

مورفولوژی، زاویه تماس و ویژگی‌های رنگی فیلم‌های بیونانو کامپوزیت نشاسته- پلی وینیل الکل- نانوکریستال سلولز

نوشین نوشیروانی^۱، بابک قنبرزاده^{۲*} و علی اکبر انتظامی^۳

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۱/۱۲

تاریخ پذیرش: ۹۰/۲/۲۷

۱- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد دانشگاه تبریز دانشکده کشاورزی گروه علوم و صنایع غذایی

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

۳- استاد گروه شیمی پلیمر دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

*مسئول مکاتبه: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش به منظور بهبود ویژگی‌های مختلف فیلم نشاسته، از پلی وینیل الکل (PVA) و نانوکریستال سلولز (NCC) استفاده شد. نمونه‌های NCC از لانت پنبه تهیه شد و توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های مورفولوژیکی و زبری فیلم‌های بر پایه نشاسته توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که افزودن PVA و NCC به فیلم بر پایه نشاسته به ترتیب باعث افزایش و کاهش زبری می‌شود. آزمون جذب آب و زاویه تماس نشان داد که افزودن هر دوی این ترکیبات باعث کاهش ویژگی آبدوستی فیلم نشاسته می‌شود. میزان جذب رطوبت از ۸۶/۲۷٪ برای فیلم نشاسته نرم شده (PS) به ۶۹/۷۳٪ برای فیلم بیوکامپوزیت نشاسته- PVA و ۵۴/۸۱٪ برای فیلم بیونانو کامپوزیت نشاسته- PVA (۲۰٪) کاهش یافت. نتایج آزمون زاویه تماس نشان داد که فیلم نشاسته نرم شده بعد از ۶۰ ثانیه زاویه تماس کوچکی را نشان می‌دهد (۲۴/۰۶°) که با افزودن PVA و NCC به ترتیب به ۳۱/۱۷° و ۴۷/۷۱° برای فیلم‌های بیوکامپوزیت نشاسته- PVA و بیونانو کامپوزیت نشاسته- PVA (۲۰٪) افزایش می‌یابد. نتایج آزمون رنگسنجی نشان داد که PVA اثری بر روی پارامترهای رنگی هانتر فیلم نشاسته ندارد در حالیکه افزودن NCC باعث افزایش شفافیت و زردی فیلم نشاسته- PVA می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانوکریستال سلولز، نشاسته، پلی وینیل الکل، نانوکامپوزیت

Morphology, contact angle and color properties of starch-poly vinyl alcohol – cellulose nanocrystal bionanocomposite films

N Noshirvani¹, B Ghanbarzadeh^{2*} and A A Entezami³

Received: 2 September 2011 Accepted: 17 May 2011

¹MSc Graduated Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

²Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

³Professor, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

*Corresponding author: Email: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir, Babakg1359@yahoo.com

Abstract

In this research, polyvinyl alcohol (PVA) and cellulose nanocrystal (NCC) were used for improving the different properties of the starch films. Cellulose nanocrystal samples prepared from cotton lint and were investigated with transmission electron microscopy (TEM). The morphological and roughness properties of the films based on starch were studied with atomic force microscopy (AFM). The results showed that adding PVA and NCC to starch based film increased and decreased roughness, respectively. The moisture absorption and contact angle analysis showed that the adding of these materials decrease the hydrophilicity of starch based films; the moisture absorption decreased from 86.27% for plasticized starch (PS) film to 69.73% for starch-PVA biocomposite and 54.81% for starch-PVA-NCC(20%) bionanocomposite. The contact angle analysis showed that starch film had small contact angle after 60 second (24.06°) and adding PVA and NCC increased contact angle to 31.17° and 47.71° for starch-PVA biocomposite and starch-PVA-NCC 20% bionanocomposite, respectively. The colorimetry showed that PVA didn't affect hunter parameter but NCC increased the transparency and yellowness of starch-PVA films.

Keywords: Cellulose nanocrystal, Starch, Poly vinyl alcohol, Nanocomposite

مقدمه

به منظور حل مشکلات زیست محیطی ایجاد شده توسط پلاستیک‌های بر پایه ترکیبات نفتی، تلاش‌های بسیاری برای جایگزینی مواد پلاستیکی با مواد زیست تخریب پذیر با ویژگی‌های مشابه صورت گرفته است. نشاسته در خاک و آب کاملاً زیست تخریب پذیر بوده و به دلیل فراوانی و قیمت پائین، گزینه مناسبی برای جایگزینی با پلاستیک‌های سنتزی به شمار می‌رود (Majdzadeh et al., 2010). هر چند در مقایسه با پلیمرهای سنتزی فیلم نشاسته نرم شده^۱ (PS) دارای معایبی مانند ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی ضعیف می‌باشد (Cao et al.,

2008a). به این منظور روش‌های مختلفی برای اصلاح ویژگی‌های فیلم نشاسته بکار گرفته می‌شود که یکی از جدیدترین این روش‌ها استفاده از فناوری نانو و تولید نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد. واژه نانوکامپوزیت برای تشریح موادی به کار می‌رود که از دو فاز تشکیل شده اند و حداقل یکی از آنها دارای اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد (Bendahou et al., 2010). استفاده از نانورشته‌های سلولزی به عنوان تقویت کننده در سیستم‌های پلیمری زیست تخریب پذیر، رشته جدیدی در فناوری نانو محسوب می‌شود. نانورشته‌های سلولز به دلیل تجدید پذیری، ویژگی‌های مکانیکی مطلوب و ناحیه سطح مخصوص بالا مورد توجه زیادی قرار دارند. مدول الاستیک نانورشته‌های سلولز ۱۶۷/۵ گیگا

1. Plasticized starch

توسط پلیمرهای سنتزی به شمار می رود (Zou et al., 2007). پلیمرهای ترکیبی نشاسته و پلیمرهای سنتزی کاملاً زیست تخریب پذیر نمی باشند، همچنین به دلیل دارا بودن ماهیت آب گریزی برخی از پلیمرهای سنتزی، آنها به خوبی با پلیمر آبدوست نشاسته سازگار نبوده و جدایی فازها و تضعیف ویژگی های مکانیکی ترکیبات بدست آمده دور از انتظار نمی باشد (Kalambur et al., 2006). از اینرو توجه زیادی به اختلاط نشاسته با پلیمرهای سنتزی آبدوست و زیست تخریب پذیر مانند PVA وجود دارد. PVA محصول هیدرولیز پلیمر پلی وینیل استات بوده که زیست تخریب پذیر و محلول در آب می باشد (Zou et al., 2007 & Yang et al., 2008). PVA دارای ویژگی های مکانیکی مطلوبی مانند استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست می باشد، لذا اختلاط آن با پلیمر نشاسته باعث بهبود ویژگی های مکانیکی فیلم نشاسته می شود (Cinelli et al., 2008). در این پژوهش به دلیل بالا بودن خلوص پنبه و دارا بودن حدوداً بالای ۹۵٪ سلولز به منظور استخراج NCC از پنبه استفاده شد. سوسپانسیون بدست آمده از NCC توسط روش های میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفت. سپس به منظور بهبود ویژگی های فیلم نشاسته، PVA و سوسپانسیون NCC به آن اضافه شده و ویژگی های مختلف بازدارندگی و مورفولوژیکی فیلم های بیونانوکامپوزیت حاصل مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش ها

مواد

نشاسته سیب زمینی (رطوبت ۱۲٪) از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. PVA با درجه پلیمریزاسیون ۱۴۵۰۰۰، سولفات کلسیم، سولفات پتاسیم و نیتريت کلسیم، اسید سولفوریک و گلیسرول از نماینده شرکت مرک خریداری گردید.

پاسکال بوده و افزودن آن به پلیمر باعث بهبود قابل توجهی در ویژگی های نانوکامپوزیت ها (ویژگی های مکانیکی، بازدارندگی نسبت به گازها و حتی افزایش زیست تخریب پذیری نانوکامپوزیت ها) نسبت به پلیمر خالص و یا میکرو و ماکروکامپوزیت ها می شود. فیبرهای سلولز دسته هایی از میکروفیبریل ها (فیبریل های ابتدایی) بوده که در آن مولکول های سلولز به صورت طولی توسط پیوندهای هیدروژنی بین گروه های هیدروکسیلشان به هم وصل شده اند. میکروفیبریل ها شامل نواحی تک کریستالی سلولز بوده که به نواحی آمورف متصل شده اند. هر فیبریل ۱۰-۵ نانومتر قطر و طولی در حدود چند صد نانومتر تا چندین میکرومتر دارد. در حین هیدرولیز اسیدی، میکروفیبریل ها متحمل شکستگی در نواحی آمورف شده و سلولز کریستالی یا رشته ها آزاد می شوند. به دلیل دارا بودن آرایش کریستالی، رشته های سلولز مدول بالایی داشته و به عنوان مواد تقویت کننده مورد استفاده قرار می گیرند (Oksman et al., 2006). به منظور استخراج NCC از منابع مختلفی استفاده می شود که عبارتند از چوب، تفاله محصولات کشاورزی (پوشال گندم، تفاله نیشکر، تفاله چغندر قند)، سلولز باکتریایی، تونیکات ها (نوعی موجود دریایی)، پنبه و غیره. اندازه نانوذرات استخراج شده از منابع مختلف بسته به نوع منبع، متفاوت بوده در نتیجه ویژگی های نانوکامپوزیت های بدست آمده از این ترکیبات نیز متفاوت می شود (Takahashi., 2007). راه های مختلفی برای استخراج نانوکریستال های سلولز وجود دارد که یکی از آنها استفاده از عملیات شیمیایی و سپس جزء به جزء کردن مکانیکی و یا اولتراسوند می باشد. ترکیب هیدرولیز اسیدی و جزء به جزء سازی در فشار بالا، امکان تولید نانوکریستال ها با طول ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر و عرض ۴۰-۲۰ نانومتر را می دهد (Ioelovich., 2008). معایب فیلم نشاسته را نیز می توان با اختلاط آن با پلیمرهای دیگر اصلاح نمود بنابراین پلاستیک های بر پایه نشاسته، گزینه خوبی برای رفع مشکلات ایجاد شده

آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ (AFM)

در آزمون AFM، دو نوع تصویر به دست می‌آید: تصویرهای توپوگرافی که معمولاً بر حسب واحد طول (nm و μm) ارائه می‌شود و از روی آن توپوگرافی سطحی و زبری سطحی را مشخص می‌کنند و تصویرهای فاز که برای تشخیص نواحی فازهای مختلف، یکنواختی یا عدم یکنواختی و تعیین چند فازه بودن سیستم استفاده می‌شود. در این آزمون تصاویر در پنج اندازه اسکنی مختلف تهیه شدند: $10 \times 10 \times 5$ ، $2 \times 2 \times 1$ ، $5 \times 5 \times 0.5$ μm . برای ثبت تصاویر از پروب STM با پایه مستطیلی شکل (Mikromasch CSC12) و با نوک مخروطی با پوشش پلاتین با ثابت نیروی N/m $1/5 - 0/15$ استفاده شد.

رایجترین پارامترهای کمی برای تعیین زبری عبارتند از متوسط زبری^۳ (R_a) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده (R_q). برای محاسبه این پارامترها از نرم افزار مربوط به این دستگاه استفاده شد. R_a انحراف معیار ارتفاع نقاط از میانگین ارتفاع نقاط در سطح پروفیل می‌باشد و از رابطه زیر تعیین می‌گردد:

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N Z_i - \bar{Z}}{N}$$

$$\bar{Z} = \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{N}$$

Z_i ارتفاع تک تک نقاط در پروفیل هیستوگرام (nm) و \bar{Z} میانگین عددی ارتفاع نقاط و N تعداد نقاط داده برداری شده در سطح پروفیل می‌باشد.

انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده یا مجذور میانگین مربعات زبری (R_q)، ریشه دوم مربع اختلاف ارتفاع نقاط با میانگین ارتفاع پروفیل می‌باشد و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}}$$

اندازه گیری زاویه تماس^۴

از آنجائی که فیلم های کربوهیدراتی ماهیت آبدوستی دارند، اندازه گیری زاویه تماس آب، شاخص خوبی برای تعیین میزان آبدوست بودن آنها محسوب می شود (Ghanbarzadeh et al., 2007a). برای تعیین زاویه تماس، از روش قطره سیسیل که یک روش رایج در تعیین ویژگی مرطوب شونده‌گی سطوح جامد می‌باشد استفاده شد. با استفاده از یک سرنگ، یک قطره آب مقطر بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد. توسط دوربین Canon MV50 با زوم ۶ برابر، از زاویه تماس قطره با سطح فیلم، در زمان اولیه و پس از گذشت ۶۰ ثانیه عکس گرفته شد. سپس برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح فیلم‌ها از نرم افزار Adobe Acrobat Professional 9 استفاده شد. محاسبه زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خط رسم شده در راستای سطح فیلم، زاویه تماس را نشان می‌دهد. این آزمون در مورد هر کدام از فیلم‌ها سه بار تکرار شد.

اندازه گیری میزان جذب رطوبت

برای اندازه گیری میزان جذب رطوبت فیلم‌ها از روش Angles و Dufresne (2001) استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم‌ها با ابعاد $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ تهیه شد و در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم (RH = %) به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به دسیکاتور حاوی سولفات پتاسیم در RH = ۹۸٪ منتقل شده و در دمای $25^\circ\text{C} - 20$ قرار گرفت. سپس وزن نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه‌گیری شده و میزان جذب رطوبت از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\text{جذب رطوبت (\%)} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

W_t : وزن نمونه پس از زمان t در RH = ۹۸٪

W_0 : وزن اولیه نمونه

این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

روش تهیه نانوکریستال سلولز

NCC یا نانورشته های سلولز از لینتر پنبه استخراج شد. لینتر پنبه توسط قیچی به قطعات کوچکی تقسیم شده و سپس در محلول ۲٪ وزنی سود به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق به طور مداوم به منظور حذف ناخالصی ها هم زده شد. بعد از این مرحله با آب مقطر شسته شده. عمل هیدرولیز اسیدی با استفاده از اسید سولفوریک ۶۵٪ وزنی و با نسبت ۱۱٪ وزنی فیبرهای پنبه صورت گرفت. هیدرولیز در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد و به مدت ۱ ساعت تحت همزنی مداوم صورت پذیرفت. سوسپانسیون بدست آمده با آب مقطر مخلوط شده و عمل سانتریفوژ با ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. عمل سانتریفوژ تا رسیدن pH سوسپانسیون به بالای ۴ (حدوداً ۸ بار) صورت پذیرفت. در مرحله بعد عمل دیالیز توسط غشاهای دیالیزی به منظور حذف یون های سولفات از سوسپانسیون و رساندن pH آن به pH خنثی صورت گرفت. غشاهای دیالیز در داخل آب مقطر قرار گرفت و چند بار در روز آب مقطر تعویض شد. بعد از رسیدن pH سوسپانسیون به pH خنثی، عملیات مکانیکی شدید توسط هموژنایزر Ultra Turrax به مدت ۱ ساعت با فواصل زمانی ۱۵ دقیقه به منظور جلوگیری از بالا رفتن دمای سوسپانسیون انجام شد. در نهایت سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه تحت عمل اولتراسوند با فواصل زمانی ۱۰ دقیقه به منظور جلوگیری از بالا رفتن دمای سوسپانسیون، قرار گرفت. به منظور جلوگیری از آلودگی میکروبی چند قطره کلروفرم به سوسپانسیون اضافه شده و تا موقع استفاده در یخچال قرار داده شد (Roohani et al., 2008).

روش تهیه فیلم زیست نانوکامپوزیت نشاسته- پلی

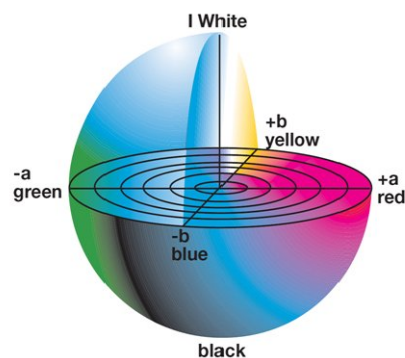
وینیل الکل- نانوکریستال سلولز

ابتدا مقدار ۰/۳ گرم PVA (۱۰٪ وزن نشاسته) در ۷۵ ml آب مقطر حل شده و در بن ماری ۹۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. بعد از حل شدن PVA در آب، محلول تا دمای ۴۰ °C خنک شد و ۳ گرم نشاسته به آن اضافه

اندازه گیری خواص رنگی

رنگ نمونه ها توسط دستگاه هانتربل مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان رنگ، با استفاده از پارامترهای هانتربل حسب روشنایی (L^*)، و زردی- آبی (b^*) بیان گردید. در این سیستم از سیستم دو محوری مطابق شکل ۱ برای بیان رنگ استفاده شد:

- ۱- محور L که شامل دو رنگ مکمل سیاه و سفید بوده و رنگ خاکستری در بین آنها می باشد. در بالای این محور رنگ سفید خالص با نمبر ۱۰۰ و در پایین آن رنگ سیاه خالص با نمبر صفر نشان داده می شود.
 - ۲- محور b که شامل رنگ های زرد و آبی بوده و رنگ زرد با نمبر +۱۰۰ و رنگ آبی با نمبر -۱۰۰ در دو انتهای آن نشان داده می شود (Bolin & Huxsoll, 1991).
- داده ها در طی هفت اندازه گیری از نقاط مختلف فیلم ها (یکی در مرکز و شش عدد در پیرامون) بدست آمد و از آنها میانگین گرفته شد. برای هر نوع فیلم سه تکرار انجام گردید.

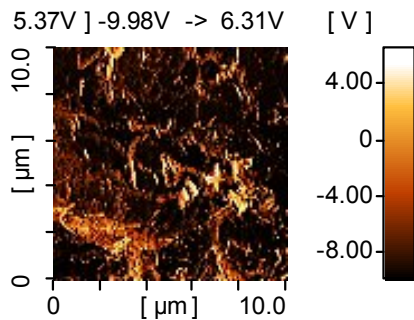


شکل ۱. طیف رنگ های مختلف هانتربل

آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM):

برای مشاهده ریز ساختار NCC از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (TEM) LEO 906 ساخت کشور آلمان استفاده شد. این دستگاه با ولتاژ ۸۰-۱۰۰ KV و درشت نمایی ۶۰۰۰-۶۰۰ کار می کند. برای انجام تصویر برداری نمونه سوسپانسیون NCC بر روی گرید مسی که با فرم وار پوشش داده شده بود قرار گرفته و با درشت نمایی ۲۷۰۰۰ تصویر برداری صورت گرفت.

زنجیره‌های نشاسته است که با گلیسرول وارد واکنش شده و به این ترتیب حضور گلیسرول از شدت تراکم بین زنجیره‌های نشاسته کاسته است و به همین علت رنگ روشن‌تری را ایجاد نموده است. گلیسرول به خوبی درون ماتریس نشاسته پخش شده و به این ترتیب تراکم ساختاری زنجیره‌های نشاسته که با کاهش تیرگی رنگ قهوه‌ای مشخص می‌شود، کاسته شده است.



شکل ۳. تصویر فازی فیلم نشاسته-PVA

شکل ۳ تصویر فازی فیلم نشاسته PVA و گلیسرول در اندازه اسکنی 10×10 را نشان می‌دهد. نواحی تیره مربوط به بیوپلیمر نشاسته می‌باشد. به طور کلی هر چه رنگ تیره تر باشد، تراکم ساختاری را نشان می‌دهد و شاید بتوان گفت که این قسمت‌ها، نواحی بدون نرم کننده بیوپلیمر می‌باشند. به عبارت دیگر، در سایر قسمت‌ها، حضور گلیسرول باعث کاهش تراکم زنجیره‌ها شده است اما در قسمت‌های تیره تر که با رنگ قهوه‌ای مشخص شده‌اند، به علت عدم حضور گلیسرول، تراکم و فشردگی بین زنجیره‌ها افزایش یافته و آن قسمت از نمونه، شدت رنگ بیشتر و تیره‌تری ظاهر نموده است. نواحی قهوه‌ای روشن ممکن است مربوط به نواحی حاوی نشاسته و PVA باشد که با هم برهمکنش داده‌اند. با افزودن PVA به نشاسته، نسبت به حالت قبل پیوندهای جدیدی بین نشاسته و PVA ایجاد می‌شود و به این ترتیب تراکم ساختاری افزایش یافته که به خوبی با افزایش شدت رنگ، قابل مشاهده می‌باشد. به طور کلی هر چه ساختار متراکم‌تر باشد، شدت رنگ بیشتر می‌شود.

شده و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 90°C تحت هم زدن ملایم قرار گرفته و ژلاتینه شد. سوسپانسیون NCC با مقادیر ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ تهیه شده و به مدت ۳۰ دقیقه اولتراسوند شده و به مخلوط نشاسته-PVA اضافه شد. به دلیل شکننده بودن فیلم نشاسته در عدم حضور نرم کننده مناسب، از گلیسرول به عنوان نرم کننده استفاده شد. به طوری که مخلوط حاصل روی بن ماری 90°C درجه سانتی‌گراد، حرارت داده شده و $1/5\text{ml}$ گلیسرول (۵۰٪ وزنی نشاسته) به آن اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. در ادامه، به منظور بدست آوردن فیلم‌هایی با ضخامت یکسان حجم مشخصی از محلول (۶۰ml) بر روی سینی نچسب تفلونی پخش شده و در دمای 55°C به مدت ۱۵ ساعت خشک شد.

تجزیه و تحلیل آماری:

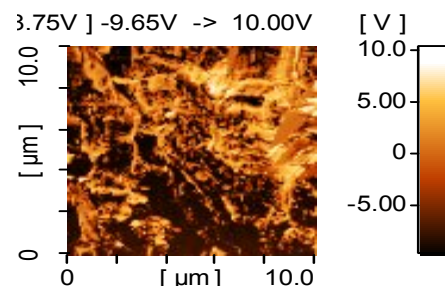
تمام آزمون‌ها در سه تکرار انجام شدند. تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) در مورد ویژگی‌های زاویه تماس و رنگ با استفاده از مدل خطی (GLM) نرم افزار آماری SPSS 16 در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت و میانگین‌ها در سطح احتمال خطای ۵٪ ($p < 0.05$) با آزمون چند دامنه‌ای دانکن مقایسه شدند.

نتایج و بحث

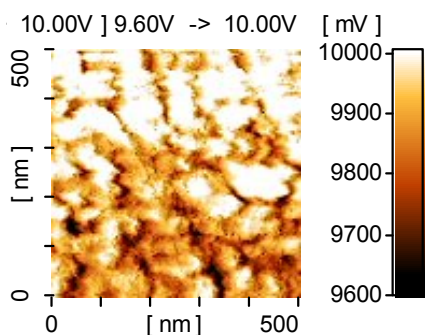
میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

توپوگرافی و زبری سطحی:

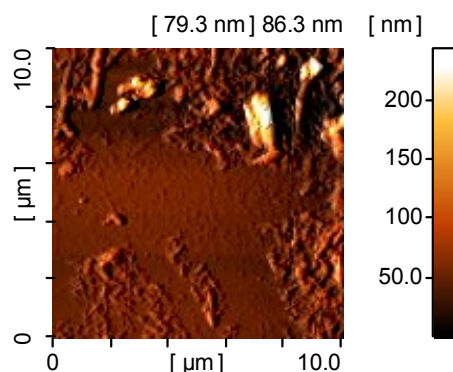
شکل ۲ تصویر فازی نشاسته نرم شده را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد نقاط قهوه‌ای تیره مربوط به ساختار متراکم بیوپلیمر نشاسته باشد که با گلیسرول وارد واکنش نشده است. نقاط نارنجی رنگ احتمالاً نشانگر



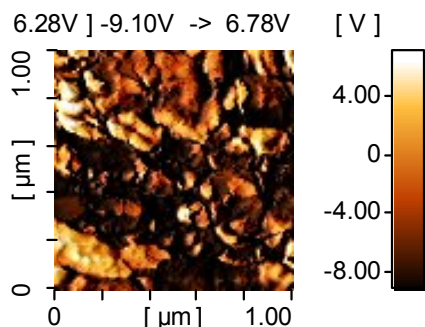
شکل ۲. تصویر فازی نشاسته نرم شده در اندازه اسکنی 10×10 میکرومتر



شکل ۵. تصویر فازی سوسپانسیون NCC در اندازه اسکنی 0.5×0.5 میکرومتر



شکل ۴. تصویر توپوگرافی سوسپانسیون NCC در اندازه اسکنی 10×10 میکرومتر



شکل ۶. تصویر فازی فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته - PVA حاوی ۱۰٪ NCC در اندازه اسکنی 1×1 میکرومتر

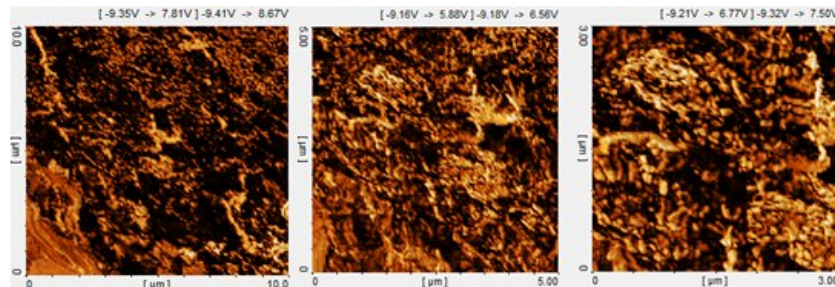
شکل ۶ تصویر فازی فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته- PVA حاوی ۱۰٪ NCC در اندازه اسکنی 1×1 میکرومتر را نشان می‌دهد. قسمت‌های تیره در شکل احتمالاً نشانگر نواحی غنی از نانوکریستال‌های سلولز می‌باشند که ساختار رشته‌ای آن به خوبی در شکل نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، رشته‌های تیره مربوط به NCC، در میان قسمت‌های روشن‌تر که احتمالاً مربوط به نواحی حاوی نشاسته و PVA می‌باشد، پراکنده شده است؛ لذا می‌توان احتمال داد که نانوذرات سلولز پخش نسبتاً مناسبی درون ماتریس نشاسته - PVA دارند. نقاط سفید رنگ ممکن است مربوط به گلیسرول باشد که در قسمتی از بیوپلیمر جمع یافته است و نقاط قهوه‌ای روشن مربوط به نواحی حاوی نشاسته و PVA است که غنی از

میکروسکوپ ردیاب روبشی (SPM)^۵ به منظور بررسی سطح NCC مورد استفاده قرار می‌گیرد. در شکل ۴ تصویر توپوگرافی سوسپانسیون NCC آورده شده است. نقاط قهوه‌ای روشن نانوذرات سلولز را نشان می‌دهند که اندازه ذرات آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. نقاط سفید رنگ بیانگر نواحی توده شده نانوذرات بوده که همراه با نواحی آمورف می‌باشند و به دلیل دارا بودن نظم ساختاری کم نواحی آمورف نسبت به نواحی کریستالی، این نقاط از شدت رنگ کمتری برخوردار می‌باشند. وجود نواحی توده‌ای و آمورف در سوسپانسیون NCC احتمالاً مربوط به ناقص بودن فرآیند هیدرولیز می‌باشد.

تصویر فازی NCC در اندازه اسکنی 0.5×0.5 میکرومتر در شکل ۵ آمده است. آنچه از تصویر فازی برداشت می‌شود این است که نانوذرات سلولز حالت رشته‌ای دارند و اندازه ذرات در این شکل به طور تقریبی ۴۰-۶۰ نانومتر می‌باشد.

ساختار شبکه‌ای توسط NCC در اندازه‌های اسکنی دیگر نیز قابل مشاهده است که در شکل ۷ آورده شده است

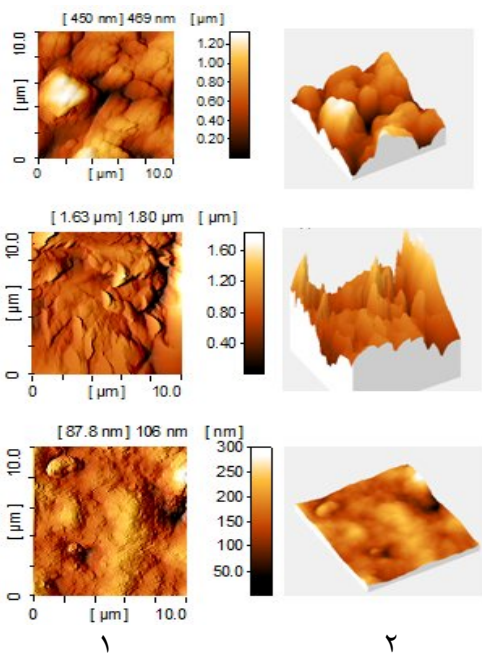
گلیسرول می‌باشند و حضور گلیسرول از تراکم ساختاری آنها کاسته است. تشکیل ساختار شبکه‌ای NCC به خوبی در این شکل دیده می‌شود. تشکیل



شکل ۷. تصاویر فازی فیلم زیست نانوکامپوزیت نشاسته - PVA - NCC در اندازه‌های اسکنی $3 \times 3 \times 5$ و 10×10 میکرومتر

تشکیل پیوندها در یک راستا هدایت کرده و به این ترتیب باعث کاهش پستی و بلندی‌های سطح فیلم شود.

تصاویر توپوگرافی و سه بعدی فیلم‌های مختلف در شکل ۸ آمده است. شکل ۸ (بالا) مربوط به تصویر توپوگرافی نشاسته نرم شده می‌باشد، همانطور که مشاهده می‌شود فیلم نشاسته ساختار نسبتاً زبری را همراه با پستی و بلندی‌های متوسط نشان می‌دهد و وجود این پستی و بلندی‌ها ممکن است مربوط به ساختار انشعابی آمیلوپکتین نشاسته باشد که رشته‌های آن قادرند در جهات مختلف با هم پیوند تشکیل دهند.

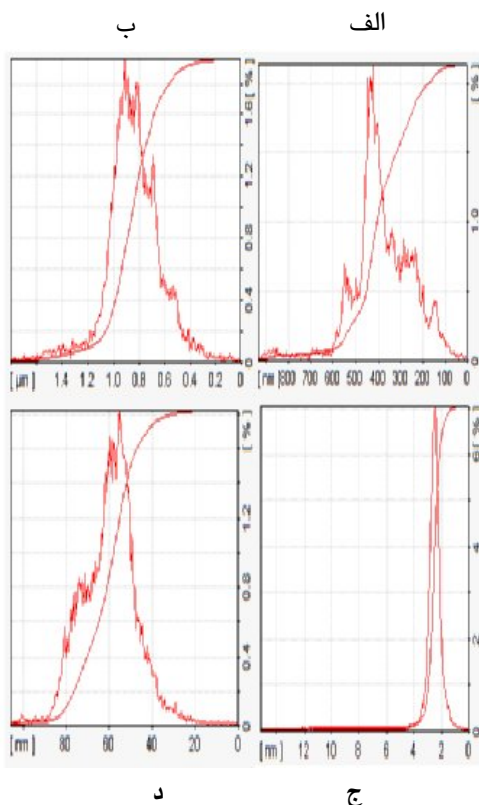


شکل ۸. تصاویر توپوگرافی دو بعدی (۱) و سه بعدی (۲) فیلم‌های نشاسته نرم شده (بالا)، نشاسته - PVA (وسط)، و بیونانوکامپوزیت نشاسته - PVA - NCC ۱۰٪ (پائین)

نمودارهای توزیع فراوانی ارتفاع نقاط که در شکل ۹ نشان داده شده است نتایج حاصل از توپوگرافی را تأیید می‌کند. در فیلم نشاسته نرم شده (الف) بیشترین نقاط ارتفاعی در حدود ۴۰۰ nm دارند. در فیلم بیوکامپوزیت

شکل ۸ (وسط) تصویر توپوگرافی فیلم نشاسته - PVA را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود پستی و بلندی‌ها نسبت به فیلم خالص نشاسته افزایش یافته که دلیل آن ممکن است مربوط به ساختار مولکولی PVA باشد. تصویر توپوگرافی فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته - PVA حاوی ۱۰٪ NCC در شکل ۸ (پائین) آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزودن NCC به فیلم نشاسته - PVA، تعداد پستی و بلندی‌های فیلم کاهش می‌یابد که دلیل آن احتمالاً به ساختار خطی NCC و اثر آن در کاهش زبری نسبت داده می‌شود. سلولز یک پلیمر خطی است و پیوندهای بین زنجیرهای این بیوپلیمر، در یک راستا تشکیل می‌شوند. در حالیکه نشاسته یک بیوپلیمر انشعابی بوده و رشته‌های آن قادرند در جهات مختلف با یکدیگر تشکیل پیوند دهند. بنابراین افزودن NCC به نشاسته می‌تواند نوآرایی پیوندهای بین زنجیرهای نشاسته، آرایش خطی‌تری در مخلوط بین بیوپلیمرها ایجاد نموده و با کاهش قسمت‌های انشعابی،

توپوگرافی و منحنی توزیع فراوانی نیز گویای این مطلب می باشند.



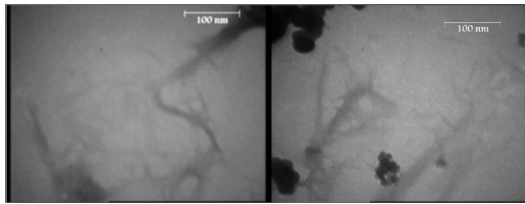
شکل ۹. منحنی های توزیع فراوانی ارتفاع نقاط فیلم نشاسته نرم شده (الف)، فیلم بیوکامپوزیت نشاسته - PV (ب)، سوسپانسیون NCC (ج) و فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته - PVA و NCC (د)

ریز ساختار میکروسکوپی (TEM)

شکل و ابعاد نانوکریستال های سلولز توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشاهده و در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همانطور که در تصویر مشاهده می شود، یک شبکه فیبری پیوسته متشکل از شکل و ابعاد نانوکریستال های سلولز توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشاهده و در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همانطور که در تصویر مشاهده می شود، یک شبکه فیبری پیوسته متشکل از نانورشته های سلولز دیده می شود که عرض نانورشته ها

نشاسته- PVA (ب)، این ارتفاع به $0.9 \mu\text{m}$ افزایش می یابد. قسمت (ج) مربوط به سوسپانسیون NCC بوده و بیشترین نقاط در آن ارتفاعی در حدود 3 nm دارند. فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته - PVA و NCC (د) ارتفاع نقاطی در حدود 55 nm را نشان می دهد. بر اساس نتایج بدست آمده، NCC به دلیل دارا بودن ساختار خطی، احتمالاً قادر به کاهش پستی و بلندی سطحی فیلم های نشاسته می باشد.

جدول ۱ پارامترهای زبری فیلم های نشاسته ای و سوسپانسیون NCC را نشان می دهد. متوسط زبری (R_a) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده (R_q) دو پارامتر متداولی هستند که برای مقایسه میزان زبری فیلم ها مورد استفاده قرار می گیرد. همانطور که مشاهده می شود سوسپانسیون NCC در تمام اندازه اسکنی ها، کمترین R_a و R_q را نشان می دهد. این مسئله در تصاویر توپوگرافی نیز بحث شد، که مربوط به ساختار خطی سلولز می باشد. فیلم نشاسته ساختار نسبتاً زبری را نشان می دهد که به حضور مولکول های منشعب آمیلوپکتین در سطح فیلم نسبت داده می شود. با افزودن PVA به نشاسته، R_a و R_q افزایش چشم گیری نشان می دهد که احتمالاً به ساختار PVA و نحوه قرار گرفتن آن در سطح فیلم نسبت داده می شود. نکته جالب توجه این است که با افزودن NCC به فیلم نشاسته- PVA و تولید فیلم بیونانوکامپوزیت، دو فاکتور R_a و R_q کاهش می یابد. که ممکن است مربوط به تشکیل پیوند بین مولکول های نشاسته- PVA و NCC باشد که در نتیجه این امر، NCC در سطح فیلم قرار گرفته و به این ترتیب باعث کاهش اثر PVA در افزایش زبری فیلم می شود. در فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته- PVA- NCC کمترین زبری مشاهده می شود که دلیل آن به حضور مولکول های خطی سلولز در سطح فیلم نسبت داده می شود. همانطور که در جدول مشاهده می شود دو فاکتور R_a و R_q برای سوسپانسیون NCC آورده شده است و در تمام اندازه اسکنی ها کمترین زبری مشاهده می شود. تصاویر



شکل ۱۰. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) سوسپانسیون NCC

جذب رطوبت

میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته نرم شده (PS)، نشاسته نرم شده - PVA (PS-PVA) و نانوکامپوزیت‌های نشاسته نرم شده - PVA حاوی مقادیر متفاوتی از NCC (PS-PVA-NCC) در رطوبت نسبی ۹۸٪ در طول زمان در شکل ۱۱ آمده است. بعد از ۷۲ ساعت میزان جذب رطوبت فیلم‌های PS، PS-PVA و نانوکامپوزیت ۲۰% PS-PVA-NCC به ترتیب ۸۶/۲۷٪، ۶۹/۷۳٪ و ۵۴/۸۱٪ می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که افزودن PVA و NCC، مقاومت به آب فیلم نشاسته را بهبود می‌دهد. این نتایج اولاً به مقاومت بالای NCC نسبت به رطوبت به دلیل ساختار به شدت کریستالی آن و در درجه دوم به وجود پیوندهای قوی هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته، PVA و NCC نسبت داده می‌شود که عبور مولکول‌های آب را از ماتریس نشاسته کاهش می‌دهد (Ghanbarzadeh et al., 2010b). در ارتباط با اثر PVA بر کاهش میزان جذب آب فیلم نشاسته می‌توان عنوان نمود که نشاسته بسیار آبدوست تر از PVA می‌باشد، لذا افزودن PVA به ماتریس نشاسته باعث کاهش جذب آب در فیلم حاصل می‌شود (Zou et al., 2007). Svagan و همکاران (2009) نیز نتایج مشابهی را در فیلم نانوکامپوزیت نشاسته نرم شده و نانوفیبرهای سلولز بدست آوردند. آنها دلیل کاهش میزان جذب آب در قیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته-NCC را به دلایل زیر عنوان نمودند که عبارتند از: ویژگی‌های منحصر به فرد NCC و مقاومت ساختار آن نسبت به آب؛ محدودیت جذب آب به دلیل دارا بودن ساختار شبکه‌ای هیدروژنی فیبرهای سلولز و برقراری بر هم کنش‌های قوی مولکولی بین

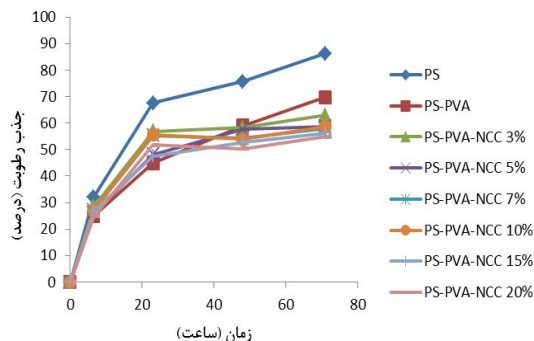
کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد و تصاویر بدست آمده از AFM نیز این امر را تایید می‌کند. قسمت‌های پهن موجود در شکل احتمالاً نشان‌دهنده این است که عمل هیدرولیز به طور کامل انجام نشده است که تصاویر بدست آمده از AFM نیز آن را تایید می‌کند.

جدول ۱. پارامترهای زبری فیلم‌های مختلف نشاسته‌ای و سوسپانسیون NCC در اندازه‌های اسکنی مختلف

نوع فیلم	اندازه اسکنی (μm)	R _a (nm)	R _q (nm)
فیلم PS	۱۰ × ۱۰	۱۰۹	۱۲۹
	۵ × ۵	۷۳/۴	۹۲/۳
	۳ × ۳	۱۷/۷	۲۲/۲
	۱ × ۱	۲/۵	۳/۰۴
	۰/۵ × ۰/۵	۱/۰۶	۱/۳۶
فیلم PS-PVA	۱۰ × ۱۰	۲۳۴	۲۸۶
	۵ × ۵	۱۹۸	۲۳۹
	۳ × ۳	۵۷/۲	۶۸/۲
	۱ × ۱	۳۲/۶	۴۱/۸
	۰/۵ × ۰/۵	۱۱/۸	۱۸/۷
فیلم نانوکامپوزیت PS-PVA-NCC	۱۰ × ۱۰	۴۱/۹	۶۰/۳
	۵ × ۵	۱۳	۱۶/۲
	۳ × ۳	۹/۲۸	۱۱/۴
	۱ × ۱	۳/۷۸	۴/۵۸
	۰/۵ × ۰/۵	۱/۳۸	۱/۱۶
سوسپانسیون NCC	۱۰ × ۱۰	۴/۵۱	۸/۰۶
	۵ × ۵	۳/۲۹	۴/۳۸
	۳ × ۳	۴/۸۸	۷/۷
	۱ × ۱	۰/۷۲۱	۱/۲۸
	۰/۵ × ۰/۵	۰/۱۹۹	۰/۲۵۳

به $49/27^\circ$ و $54/09^\circ$ و زاویه تماس ثانویه به ترتیب از $31/17^\circ$ به $42/17^\circ$ و $42/61^\circ$ افزایش می‌یابد. در فیلم حاوی 15% NCC بیشترین زاویه تماس اولیه که برابر $59/62^\circ$ می‌باشد، مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت NCC، زاویه تماس ثانویه در فیلم حاوی 0% NCC (فیلم نشاسته- PVA) از $31/17^\circ$ به $47/71^\circ$ در فیلم حاوی 20% نانوکریستال می‌رسد. دلیل این افزایش احتمالاً مربوط به ساختار کریستالی NCC و ماهیت آبدوست آن در مقایسه با ماهیت آب گریز نشاسته می‌باشد. Cao و همکاران (2008a) نیز اثر میزان NCC بر روی زاویه تماس نانوکامپوزیت‌های نشاسته- NCC را بررسی کرده و نتایج مشابهی بدست آوردند. آنها دریافتند در حضور نانوکریستال‌های سلولز در ماتریس نشاسته، زاویه تماس از $39/5^\circ$ به $66/5^\circ$ افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش آب‌گریزی سطحی فیلم می‌باشد. این نتایج با نتایج بدست آمده توسط De menezes و همکاران (2009) مغایرت دارد. آنها مشاهده نمودند فیلم‌های نانوکامپوزیت پلی اتیلن و NCC، زاویه تماس کوچکی را نشان می‌دهند. آنها دلیل این امر را غنی بودن سطح NCC از مولکول‌های هیدروکسیل عنوان نموده که در نتیجه سطح فیلم‌های بیونانوکامپوزیت دارای ظرفیت بالایی برای اتصال با مولکول‌های آب از طریق پیوندهای هیدروژنی می‌باشد. دلیل افزایش زاویه تماس در فیلم‌های بیونانوکامپوزیت نشاسته و PVA را می‌توان به بالا بودن ویژگی آبدوستی نشاسته و PVA نسبت به نانوذرات سلولز عنوان نمود در نتیجه حضور NCC باعث کاهش ویژگی آبدوستی فیلم نشاسته و فیلم نشاسته- PVA می‌شود در حالیکه در فیلم پلی اتیلن و NCC، پلی اتیلن ترکیبی آب گریز بوده و لذا حضور ذرات آبدوست NCC در آن زاویه تماس را کاهش داده است. همچنین در فیلم‌های بیوکامپوزیت نشاسته- PVA و بیونانوکامپوزیت نشاسته- PVA - NCC، ممکن است تشکیل برهم کنش‌های قوی هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل این سه جزء، باعث کاهش تعداد گروه‌های

ماتریس و نانوفیبرهای سلولز. نتایج بدست آمده توسط پژوهشگران دیگر مانند Ma و همکاران (2000)، Dufresne و همکاران (2000a)، Lu و همکاران (2000)، Vignon و Dufresne (1998b) نیز این نتایج را تایید می‌نمایند.



شکل ۱۱. منحنی جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته نرم شده (PS)، نشاسته نرم شده - PVA (PS-PVA) و نانوکامپوزیت‌های نشاسته نرم شده- PVA حاوی مقادیر مختلفی از NCC در طول زمان ۷۲ ساعت

زاویه تماس

زاویه تماس زاویه‌ای است که اگر یک قطره از یک مایع مشخص بر روی یک سطح جامد قرار گیرد، بین سطح جامد و هوا تشکیل می‌شود. جدول ۲، اثر PVA و NCC بر روی زاویه تماس فیلم‌های نشاسته نرم شده، نشاسته نرم شده- PVA و نانوکامپوزیت‌های حاصل از آنها و NCC، در دمای اتاق را نشان می‌دهد. فیلم خالص نشاسته زاویه تماس کوچکی داشته و قطره آب به سادگی در طول یک دقیقه جذب سطح فیلم می‌شود. همانطور که در جدول ۲ آمده است با افزودن PVA به نشاسته، زاویه تماس اولیه و ثانویه به ترتیب به طور معنی داری از $39/29^\circ$ به $47/05^\circ$ و از $24/06^\circ$ به $31/17^\circ$ افزایش می‌یابند. با افزودن ۳ و ۵ $\%$ NCC به ماتریس نشاسته و PVA، زاویه تماس اولیه به ترتیب از $47/05^\circ$

هیدروکسیل در سطح NCC و در نتیجه کاهش تمایل سطح فیلم نسبت به واکنش با مولکول‌های آب شود.

جدول ۲. زاویه تماس اولیه و ثانویه فیلم‌های نشاسته نرم شده، نشاسته نرم شده-PVA و نانوکامپوزیت نشاسته نرم

شده-PVA - NCC

زاویه تماس ثانویه (Θ ₂)	زاویه تماس اولیه (Θ ₁)	ترکیب نمونه
۲۴/۰۶ ± ۳/۶۶ ^c	۳۹/۲۹ ± ۴/۷۰ ^a	PS
۳۱/۱۷ ± ۲/۲۴ ^{a,b}	۴۷/۰۵ ± ۵/۰۳ ^b	PS-PVA
۴۲/۱۷ ± ۶/۲۸ ^a	۴۹/۲۷ ± ۳/۵۹ ^{b,c}	PS-PVA. NCC3%
۴۲/۶۱ ± ۴/۴۳ ^a	۵۴/۰۹ ± ۳/۶۸ ^{b,c,d}	PS-PVA-NCC5%
۴۴/۱۳ ± ۱/۵ ^a	۵۴/۸۷ ± ۴/۹۴ ^{b,c,d}	PS-PVA-NCC7%
۳۹/۰۲ ± ۵/۰۱ ^{b,c}	۵۶/۶۱ ± ۴/۷۴ ^{c,d}	PS-PVA-NCC10%
۴۴/۷۱ ± ۶/۶۸ ^a	۵۹/۶۳ ± ۳/۹۵ ^d	PS-PVA-NCC15%
۴۷/۷۱ ± ۴/۱ ^a	۵۸/۸۴ ± ۲/۹۳ ^d	PS-PVA-NCC20%

اعداد بعد از ± در جداول ۲.۳ و ۴ انحراف معیار حاصل از سه تکراری باشند که به همراه میانگین داده‌ها داده شده‌اند. نمونه‌های با حروف مختلف در یک ردیف در سطح احتمال حداقل ۵٪ اختلاف معنی داری دارند.

جدول ۳. اثر افزودن PVA بر روی پارامترهای رنگی

نوع فیلم	L	b
PS	۷۰/۱۴ ± ۰/۸۹	۸ ± ۰/۸۱
PS-PVA	۷۰/۲۸ ± ۰/۷۵	۸/۵۷ ± ۰/۷۸

اثر محتوای NCC بر روی رنگ فیلم بیوکامپوزیت نشاسته - PVA در جدول ۴ آمده است. به نظر می‌رسد افزودن سوسپانسیون NCC به ماتریس نشاسته - PVA باعث افزایش روشنایی و شفافیت فیلم‌ها شده و بالاترین مقدار L در فیلم حاوی ۱۰٪ NCC دیده می‌شود. هرچند با افزودن NCC به فیلم نشاسته - PVA پارامتر b نیز افزایش می‌یابد که این امر بیانگر افزایش زردی فیلم‌ها با افزایش غلظت NCC می‌باشد.

جدول ۴. اثر افزودن NCC بر روی پارامترهای رنگی

نوع فیلم	L	b
PS-PVA	۷۰/۲۸ ± ۰/۷۵a,b	۸/۵۷ ± ۰/۷۸c
PS-PVA-NCC 3%	۶۹/۷۱ ± ۱/۱۱a,b	۸/۸۵ ± ۰/۳۷b,c
PS-PVA-NCC 5%	۶۹/۱۴ ± ۰/۸۹b,c	۸/۸۵ ± ۰/۳۷b,c
PS-PVA-NCC 7%	۷۰/۱۴ ± ۰/۶۹a,b	۹/۲۸ ± ۰/۷۵b
PS-PVA-NCC 10%	۷۰/۵۷ ± ۱/۲۷a	۹/۱۴ ± ۰/۳۷b,c
PS-PVA-NCC 15%	۶۸/۴۲ ± ۰/۹۷c	۹/۱۴ ± ۰/۳۷b,c
PS-PVA.NCC 20%	۶۹/۷۱ ± ۱/۱۱a,b	۱۰/۷۱ ± ۰/۴۸a

رنگ سنجی

رنگ و شفافیت فیلم‌های خوراکی، نقش مهمی در ظاهر و مقبولیت آنها دارد. به طور کلی، هر چه شفافیت فیلم‌های بیوپلیمری بالاتر بوده و به پلاستیک‌های حاصل از پلیمرهای سنتزی نزدیک‌تر باشد، پذیرش و استفاده از این نوع مواد بسته بندی افزایش خواهد یافت. معمولاً در بسته بندی اکثر مواد غذایی ترجیح داده می‌شود که پلیمر مورد استفاده برای بسته بندی، بیرنگ و کاملاً شفاف باشد تا تاثیری بر روی ظاهر محصول نداشته و به طور کامل، نشان‌دهنده ویژگی‌های ظاهری محصول بسته بندی شده باشد. نشاسته فیلم‌هایی با ظاهر نامطلوب تولید می‌کند. فیلم خالص نشاسته، رنگی متمایل به زرد داشته و همچنین حالت ابری و کدر دارد که باعث کاهش شفافیت و جلای این فیلم می‌شود. بنابراین بسته بندی مواد غذایی با چنین فیلمی هرگز نمی‌تواند رضایت مصرف کننده را جلب نماید. جدول‌های ۳ و ۴ اثر دو ترکیب PVA و NCC را بر روی رنگ فیلم نشاسته نشان می‌دهد. همانطور که در جدول ۳ مشخص شده است افزودن PVA به فیلم نشاسته تاثیر معنی داری در سطح احتمال حداقل ۵٪ در دو فاکتور L و b ندارد.

نتیجه گیری

و در درجه دوم به وجود پیوندهای قوی هیدروژنی بین گروه های هیدروکسیل نشاسته، PVA و NCC نسبت داده می شود که عبور مولکول های آب را از ماتریس نشاسته کاهش می دهد. نتایج آزمون رنگی نشان داد PVA اثری بر روی شفافیت و زردی فیلم نشاسته ندارد، در حالیکه افزودن NCC به آن باعث افزایش شفافیت و زردی فیلم نشاسته - PVA می شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می دانند از شرکت مهار فن ابزار تهران به دلیل فراهم نمودن امکانات کافی برای عکس برداری AFM، نهایت تشکر و سپاسگزاری را داشته باشند.

برای تولید فیلم های زیست تخریب پذیر نشاسته ای با ویژگی های بهبود یافته، از دو ترکیب PVA و NCC استفاده شد. نتایج آزمون AFM نشان داد که نانوذرات NCC دارای زبری کمی هستند لذا افزودن آنها به فیلم نشاسته باعث کاهش زبری سطح فیلم می شود. همچنین از آزمون AFM برای تعیین یکنواختی و نوع اختلاط مواد با یکدیگر استفاده شد. نتایج نشان داد که تمام ترکیبات، قادرند مخلوط همگنی با یکدیگر تولید نموده و فیلمی یکنواخت تشکیل دهند. نتایج آزمون های جذب رطوبت و زاویه تماس نشان داد که با افزودن PVA و NCC، میزان جذب رطوبت کاهش و زاویه تماس فیلم ها افزایش یافت. این نتایج اولاً به مقاومت بالای NCC نسبت به رطوبت به دلیل ساختار به شدت کریستالی آن

منابع مورد استفاده

- Angles M N, Dufresne A, 2001. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. *Macromolecules*, 34: 2921-2931.
- Bendahou A, Kaddami H, Dufresne A, 2010. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. *Eur Polym J*, 46: 609-620.
- Bolin HR, Huxsoll CC 1991. Control of minimally processed carrot (*Daucus carota*) surface discoloration caused by abrasion peeling. *J. Food Sci*, 56: 416-418.
- Cao X, Chen Y, Chang P R, Stumborg M, Huneault M A, 2008. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *Journal Appl Polym Sci*, 109: 3804-3810.
- Cao X, Chen Y, Chang P R, Muir A D, Falk G, 2008. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *EXPRESS Polymer Letters*, 2, 7: 502-510.
- Cinelli P, Chiellini, E Imam, S H, 2008. Hybride composite based on poly vinyl alcohol and fillers from renewable resources. *Journal Appl Polym Sci*, 109: 1684-1691.
- De Menezes, A J, Siqueira, G, Curvelo, A A S, Dufresne, A, 2009. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer*, 50: 4552-4563.
- Dufresne A, Dupeyre D, Vignon M R, 2000. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *Journal Appl Polym Sci*, 76(14): 2080-2092
- Dufresne A, Vignon M R, 1998. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*, 31: 2693-2696.
- Ghanbarzadeh B, Musavi M, Oromiehie A R, Rezavi K, Razmi Rad E, Milani J, 2007. Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. *LWT*, 40: 1191-1197.
- Ghanbarzadeh B, Almasi H, Entezami A A, 2010. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol*, 11: 697-702.
- Ioelovich M, 2008. Nanostructured cellulose: Review. *BioResources*, 3, 4: 1403-1418.

- Kalambur S H, Rizvi S S, 2006. An overview of starch based plastic blends from reactive extrusion. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 22: 39-58.
- Lu Y, Weng L, Cao X, 2005. Biocomposites of plasticizers starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. *Macromolecular Bioscience*, 5: 1101-1107.
- Majdzadeh K, Navarchian A H, Sadeghi F, 2010. Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Carbohydr Polym*, 79: 547-554.
- Mao L, Imam S, Gordon S, Cinelli p, Chiellini E, 2000. Extruded cornstarch glycerol polyvinyl alcohol blends: mechanical properties, morphology, and biodegradability. *J. Appl Polym Sci*, 8, 4: 205-216.
- Oksman KM, Mathew A P, Boneson D, Kvien I, 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 66 : 2776–2784.
- Roohani M, Habibi Y, Belgacem Naceur M, Ebrahim G, Karimi A N, Dufresne A, 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *Eur Polym J*, 44: 2489-2498.
- Svagan A J, Hedenqvist M S, Berglund L, 2009. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Compos sci Technol*, 69: 500-506.
- Takahashi Y, 2007. Cellulose nanoparticles: a route from renewable resources to biodegradable nanocomposites. Thesis for degree of philosophy doctor. State University of New York College of Environmental Science and Forestry Syracuse, New York.
- Yang S Y, Huang C Y, 2008. Plasma treatment for enhancing mechanical and thermal properties of biodegradable PVA/starch blends. *J. Appl Polym Sci*, 109: 2452-2459.
- Zou G X, Qu J P, Zou X L, 2007. Optimization of water absorption of starch/PVA composites. *Polym Compos*: 674-679.