

بررسی خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته سیب زمینی- نانوبلور سلولز (NCC) استخراج شده از پنبه

روناک غلامی، بابک قنبرزاده*، جلال دهقان‌نیا، علی‌اکبر انتظامی و لیلا ابوالقاسمی فخری**

* نگارنده مسئول: تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی، ص. پ. ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶
تلفن: ۰۶۳۳۰۶۳۹۲۰۳۳(۰۴۱)، پیام‌نگار: babakg1359@yahoo.com

** به ترتیب: دانشجوی کارشناسی ارشد؛ دانشیار؛ و استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی؛ استاد دانشکده شیمی؛ و دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز
تاریخ دریافت: ۹۲/۲/۳۱؛ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۱/۱۹

چکیده

هدف از این تحقیق بررسی تأثیر افزودن غلظت‌های مختلف نانوبلورهای سلولز بر خواص فیزیکی نانوکامپوزیت نشاسته حاوی نانوبلور سلولز است. برای بررسی نحوه پخش نانوذرات در ماتریکس پلیمر، از آزمون پراش اشعه X استفاده شد. مقاومت حرارتی و خواص مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیت به ترتیب با آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی و آزمون کشش بررسی شد. بررسی خواص فیزیکی نمونه‌های نانوکامپوزیت نشان می‌دهد که افزودن نانوبلورهای سلولز به فیلم نشاسته، مقاومت به رطوبت فیلم‌ها را بهبود می‌بخشد. با افزودن نانوبلورهای سلولز از صفر تا ۹ درصد، استحکام کششی از ۵/۹ تا ۷/۶۴ مگاپاسکال افزایش می‌یابد و کرنش تا نقطه پاره شدن از ۳۴/۸۲ درصد به ۲۰/۶۶ درصد می‌رسد؛ اما روند کاهش مشاهده شده در تغییرات کرنش در نقطه پاره شدن، در نانوکامپوزیت‌های حاوی غلظت‌های بالای نانوبلور سلولز (۵، ۷ و ۹ درصد)، معنی‌دار نیست. بروز این ویژگی‌ها را می‌توان به ساختار منظم بلوری و استحکام کششی بالای نانوالیاف سلولز و برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین نانوالیاف سلولز و زنجیره‌های پلیمر نسبت داد. بررسی مقاومت حرارتی نمونه‌های نانوکامپوزیت نشان می‌دهد که دمای ذوب فیلم نشاسته خالص ۲۱۸ درجه سلسیوس است که با افزایش غلظت نانوذرات تا ۹ درصد، به ۲۵۱/۵ درجه سلسیوس می‌رسد؛ اما با افزایش غلظت نانوذرات، دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های نانوکامپوزیت کاهش پیدا می‌کند. این نتایج نشان می‌دهند که عملکرد نانوبلور سلولز در نواحی بی‌شکل (آمورف) و بلوری نشاسته، متفاوت است. نتایج آزمون پراش اشعه X نشان می‌دهد در ساختار کامپوزیت نانوذرات خواص بلوری خود را حفظ می‌کنند ولی موجب تغییر الگوی پراش نشاسته نمی‌شوند.

واژه‌های کلیدی

نانوبلور سلولز، نانوکامپوزیت، نشاسته

مقدمه

(Oya et al., 2000)؛ ویسکوزیته بالا و خواص ذوبی (ترموپلاستیک) ضعیف نشاسته، فرآیند تولید فیلم و ورق را از نشاسته دشوار می‌کند، ضمن اینکه فیلم‌های حاصل از آن معمولاً ترد و حساس به رطوبت هستند. برای کاهش و برطرف کردن عیوب لایه بسته‌بندی بر پایه نشاسته، روش‌های اصلاحی مختلفی پیشنهاد شده‌اند. از جمله این

در سال‌های اخیر، تمایل برای استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر در تولید مواد بسته‌بندی افزایش یافته است. نشاسته یک زیست‌پلیمر پلی‌ساکاریدی است که به دلیل قیمت پایین و زیست‌تخریب‌پذیری بالا، پتانسیل خوبی برای کاربرد در صنعت بسته‌بندی دارد

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده

نشاسته سیب‌زمینی مورد استفاده در این پروژه، از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. این نشاسته دارای ناخالصی پروتئین حدود ۰/۶-۰/۳۵ درصد، چربی حدود ۰/۵ درصد و رطوبت حدود ۱۲ درصد است. گلیسرول با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد، اسید سولفوریک ۹۶ درصد و نیتريت کلسیم از شرکت مرک خریداری گردید. همچنین برای اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب، سولفات کلسیم و سولفات پتاسیم از همین شرکت خریداری شد.

روش‌ها

استخراج نانوبلور سلولز: در این تحقیق، نانوبلور سلولز از پنبه استخراج شد. به‌منظور اطمینان از نبود ناخالصی و بالا بردن درجه خلوص سلولز، لینتر پنبه تحت تیمار با محلول سود سوزآور ۲ درصد وزنی قرار گرفت. برای این منظور، لینتر پنبه به مدت ۱۲ ساعت در محلول سود در دمای اتاق به هم زده شد. سپس، الیاف از محلول به‌وسیله صافی جدا و با آب مقطر شست و شو داده شد تا سود باقی‌مانده به‌طور کامل شسته شود. هیدرولیز اسیدی در دمای ۴۵ درجه سلسیوس با محلول اسیدسولفوریک ۶۴ درصد (وزنی/وزنی) به مدت ۱/۵ ساعت با نسبت ۱:۱۷ اسید به خمیر انجام گرفت و با سانتیفوژ کردن، محلول اسیدی از سلولز جدا شد. با خنثی‌سازی نهایی به کمک لوله دیالیز، از تیمارهای مکانیکی (هموژنیزاسیون) برای خردتر کردن بلورهای سلولزی استفاده شد.

تهیه فیلم: محلول نشاسته ۴ درصد (وزنی/حجمی) با پخش کردن نشاسته در آب مقطر تهیه و در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ دقیقه ژلاتینه شد. درصدهای مختلف نانوبلور سلولز (صفر، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزن نشاسته) در آب مقطر حل و بعد از اعمال تیمار فراصوت،

روش‌ها، مخلوط کردن نشاسته با پلیمرهای سنتزی (Bhattacharya, 1990; Arvanitoyannis *et al.*, 1998) یا سایر پلیمرهای طبیعی (Psomiadou *et al.*, 1997) و استفاده از پرکننده‌های آلی (مانند نانوبلورهای سلولز) یا غیرآلی و تولید فیلم‌های کامپوزیتی است.

نانوبلورهای سلولز معمولاً رشته‌هایی با ضخامت ۲ تا ۳ نانومتر و طول ۱ میکرومتر هستند که به دلیل دارا بودن سطح مخصوص بالا و ویژگی‌های مکانیکی مطلوب، به‌عنوان تقویت‌کننده ماتریکس‌های پلیمری مورد توجه زیادی قرار دارند (Paralikar *et al.*, 2008; Aulin *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010). پنبه به دلیل میزان کم ناخالصی (لیگنین و همی‌سلولز)، منبع خوبی برای تولید نانوبلورهای سلولز به‌شمار می‌آید (Filson *et al.*, 2009). راه‌های مختلفی برای استخراج نانوبلورهای سلولز وجود دارد؛ یکی از این روش‌ها، استفاده از هیدرولیز اسیدی به همراه تیمارهای مکانیکی است. فرآیند استخراج اسیدی بر اساس این واقعیت است که بخش‌های بلوری سلولز در اسید حل نمی‌شوند و حال آنکه ساختمان نامنظم مولکول‌های سلولز در مناطق بی‌شکل، حساس به عمل اسید است و هیدرولیز در این قسمت‌ها صورت می‌پذیرد (De Jesus Silva *et al.*, 2009).

میزان کارایی نانوالیاف سلولز در بهبود خواص فیلم‌های حاصل از نشاسته، وابسته به نحوه پخش آنها در ساختار پلیمر است. تحقیقات روی نانوکامپوزت‌های نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل-نانوبلور سلولز نشان می‌دهد که افزودن غلظت‌های کم نانوبلورهای سلولز به فیلم‌های نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل، مقاومت رطوبتی فیلم‌های حاصل را افزایش می‌دهد اما اثر معنی‌داری بر استحکام کششی فیلم‌ها ندارد (Nooshirvani *et al.*, 2012).

در این تحقیق، غلظت‌های مختلف نانوبلور سلولز به محلول نشاسته اضافه و خواص فیزیکی فیلم‌های حاصل بررسی گردید.

(Anon, 1996) اندازه‌گیری شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵ درصد مرطوب شدند. فیلم‌ها به شکل دمبلی با ابعاد $۸ \times ۰/۵$ سانتی‌متر بریده شدند و هر فیلم بین دو فک دستگاه قرار داده شد. داده‌ها، شامل تنش و کرنش، با کامپیوتر ثبت گردید.

جذب رطوبت: نمونه‌های فیلم برای رسیدن به وزن ثابت، در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ روز نگهداری شدند. سپس در محفظه با رطوبت نسبی ۷۵ درصد و دمای ۲۳ درجه سلسیوس قرار داده شدند و در فواصل زمانی منظم از محفظه بیرون آمده و با استفاده از ترازو با دقت $۰/۰۰۱$ گرم توزین شدند. مقدار رطوبت فیلم‌ها در هر زمان با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد:

$$M_t = (W_t - W_0 / W_0) \times 100 \quad (1)$$

که در آن،

M_t = مقدار رطوبت نمونه‌ها بر اساس وزن خشک در زمان t ؛ W_0 = وزن اولیه نمونه‌ها؛ و W_t = وزن نمونه‌ها در زمان t .
نفوذپذیری نسبت به بخار آب: سرعت انتقال بخار آب (پاسکال در ساعت در متر/گرم) از طریق فیلم‌ها بر اساس روش وزن‌سنجی و روش ASTM-E96-95 (Anon, 1995) اندازه‌گیری شد.

نمونه‌های فیلم تا رسیدن به وزن ثابت در محفظه حاوی سولفات کلسیم قرار داده شدند. سپس روی در ویال‌های حاوی سولفات کلسیم قرار گرفته (رطوبت نسبی صفر درصد) قرار گرفته و در داخل محفظه حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم (رطوبت نسبی ۹۹ درصد) قرار گرفتند. وزن ویال‌ها هر ۶ ساعت یک بار اندازه‌گیری شد. نمودار تغییرات وزن ویال در برابر زمان رسم و شیب آن محاسبه گردید. میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب^۴ (WVP) با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید:

به نشاسته ژلاتینه شده اضافه گردید. پس از افزودن گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده (به‌میزان ۴۰ درصد وزن نشاسته)، محلول تهیه شده روی سطوح پلی‌استایرنی پخش شد و فیلم‌های حاصل به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۴۰ درجه سلسیوس گذاشته شدند تا خشک شوند.

آزمون پراش اشعه X (XRD): برای اجرای آزمون پراش اشعه X، از دستگاه شرکت زیمنس آلمان (Bruker D5000 Advance X-ray diffractometer) استفاده شد. ژنراتور تولید اشعه X روی ۴۰ کیلو وات و ۴۰ میلی‌آمپر تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض اشعه X با طول موج $۰/۱۵۳۹$ نانومتر قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه $2\theta = 1-40$ درجه جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم گردید. سرعت اجرای آنالیز، ۱ درجه در دقیقه و اندازه گام‌ها $۰/۰۵$ درجه بود.

خواص حرارتی: برای اندازه‌گیری خواص حرارتی از دستگاه گرماسنجی پویشی تفاضلی^۱ (DSC)، (مدل Netzsch DSC 200 F3، ساخت آلمان)، استفاده شد. کالیبراسیون دستگاه با ایندیوم و نقره صورت گرفت. ظرف آلومینیومی خالی به‌عنوان مرجع و اتمسفر نیتروژن مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۳ میلی‌گرم با سرعت ۱۰ درجه در دقیقه و در گستره دمایی ۳۰ تا ۲۵۰ درجه سلسیوس اسکن شدند. از روی ترموگرام به‌دست آمده، دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای تعیین شد. دمای انتقال شیشه‌ای به‌عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

خواص مکانیکی: استحکام کششی نهایی^۲ و کرنش تا نقطه پاره شدن^۳ فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی ساخت کشور آلمان (Zwick/Roell مدل FR010) و طبق استاندارد ASTM D882-91

1- Differential Scanning Calorimetry (DSC)

3- Strain to Break

2- Ultimate Tensile Strength

4- Water Vapor Permeability (WVP)

چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

$$WVP = \frac{\Delta W y}{A \Delta t (p_2 - p_1)} \quad (2)$$

که در آن،

ΔW = وزن آب جذب شده توسط ویال‌ها (گرم)؛ Δt = مدت زمان تغییرات وزن (ساعت)؛ A = سطح فیلم (مترمربع)؛ y = ضخامت فیلم (متر)؛ و $p_2 - p_1$ = تفاوت فشار بخار آب در دو طرف فیلم (پاسکال).

نتایج و بحث انحلال‌پذیری در آب

انحلال‌پذیری در آب فاکتور کیفی بسیار مهم برای بسته‌بندی‌هایی است که برای مواد غذایی به کار می‌روند. پلیمر مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی باید تا حد ممکن نسبت به رطوبت مقاوم باشد تا از بروز خواص نامطلوب ناشی از نفوذ رطوبت به ماده غذایی جلوگیری کند.

انحلال‌پذیری در آب: منظور از انحلال‌پذیری در آب درصد ماده خشک فیلم است که پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب به حالت محلول درمی‌آید. نمونه‌های فیلم به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم قرار داده شدند. پس از آن ۵۰۰ میلی‌گرم نمونه در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر غوطه‌ور و در حالی که به صورت مقطعی هم‌زده می‌شد، در دمای ۲۳ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. فیلم‌ها پس از بیرون آوردن از آب دوباره به دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم منتقل شدند تا به وزن ثابت برسند. با توزین دوباره نمونه‌ها، وزن خشک نهایی به دست آمد. درصد کل ماده محلول (TSM%) با استفاده از رابطه ۳ محاسبه گردید:

$$\% TSM = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (3)$$

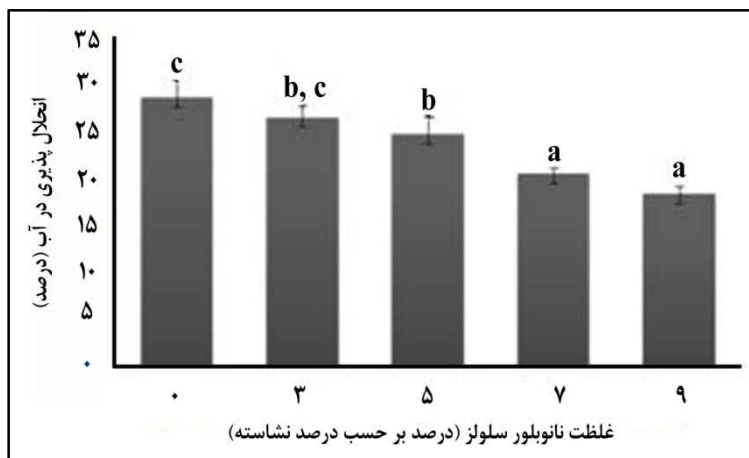
که در آن،

W_1 = وزن خشک اولیه (گرم)؛ و W_2 = وزن خشک نهایی (گرم).

تحلیل آماری

شکل ۱، تأثیر افزودن غلظت‌های مختلف نانوبلور سلولز را بر میزان انحلال‌پذیری در آب نانوکامپوزیت‌های تولید شده نشان می‌دهد. انحلال‌پذیری در آب فیلم نشاسته نرم‌شده ۲۸/۴ درصد است که با افزودن نانوبلور سلولز تا ۹ درصد، این میزان به‌طور معنی‌داری به ۱۸/۲ درصد کاهش می‌یابد. کاهش انحلال‌پذیری ماتریکس نشاسته با افزودن نانوبلور سلولز، می‌تواند مربوط به ماهیت بلوری و مقاوم به آب نانوبلورهای سلولز، کاهش گروه‌های آبدوست ماتریکس پلیمر در نتیجه برقراری اتصالات هیدروژنی با نانوالیاف سلولزی و اثر تثبیت‌کنندگی نانوذرات بر ماتریکس پلیمر باشد. محققان دیگر نیز در بررسی نانوکامپوزیت‌های نشاسته- نانوبلور سلولز اعلام کردند که مقاومت رطوبتی فیلم‌های حاصل از نشاسته با افزودن نانوالیاف سلولز بهبود می‌یابد. علت این مسئله به ویژگی‌های ساختاری نانوالیاف سلولزی (ماهیت بلوری و مقاوم به آب) و سازگاری آن با فیلم نشاسته نسبت داده شده که ناشی از وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختار سلولز و نشاسته است (Das et al., 2010).

همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی اجرا شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS 20 در سطح احتمال ۵ درصد ($p < 0.05$) و آزمون



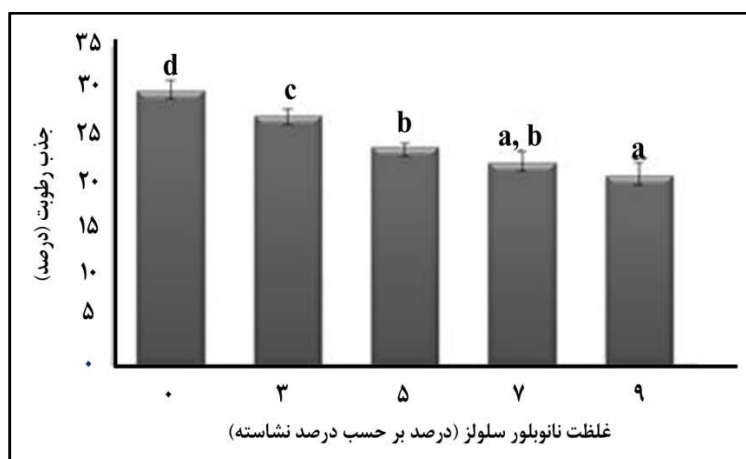
شکل ۱- تأثیر غلظت نانوبلور سلولز بر انحلال پذیری در آب فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- نانوبلور سلولز (میانگین‌های دارای حروف مشترک از نظر آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری ندارند.)

میزان جذب رطوبت

شکل ۲، مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- نانوبلور سلولز را نشان می‌دهد. میزان جذب رطوبت در فیلم خالص نشاسته ۳۰/۳ درصد است که با افزودن نانوبلور تا ۹ درصد، مقدار آن تا ۲۰/۹ درصد کاهش می‌یابد. میزان جذب رطوبت وابسته به میزان فضاهای خالی موجود برای نفوذ مولکول‌های آب و درجه آبدوست بودن پلیمر است. با افزودن نانوذرات به فیلم نشاسته، در صورت کاهش فضاهای خالی موجود برای نفوذ مولکول‌های آب، نفوذ رطوبت به ماتریکس پلیمر کاهش می‌یابد. این اثر در صورتی مشاهده می‌شود که اضافه کردن نانوذرات به فیلم نشاسته، ضریب انتشار رطوبت را در نمونه‌های نانوکامپوزیت کاهش دهد.

می‌دهد که با افزایش غلظت نانوالیاف سلولز در فیلم‌های نشاسته نرم‌شده با گلیسرول، ضریب انتشار مؤثر رطوبت افزایش می‌یابد (جدول ۱). علت این مسأله را می‌توان به کاهش پیوستگی زنجیرها و افزایش حجم آزاد در ناحیه بی‌شکل در این سطح از نانوپرکننده نسبت داد که نفوذ رطوبت را به ساختار پلیمر تسهیل می‌کند. بنابراین، کاهش جذب رطوبت ناشی از افزودن نانوالیاف سلولزی به نشاسته، احتمالاً به دلیل ماهیت بلوری سلولز است که نسبت به آب مقاوم است، از طرف دیگر، قرار گرفتن نانوالیاف سلولز در ماتریکس نشاسته و برقراری پیوندهای هیدروژنی با زنجیره‌های آن، باعث کاهش گروه‌های هیدروفیل در ساختار نشاسته می‌شود. محققان دیگر با افزودن نانوالیاف سلولز به نشاسته نرم‌شده نتایجی مشابه به دست آوردند (Mao et al., 2000; Lu et al., 2005; Svagan et al., 2009).

بررسی انتقال جرم در نانوکامپوزیت‌های نشاسته- نانوبلور سلولز (Gholami et al., 2012)، نشان



شکل ۲- تأثیر غلظت نانوبلور سلولز بر میزان جذب رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- نانوبلور سلولز (میانگین‌های دارای حروف مشترک از نظر آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری ندارند).

جدول ۱- ضریب انتشار مؤثر رطوبت برای فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته-نانوبلور سلولز

فیلم	ضریب انتشار مؤثر رطوبت ($\times 10^{-7}$) (متر مربع بر ثانیه)	R^2
نشاسته	۰/۲۹۳b	۰/۹۸
نشاسته- ۳ درصد نانوبلور سلولز	۰/۲۷۹a	۰/۹۸
نشاسته- ۵ درصد نانوبلور سلولز	۰/۴۰۶c	۰/۹۹
نشاسته- ۷ درصد نانوبلور سلولز	۰/۵۱۱d	۰/۹۹
نشاسته- ۹ درصد نانوبلور سلولز	۰/۵۴۷e	۰/۹۹

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

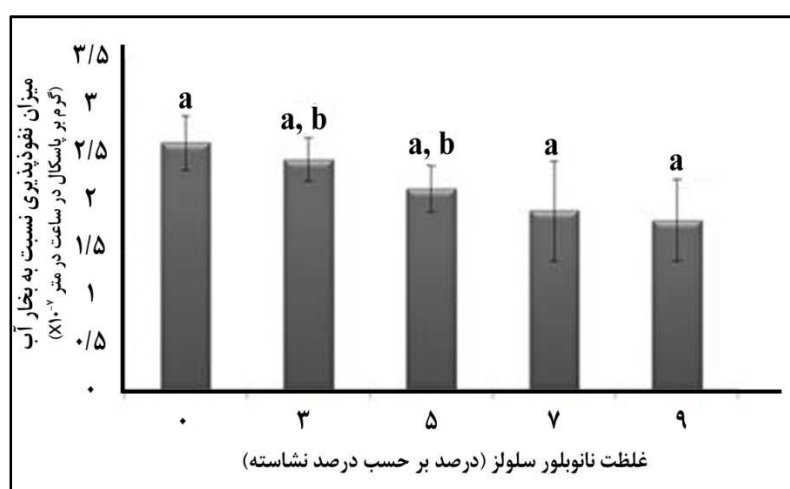
مواد مورد استفاده در بسته‌بندی‌ها، باید حداقل نفوذپذیری را نسبت به بخار آب داشته باشند تا از تبادل رطوبت بین محیط و ماده غذایی جلوگیری شود. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم نشاسته نرم‌شده برابر $2/62 \times 10^{-7}$ گرم بر پاسکال در ساعت در متر است که با افزودن نانوبلور سلولز تا ۹ درصد، مقدار آن به‌طور معنی‌داری تا $1/8 \times 10^{-7}$ گرم بر پاسکال در ساعت در متر کاهش می‌یابد. این اثر نانوبلور سلولز ممکن است دلایل گوناگونی داشته باشد: آبدوستی کمتر نانوبلور سلولز نسبت به نشاسته به‌علت ماهیت بلوری آن، برقراری پیوندهای قوی هیدروژنی بین نشاسته و نانوبلور سلولز که موجب کاهش گروه‌های آبدوست آزاد می‌شود، پر شدن

فضاهای خالی و کاهش تحرک و انعطاف‌پذیری موضعی و ایجاد مسیر پر پیچ و خم برای عبور مولکول‌های آب و در نتیجه کاهش سرعت انتشار مولکول‌های آب (Nooshirvani *et al.*, 2012). در عین حال باید توجه داشت که میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب به دو پارامتر ضریب انتشار و انحلال‌پذیری وابسته است. بنابراین کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب در نتیجه افزودن نانوبلورهای سلولز، ناشی از کاهش ضریب انحلال‌پذیری و یا ضریب انتشار و یا هر دو خواهد بود. بررسی‌ها روی نانوکامپوزیت‌های نشاسته- نانوبلور سلولز نشان می‌دهند که افزودن نانوبلور سلولز به فیلم نشاسته نرم‌شده، ضریب انتشار رطوبت را افزایش می‌دهد اما میزان تراوایی نسبت به بخار آب با افزایش غلظت نانوذرات کاهش می‌یابد (Gholami *et al.*, 2012). بنابراین، کاهش

بررسی خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته...

چندانی ندارد اما میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب و انحلال‌پذیری تغییرات هم‌جهتی را نشان می‌دهند (Muller *et al.*, 2007). محققان دیگر نیز دریافتند که ویژگی بازدارندگی فیلم‌های نشاسته‌ای در برابر بخار آب با افزودن نانوالیاف سلولز بهبود می‌یابد (Paralikar *et al.*, 2008; Sanchez-Garcia *et al.*, 2008; Svagan *et al.*, 2009).

مشاهده شده در نفوذپذیری نسبت به بخار آب که برخلاف روند تغییرات ضریب انتشار است، نشان‌دهنده این است که ضریب انحلال‌پذیری بیشترین تأثیر را بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب دارد. محققان دیگر در بررسی‌های انتقال بخار آب در فیلم‌های حاصل از نشاسته کاساوا، مشاهده کرده‌اند که با تغییر رطوبت نسبی و غلظت نرم‌کننده، ضریب انتشار بخار آب تغییرات

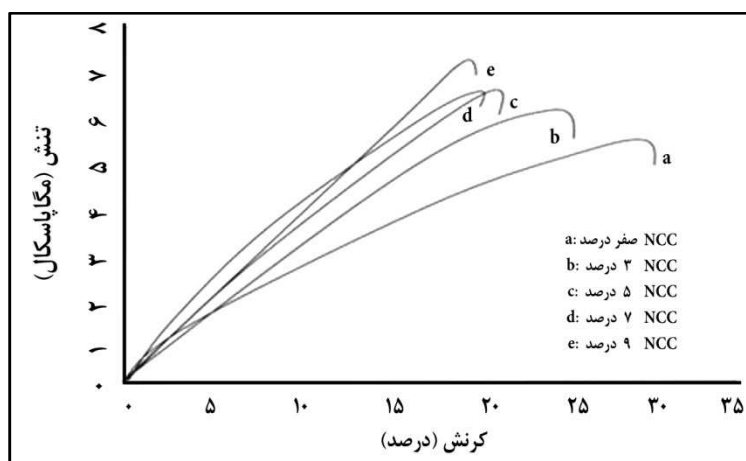


شکل ۳- تأثیر نانوبلور سلولز بر میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- نانوبلور سلولز (میانگین‌های دارای حروف مشترک از نظر آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری ندارند).

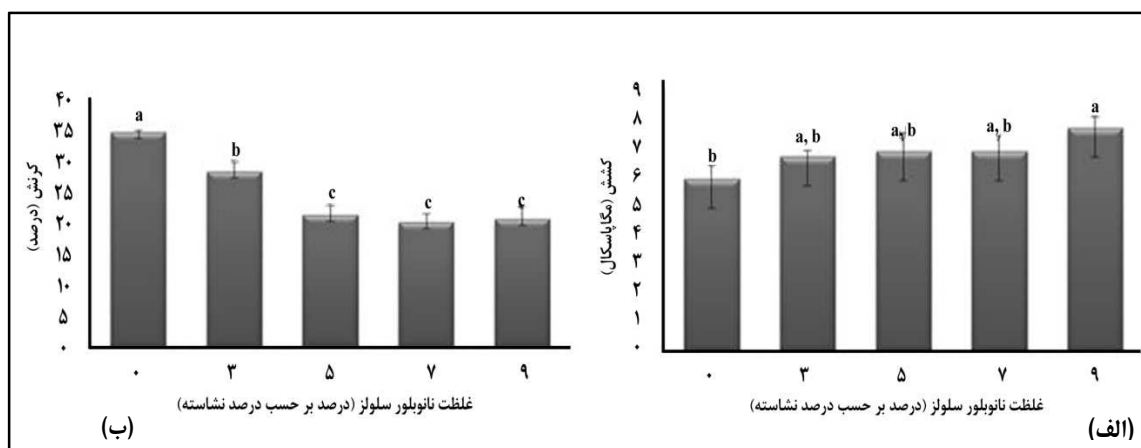
کرنش تا نقطه پاره شدن، در نانوکامپوزیت‌های حاوی غلظت‌های بالای نانوبلور سلولز (۵، ۷ و ۹ درصد)، معنی‌دار نیست. با توجه به نتایج مشاهده شده می‌توان گفت که با افزایش مقدار نانوبلور سلولز، مقاومت مکانیکی فیلم‌ها افزایش و انعطاف‌پذیری آنها کاهش می‌یابد. همان‌طور که گفته شد، این نتایج را می‌توان به ساختار منظم بلوری و استحکام کششی بالای نانوالیاف سلولز و برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین نانوالیاف سلولز و زنجیره‌های پلیمر نشاسته نسبت داد (Das *et al.*, 2010). اگر پخش نانوبلور سلولز در فیلم نشاسته یکنواخت باشد و نواحی بلوری را افزایش و تحرک زنجیره‌های پلیمر را کاهش دهد، بروز این خواص را می‌توان به افزایش نواحی بلوری در ساختار کامپوزیت نیز نسبت داد.

ویژگی‌های مکانیکی

شکل ۴، میزان کرنش تا نقطه پاره شدن فیلم‌ها را در برابر تنش اعمال شده نشان می‌دهد. با افزایش درصد نانوبلور سلولز در نانوکامپوزیت، مقدار تنش لازم برای پاره شدن نانوکامپوزیت‌ها افزایش یافته در حالی که از میزان کرنش نانوکامپوزیت تا نقطه پاره شدن کاسته شده است. شکل ۵، تأثیر افزودن درصد‌های مختلف نانوبلور سلولز را بر استحکام کششی نهایی و کرنش تا نقطه پاره شدن فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- نانوبلور سلولز نشان می‌دهد. با افزودن نانوبلور سلولز از صفر تا ۹ درصد، میزان استحکام کششی نهایی از ۵/۹ تا ۷/۶۴ مگاپاسکال افزایش می‌یابد و کرنش تا نقطه پاره شدن از ۳۴/۸۲ به ۲۰/۶۶ درصد می‌رسد. اما روند کاهشی مشاهده شده در تغییرات



شکل ۴- منحنی‌های تنش به کرنش فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته، حاوی درصدهای مختلف نانوبلور سلولز (میانگین‌های دارای حروف مشترک از نظر آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری ندارند).



شکل ۵- (الف) تأثیر نانوبلور سلولز بر استحکام کششی نهایی و (ب) کرنش تا نقطه باره شدن فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- نانوبلور سلولز (میانگین‌های دارای حروف مشترک از نظر آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری ندارند).

خواص حرارتی

دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش در غلظت نانوبلور سلولز، می‌توان گفت که احتمالاً نفوذ نانوبلورهای سلولز در ناحیه بی‌شکل نشاسته، باعث افزایش تقریبی فاصله بین زنجیره‌ها، افزایش حجم آزاد آنها، و کاهش نظم جهت‌گیری آنها در این بخش می‌شود که در نتیجه آن دمای انتقال شیشه‌ای کاهش می‌یابد.

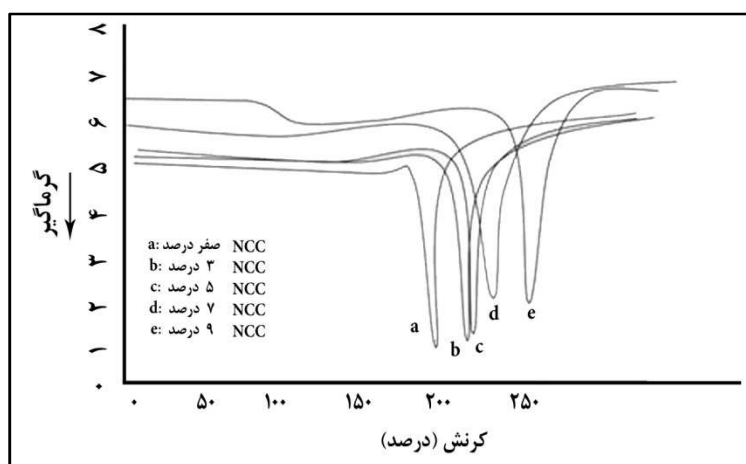
کاهش دمای انتقال شیشه‌ای در اثر افزودن نانوالیاف می‌تواند به دلیل عدم برهم‌کنش مناسب نانوفیبرها با بستر پلیمر در ناحیه بی‌شکل و در نتیجه ایجاد فضاهای خالی و افزایش تحرک زنجیره‌ها در این بخش باشد؛ همچنین، این

شکل ۶، نتایج آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی را برای نانوکامپوزیت‌های نشاسته- نانوبلور سلولز نشان می‌دهد. دمای ذوب فیلم نشاسته خالص ۲۱۸ درجه سلسیوس است که با افزایش غلظت نانوالیاف تا ۹ درصد، به ۲۵۱/۵ درجه سلسیوس می‌رسد؛ اما با افزایش غلظت نانوالیاف، دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های نانوکامپوزیت کاهش پیدا کرده است. این نتایج نشان می‌دهند که عملکرد نانوبلور سلولز در نواحی بی‌شکل و بلوری نشاسته، متفاوت است. با توجه به روند کاهش

بررسی خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته...

قرار گرفته و به این ترتیب اندازه بلورهای موجود در ساختار کامپوزیت بزرگ‌تر شده است و یا بلورهای موجود کامل‌تر شده‌اند (Kevin *et al.*, 2007). از طرفی، با توجه به بالاتر بودن دمای ذوب بلورهای سلولز نسبت به نشاسته، قرارگیری نانوالیاف سلولزی در مجاورت بلورهای نشاسته، موجب افزایش دمای ذوب کامپوزیت می‌شود.

احتمال وجود دارد که به‌علت افزایش تبلور در ناحیه بلوری، نرم‌کننده موجود در این نواحی خارج و به نواحی بی‌شکل وارد شود. بنابراین، افزایش دمای ذوب نمونه‌های نانوکامپوزیت در اثر افزودن نانوبلور سلولز را نمی‌توان لزوماً به افزایش نظم زنجیره‌های پلیمر و مناطق بلوری در ساختار کامپوزیت نسبت داد. احتمالاً نانوالیاف سلولزی در مجاورت نواحی بلوری نشاسته



شکل ۶- منحنی‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته، حاوی درصدهای مختلف نانوبلور سلولز

جدول ۲- دمای ذوب و انتقال شیشه‌ای فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته، حاوی درصدهای مختلف نانوبلور سلولز

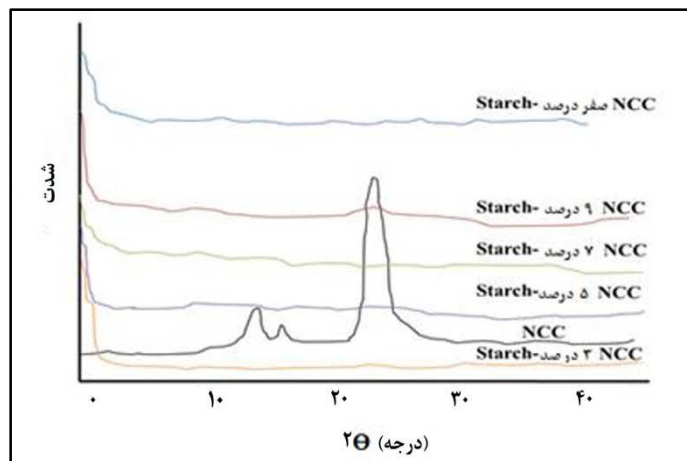
دمای انتقال شیشه‌ای (درجه سلسیوس)	دمای ذوب (درجه سلسیوس)	نانوبلور سلولز (درصد)
-	۲۱۸/۲	صفر
۱۴۵/۴	۲۲۴	۳
۱۵۲	۲۲۴/۲	۵
۱۱۲/۱	۲۳۴/۷	۷
۱۰۵/۴	۲۵۱/۵	۹

یک پیک تیز در زاویه $2\theta = 22/7$ درجه و دو پیک در زاویه‌های $2\theta = 16/5$ و $2\theta = 14/7$ درجه نشان می‌دهد. این پیک‌ها در نانوکامپوزیت‌های حاوی غلظت‌های پایین نانوبلور سلولز مشاهده نمی‌شوند اما در غلظت‌های بالاتر (۹ درصد)، تا حدی واضح هستند ($2\theta = 22/4$ درجه) که این مسئله ناشی از افزایش غلظت نانوالیاف در ساختار کامپوزیت است و نشان می‌دهد که ساختار بلوری خود را

نتایج آزمون پراش اشعه X

آزمون پراش اشعه X یک آزمون رایج برای بررسی نحوه پخش نانوذرات در ساختار پلیمر و اندازه‌گیری میزان بلوری بودن نانوذرات و نانوکامپوزیت‌هاست. شکل ۷، نتایج این آزمون را برای نانوکامپوزیت‌های نشاسته- نانوبلور سلولز نشان می‌دهد. سوسپانسیون نانوبلورهای سلولز تهیه شده به روش هیدرولیز اسیدی،

حفظ می‌کند. نتایج حاصل از آزمون پراش اشعه X، نشان می‌دهد که نانوبلور سلولز در غلظت‌های پایین، کارایی زیادی در افزایش نواحی بلوری در ساختار نانوکامپوزیت ندارد و احتمالاً در صورت استفاده از غلظت‌های بالاتر آن، میزان نواحی بلوری افزایش و خواص فیزیکی نانوکامپوزیت بهبود می‌یابد.



شکل ۷- منحنی‌های پراش اشعه X فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته، حاوی درصدهای مختلف نانوبلور سلولز

۲۵/۱/۵ درجه سلسیوس می‌رسد؛ اما با افزایش غلظت نانوذرات، دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های نانوکامپوزیت کاهش پیدا می‌کند. این نتایج نشان می‌دهند که عملکرد نانوبلور سلولز در نواحی بی‌شکل (آمورف) و بلوری نشاسته متفاوت است و نفوذ نانوبلورهای سلولز در ناحیه بی‌شکل نشاسته، باعث افزایش تقریبی فاصله بین زنجیره‌ها، افزایش حجم آزاد آنها و کاهش نظم جهت‌گیری آنها در این بخش خواهد شد. نتایج آزمون پراش اشعه X نشان می‌دهد که در ساختار کامپوزیت نانوذرات خواص بلوری خود را حفظ می‌کنند ولی موجب تغییر الگوی پراش نشاسته نمی‌شوند.

نتیجه‌گیری

به منظور بهبود خواص مکانیکی و بازدارندگی فیلم نشاسته، می‌توان از نانوبلورهای سلولز به‌عنوان پرکننده استفاده کرد. افزودن نانوبلور سلولز موجب می‌شود که مقاومت در برابر آب در نانوکامپوزیت‌های نشاسته-نانوبلور سلولز، نسبت به فیلم نشاسته خالص، افزایش یابد. همچنین استحکام مکانیکی فیلم‌های حاصل از نشاسته با افزایش غلظت نانوالیاف سلولز در ساختار نانوکامپوزیت بهبود می‌یابد. بررسی مقاومت حرارتی نمونه‌های نانوکامپوزیت نشان می‌دهد که دمای ذوب فیلم نشاسته خالص ۲۱۸ درجه سلسیوس است که با افزایش غلظت نانوذرات تا ۹ درصد، این دما به

مراجع

- Anon. 1995. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material. E96-95. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- Anon. 1996. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. D882-91. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

- Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C. G., Ogawa, H. and Kawaski, N. 1998. Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications. *Carbohydr. Polym.* 36, 89-104.
- Aulin, Ch., Ahola, S., Josefsson, P., Nishino, T., Hirose, Y., Osterberg, M. and Wagberg, L. 2009. Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures their surface properties and interaction with water. *Langmuir.* 25, 7675-7685.
- Bhattacharya, M. 1990. Stress relaxation of starch/synthetic polymer blends. *J. Mater. Sci.* 33, 4131-4139.
- Chen, G., Dufresne, A., Huang J. and Chang, P. R. 2009. A novel thermoformable bionanocomposite based on cellulose nanocrystal-graft-poly (ε-caprolactone). *Macromol. Mater. Eng.* 294, 59-67.
- Das, K. D., Banerjee, C., Bandyopadhyay, N. R., Sahoo, S., Mohanty, A. K. and Misra, M. 2010. Physicomechanical and thermal properties of jute nanofiber reinforced biocopolyester composites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2775-2782.
- De Jesus Silva, D. and Luiza otero dalmedia, M. 2009. Cellulose whiskers. Peer reviewed article. *O PAPEL.* 70, 34-52.
- Filson, P. B. and Dawson Andoh, B. E. 2009. Sono chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocelluloses derived materials. *Bioresource Technol.* 100, 2259-2264.
- Kevin, I., Sugiyama, J., Votrubic, M. and Oksmanbec, K. 2007. Characterization of starch based nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 42, 8163-8171.
- Liu, D., Zhong, T., Chang, P. R. and Li Wu, Q. 2010. Starch composites reinforced by bamboo cellulose crystals. *Bioresource Technol.* 101, 2529-2536.
- Lu, Y., Weng, L. and Cao, X. 2005. Biocomposites of plasticizes starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. *Macromol. Biosci.* 5, 1101-1107.
- Mao, L., Imam, S., Gordon, S., Cinelli, P. and Chiellini, E. 2000. Extruded cornstarch glycerol polyvinyl alcohol blends: mechanical properties, morphology and biodegradability. *J. Polym. Eng.* 8, 205-216.
- Muller, M. O., Yamashita, F. and Laurindo, J. B. 2008. Evaluation of the effect of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydr. Polym.* 72, 82-87.
- Nooshirvani, N., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A. A. 2012. Comparison of tensile, permeability and colour properties of starch-based bionanocomposites containing two types of fillers: sodium montmorillonite and cellulose crystal. *Iranian J. Polym. Sci. Technol.* 24, 391-402.
- Oya, A., Kurokawa, Y. and Yasuda, H. 2000. Factors controlling mechanical properties of clay mineral/polypropylene nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 35, 1045-1050.
- Paralika, Sh. A., Simonsen, J. and Lombardi, J. 2008. Poly vinyl alcohol cellulose nanocrystal barrier membranes. *J. Membrane Sci.* 320, 248-28.
- Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C. G., Ogawa, H. and Kawasaki, N. 1997. Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applicant: Part 2. *Carbohydr. Polym.* 33, 227-242.
- Sanchez-Garcia, M. D., Gimenez, E. and Lagaron, J. M. 2008. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. *Carbohydr. Polym.* 71, 235-244.
- Svagan, A. J., Hedenqvist, M. S. and Berglund, L. 2009. Reduced water vapor sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Compos. Sci. Technol.* 69, 500-506.

Physicochemical Properties of Potato Starch-NCC Based Nanocomposites

**R. Gholami, B. Ghanbarzadeh^{*}, J. Dehghannya, A. A. Entezami
and L. Abolghasemi Fakhri**

*Corresponding Author: Associated Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, P. O. Box: 51666-16471, Tabriz, Iran. E-Mail: babakg1359@yahoo.com.

Received: 21 May 2013, Accepted: 8 February 2014

This study investigated the effect of different concentrations of nanocrystalline cellulose (NCC) on the physical properties of starch-NCC nanocomposites. The nanoparticle distribution in the polymer matrix was investigated using x-ray diffraction. The heat resistance and mechanical properties of the film were measured by differential scanning calorimetry and tensile testing. Investigation of nanocomposite properties showed that the addition of NCC to starch film increased the moisture resistance of the film. With the addition of up to 9% NCC, the ultimate tensile strength of the nanocomposite samples increased from 5.9 to 7.64 MPa and the strain-to-break decreased from 34.82% to 20.66%. This trend was not significant for nanocomposite samples containing high concentrations of NCC (5%, 7%, 9%) because of their crystalline nature, the unique mechanical properties of the cellulose and the establishment of hydrogen bonds between the starch and cellulose nanoparticles. Investigation of thermal resistance of the nanocomposite samples showed that the addition of up to 9% NCC increased the melting point of the film from 218 to 251.5 °C. Increasing the NCC concentration decreased the glass transition temperature of the nanocomposite samples. The results show that the performance of the NCC differed in the amorphous and crystalline regions of the starch.

Keywords: Nanocomposite, NCC, Starch