Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 24, No. 5, 391-402
December 2011 - January 2012
ISSN: 1016-3255

Comparison of Tensile, Permeability and Color Properties of Starch-based Bionanocomposites Containing Two Types of Fillers: Sodium Montmorilonite and Cellulose Nanocrystal

Nooshin Noushirvani[1], Babak Ghanbarzadeh[1*], and Ali Akbar Entezami[2]

University of Tabriz, Tabriz-51666-16471, Iran

1. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture;

2. Polymer Laboratory, Faculty of Chemistry

Received 19 August 2011, accepted 8 November 2011

ABSTRACT

The objective of this research was to compare the tensile, permeability, solubility and color properties of plasticized starch-polyvinyl alcohol-Montmorillonite (PS-PVA-MMT) and plasticized starch-polyvinyl alcohol-cellulose nanocrystal (PS-PVA-NCC) bionanocomposite films. The results showed that adding MMT (7%), increased the ultimate tensile strenght from 4.2 MPa to 4.61 MPa, however, NCC (7%) did not show significant ($p < 0.5$) effect on the ultimate tensile strength. Addition of MMT decreased while NCC increased the strain-to-break of the films. The solubility in water decreased from 23.56% to 18.77% and 11.75% for the films containing NCC and MMT, respectively. Similarly, water vapor permeability value of 7.41 $\times 10^{-7}$ g/m.h.Pa was dropped to 7.05×10^{-7} g/m.h.Pa and 6.19×10^{-7} g/m.h.Pa in films containing NCC and MMT, respectively. The results showed that the effects of MMT on tensile and permeability were higher than NCC, which can be attributed to differences in the structure and hydrophilicity of two nanoparticles.

Key Words:
starch-polyvinyl alcohol film, nanoclay, cellulose nanocrystal, permeability, tensile properties

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مقایسه خواص کششی، نفوذپذیری و رنگی زیست نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته حاوی دو نوع پرکننده: سدیم مونت‌موریلونیت و نانوبلور سلولوز

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۵،
صفحه ۴۰۲-۳۹۱، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

نوشین نوشیروانی[۱]، بابک قنبرزاده*[۱]، علی‌اکبر انتظامی[۲]

تبریز، دانشگاه تبریز، کد پستی: ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶
۱ـ دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی،
۲ـ دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر

دریافت: ۹۰/۵/۲۸، پذیرش: ۹۰/۸/۱۷

چکیده

در این پژوهش، خواص کششی، نفوذپذیری، انحلال‌پذیری و رنگی فیلم‌های زیست نانوکامپوزیت نشاسته نرم شده ـ پلی‌وینیل الکل ـ مونت‌موریلونیت (PS-PVA-MMT) و نشاسته نرم شده ـ پلی‌وینیل الکل ـ نانوبلور سلولوز (PS-PVA-NCC) مقایسه شده است. نتایج آزمون کششی نشان می‌دهد، افزودن MMT در سطح ۷٪ باعث افزایش استحکام کششی نهایی از ۴/۲ به ۴/۶۱ MPa می‌شود، در حالی که افزودن NCC در همان سطح، اثر معنی‌داری بر این استحکام ندارد. با افزودن MMT و NCC، مقدار کرنش تا شکست در فیلم‌های حاوی MMT و NCC به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد. با افزودن MMT و NCC مقدار انحلال‌پذیری در آب به طور معنی‌دار از ۲۳/۵۶٪ به ۱۱/۷۵٪ و ۱۸/۸۷٪ به ترتیب در فیلم‌های زیست نانوکامپوزیت PS-PVA حاوی MMT و NCC کاهش می‌یابد. هم‌چنین، مقدار نفوذپذیری بخار آب به طور معنی‌داری کاهش یافته و از $7/41 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa برای فیلم شاهد به ترتیب به $7/05 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa و $6/19 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa برای فیلم‌های نشاسته‌ـ PVA حاوی NCC و MMT کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد، اثر MMT بر خواص کششی و نفوذپذیری بیشتر از اثر NCC است. این موضوع به تفاوت ساختار و خواص آب‌دوستی دو نوع نانوذرات نسبت داده شده است. مقایسه خواص رنگی برای دو فیلم زیست نانوکامپوزیت نشان می‌دهد، افزودن دو نانوذرات با غلظت ۷٪ اثری بر شفافیت فیلم PS-PVA ندارد، ولی زردی فیلم PS-PVA را افزایش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

فیلم نشاسته ـ پلی‌وینیل الکل،
نانوخاک‌رس،
نانوبلور سلولوز،
نفوذپذیری،
خواص کششی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

مقدمه

سالانه در دنیا بیش از ۱۵۰ میلیون تن پلاستیک‌های سنتزی از مشتقات نفتی تولید می‌شوند که بخش مهمی از این مواد را بسته‌بندی‌های یک‌بار مصرف مورد استفاده در صنعت غذا تشکیل می‌دهند [۱]. این محصولات دارای ماهیت آب‌گریزی‌اند، در نتیجه یکی از بزرگ‌ترین مشکلات این مواد، زیست‌تخریب‌ناپذیری آنهاست [۲]. جای‌گزینی پلیمرهای نفتی با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر باعث آسانی از بین بردن زباله‌های پلاستیکی و کاهش مقدار ضایعات حاصل از آنها می‌شود [۳]. از آن جا که زیست‌پلیمرها زیست‌تخریب‌پذیرند و مشکلات ضایعات بر جای مانده از مواد پلاستیکی را ندارند، جای‌گزینی مناسب برای پلاستیک‌های سنتزی مشتق شده از مواد نفتی به شمار می‌آیند [۱]. نشاسته یکی از این زیست‌پلیمرهاست که به دلیل فراوانی در طبیعت، قیمت ارزان و آسانی آماده‌سازی و قابلیت تولید فیلم‌ها و مواد بسته‌بندی سخت یا نیمه‌سخت از آن، مورد توجه زیادی قرار دارد. با این وجود، زیست‌پلیمر نشاسته معایبی دارد که استفاده خالص از آن را در تولید فیلم و سایر مواد بسته‌بندی محدود می‌سازد. این معایب عبارت از خاصیت آب‌دوستی شدید نشاسته و مقاومت ضعیف فیلم آن در برابر رطوبت، داشتن خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف به دلیل آب‌دوستی زیاد نشاسته و تضعیف خواص مکانیکی فیلم در شرایطی مانند رطوبت نسبی زیاد است [۴،۵]. روش‌های مختلفی برای بهبود خواص فیلم نشاسته وجود دارد که یکی از جدیدترین آنها اختلاط نشاسته با نانوپرکننده‌ها و تولید نانوکامپوزیت‌هاست.

نانوکامپوزیت‌ها سامانه‌های دوفازی از ماتریس پلیمری و پرکننده‌اند که دست کم یکی از ابعاد فاز پرکننده، بین ۱۰۰ nm–۱ است [۱،۶]. دلیل بهبود خواص مختلف نانوکامپوزیت‌ها مربوط به اندازه ذرات فاز پرکننده است. با کاهش اندازه ذرات فاز پرکننده، سطح ویژه افزایش و متوسط فاصله بین ذرات کاهش می‌یابد و ناحیه بین‌سطحی که مسئول ارتباط بین ماتریس و پرکننده است، افزایش قابل‌ملاحظه‌ای نشان می‌دهد. در نتیجه، تعداد برهم‌کنش‌های بین ماتریس و پرکننده افزایش می‌یابد. این امر باعث بهبود خواص نفوذپذیری و مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیت نسبت به فیلم‌های معمولی می‌شود [۷،۸]. نانوپرکننده‌های زیادی به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌ها به کار گرفته می‌شوند که از آن جمله می‌توان به سیلیکات‌های لایه‌ای (نانورس)، نانولوله‌های کربن، نانوتیتانیم دی‌اکسید و نانوذرات آلی مانند نانوبلورهای سلولوز و نشاسته، اشاره کرد. سیلیکات‌های لایه‌ای از خانواده فیلوسیلیکات‌ها هستند و ضخامت ۱ nm و نسبت منظر بسیار زیاد (۱۰۰۰–۱۰) دارند [۹].

مونت‌موریلونیت یکی از انواع سیلیکات‌های لایه‌ای است که به دلیل داشتن نسبت منظر زیاد (۱۰۰۰–۵۰) و مدول کشسانی زیاد (۱۷۸ GPa) مورد توجه بسیار زیادی قرار دارد [۱۰،۱۱]. مزیت دیگر استفاده از سیلیکات‌های لایه‌ای، اثر بخش بودن آنها در بهبود خواص مختلف ترکیبات نانوکامپوزیت در مقادیر کم استفاده از نانوپرکننده (کمتر از ۵٪ وزنی) است [۹]. با وجود این که سیلیکات‌های لایه‌ای از طبیعت استخراج می‌شوند، تجدیدناپذیر یا زیست‌تخریب‌ناپذیرند. بنابراین، به منظور تهیه فیلمی کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر، توجه پژوهشگران به استفاده از نانوپرکننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر معطوف شده است [۱۲]. نانوبلور سلولوز یکی از این ترکیبات به شمار می‌رود. نانوبلور سلولوز کوچک‌ترین جزء ساختاری گیاهان و موجودات حاوی سلولوز است که به دلیل فراوانی در طبیعت و در نتیجه قیمت ارزان، تجدیدپذیری، چگالی کم، دارا بودن سطح ویژه زیاد، نسبت منظر زیاد (۶۰–۲۰)، مدول یانگ (۱۵۰ GPa)، کشسانی (۱۴۳ GPa) و استحکام کششی (۱۰ GPa) زیاد، به عنوان تقویت‌کننده ماتریس پلیمری، مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۷]. گزارش‌های زیادی درباره فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS-MMT وجود دارد، در حالی که گزارش‌های محدودی درباره فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-NCC موجود است. از سوی دیگر، هیچ مطالعه مشخص و معتبری درباره اثر NCC روی خواص فیزیکی فیلم زیست نانوکامپوزیت PS-PVA-NCC گزارش نشده است. هم‌چنین، بر اساس دانسته‌های مؤلفان هیچ مطالعه معتبری در باره مقایسه خواص دو فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA-MMT و PS-PVA-NCC موجود نیست. در این پژوهش، برای اولین بار، فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA-NCC تولید شده و اثر افزودن NCC بر خواص مختلف این فیلم بررسی شده است. هم‌چنین، خواص این فیلم با فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA-MMT مقایسه شده است.

تجربی

مواد

نشاسته سیب زمینی (رطوبت ۱۲٪، گرانروی ۴۱۰ cP و وزن مولکولی ۱۰۶ Da) از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. پلی‌وینیل الکل با درجه پلیمرشدن ۱۴۵۰۰۰، کلسیم سولفات و پتاسیم سولفات، سولفوریک اسید و گلیسرول محصول شرکت Merck بود و سدیم مونت موریلونیت یا مونت موریلونیت اصلاح نشده، از شرکت Nanocore آلمان خریداری شد.

دستگاه‌ها

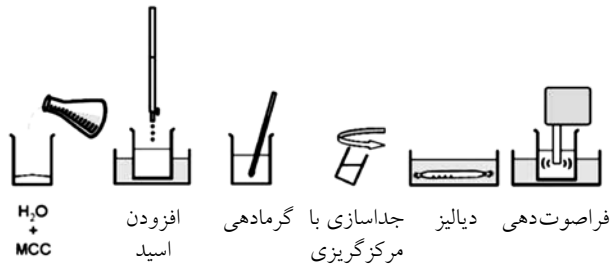
میکروسکوپ نیروی اتمی مدل Dualscope/Rasterscope C26, DME ساخت کشور دانمارک برای تعیین اندازه ذرات، میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل LEO 906 ساخت کشور آلمان برای مشاهده ریزساختار نانوبلور سلولوز، دستگاه پراش‌سنج پرتو X مدل Bruker D8 Advance ساخت Siemens آلمان برای انجام آزمون پراش پرتو X و دستگاه آزمون مکانیکی مدل Roell FR 010 ساخت شرکت Zwick آلمان برای اندازه‌گیری خواص کششی نمونه‌ها به کار گرفته شد.

روش‌ها

تولید نانوبلور سلولوز

به طور کلی، نانوبلور سلولوز از یک روش دومرحله‌ای تهیه می‌شود که شامل آب‌کافت اولیه به منظور حذف مناطق بی‌شکل زیست‌پلیمر سلولوز و سپس خردکردن بلور به منظور تولید نانوبلور سلولوز است. از میان همه روش‌های آماده‌سازی، آب‌کافت اسیدی با هیدروکلریک اسید یا سولفوریک اسید ۶۰٪ وزنی و سپس خردکردن، روش معمول تهیه نانوبلور سلولوز است که در این عمل مناطق بی‌شکل از مولکول سلولوز حذف می‌شود [۱۵-۱۳].

فرایند استخراج رشته‌ها از منابع سلولوزی به کمک آب‌کافت قوی، بر این واقعیت استوار است که مناطق بلوری در اسید حل نشده و باقی می‌مانند. به عبارت دیگر، ساختار نامنظم مولکول سلولوز در مناطق بی‌شکل حساس به عمل اسید است و عمل آب‌کافت در این بخش انجام می‌شود [۱۴]. آماده‌سازی نانورشته‌های سلولوز با سولفوریک اسید یا هیدروکلریک اسید، روش شناخته شده‌ای برای تولید نانورشته‌های سلولوز به شمار می‌رود. مناطق بی‌شکل که به سادگی با اسید جدا می‌شوند، در این روش از مناطق بلوری جدا می‌شوند. نانوبلور سلولوز به طور تجاری تولید نمی‌شود، اما از آب‌کافت ریزبلور سلولوز امکان تهیه آن وجود دارد. طرح کلی تهیه نانوبلور سلولوز از میکروبلور سلولوز در شکل ۱ نشان داده شده است [۶].



شکل ۱- طرح کلی برای تهیه نانوبلور سلولوز از میکروبلور سلولوز.

در این پژوهش، نانوبلور سلولوز یا نانورشته‌های سلولوز از لینتر پنبه استخراج شد. لینتر پنبه به وسیله قیچی به قطعات کوچکی تقسیم شده و سپس در محلول ۲٪ وزنی سدیم هیدروکسید به مدت ۱۲ h در دمای محیط به طور مداوم به منظور حذف ناخالصی‌ها هم زده شد. پس از این مرحله، نمونه‌ها با آب مقطر شسته شد و عمل آب‌کافت اسیدی با استفاده از سولفوریک اسید ۶۵٪ وزنی و با نسبت ۱۱٪ وزنی الیاف پنبه انجام شد. آب‌کافت در دمای ۴۵°C و به مدت ۱ h با هم‌زدن مداوم انجام شد. تعلیق به دست آمده با آب مقطر مخلوط و در دستگاه مرکزگریز به مدت ۱۵ min با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm قرار گرفت. این عمل تا رسیدن pH تعلیق به بیش از ۴ (حدوداً ۸ مرتبه) ادامه یافت. در مرحله بعد، به منظور حذف یون‌های سولفات از تعلیق و رساندن pH آن به خنثی، عمل دیالیز به کمک غشاهای دیالیز انجام شد. غشاهای دیالیز در داخل آب مقطر قرار گرفتند و چند مرتبه در روز آب مقطر آن تعویض شد. پس از رسیدن pH تعلیق به خنثی، عملیات مکانیکی شدید به کمک همگن‌ساز Ultra Turrax به مدت ۱ h با فواصل زمانی ۱۵ min به منظور جلوگیری از افزایش دمای تعلیق انجام شد. در نهایت، تعلیق به مدت ۳۰ min با فواصل زمانی ۱۰ min به منظور جلوگیری از افزایش دمای تعلیق در معرض فراصوت قرار گرفت. به منظور جلوگیری از آلودگی میکروبی چند قطره کلروفرم به تعلیق اضافه و تا موقع استفاده در یخچال نگه‌داری شد [۱۶].

تهیه نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته

برای تولید فیلم‌های نشاسته نرم‌شده-پلی‌وینیل الکل-مونت‌موریلونیت (PS-PVA-MMT) ابتدا مقدار ۰/۳ g از PVA (۱۰٪ وزن نشاسته) در ۷۵ mL آب مقطر حل و در بن‌ماری ۹۰°C گرما داده شد. پس از حل شدن PVA در آب، محلول در دمای ۴۰°C خنک و ۳ g نشاسته به آن اضافه شد. سپس، محلول به مدت ۱۰ min در دمای ۹۰°C با هم‌زدن ملایم ژلاتینی شد. تعلیق MMT با مقدار ۷٪ بر اساس وزن نشاسته تهیه و پس از ۱۰ min فراصوت‌دهی به مخلوط نشاسته و PVA اضافه شد. مخلوط حاصل در بن‌ماری ۹۰°C، گرما داده شد و به مدت ۴۵ min در معرض فراصوت قرار گرفت. سپس، در بن‌ماری ۹۰°C گرم شد و ۱/۵ mL گلیسرول (۵۰٪ وزنی نشاسته) به آن اضافه و به مدت ۱۰ min هم‌زده شد. در ادامه، ۶۰ mL از محلول، روی سینی تفلونی پخش و در دمای ۵۵ °C به مدت ۱۵ h خشک شد [۱۷،۱۸].

برای تهیه فیلم‌های نشاسته-پلی‌وینیل الکل- نانوبلور سلولوز (PS-PVA-NCC) ابتدا مقدار ۰/۳ g از PVA (۱۰٪ وزن نشاسته) در ۷۵ mL آب مقطر حل و در بن‌ماری ۹۰°C گرما داده شد. پس از حل شدن PVA در آب، محلول تا دمای ۴۰°C خنک شد. پس

از آن، g ۳ نشاسته به محلول اضافه و به مدت min ۱۰ در دمای ۹۰°C با هم‌زدن ملایم ژلاتینی شد. تعلیق NCC با مقادیر ۷٪ وزن نشاسته، تهیه شده و پس از فراصوت‌دهی به مدت min ۳۰ به مخلوط PS-PVA اضافه شد.

به دلیل شکننده بودن فیلم نشاسته در نبود نرم‌کننده مناسب، از گلیسرول به عنوان نرم‌کننده استفاده شد. به طوری که مخلوط حاصل در بن‌ماری ۹۰°C گرم شد. سپس، mL ۱/۵ گلیسرول (۵۰٪ وزنی نشاسته) به آن اضافه و به مدت min ۱۰ هم زده شد. در ادامه، به منظور به دست آوردن فیلم‌هایی با ضخامت یکسان حجم مشخصی از محلول (mL ٦٠) روی سینی تفلونی پخش و در دمای ۵۵°C به مدت h ۱۵ خشک شد [۱۹،۲۰].

تعیین مقیاس ذرات بلور سلولوز

برای مشاهده ریزساختار نانوبلور سلولوز، میکروسکوپ الکترونی عبوری با ولتاژ kV ۱۰۰–۸۰ و بزرگ‌نمایی ٦٠٠٠٠–٦٠٠ به کار گرفته شد. برای انجام تصویربرداری نمونه تعلیق نانوبلور سلولوز روی توری مسی قرار گرفت و با بزرگ‌نمایی ۲۷۰۰۰ تصویربرداری شد. از میکروسکوپ نیروی اتمی برای تعیین اندازه ذرات استفاده شد. برای ثبت تصاویر از کاونده STM با پایه مستطیلی شکل (Mikromasch CSC12) و با نوک مخروطی با پوشش پلاتین با ثابت نیروی N/m ۱/۵– ۰/۱۵ استفاده شد.

آزمون پراش پرتو X

آزمون پراش پرتو X (XRD)، به منظور مطالعه ریزساختار فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت و برای تعیین نحوه پراکنش لایه‌های نانوخاک‌رس در ساختار زیست‌پلیمر، استفاده شد. برای انجام آزمون، تولیدکننده پرتو X در kV ٤٠ و mA ۳۰ تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج nm ۰/۱۵۳۹ قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه $2\theta = ۱–۲۰^{\circ}$ جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. سرعت انجام آزمون، $۱^{\circ}/min$ و اندازه گام‌ها $۰/۰۵^{\circ}$ تنظیم شد. برای تعیین فاصله بین لایه‌ها از قانون براگ استفاده شد:

$$\lambda = 2d\sin\theta \qquad (۱)$$

که در آن d فاصله بین لایه‌های بلوری برحسب nm است و θ از روی 2θ محاسبه می‌شود. 2θ نقطه‌ای روی منحنی است که پیک پراش در آن نقطه مشاهده می‌شود، λ طول موج دستگاه است (nm ۰/۱٥٤).

اندازه‌گیری نفوذپذیری بخار آب

سرعت انتقال بخار آب، طبق استاندارد ASTM E96 [۲۱] اندازه‌گیری شد. برای این کار، از ظروف شیشه‌ای ویژه با قطر cm ۲ و ارتفاع cm ٤/٥ استفاده شد. داخل درپوش این ظرف‌ها منفذی به قطر mm ۸ قرار دارد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این بخش قرار می‌گیرد. g ۳ کلسیم سولفات که رطوبت نسبی صفر درصد ایجاد می‌کند، در داخل ظرف‌ها قرار داده شد. ابتدا فیلم‌ها در رطوبت نسبی صفر درصد، که به وسیله کلسیم سولفات ایجاد شده بود، به مدت h ٢٤ شرایط‌دهی شدند. سپس، قطعه‌ای از فیلم بریده شد و داخل درپوش ظرف شیشه‌ای قرار گرفت و روی آن بسته شد. ظروف شیشه‌ای همراه با محتویات آن توزین شده و درون خشکانه حاوی محلول سیرشده پتاسیم سولفات قرار گرفت. پتاسیم سولفات سیرشده در دمای ۲۵°C، رطوبت نسبی ۹۸٪ ایجاد می‌کند. خشکانه درون انکوباتور $\pm ۱^{\circ}C$ ۲۵ قرار گرفت و به مدت چهار روز هر چند ساعت یک مرتبه وزن ظروف اندازه‌گیری شد. مقدار بخار آب انتقال‌یافته 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 کردن 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) به دست آمد. سپس، به کمک معادله (۲)، نفوذپذیری نسبت به بخار آب (water vapor permeability, WVP) محاسبه شد:

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)}.X \qquad (۲)$$

X ضخامت فیلم (m)، P فشار بخار آب خالص در ۲۵°C (Pa)، R_1 رطوبت نسبی در خشکانه (۹۸٪) و R_2 رطوبت نسبی داخل ظرف شیشه‌ای (۰٪) است. این آزمون برای هر یک از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد.

اندازه‌گیری خواص کششی

استحکام کششی نهایی و کرنش تا شکست فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی طبق استاندارد ASTM D882-91 [۲۲] اندازه‌گیری شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت h ٢٤ در رطوبت نسبی صفر درصد شرایط‌دهی شدند. سپس، سه نمونه از هر یک از فیلم‌ها به شکل دمبل با ابعاد cm ۸×۰/۵ بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب mm ۵۰ و mm/min ۵ معین و داده‌ها به کمک رایانه ثبت شد.

اندازه‌گیری مقدار انحلال‌پذیری در آب

انحلال‌پذیری در آب عبارت از درصد ماده خشک فیلم است که پس از ۲٤ h غوطه‌وری در آب، به حالت محلول در می‌آید [۲۳]. نمونه‌های فیلم برای رسیدن به وزن خشک اولیه، به مدت ۲٤ h در خشکانه حاوی کلسیم سولفات قرار گرفتند. سپس، ۵۰۰ mg از نمونه‌ها در ۵۰ mL آب مقطر غوطه‌ور شده و در حالی که به طور مقطعی هم‌زده شد، در دمای ۲۳°C به مدت ۲٤ h قرار گرفت. سپس، فیلم‌ها از آب خارج و برای رسیدن به وزن ثابت دوباره به خشکانه حاوی کلسیم سولفات منتقل شدند. با توزین مجدد نمونه‌ها، وزن خشک نهایی به دست آمد. درصد کل ماده محلول (TSM%) از معادله (۳) محاسبه شد:

$$TSM\% = \frac{W_0 - W}{W_0} \times ۱۰۰ \qquad (۳)$$

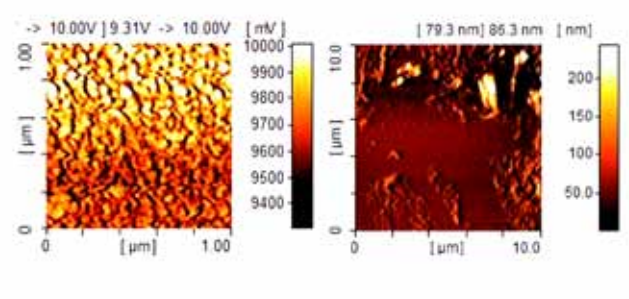
W_0 و W به ترتیب وزن نمونه‌های خشک اولیه و نهایی است. این آزمون برای هر یک از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد.

اندازه‌گیری خواص رنگی

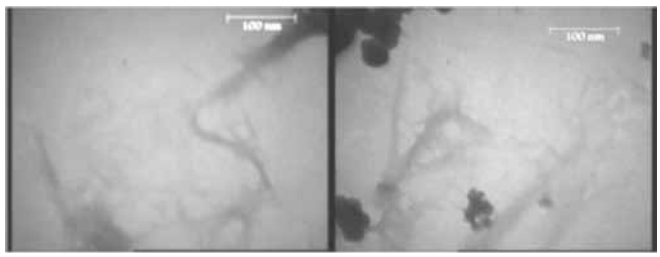
برای اندازه‌گیری خواص رنگی از دستگاه رنگ‌سنج که بر اساس پارامترهای هانتر کار می‌کند (ساخت گروه ماشین‌های دانشگاه تبریز) استفاده شد. مقدار رنگ، با استفاده از پارامترهای هانتر بر حسب روشنایی(L*) و زردی ـ آبی (b*) بیان شد. در این روش، از سامانه دومحوری مطابق شکل ۲ برای بیان رنگ استفاده شد [۲٤]. داده‌ها طی هفت اندازه‌گیری از نقاط مختلف فیلم‌ها (یکی در مرکز و شش عدد در اطراف) به دست آمد و از آنها میانگین گرفته شد. برای هر نوع فیلم سه مرتبه آزمون انجام شد.

تحلیل آماری

همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند.



شکل ۲- تصاویر فازی نانوبلور سلولوز در بزرگ‌نمایی مختلف: (الف) ۱۰ µm × ۱۰ و (ب) ۱ µm × ۱.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تعلیق نانوبلور سلولوز.

تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS 16 در سطح احتمال ۵٪ ($p<۰/۰۵$) و آزمون چنددامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام شد.

نتایج و بحث

تعیین مقیاس اندازه نانوبلور سلولوز

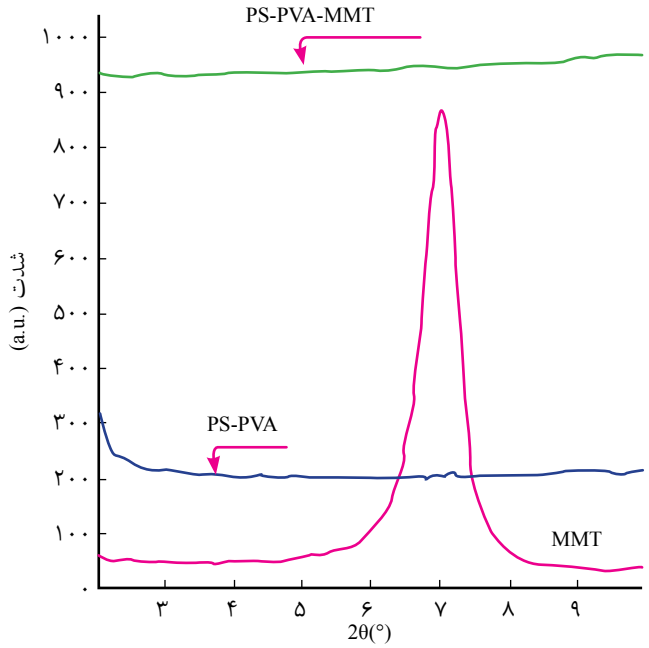
به منظور حصول اطمینان از اندازه ذرات نانوبلور سلولوز به دست آمده از دو روش میکروسکوپی TEM و AFM استفاده شد که تصاویر حاصل از AFM و TEM به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. نانوبلورهای سلولوزی به شکل دسته‌هایی از رشته‌هایی با میانگین قطر برابر با ۱۳ nm در تصویر TEM دیده شدند. به دلیل طرز قرارگیری این نانورشته‌ها و نامشخص بودن انتهای هر رشته در تصویر، تعیین میانگین طول آنها با این روش امکان‌پذیر نبود. با استفاده از تصویر توپوگرافی AFM، قطر ذرات نانوبلور سلولوز در دامنه ۱٦–۱۰ nm و طول آنها در دامنه ۳۸۰–۱۰۰ nm به دست آمد. بدین ترتیب، مقادیر میانگین طول (L) و قطر (D) به ترتیب حدود ۱۳ nm و ۲٤۰ nm و میانگین نسبت زمینه (L/D) برای این نانوذرات حدود ۱۸/٤٦ به دست آمد.

بررسی ساختار زیست نانوکامپوزیت‌ها به کمک پراش پرتو X

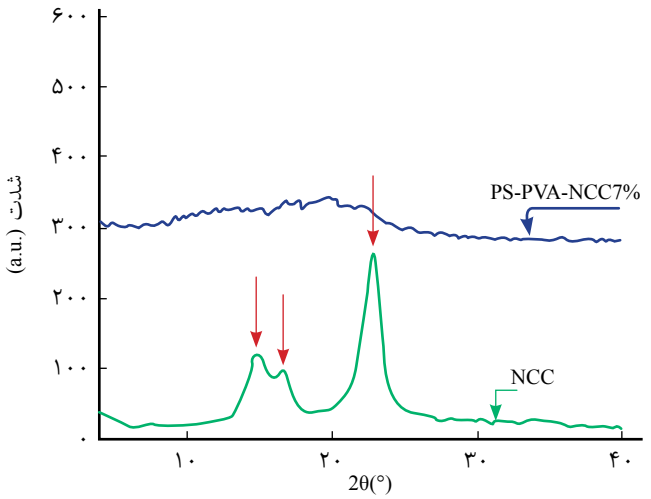
آزمون پراش پرتو X، اطلاعات لازم در باره ساختار نانوکامپوزیت‌های تشکیل شده را به دست می‌دهد. در سیلیکات‌های لایه‌ای اصلاح نشده، کاتیون موجود در بین لایه‌های سیلیکات معمولا Na^+ یا K^+ هستند. وجود این کاتیون‌ها در بین لایه‌های خاک‌رس باعث ایجاد آب‌دوستی سطحی می‌شود و به همین علت نانوخاک‌رس اصلاح نشده با پلیمرهای آب‌دوست به راحتی برهم‌کنش نشان می‌دهد. هنگام تولید نانوکامپوزیت‌ها، زنجیرهای پلیمر باید بین فضای لایه‌های خاک‌رس نفوذ کرده و بر اساس تناسب بین دو فاز، ساختارهای

بین‌لایه‌ای تولید می‌شوند. ساختار بین‌لایه‌ای وقتی تشکیل می‌شود که مقادیر کمی از پلیمر به داخل گالری‌های خاک‌رس نفوذ کرده و به طور محدودی در لایه‌های خاک‌رس پخش می‌شود. در این ساختار حالت موازی لایه‌های رس حفظ می‌شود [۲۵]. تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای باعث می‌شود پیک پراش پرتو X پهن شده یا به سمت زوایای کوچک‌تر حرکت کند [۲۶]. در این حالت، الگوی پراش پرتو X به حالت بی‌شکل می‌شود. وقتی پلیمر نفوذ بیشتری بین‌لایه‌های خاک‌رس داشته باشد، لایه‌های خاک‌رس از هم جدا می‌شوند و حالت موازی بین آنها از بین رفته و ساختار ورقه‌ای را تشکیل می‌دهند. در این حالت پیک پراش X کاملاً ناپدید می‌شود [۲۷]. در حالت ورقه‌ای نسبت منظر لایه‌های خاک‌رس بسیار زیاد است و امکان تشکیل برهم کنش‌های زیادی بین ماتریس و پرکننده وجود دارد. بنابراین، حالت ورقه‌ای بهترین حالت اختلاط محسوب می‌شود [۲۵].

شکل ٤ الگوی پراش پرتو X را برای MMT و فیلم PS-PVA و نانوکامپوزیت PS-PVA-MMT 7% نشان می‌دهد. MMT خالص یک پیک مشخص در زاویه 2θ برابر ۷° نشان می‌دهد که بر اساس قانون براگ دارای فاصله بین لایه‌های (d) برابر ۱۲/٦۱ nm است. در فیلم نانوکامپوزیت PS-PVA-MMT، این پیک از بین رفته و ساختار بی‌شکل مشاهده می‌شود. از روی منحنی پراش پرتو X می‌توان احتمال داد، ساختار فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت



شکل ٤- الگوی پراش پرتو X برای MMT و فیلم‌های PS-PVA و PS-PVA-MMT.



شکل ٥- الگوی پراش پرتو X برای NCC و فیلم PS-PVA-NCC.

PS-PVA-MMT به ساختار بین‌لایه‌ای نزدیک است. با مشاهده الگوی پراش پرتو X برای فیلم‌های PS-PVA و نانوکامپوزیت‌های PS-PVA-MMT و تشکیل ساختار بی‌شکل در فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA-MMT می‌توان این طور استنباط کرد که فاصله بین لایه‌های سیلیکات در MMT، آن قدر بزرگ شده که گلیسرول و زنجیرهای زیست‌پلیمر (نشاسته و PVA) هر دو وارد لایه‌های سیلیکات شده و احتمالاً ساختار بین‌لایه‌ای را تشکیل می‌دهند. تشکیل این ساختار به دلیل ایجاد برهم‌کنش‌های قوی هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل موجود در نشاسته، PVA، گلیسرول و MMT است [۱۷].

شکل ٥ الگوی پراش پرتو X را برای تعلیق NCC و فیلم PS –PVA-NCC نشان می‌دهد. تعلیق NCC یک پیک تیز در زاویه 2θ برابر ۲۲/۷° و دو پیک روی هم در زوایای ۱٦/٥ و ۱٤/۷° نشان می‌دهد. در فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA-NCC این پیک پهن شده و می‌توان گفت که تقریباً ناپدید شده است. با مشاهده پیک پراش پرتو X برای تعلیق NCC و فیلم‌های زیست نانوکامپوزیت PS-PVA-NCC می‌توان عنوان کرد، به دلیل پراکنش مناسب اجزای نشاسته، PVA و NCC در هم، پیک مربوط به NCC در زیست‌نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن تقریباً ناپدید شده است و به طور کامل از بین نرفته است. با مقایسه پیک پرتو X برای دو فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA حاوی MMT و NCC این طور استنباط می‌شود که MMT پراکنش بهتری را در فاز پلیمر نسبت به NCC نشان داده است و ساختار فیلم حاصل از آن به ساختار لایه لایه نزدیک‌تر است، در حالی که پیک مربوط به فیلم زیست نانوکامپوزیت PS-PVA-NCC کاملا محو نشده است. دلیل این امر را می‌توان به بیشتر بودن نسبت بعد MMT به NCC عنوان کرد که در نتیجه این امر متوسط فاصله بین ذرات در فیلم نانوکامپوزیت حاوی MMT،

کاهش یافته و تعداد برهم‌کنش‌های بین ماتریس و پرکننده در آن افزایش می‌یابد [۸].

خواص کششی

استحکام کششی نهایی و کرنش تا شکست فیلم‌های PS-PVA و نانوکامپوزیت‌های PS-PVA حاوی ۷٪ از MMT و NCC در دمای محیط اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول ۱ آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، افزودن MMT به ماتریس PS-PVA باعث افزایش استحکام کششی نهایی از ٤/۲ تا ٤/٦۱ MPa برای فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA-MMT نسبت به فیلم شاهد (فیلم زیست‌کامپوزیت PS-PVA) می‌شود، در حالی که افزودن NCC هیچ افزایشی را در استحکام کششی نهایی موجب نمی‌شود. این امر احتمالاً مربوط به تفاوت ساختاری بین نانوذرات MMT و NCC و هم‌چنین ساختار نانوکامپوزیت تشکیل شده است. در نتیجه، MMT به دلیل داشتن نسبت منظر و ناحیه بین‌سطحی بیشتر نسبت به NCC، قابلیت برهم‌کنش با تعداد بیشتری از زنجیرهای پلیمر را دارد و در نتیجه اثر بیشتری روی خواص مکانیکی دارد. تفاوت عملکرد این دو نانوذرات را می‌توان بنا به نظر Petersson و همکاران [۱۲] به تفاوت پیوندهای تشکیل شده بین اجزای ماتریس و پرکننده نیز نسبت داد. طوری که پیوندهای موجود در فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA حاوی NCC ضعیف‌تر از فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA حاوی MMT است.

ضعیف بودن برهم‌کنش‌های بین PS-PVA-NCC نسبت به PS-PVA-MMT را می‌توان به این ترتیب تفسیر کرد که در حجم یکسان پرکننده، نانوذرات NCC به اندازه MMT قابلیت افزایش خواص مکانیکی مانند استحکام کششی نهایی را ندارد [۱۲]. همان‌طور که در جدول ۱ آمده است، تفاوت معنی‌داری بین فیلم PS-PVA و فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA-MMT و PS-PVA-NCC وجود ندارد.

جدول ۱- مقایسه استحکام کششی نهایی و کرنش تا شکست نانوکامپوزیت‌های نشاسته-PVA حاوی NCC و MMT (۷٪).

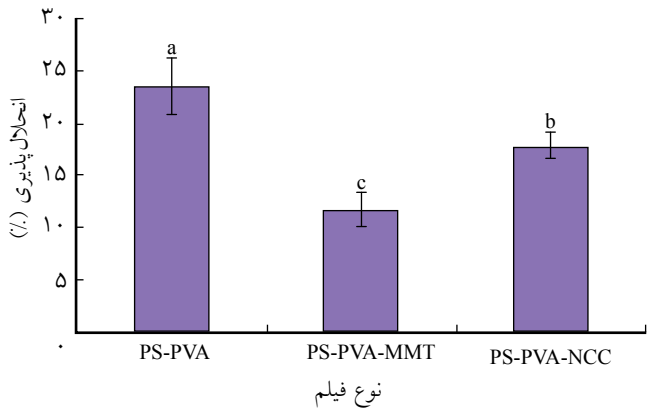
نوع فیلم	استحکام کششی نهایی (MPa)	کرنش تا شکست (٪)
PS-PVA	٤/۲ ± ۰/ ۳۷ a,b*	٦٤/۷۳ ± ۹/۸ a
PS-PVA-MMT	٤/٦۱ ± ۰/۰۹ a	٦۱/٥٦ ± ٦/٤٦ a
PS-PVA-NCC	٤/۱ ± ۰/۳٤ b	۷۱/۱ ± ۲/۱ a

* حروف غیرمشابه نشان‌دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ در آزمون دانکن است.

انحلال‌پذیری در آب

انحلال‌پذیری در آب یکی از مشخصه‌های کیفی مهم در باره مواد بسته‌بندی استفاده شده برای محصولات غذایی به شمار می‌آید. زیست‌پلیمر مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی باید کمترین حساسیت نسبت به رطوبت را داشته باشد. در غیر این حالت، در طول زمان کارایی فیزیکی خود را از دست داده و نمی‌تواند از بروز انواع فسادهای میکروبی و شیمیایی در ماده غذایی درون خود، جلوگیری کند. همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، حساسیت نسبت به رطوبت و انحلال‌پذیری بیشتر فیلم نشاسته نسبت به پلیمرهای سنتزی، یکی از معایب اصلی آن به شمار می‌رود. به همین دلیل، باید این عیب تا حد قابل قبولی رفع شود.

در شکل ٦ اثر افزودن نانوذرات NCC و MMT در سطح ۷٪ بر انحلال‌پذیری فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA نشان داده شده است. مطابق شکل، انحلال‌پذیری فیلم زیست‌کامپوزیت PS-PVA برابر ۲۳/٥٦٪ است که با افزودن MMT و NCC به ترتیب به ۱۱/۷۵٪ و ۱۸/۸۷٪ کاهش می‌یابد. مشاهده می‌شود، افزودن نانوخاک‌رس به طور معنی‌داری اثر بیشتری بر کاهش انحلال‌پذیری فیلم PS-PVA در این غلظت، نسبت به NCC نشان می‌دهد. کاهش انحلال‌پذیری فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA حاوی MMT و NCC مربوط به برقراری برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین اجزای ماتریس و پرکننده است، که حل شدن ماتریس پلیمری را در آب محدود می‌کند. NCC از راه تشکیل شبکه سه‌بعدی با ماتریس پلیمری انحلال‌پذیری فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA را کاهش می‌دهد. اثر بهتر MMT



شکل٦- مقایسه اثر نانوذرات نانوخاک‌رس و نانوبلور سلولوز (۷٪) بر انحلال‌پذیری فیلم‌های برپایه نشاسته (حروف غیرمشابه نشان‌دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ در آزمون دانکن است).

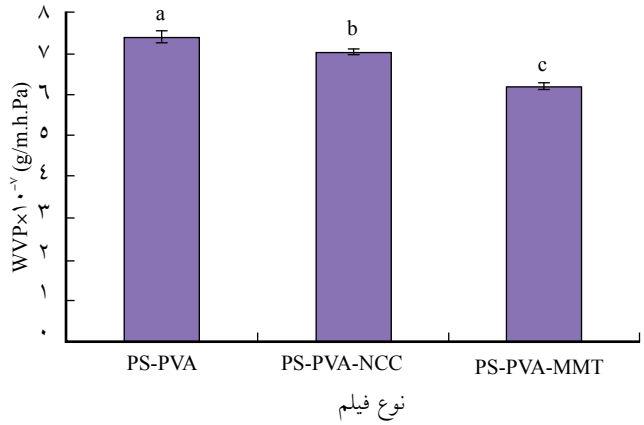
نسبت به NCC در کاهش انحلال‌پذیری را احتمالاً می‌توان به تشکیل وسیع‌تر پیوندهای هیدروژنی بین پرکننده و ماتریس در فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA-MMT نسبت داد که باعث پیوستگی بیشتر و فضاهای آزاد کمتر در ماتریس پلیمری و در نتیجه کاهش بیشتر درصد انحلال‌پذیری در این فیلم‌ها شده است.

نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

مواد بسته‌بندی باید تا حد امکان، حداقل WVP را داشته باشند تا از تبادل رطوبت بین محیط و ماده غذایی ممانعت شود. یکی از الزامات استفاده از نشاسته نرم‌شده در بسته‌بندی مواد غذایی،کاهش WVP، به کمترین مقدار ممکن است [۲۸].

WVP برای فیلم شاهد (PS-PVA) و فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA حاوی MMT و NCC در رطوبت نسبی ۹۸٪ و پس از گذشت ۷۲ h اندازه‌گیری شده و نتایج آن در شکل ۷ آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، WVP فیلم شاهد $۷/۴۱\times۱۰^{-۷}$ g/m.h.Pa است که با افزودن NCC و MMT به ترتیب به $۷/۰۵\times۱۰^{-۷}$ g/m.h.Pa و $۶/۱۹\times۱۰^{-۷}$ g/m.h.Pa به طور معنی‌داری کاهش می‌یابد.

به طور کلی، عبور بخار آب از ماتریس پلیمر آب‌دوست بستگی به ضریب نفوذ و ضریب انحلال‌پذیری مولکول‌های آب در ماتریس پلیمر دارد. افزودن نانوذرات به ماتریس PS-PVA، از یک سو با افزایش پیوستگی بین زنجیرها و کاهش خلل و فرج (فضاهای خالی)، ضریب نفوذ مولکول‌های بخار آب را کاهش می‌دهد و مسیر پرپیچ و خمی را برای عبور مولکول‌های آب فراهم می‌کند. هم‌چنین، سرعت نفوذ را کندتر می‌سازد و در نتیجه WVP را کاهش می‌دهد [۲۰،۲۹].



شکل ۷- مقایسه اثر نانوذرات نانوخاک‌رس و نانوبلور سلولوز (۷٪) بر WVP فیلم‌های برپایه نشاسته (حروف غیرمشابه نشان‌دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ در آزمون دانکن است).

از سوی دیگر، با کاهش گروه‌های OH آزاد زنجیرهای نشاسته موجب کاهش آب‌دوستی و انحلال‌پذیری ماتریس می‌شود. مقدار اثر پرکننده‌ها بر نفوذپذیری نانوکامپوزیت‌ها به عواملی مانند شکل پرکننده، مقدار ورقه‌ای شدن، مقدار پرکننده، نظم ساختاری پرکننده، مقدار بلوری بودن و تخلخل آن بستگی دارد [۲۰].

در دو نانوذرات MMT و NCC، شکل پرکننده و مقدار ورقه‌ای شدن متفاوت است. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود، MMT به طور معنی‌داری کاهش بیشتری را در WVP، نسبت به NCC نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد، ساختار لایه‌ای MMT نقش اصلی را در کاهش WVP دارد و با تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای باعث افزایش طول مسیر عبور مولکول‌های بخار آب از درون پلیمر و به تأخیر انداختن فرایند نفوذ (کاهش ضریب نفوذ) و در نتیجه افزایش خواص نفوذپذیری پلیمر می‌شوند. شایان ذکر است، نتایج پژوهش‌های پیشین مؤلفان و سایر پژوهشگران به کمک پراش پرتو X در باره نانوکامپوزیت‌های نشاسته حاوی MMT نشان داد که ساختار این نانو کامپوزیت‌ها بین‌لایه‌ای است [۱۰،۱۸،۲۷،۲۸]. در مقابل، ساز و کار اثر NCC در کاهش WVP، بیشتر به مقاومت زیاد ساختار آن نسبت به آب به دلیل ساختار بلوری و ماهیت آب‌گریز الیاف سلولوز در مقایسه با ماتریس نشاسته و در نتیجه اثر کاهشی آن بر ضریب انحلال‌پذیری مولکول‌های آب در ماتریس پلیمری نسبت داده می‌شود [۳۰]. بنابراین، بیشتر بودن WVP فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA حاوی NCC در مقایسه با MMT را می‌توان به غالب بودن اثر کاهش ضریب نفوذ به کاهش ضریب انحلال‌پذیری در نفوذپذیری و نیز وجود برهم‌کنش‌های نسبتاً ضعیف‌تر بین ماتریس و پرکننده در فیلم حاوی NCC در مقایسه با MMT نسبت داد [۱۷].

درباره اثر نانوذرات نانوخاک‌رس و NCC در کاهش WVP فیلم‌های بر پایه نشاسته پژوهش‌هایی توسط سایر پژوهشگران مانند Chang و همکاران [۲۰]، Paralikar و همکاران [۳۱]، Sanchez-Garcia [۳۲] Svagan و همکاران [۳۳] و Park و همکاران [۳٤] انجام شد که نتایج پژوهش‌های آنها، نتایج پژوهش حاضر را تأیید می‌کند.

رنگ‌سنجی

رنگ و شفافیت فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر، نقش مهمی در ظاهر و پذیرش آنها دارد. به طور کلی، هرچه شفافیت فیلم‌های زیست‌پلیمری بیشتر و به پلاستیک‌های حاصل از پلیمرهای سنتزی نزدیک‌تر باشد، پذیرش و استفاده از این نوع مواد بسته‌بندی افزایش می‌یابد. معمولاً در بسته‌بندی اکثر مواد غذایی ترجیح داده می‌شود که پلیمر استفاده شده برای بسته‌بندی، بی‌رنگ و کاملاً شفاف باشد تا اثری بر ظاهر

جدول ۲- اثر MMT و NCC بر خواص رنگی فیلم بر پایه نشاسته.

نوع فیلم	L	b
نشاسته -PVA	۷۰/۲۸ ± ۰/۷۵ a*	۸/۵۷ ± ۰/۷۸ a
نشاسته-PVA-MMT	٦۹/۵۷ ± ۰/۷۸ a	۹ ± ۰/۵۷ b
نشاسته-PVA-NCC	۷۰/۱٤ ± ۰/٦۹ a	۹/۲۸ ± ۰/۷۵ b

* حروف غیرمشابه نشان‌دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ در آزمون دانکن است.

محصول نداشته و به طور کامل، نشان‌دهنده ویژگی‌های ظاهری محصول بسته‌بندی‌شده باشد. نشاسته فیلم‌هایی با ظاهر نامطلوب تولید می‌کند. فیلم خالص نشاسته، رنگی متمایل به زرد و هم‌چنین حالت ابری و کدر دارد که باعث کاهش شفافیت و جلای این فیلم می‌شود. بنابراین، بسته‌بندی مواد غذایی با چنین فیلمی هرگز نمی‌تواند رضایت مصرف‌کننده را جلب کند. جدول ۲ اثر دو ترکیب MMT و NCC را بر رنگ فیلم نشاسته -PVA نشان می‌دهد. افزودن MMT و NCC اثری بر پارامتر L ندارد، در حالی که پارامتر b در اثر افزودن نانوذرات کاهش می‌یابد. اما، بین نانوذرات MMT و NCC در پارامتر b تفاوت معنی‌داری در سطح ۵٪ مشاهده نمی‌شود. از این نتایج چنین استنباط می‌شود، افزودن نانوذرات در غلظت ۷٪ اثری بر شفافیت فیلم نشاسته -PVA ندارد، ولی زردی فیلم نشاسته -PVA را افزایش می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA حاوی نانوذرات MMT و NCC تهیه شده و خواص نفوذپذیری در برابر رطوبت و بخار آب، خواص مکانیکی و رنگی آنها بررسی شد. بررسی ساختار فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA حاوی MMT و NCC نشان می‌دهد، در فیلم حاوی MMT ساختار بی‌شکل است و احتمالاً ساختار این فیلم به ساختار بین‌لایه‌ای نزدیک است. این موضوع نشان‌دهنده پخش مناسب دو جزء ماتریس و پرکننده در هم است. افزودن MMT باعث افزایش استحکام کششی نهایی از ٤/۲ تا ٤/٦۱ MPa می‌شود، در حالی که افزودن NCC هیچ اثری بر استحکام کششی نهایی فیلم زیست نانوکامپوزیت PS-PVA-NCC ندارد. افزودن نانوذرات MMT و NCC در غلظت ۷٪ اثر معنی‌داری در سطح احتمال ۵٪ روی SB ندارد. با افزودن MMT و NCC درصد انحلال‌پذیری فیلم PS-PVA از ۲۳/۵٦٪ به ترتیب به ۱۱/۷۵ و ۱۸/۸۷٪ در دو فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA حاوی MMT و NCC می‌رسد. مقایسه بین WVP دو فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA حاوی MMT و NCC نشان می‌دهد، MMT اثر بیشتری بر کاهش WVP نسبت به NCC دارد. با مقایسه بین خواص مکانیکی و نفوذپذیری فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVA حاوی MMT و NCC، این طور نتیجه‌گیری می‌شود، MMT در سطح ۷٪ اثر بخش‌تر از NCC است و این امر به بیشتر بودن نسبت منظر و در نتیجه بیشتر بودن ناحیه بین سطحی بین ماتریس و نانوذرات و افزایش تعداد برهم‌کنش‌های بین ماتریس و MMT در مقایسه با NCC نسبت داده می‌شود که در نتیجه این امر با توجه به ساختار به دست آمده در XRD می‌توان احتمال داد، MMT پراکنش بهتری در داخل ماتریس پلیمر نسبت به NCC نشان می‌دهد. مقایسه خواص رنگی برای دو فیلم زیست‌نانوکامپوزیت نشان می‌دهد، افزودن نانوذرات در غلظت ۷٪ اثری بر شفافیت فیلم PS-PVA ندارد، ولی زردی فیلم PS-PVA را افزایش می‌دهد.

مراجع

1. Takahashi Y., *Cellulose Nanoparticles: A Route from Renewable Resources to Biodegradable Nanocomposites*, PhD Thesis, State University of New York, College of Environmental Science and Forestry, 2007.
2. Kalambur S. and Rizvi S.S.H. An Overview of Starch based Plastic Blends from Reactive Extrusion. *J. Plast. Film Sheeting*, **22**, 39-58, 2006.
3. Davis G. and Song J.H., Biodegradable Packaging based on Raw Materials from Crops and their Impact on Waste Management, *Indust. Crops Product*., **23**, 147-161, 2006.
4. Kvien I., Sugiyama J., and Votrubec M., Characterization of Starch based Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **42**, 8163-8171, 2007.
5. Cao X., Chen Y., Chang P.R., Stumborg M., and Huneault M.A., Green Composites Reinforced with Hemp Nanocrystals in Plasticized Starch, *J. Appl. Polym. Sci*., **109**, 3804-3810, 2008.
6. Bondeson D., *Biopolymer-based Nanocomposites: Processing and Properties*, PhD Thesis, Norwegian University of Science

and Technology, Faculty of Engineering Science and Technology, Department of Engineering Design and Materials, 2007.

7. Gacitua W.E., Ballerini A.A., and Zhang J., Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a Review, *Cienc. Technol*., **7**, 59-178, 2005.
8. Dufresne A. and Belgacem M.N., Cellulose Reinforced Composites: from Micro to Nanoscale, Overview, *Polimeros: Cienc. Technol.*, **1-10**, 2010.
9. Okamoto M., *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and their Applications*, ACS, USA, **1**, 1-45, 2005.
10. Whan Rhim J., Natural Biopolymer based Nanocomposite Films for Packaging Applications, *Food Sci. Nutrit*., **47**, 411-433, 2007.
11. Kumar P., *Development of Bionanocomposite Films with Enhanced Mechanical and Barrier Properties Using Extrusion Processing*, PhD Thesis, Faculty of North Carolina State University, 2009.
12. Petersson L. and Oksman K., Biopolymer based Nanocomposites: Comparing Layered Silicates and Microcrystalline Cellulose as Nanoreinforcement, *Compos*. *Sci. Technol*., **66**, 2187-2196, 2006.
13. Filson P.B. and Dawson Andoh B.E., Sono Chemical Preparation of Cellulose Nanocrystals from Lignocellulose Derived Materials, *Bioresource Technol*., **100**, 2259-2264, 2009.
14. De Jesus Silva D. and Dalmedia M.L.O., Cellulose Whiskers, *O PAPEL*, **80**, 34-52, 2009.
15. Mathew A.P., Thielemans W., and Dufresne A., Mechanical Properties of Nanocomposites from Sorbitol Plasticized Starch and Tunicin Whiskers, *J. Appl. Polym. Sci*., **109**, 4065-4074, 2008.
16. Roohani M., Habibi Y., Belgacem Naceur M., Ebrahim G., Karimi A.N., and Dufresne A., Cellulose Whiskers Reinforced Polyvinyl Alcohol Copolymers Nanocomposites, *Eur*. *Polym. J*., **44**, 2489-2498, 2008.
17. Cyras V.P., Manfredi L.B., Ton-That M., and Vazquez A., Physiacal and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch/ Montmorillonite Nanocomposite Films, *Carbohyd. Polym*., **73**, 55-63, 2008.
18. Almasi H., Ghanbarzadeh B., and Entezami A.A., Physicochemical Properties of Starch CMC Nanoclay Biodegradable Films, *Int*. *J. Biolog. Macromol*., **46**, 1-5, 2010.
19. Cao X., Chen Y., Chang P.R., Muir. A.D., and Falk G., Starch-based Nanocomposites Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals, *eXPRESS Polym. Latt*., **2**, 502-510, 2008.
20. Chang P.R., Ruijuan J., Zheng P., Yu J., and Ma X., Preparation and Properties of Glycerol Plasticized Starch (GPS) Cellulose Nanoparticle (CN) Composites, *Carbohyd. Polym*., **79**, 301-305, 2010.
21. ASTM. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material, E96-95. Annual Book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 1995.
22. ASTM, Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, D882-91. Annual Book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 1996.
23. Gontard N., Duchez C., Cuq B., and Guilbert S., Edible Composite Films of Wheat Gluten and Lipids: Water Vapour Permeability and other Physical Properties, *Food Sci. Technol*., **29**, 39-50, 1994.
24. Bolin H.R. and Huxsoll C.C., Control of Minimally Processed Carrot (Dascus carota) Surface Discoloration Caused by Abrasion Peeling, *J. Food Sci*., **56**, 416-418, 1991.
25. Tang, X., *Use of Extrusion for Synthesis of Starch Clay Nanocomposites for Biodegradable Packaging films*, Thesis for Degree of Philosophy Doctor, Food Science Institute, College of Agriculture, Kansas State University, Manhattan, Kansas, 2008.
26. Tang X., Alavi S., and Herald T.J., Barrier and Mechanical Properties of Starch-Clay Nanocomposite Films, *Cereal Chem*., **85**, 433-439, 2008.
27. Ray S., Quek S.Y., Easteal A., and Chen X.D., The Potential Use of Polymer Clay Nanocomposites in Food Packaging, *Int. J. Food Eng*., **2**, 2006.
28. Park H.M., Environmentally Friendly Polymer Hybrids Part I. Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Thermoplastic Starch/Clay Nanocomposites, *J. Mater. Sci*., **38**, 909-915, 2003.
29. Chen Y., Cao X., Chang P.R., and Huneault M.A., Comparative Study on the Films of Polyvinyl Alcohol Pea Starch Nanocrystals and Polyvinyl Alcohol Native Pea Starch, *Carbohyd. Polym*., **73**, 8-17, 2008.
30. Ghanbarzadeh B., Almasi H., and Entezami A.A., Physical Properties of Edible Modified Starch/Carboxymethyl Cellulose Films, *Innovative Food Sci. Emerg. Technol.*, **11**, 697-702, 2010.
31. Paralikar S.A., Simonsen J., and Lombardi J., Polyvinyl Alcohol Cellulose Nanocrystal Barrier Membranes, *J. Membr. Sci*., **320**, 248-258, 2008.

32. Sanchez-Garcia M.D., Gimenez E., and Lagaron J.M., Morphology and Barrier Properties of Solvent Cast Composites of Thermoplastic Biopolymers and Purified Cellulose Fibers, *Carbohyd. Polym.*, **71**, 235-244, 2008.
33. Svagan A.J., Hedenqvist M.S., and Berglund L., Reduced Water Vapour Sorption in Cellulose Nanocomposites with Starch Matrix, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 500-506, 2009.
34. Park H.W., Li X., Jin C.Z., Park C.Y., Cho W.J., and Ham C.S., Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids, *Macromol. Matre. Eng. J.,* **287**, 553-558, 2002.