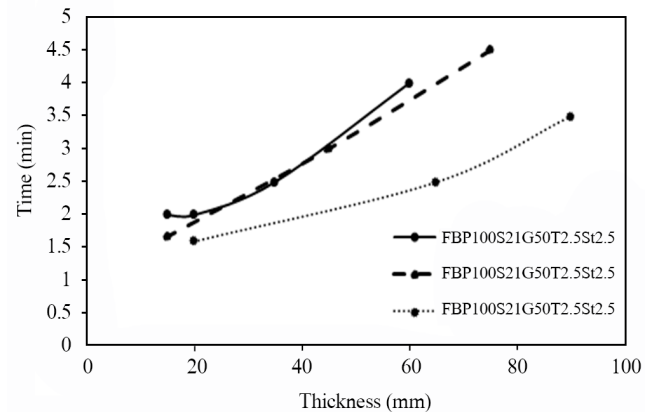
PVA, poly(vinyl alcohol); S, starch; G, glycerol; T, talc; St, calcium stearate.



شکل ۴- اثر مقدار گلیسرول بر استحکام کششی نمونه‌های فیلم.

Fig 4. Effect of glycerol amount on tensile strength of film samples.

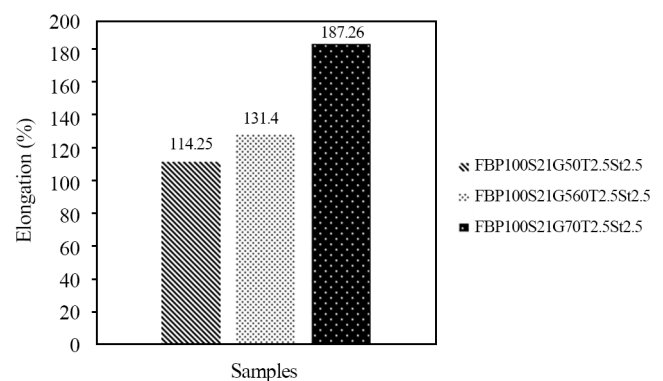
سوربیتول ۲۸/۸۲ و بیشترین مقدار ازدیاد طول تا پارگی با گلیسرول ۲۱/۵٪ به دست آمد. بازه استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی برای نمونه‌های ساخته شده در مقاله کنونی به ترتیب ۳۳/۸۸ MPa تا ۴۶/۹۷ MPa و ۱۱۴/۲۵ تا ۱۸۷/۲۶٪ است. پس از یک سال از دو فیلم $FBP_{100}S_{21}G_{50}T_{2.5}St_{2.5}$ و $FBP_{100}S_{21}G_{70}T_{2.5}St_{2.5}$ دوباره نمونه برای انجام آزمون کشش تهیه شد و آزمون در شرایط محیطی یکسان انجام شد. اختلاف مقادیر ازدیاد طول تا پارگی و استحکام کششی با نمونه قدیمی در محدوده ۳٪± است. جدول ۲ نتایج رفتار ذوب نمونه‌های فیلم با گلیسرول متفاوت به همراه PVA را نشان می‌دهد. برای سه نمونه فیلم آنتالپی ذوب فیلم (ΔH_m) از مقدار مربوط به PVA به طور قابل ملاحظه کمتر است. در نمودار DSC (شکل ۵) پیک مشاهده شده در $139^\circ C$ برای PVA ناشی از تبخیر ناخالصی‌های آن مانند وینیل استات و متیل استات است که حین سنتز آن در ماده باقی مانده‌اند. با توجه به نمودار DTGA در شکل ۷ (a)، برای PVA کاهش وزنی از حدود $40^\circ C$ اتفاق می‌افتد که در نزدیکی $200^\circ C$ پایان می‌پذیرد و پیک آن در حدود $139^\circ C$ مشاهده می‌شود. کاهش وزن مشاهده شده مرتبط با تبخیر ناخالصی‌هاست. نتایج FTIR وجود پیک قوی در ناحیه 1730 cm^{-1} تا 1750 cm^{-1} که به کشش گروه کربونیل مربوط است، تأییدکننده این مطلب است. پیک‌های حدود 1360 cm^{-1} تا 1450 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش‌های خمشی گروه‌های متیل است که برای وینیل استات و متیل استات وجود دارد. در نمودار DSC پیک مشاهده شده در $60^\circ C$ مرتبط با گذار شیشه‌ای است. گرچه همچنان که گفته شد، در سرعت گرمایش $10^\circ C/min$ عدد صحیح به دست نمی‌آید. برای فیلم‌ها، در گرمانگاشت DSC پیک‌های ظاهر شده در محدوده $92^\circ C$ تا $97^\circ C$ بیشتر ناشی از تبخیر آب جذب شده در فیلم و تبخیر سطحی گلیسرول است (حین فرایند



شکل ۲- تغییرات زمان حلال‌پذیری سه نمونه با مقادیر مختلف گلیسرول با ضخامت فیلم ($60^\circ C$).

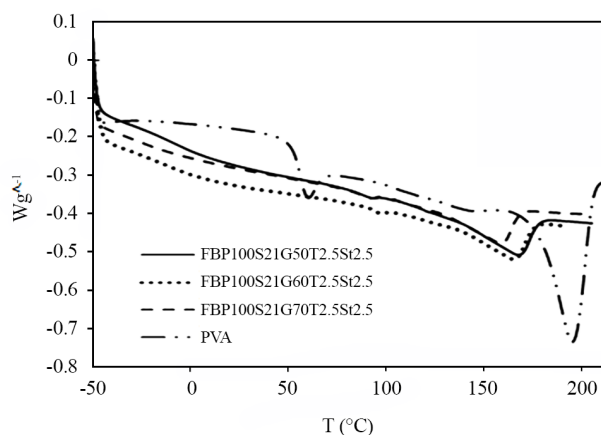
Fig 2. Variation in solubility time with film thickness of 3 samples with different amounts of glycerol ($60^\circ C$)

با $FBP_{100}S_{21}G_{60}T_{2.5}St_{2.5}$ با ضخامت $20\text{ }\mu m$ در دماهای ۵، ۲۰، ۴۰، ۵۰ و $60^\circ C$ به ترتیب ۹/۵، ۵/۵، ۳/۷، ۲/۵ و ۱/۸ min اندازه‌گیری شده است. در نام‌گذاری نمونه‌ها FB، اختصار فیلم دمشی؛ P، پلی(وینیل الکل)؛ S، نشاسته؛ T، تالک و St، کلسیم استئارات است. در ادامه، خواص اندازه‌گیری شده به فیلم‌هایی با ضخامت $20\text{ }\mu m$ مربوط است. با توجه به شکل‌های ۳ و ۴، با افزایش مقدار گلیسرول ازدیاد طول تا پارگی افزایش و استحکام کششی کاهش می‌یابد. در مقاله اخیر Zehra و همکاران [۲۵] ساخت کامپوزیت‌های PVA با نشاسته شاه‌بلوط با نرم‌کننده‌های گلیسرول و سوربیتول گزارش شد. حل‌پذیری هیچ یک از فیلم‌ها با ابعاد $2 \times 2\text{ cm}$ پس از هم‌زدن در آب به مدت ۲۴ h در دمای محیط در آب با همزن مغناطیسی به ۱۰۰٪ نرسید. همچنین بیشترین مقدار استحکام کششی با نرم‌کننده



شکل ۳- اثر مقدار گلیسرول بر ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های فیلم.

Fig 3. The effect of glycerol amount on elongation at break of the film samples.



شکل ۵- دمانگاشت DSC ذوب برای نمونه‌های با مقادیر مختلف گلیسرول.

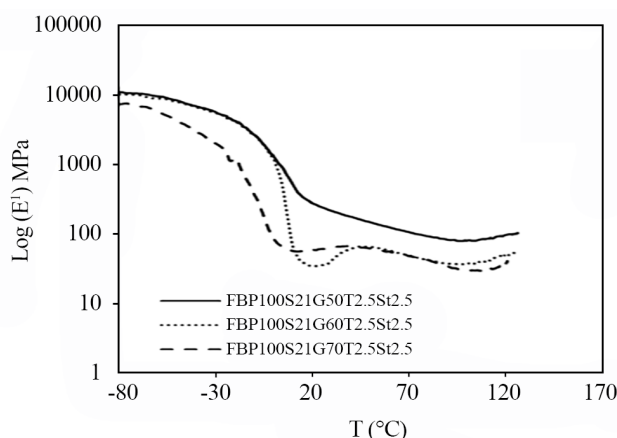
Fig 5. DSC thermogram of melting for samples with different amounts of glycerol.

ذخیره فیلم حاصل می‌شود که دلیل آن خاصیت نرم‌کنندگی گلیسرول است. با افزایش گلیسرول کاهش دمای گذار شیشه‌ای مشاهده می‌شود (شکل ۶ (a)). گلیسرول نیروی جاذبه درون‌مولکولی را کم می‌کند و باعث افزایش حجم آزاد و تحرک زنجیرهای پلیمر می‌شود [۲۶]. با توجه به اینکه بلورینگی نمونه $FBP_{100}S_{21}G_{70}T_{2.5}St_{2.5}$ از $FBP_{100}S_{21}G_{50}T_{2.5}St_{2.5}$ کمتر است، این خود دلیلی بر کاهش مدول ذخیره با افزایش مقدار گلیسرول است [۱۸، ۲۳]. وجود یک T_g واحد در فیلم آمیخته، امتزاج‌پذیری خوب اجزا در دامنه ترکیب اجزای استفاده‌شده را تأیید می‌کند [۲۰]. نمودار TGA/DTGA برای سه نمونه با مقادیر مختلف گلیسرول، همچنین PVA در شکل ۷ نشان

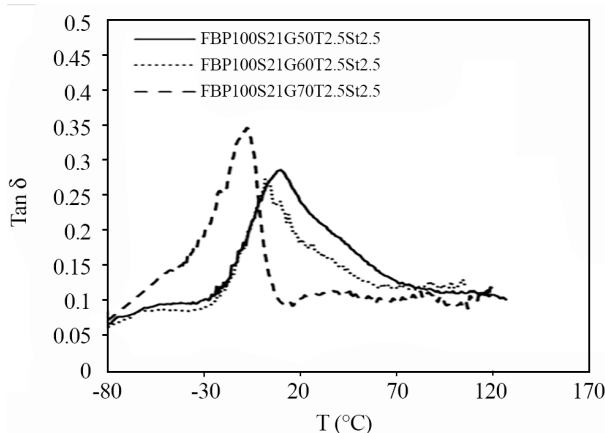
جدول ۲- دمای ذوب نمونه‌های فیلم با گلیسرول متفاوت و PVA.
Table 2. Melting temperature of film samples with different glycerol and pure PVA.

Sample	Melting temperature, T_m (°C)	End of melting temperature, T_{mend} (°C)	ΔH_m (J/g)
PVA	194.9	205.3	70.87
$FBP_{100}S_{21}G_{50}T_{2.5}St_{2.5}$	167	177.4	14.84
$FBP_{100}S_{21}G_{60}T_{2.5}St_{2.5}$	165	175	14.81
$FBP_{100}S_{21}G_{70}T_{2.5}St_{2.5}$	158.4	167.7	12.68

ساخت فیلم‌ها بیشتر متیل استات و وینیل استات تبخیر شده است). دمای گذار شیشه‌ای فیلم‌ها در مقادیر کمتر مشاهده می‌شود و با شدت بسیار کم در گرمانگاشت وجود دارد. این نتیجه را Tsioptias نیز گزارش کرده است [۲۴]. دمای ذوب نمونه $FBP_{100}S_{21}G_{50}T_{2.5}St_{2.5}$ از نمونه $FBP_{100}S_{21}G_{70}T_{2.5}St_{2.5}$ بیشتر است. دلیل کم‌تر بودن مقدار گلیسرول و اثر نرم‌کنندگی کمتر آن است. پهن شدن پیک یعنی اینکه هم‌بستگی منظم مولکول‌های PVA کم شده و ناحیه بلوری آن کاهش می‌یابد. گلیسرول تحرک قطعه‌های PVA را زیاد می‌کند و ناحیه بلوری PVA کم می‌شود [۲۵]. با توجه به آنتالپی ذوب $138/6$ J/g برای PVA، بلوری، بلورینگی نمونه $FBP_{100}S_{21}G_{70}T_{2.5}St_{2.5}$ از $FBP_{100}S_{21}G_{50}T_{2.5}St_{2.5}$ (۹/۱ در مقایسه با ۱۰/۷٪) کمتر است [۲۳]. با توجه به شکل ۶ (a)، افزایش مقدار گلیسرول باعث کاهش مدول



(a)



(b)

شکل ۶- اثر مقدار گلیسرول بر (a) مدول ذخیره و (b) فاکتور اتلاف.

Fig 6. Effect of glycerol amount (a) on storage modulus and (b) loss factor.

جدول ۳- مقدار گلیسرول بر نتایج TGA/DTGA در نمونه فیلم‌ها.

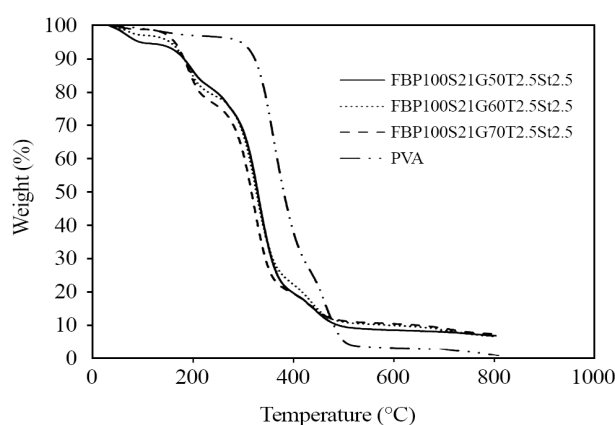
Table 3. Effect of glycerol amount on TGA/DTGA results for film samples

Sample	Temperature at which the remaining weight is 90%	Temperature at which the remaining weight is 80%	Temperature at which the remaining weight is 50%	Maximum first decomposition temperature	Maximum second decomposition temperature
PVA	322.8	343	380.5	360	462.5
FBP ₁₀₀ S ₂₁ G ₅₀ T _{2.5} St _{2.5}	182	247	329.5	329.5	446.2
FBP ₁₀₀ S ₂₁ G ₆₀ T _{2.5} St _{2.5}	182.1	229.3	325.5	323.7	434.5
FBP ₁₀₀ S ₂₁ G ₇₀ T _{2.5} St _{2.5}	182.5	213.5	317.25	320.2	431.5

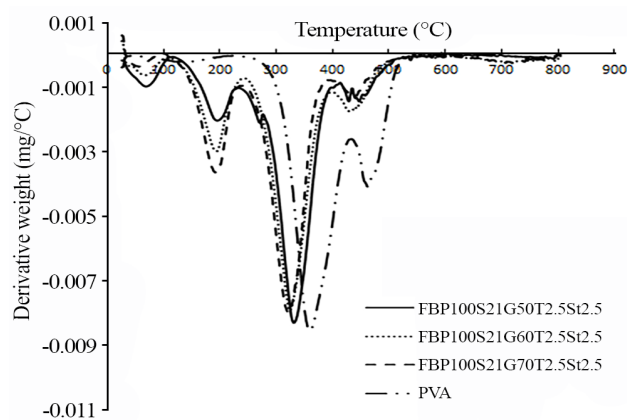
PVA کاهش وزن در دماهای کمتر انجام می‌شود. همچنین بیشینه دمای تخریب اول و دوم نیز کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده کاهش پایداری است. تصویر SEM از مقطع شکست فیلم‌ها با مقادیر مختلف گلیسرول در شکل‌های ۸ تا ۱۰ نشان داده شده است. نشاسته دارای اندازه ذرات از ۲۰ μm تا ۱۲۰ μm است. در سه تصویر SEM اندازه ذرات پخش‌شده در ماتریس کمتر از ۵ μm است. PVA دارای اندازه ذرات ۵۰۰ μm تا ۱۵۰۰ μm است. با توجه به شکل‌های ۸ تا ۱۰ فاز همگن از آمیخته اجزا به‌خوبی تشکیل شده و ذرات پراکنده در فاز همگن فیلم، دارای ابعادی بسیار کوچک‌تر از ذرات نشاسته و PVA است. حین فرایند اختلاط اگر شدت برش زیاد باشد، نشاسته قطعه قطعه می‌شود. این قطعه قطعه‌شدن برای افزایش ژلاتینه‌شدن و تبدیل نشاسته به نشاسته گرانرم در مجاور نرم‌کننده‌ها بسیار اهمیت دارد [۲۷]. وجود چنین ذرات پراکنده و ریز می‌تواند ناشی از قطعه قطعه‌شدن نشاسته باشد. شکل ۱۱ طیف XRD از PVA و دو نمونه

داده شده است. برای سه نمونه فیلم شکل نمودارها شبیه هم است. دمای تخریب برای نمونه FBP₁₀₀S₂₁G₅₀T_{2.5}St_{2.5} از بقیه بیشتر بوده که به دلیل درصد بیشتر PVA در آن نسبت به سایر نمونه‌هاست. به‌طور کلی، دمای تخریب فیلم‌ها از دمای تخریب PVA کمتر است. ناحیه اول تخریب (پیک دمایی °C ۳۶۰) به زنجیر اصلی PVA و گروه‌های استات و ناحیه دوم تخریب به کربنی‌شدن PVA مربوط است. با توجه به اینکه تخریب نشاسته خالص در °C ۳۱۱ اتفاق می‌افتد، دمای تخریب فیلم‌ها از نشاسته بیشتر است. با توجه به شکل‌ها، بیشینه مشاهده‌شده در هر سه نمونه در ناحیه °C ۲۰۰ به تخریب گلیسرول مربوط است و کاهش وزن کمتر از °C ۲۰۰ به خروج مواد فرار یعنی رطوبت و گلیسرول مربوط است.

با توجه به جدول ۳، دمای تخریب اول فیلم‌ها بین مقادیر مربوط به نشاسته و PVA قرار گرفته است. دمای تخریب دوم کمتر از دمای مربوط به PVA قرار دارد. با افزایش گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده به



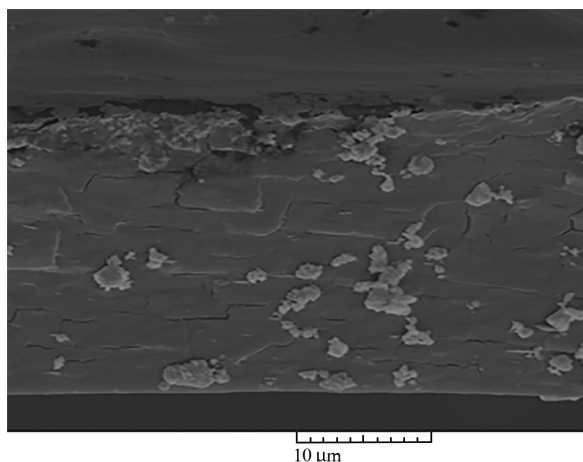
(a)



(b)

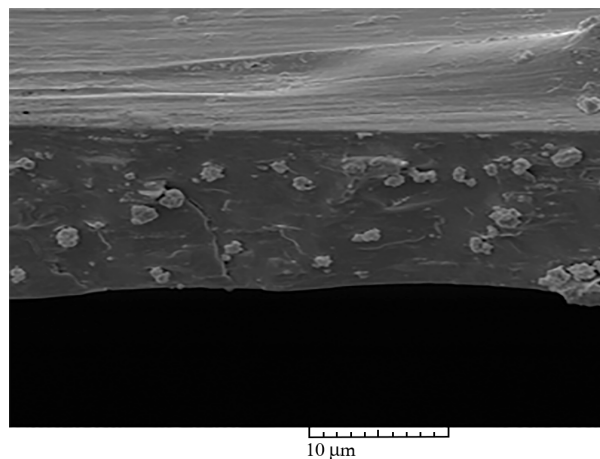
شکل ۷- نتایج (a) TGA و (b) DTGA برای مقادیر مختلف گلیسرول در نمونه فیلم‌ها.

Fig 7. The results of (a) TGA and (b) DTGA for different amounts of glycerol in the samples of the films.



شکل ۱۰- تصویر SEM فیلم $FBP_{100}S_{21}G_{70}T_{2.5}St_{2.5}$.

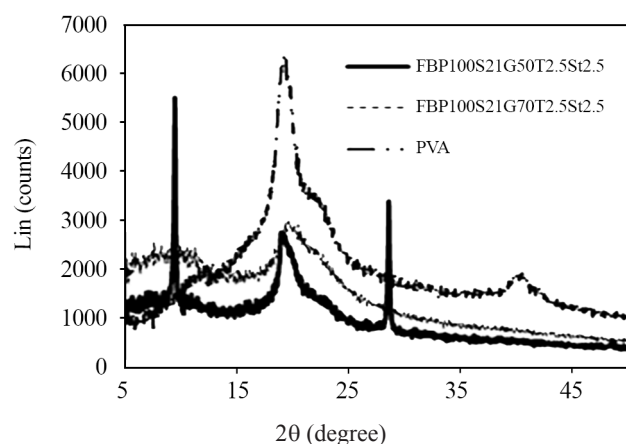
Fig 10. SEM image of $FBP_{100}S_{21}G_{70}T_{2.5}St_{2.5}$ film.



شکل ۸- تصویر SEM فیلم $FBP_{100}S_{21}G_{50}T_{2.5}St_{2.5}$.

Fig 8. SEM image of $FBP_{100}S_{21}G_{50}T_{2.5}St_{2.5}$ film.

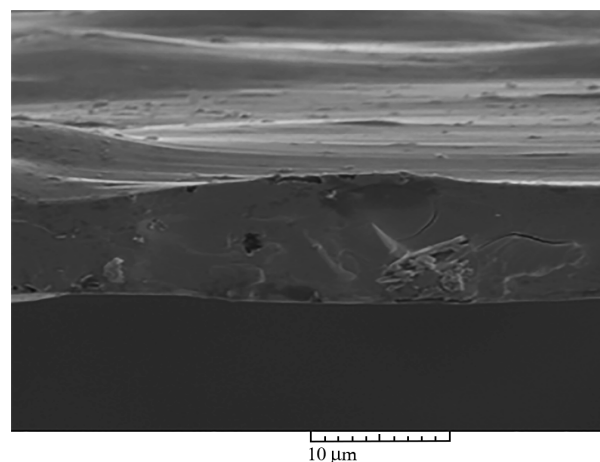
این باشد که این پرکننده به صورت چندلایه در ماتریس PVA قرار داشته و ورقه ورقه نشده است [۳۰]. به طور کلی، پهن بودن پیک‌های PVA در ناحیه 2θ برابر $19-20^\circ$ برای فیلم‌ها نشان‌دهنده بلورینگی کمتر آن‌هاست. هرچه قدرت پیک کمتر شود، حاکی از کاهش بلورینگی است (انتقال پیک به مقادیر 2θ بیشتر یعنی بلورینگی بیشتر است). آزمون دوخت‌پذیری فیلم به شکل بسته‌بندی در شرایط ارتعاشی-چرخشی انجام شده نشان داد که دوخت بسته بدون بازشدگی یا پارگی و وجود ذرات پودر در محفظه دستگاه بود.



شکل ۱۱- طیف XRD از PVA و دو نمونه فیلم $FBP_{100}S_{21}G_{50}T_{2.5}St_{2.5}$ و $FBP_{100}S_{21}G_{70}T_{2.5}St_{2.5}$.

Fig 11. XRD spectrum of PVA, $FBP_{100}S_{21}G_{50}T_{2.5}St_{2.5}$ and $FBP_{100}S_{21}G_{70}T_{2.5}St_{2.5}$ films.

فیلم $FBP_{100}S_{21}G_{50}T_{2.5}St_{2.5}$ و $FBP_{100}S_{21}G_{70}T_{2.5}St_{2.5}$ را نشان می‌دهد. در نمودار پیک قوی در ناحیه 2θ برابر $19-20^\circ$ مشخصه PVA است. پیک ضعیف‌تری که در ناحیه 2θ برابر $38/5^\circ$ ظاهر شده نیز مشخصه PVA است [۷، ۱۶]. پیک پهن در این ناحیه نشان‌دهنده بلورهای کوچک یا ناقص است [۲۸]. همچنین وجود شانه در 2θ برابر $11/7^\circ$ و $22/1^\circ$ نشان‌دهنده بی‌نظمی در ساختار PVA است. برای فیلم‌ها در همان ناحیه 2θ برابر $19-20^\circ$ پیک مشخصه PVA ظاهر شده است، اما پیک ناحیه 2θ برابر $38/5^\circ$ حذف شده است. حذف این پیک‌ها ناشی از برهم‌کنش PVA و گلیسرول است، برای دو نمونه فیلم دو پیک اصلی در ناحیه 2θ برابر $9/5^\circ$ و $28/5^\circ$ دیده می‌شود که به تالک مربوط است [۲۹]. وجود پیک‌های تالک می‌تواند نشان‌دهنده



شکل ۹- تصویر SEM فیلم $FBP_{100}S_{21}G_{60}T_{2.5}St_{2.5}$.

Fig 9. SEM image of $FBP_{100}S_{21}G_{60}T_{2.5}St_{2.5}$.

نتیجه‌گیری

اولیه نشاسته و PVA هستند. نمونه‌های PVA و فیلم‌ها با مقدار گلیسرول مختلف دارای دو پیک در نمودار DSC در دامنه °C ۸۰ تا °C ۲۰۰ هستند. پیک ضعیف اول به تبخیر ناخالصی و پیک قوی دوم به دمای ذوب مربوط است. افزایش مقدار گلیسرول باعث کاهش بلورینگی و افزایش تحرک قطعه‌های PVA می‌شود. پیک قوی در حدود °C ۶۰ برای PVA مرتبط با دمای گذار شیشه‌ای است. این پیک برای فیلم‌ها بسیار ضعیف بوده و در دمای کمتر ظاهر شده است. پهنای بیشتر پیک‌های نمودار XRD نشان‌دهنده کاهش بلورینگی و کاهش نظم مولکولی نمونه‌ها با افزایش گلیسرول است. حذف برخی پیک‌ها به دلیل برهم‌کنش PVA و گلیسرول است. دوخت گرمایی یک نمونه فیلم بسته‌بندی‌شده در ابعاد ۳×۱ cm در شرایط ارتعاشی اعمال‌شده بدون پارگی یا بازشدگی بود.

قدردانی

از حمایت پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران در اجرای این طرح با شماره شناسایی ۴۳۷۹۱۱۱۳ تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Abedi-Firoozjah R., Chabook N., Rostami O., Heydari M., Kolahdouz-Nasiri A., Javanmardi F., Abdolmaleki Kh., and Mousavi Khaneghah A., PVA/Starch Films: An Updated Review of Their Preparation, Characterization, and Diverse Applications in the Food Industry, *Polym. Test.*, **118**, 107903, 2023.
2. Zhu J., Li Q., Che Y., Liu X., Dong Ch., Chen X., and Wang Ch., Effect of Na₂CO₃ on the Microstructure and Macroscopic Properties and Mechanism Analysis of PVA/CMC Composite Film, *Polymers*, **12**, 453, 2020.
3. Hosseini F., Bagherhabibi Najafi M., Oromiehie A., Yavarmanesh M., and Nassiri Mahallati M., Comparison of Biodegradable Composite Film Properties Based on Starch Containing Olibanum, Zein and PVA with the Aim of Food Products Packaging, *J. Food Sci. Technol.*, **15**, 2018.
4. Jokar A., Azizi M., and Hamidi Esfehane Z., The Interaction Effects of Montmorillonite and Glycerol on the Properties of Polyvinyl Alcohol-Montmorillonite Films, *Nut. Food Sci. Res.*, **4**, 25-34, 2017.
5. Famili A., Nangeroni J.F., and Marten F.L., Extrudable Polyvinyl Alcohol Compositions Containing Modified Starches, *US Pat.*, 5,362,778, 1994.
6. Kitamura S., Mizutani T., Hasegawa M., and Oono H., Water-Soluble Film of Polyvinyl Alcohol, *US Pat.*, 7,067,575, 2006.
7. Zanela J., Bilck A.P., Casagrande M., Grossmann M.V.E., and Yamashita F., Polyvinyl Alcohol (PVA) Molecular Weight and Extrusion Temperature in Starch/PVA Biodegradable Sheets, *Polimeros*, **28**, 256-265, 2018.
8. Tang X. and Alavi S., Recent Advances in Starch, Polyvinyl Alcohol Based Polymer Blends, *Carbohydr. Polym.*, **85**, 7-16, 2011.
9. Zanela J., Bonametti Olivato J., Passos Dias A., Victoria Eiras Grossmann M., and Yamashita F., Mixture Design Applied for the Development of Films Based on Starch, Polyvinyl Alcohol, and Glycerol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 1-8, 2015.
10. Fahmida P., Arifur Rahman Md., Islam J.M.M., Khan M.A., and Saadat A.H.M., Preparation and Characterization of Starch/PVA Blend for Biodegradable Packaging Material, *Adv. Mater. Res.*, **123**, 351-354, 2010.
11. Tian H., Yan J., Varada Pajulu A., Xiang A. and Luo X., Fabrication and Properties of Polyvinyl Alcohol/starch Blend Films, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **96**, 518-523, 2017.
12. Karaogul E., Altuntas E., Salan T., and Alma M.H., The

- Effects of Novel Additives Used in PVA/starch Biohybrid Films, In *Fillers (Synthesis, Characterization and Industrial Applications)*, Patnaik A. (Ed.), Intechopen, 2018.
13. Chai W.L., Chow J.D., and Chen C.C., Effects of Modified Starch and Different Molecular Weight Polyvinyl Alcohol on Biodegradable Characteristics of Polyvinyl Alcohol/Starch Blends, *J. Polym. Environ.*, **20**, 550-564, 2012.
 14. Zanela J., Casagrande M., Reis M.O., Grossmann M.V.E., and Yamashita F., Biodegradable Sheets of Starch/Polyvinyl Alcohol(PVA): Effects of PVA Molecular Weight and Hydrolysis Degree, *Waste and Biomass Valorization*, **10**, 319-326, 2019.
 15. Mao L., Cinelli P., Imam S.H., and Chiellini E., Extruded Cornstarch-Glycerol-Polyvinyl Alcohol Blends, *J. Polym. Environ.*, **8**, 205-211, 2000.
 16. Zanela J., Blick A.P., Reis M.O., Grossmann M.V.E., and Yamashita F., Modified Starches on the Properties of Extruded Biodegradable Materials of Starch and Polyvinyl Alcohol, *J. Polym. Environ.*, **28**, 3211-3220, 2020.
 17. Bin Salleh M.Sh., Saadon N., Razali N., Omar Z., Ambong Khalid S., and Mustaffa A.R., Effects of Glycerol Content in Modified Polyvinyl Alcohol-Tapioca Starch Blends, *IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research*, 523-526, 2012.
 18. Sreekumar P.A., Al-Harthi M.A., and De S.K., Effect of Glycerol on Thermal and Mechanical Properties of Polyvinyl Alcohol/Starch Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 135-142, 2012.
 19. Carvalho F.A.D., Bilck A.P., Yamashita F., and Mali S., Polyvinyl Alcohols with Different Degree of Hydrolysis and Polymerization, *Semina Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina*, **40**, 169-178, 2019.
 20. Hiremani V., Gasti T., Satareddi S., Vanjeri V.N., Goudar N., Masti S., and Chougale R., Characterization of Mechanical and Thermal Properties of Glycerol Mixed Oxidized Maize Starch/Polyvinyl Alcohol Blend Films, *Chem Data Coll*, 2020.
 21. Choo K., Ching Y.C., Chuah C.H., Julai S., and Liou N.S., Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-Chitosan Composite Films Reinforced with Cellulose Nanofiber, *Materials*, **9**, 644, 2016.
 22. Ucurum M., Bayram O., Toraman O.Y., Kilic H., and Yalcin S., Changes of Surface Properties of Calcite Particles with Calcium Stearate Using Conventional Experimental Design and Properties of Coated Calcite, *Physicochem. Probl. Miner Process*, **54**, 688-700, 2018.
 23. Tanase E.E., Popa M.E., Papa M., and Popa O., Preparation and Characterization of Biopolymer Blends Based on Polyvinyl Alcohol and Starch., *Romanian Biotechnological Letters*, **20**, 10306-10315, 2015.
 24. Tsiptionsias C., Fardis D., Ntampou X., Tsivintzelis I., and Panayiotou C., Thermal Behavior of Poly(vinyl alcohol) in the Form of Physically Crosslinked Film, *Polymers*, **15**, 1843, 2023.
 25. Zehra K., Nawab A., Alam F., Hadi A., and Raza M., Development of Novel Biodegradable Water Chestnut Starch/PVA Composite Film. Evaluation of Plasticizer Effect over Physical, Barrier, and Mechanical Properties, *J. Food Process. Preserv.*, **46**, 2022.
 26. Mohsin M., Hossin A., and Haik Y., Thermal and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol) Plasticized with Glycerol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 3102-3109, 2011.
 27. Sin L.T., Rahman W.A.W.A. and Salleh M.S.N., Innovations of Cassava Starch as Biodegradable Polymer Material, In *Cassava: Farming, Uses and Economic Impact*, Colleen M. Pace (Ed.), Chapt. 6, 2011.
 28. Boonsuk P., Sukotrat A., Kaewtatip K., Chantarak S., Kelarakis A., and Chaibundit Ch. Modified Cassava Starch/Polyvinyl Alcohol) Blend Films Plasticized by Glycerol: Structure and Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 48848, 2020..
 29. Kursun H. and Ulusoy U., Influence of Shape Characteristics of Talc Mineral on the Column Flotation Behavior, *Int. J. Miner. Proc.*, **78**, 262-268, 2006.
 30. Buzarovska A., Bogoeva Gaceva G., and Fajgar R., Effect of Talc Filler on Structural, Water Vapor Barrier and Mechanical Properties of Poly(lactic acid) composites, *J. Polym. Eng.*, **36**, 181-188, 2016.