

ویژگی‌های ریز ساختاری و فیزیکی (نفوذ پذیری، مکانیکی و حرارتی) فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته / پلی وینیل الکل / نانورس

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

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۹

تاریخ پذیرش: ۹۰/۸/۲۸

چکیده

فیلم‌های بر پایه نشاسته خالص دارای معایب متعددی از جمله ویژگی‌های مکانیکی ضعیف و بازدارندگی کم در برابر رطوبت می‌باشند که استفاده از آن‌ها را در بسته بندی مواد غذایی محدود می‌سازد. در این پژوهش، به منظور بهبود ویژگی‌های فیلم نشاسته نرم شده (PS)^۱، از پلی وینیل الکل (PVOH) به عنوان یک پلیمر سازگار با نشاسته و نانورس مونت‌موریلونیت^۲ (MMT) به عنوان یک نانو پرکننده استفاده شد و نانوکامپوزیت‌های نشاسته / پلی وینیل الکل / مونت موریلونیت (PS/PVOH/MMT) با مقادیر مختلف MMT (۱، ۳، ۵ و ۷ درصد) تولید شد. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)^۳ نشان داد که ساختار فیلم‌های بیونانوکامپوزیت از نوع ساختار با جدایش کامل^۴ (اکسفولیتد) بوده و تشکیل این ساختار، پخش همگن دو فاز ماتریس و پرکننده را در هم نشان می‌دهد. نتایج آزمون گرماسنجی روبشی افتراقی^۵ (DSC) نشان داد که افزودن MMT و افزایش غلظت آن، باعث افزایش دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) فیلم‌های بر پایه نشاسته به ترتیب از ۲۴۲°C تا ۲۶۲°C و از ۱۴۸°C تا ۱۸۸°C می‌شود. نتایج آزمون مکانیکی و بازدارندگی نشان داد که افزودن PVOH و MMT باعث افزایش استحکام کششی نهایی (UTS) و کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) و حلالیت فیلم‌های بر پایه نشاسته می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نشاسته نرم شده، پلی وینیل الکل، نانورس، نانوکامپوزیت

مقدمه

منابع تجدید پذیر صورت گرفته است (قنبرزاده و همکاران، ۱۳۸۸، Chivrac و همکاران، ۲۰۰۹، Yu و همکاران، ۲۰۰۷). به این منظور، پلیمرهای زیستی به دلیل فراوانی در طبیعت و زیست تخریب پذیر بودن مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (Pandey و همکاران، ۲۰۰۵) و در این میان، پلیمر زیستی نشاسته به دلیل وفور در طبیعت (دومین بیوپلیمر فراوان در طبیعت)، ارزان بودن و قابلیت ترموپلاستیک شدن، به عنوان ماده بسته بندی مورد توجه زیادی قرار دارد. هر چند نشاسته به تنهایی، دارای معایبی مانند آبدوستی بالا و ویژگی‌های مکانیکی ضعیف (شکنندگی) می‌باشد (قنبرزاده و همکاران، ۱۳۸۸ و Ghanbarzadeh و همکاران، ۲۰۰۷ و Kvien و همکاران، ۲۰۰۷).

کامپوزیت‌ها، ترکیبات ساخته شده از پلیمر و پرکننده‌های آلی یا غیر آلی هستند. استفاده از پرکننده‌های غیر آلی در ماتریس پلیمر، استحکام و سفتی پلیمر را افزایش می‌دهد و تولید آن‌ها بصورت بالقوه

در سال‌های اخیر، به دلیل افزایش توجه به آلودگی محیط زیست و کاهش منابع فسیلی، مطالعات زیادی برای جایگزینی پلاستیک‌های سنتزی مشتق شده از ترکیبات نفتی با پلاستیک‌های بدست آمده از

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز
(*- نویسنده مسئول: (Email: Babakg1359@yahoo.com)

۳- استاد گروه شیمی پلیمر دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

- 4-Plasticized starch
- 5 -Montmorillonite
- 6 - X ray Diffraction
- 7 -Exfoliated
- 8 -Differential scanning calorimetry

و غلظت‌های مختلف نانورس بر ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی و حرارتی فیلم‌های بیونانوکامپوزیت PS/PVOH/MMT، مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

نشاسته سیب زمینی (رطوبت ۱۲ درصد) از شرکت صنایع تبدیلی لوند همدان تهیه شد. پلی وینیل الکل با درجه پلیمریزاسیون ۱۴۵۰۰۰، سولفات کلسیم، سولفات پتاسیم و نیترات کلسیم و گلیسرول از نماینده شرکت مرک خریداری گردید.

دستگاه‌ها

برای انجام آزمون پراش پرتو ایکس، پراش سنج Bruker (مدل Advance D 5000 ساخت شرکت Siemens آلمان)، برای بررسی خواص مکانیکی دستگاه آزمون مکانیکی (مدل Roell FR 010 ساخت شرکت Zwick آلمان) و برای بررسی خواص گرمایی گرماسنج پویسی تفاضلی (مدل Netzsch 200 F3 ساخت آلمان) به کار گرفته شد. برای انجام آزمون AFM از دستگاه میکروسکوپ پروب پویسی^۳ (SPM) (مدل Dualscope/ Rasterscope C26، DME ساخت کشور دانمارک) استفاده شد.

روش تهیه فیلم نانوکامپوزیت نشاسته-پلی وینیل

الکل- نانورس

ابتدا مقدار ۰/۳ g PVOH (۱۰ درصد وزن نشاسته) در ۷۵ ml آب مقطر حل شده و در بن ماری ۹۰°C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شد. بعد از حل شدن PVOH در آب، محلول تا دمای ۴۰°C خنک شد و ۳g نشاسته به آن اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۹۰°C تحت هم زدن ملایم با دست قرار گرفته و ژلاتینه شد. سوسپانسیون MMT با مقادیر ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد بر اساس وزن نشاسته تهیه شده و به مدت ۱۰ دقیقه فرا صوت شده و به مخلوط نشاسته/PVOH اضافه شد. سپس مخلوط حاصل روی بن ماری ۹۰°C به مدت ۵ دقیقه، حرارت داده شده و به مدت ۴۵ دقیقه تحت تیمار فراصوت (دستگاه اولتراسوند AS ONE مدل USD 4R ساخت ژاپن) داخل حمام آبی دستگاه قرار داده شد. سپس روی بن ماری ۹۰°C، حرارت داده شده و ۱/۵ml گلیسرول (۵۰ درصد وزنی نشاسته) به آن اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. در ادامه، ۶۰ml از محلول، روی سینی نجسب تفلونی پخش شده و در

می تواند باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی مواد بسته بندی و ظروف نشاسته ای گردد (Zeppa و همکاران، ۲۰۰۹، Sorrentino و همکاران، ۲۰۰۷).

در سال‌های اخیر، کاربرد فن‌آوری نانو در تولید مواد پلاستیکی با کارایی بالا توسعه زیادی یافته است (Chivarc و همکاران، ۲۰۰۹). استفاده از نانوپرکننده‌ها در تولید کامپوزیت‌ها بسیار رایج شده و نانوکامپوزیت‌های حاصل، ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی بهتر و منحصر به فردی را نسبت به پلیمر خالص، نشان می‌دهند. قابل ذکر است که نانوکامپوزیت‌ها این ویژگی‌ها را در مقادیر کم نانوپرکننده^۱ (معمولاً کمتر از ۵ درصد) نشان می‌دهند (Sorrentino و همکاران، ۲۰۰۷). بهبود ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها، مربوط به بالا بودن نسبت منظر^۲ نانوپرکننده‌های بکار رفته در آن و همچنین پخش یکنواخت ذرات پرکننده و پلیمر در هم می‌باشد (Pandey و همکاران، ۲۰۰۵). در میان پرکننده‌های غیر آلی، نانورس مونت موریلینیت (MMT) به دلیل اندازه کوچک و نسبت منظر بالا (Wilhelm و همکاران، ۲۰۰۷، Paralikar و همکاران، ۲۰۰۸) و قابلیت جدا شدن و پخش شدن در داخل ماتریس پلیمر مورد توجه زیادی قرار دارند (Magalhaes و همکاران، ۲۰۰۹). MMT به دلیل دارا بودن کاتیون سدیم، ماهیت آبدوست داشته و به سادگی با پلیمرهای آبدوست مانند نشاسته و PVOH، پیوند برقرار می‌نماید (Paralikar و همکاران، ۲۰۰۸، Magalhaes و همکاران، ۲۰۰۹).

معایب نشاسته را همچنین می‌توان با اختلاط آن با پلیمرهای دیگر اصلاح نمود. اولین پلاستیک‌های مرکب نشاسته- پلیمر سنتزی از اختلاط نشاسته با پلیمرهای پلی اتیلن با دانسیته پایین (LDPE) و پلی استایرن بدست آمدند (قنبرزاده و همکاران، ۱۳۸۸ و Mc Glashan و همکاران، ۲۰۰۳). اگرچه نشاسته به سادگی در محیط تجزیه می‌شود، پلاستیک‌های مرکب بر پایه نشاسته - پلیمر سنتزی کاملاً تخریب نمی‌شوند. از اینرو، توجه زیادی به اختلاط نشاسته با پلیمرهای سنتزی زیست تخریب پذیر مانند PVOH وجود دارد. PVOH محصول هیدرولیز پلیمر پلی وینیل استات بوده که زیست تخریب پذیر و محلول در آب می‌باشد (قنبرزاده و همکاران، ۱۳۸۸، Yang و همکاران، ۲۰۰۸). PVOH دارای ویژگی‌های مکانیکی مطلوبی مانند استحکام کششی و ازدیاد طول (کرنش) بالا می‌باشد، لذا اختلاط آن با پلیمر نشاسته باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی فیلم نشاسته می‌شود (Cinelli و همکاران، ۲۰۰۸، Majdzadeh و همکاران، ۲۰۱۰).

در این پژوهش، ابتدا نحوه پخش نانورس در کامپوزیت PS/PVOH توسط XRD مطالعه خواهد شد و سپس اثرات PVOH

1 - Nanofillers
2 - Aspect ratio

3 - Scanning probe microscopy

دمای C □ ۵۵ به مدت ۱۵ ساعت خشک شد.

پذیری نسبت به بخار آب^۳ (WVP) محاسبه شد:

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} \cdot x \quad (۲)$$

در این معادله x ضخامت فیلم (m)، P فشار بخار آب خالص در 25°C (Pa)، R_1 رطوبت نسبی در خشکانه (۹۸ درصد) و R_2 رطوبت نسبی در داخل ظرف شیشه‌ای است. این آزمون برای هر یک از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد. برای اطمینان از یکسان بودن ضخامت فیلم‌های مورد آزمون، ضخامت آن‌ها توسط میکرومتر و در ۵ نقطه از فیلم اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

استحکام کششی نهایی و کرنش تا پارگی فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی و طبق استاندارد ASTM D882-91 (1996) اندازه‌گیری شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵ درصد مشروط شدند. سپس، سه نمونه از هر یک از فیلم‌ها به شکل دمبل با ابعاد $8 \times 0.5 \text{ cm}$ بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب 50 mm/min و 5 mm/min تعیین و داده‌ها به کمک رایانه ثبت شد.

اندازه‌گیری خواص حرارتی

خواص گرمایی نمونه‌ها به وسیله گرماسنج پویسی تفاضلی (DSC) اندازه‌گیری شد. کالیبره کردن دستگاه با ایندیم و نقره انجام شد. از ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع و جو نیتروژن استفاده شد. نمونه‌ها با وزن تقریبی 0.3 g با سرعت 10°C/min در گستره دمایی 30°C تا 250°C پویش شدند. از روی دمانگاشت به دست آمده، دماهای ذوب و انتقال شیشه‌ای معین شد. دمای انتقال شیشه‌ای به عنوان نقطه میانه بین شروع تا پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

اندازه‌گیری میزان حلالیت در آب

حلالیت در آب عبارت است از درصد ماده خشک فیلم که پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب، به حالت محلول درمی‌آید (الماسی و همکاران، ۱۳۸۷). نمونه‌های فیلم برای رسیدن به وزن خشک اولیه، به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم قرار گرفتند. سپس 500 mg از نمونه‌ها در 50 ml آب مقطر غوطه‌ور شده و در حالیکه به صورت مقطعی هم زده می‌شد در دمای 23°C به مدت

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

به منظور مطالعه ساختار فیلم‌های نانوکامپوزیت، از آزمون پراش پرتو X استفاده شد. برای انجام آزمون، مولد پرتو X در 40 kV و 40 mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج 0.1539 nm قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه $10^\circ - 2\theta = 30^\circ$ جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آن‌ها رسم شد. سرعت انجام آزمون $1^\circ/\text{min}$ و اندازه گام‌ها 0.05° بود. برای تعیین فاصله بین لایه‌ها از قانون براگ^۱ استفاده شد:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (۱)$$

d : فاصله بین لایه‌های کریستالی (nm)، θ : از روی 2θ محاسبه می‌شود. 2θ نقطه‌ای روی منحنی است که پیک پراش در آن نقطه مشاهده می‌شود، λ : طول موجی است که دستگاه در آن طول موج کار می‌کند (0.154 nm).

اندازه‌گیری نفوذپذیری به بخار آب (WVP)

سرعت انتقال بخار آب مطابق روش ASTM E96 (1995) اندازه‌گیری شد. برای این کار، ظروف شیشه‌ای ویژه‌ای با قطر 2 cm و ارتفاع $4/5 \text{ cm}$ به کار گرفته شد. روی درپوش این ظرف‌ها منفذی به قطر 8 mm قرار دارد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این بخش قرار می‌گیرد. 3 g سولفات کلسیم که RH معادل صفر ایجاد می‌کند در داخل ظرف‌ها قرار داده شد. ابتدا فیلم‌ها در رطوبت نسبی ۵۵ درصد که با استفاده از نیترات کلسیم ایجاد شده بود، به مدت 24 h مشروط شدند و سپس قطعه‌ای از فیلم بریده شد و روی درپوش ظرف شیشه‌ای قرار گرفت و روی آن بسته شد. ظروف شیشه‌ای همراه با محتویات آن‌ها توزین شدند و درون دسیکاتور حاوی محلول اشباع شده سولفات پتاسیم قرار گرفتند. پتاسیم سولفات سیر شده در دمای 25°C ، رطوبت نسبی ۹۸ درصد ایجاد می‌کند. خشکانه در درون انکوباتور $25 \pm 1^\circ\text{C}$ قرار گرفت و به مدت سه روز هر روز دو مرتبه ظروف توزین شدند. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ظرف‌ها معین شد. منحنی افزایش وزن ظرف‌ها با گذشت زمان رسم و از روی معادله رگرسیون 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^۲ (WVTR) به دست آمد. سپس با استفاده از معادله زیر، نفوذ

1- Bragg's law

2 - Water vapor transmission rate

3 - Water vapor permeability

/ پلی وینیل الکل (PS/PVOH/MMT) حاوی مقادیر مختلفی از مونت موریلونیوم سدیم (MMT) را نشان می‌دهد. MMT یک پیک مشخص در زاویه $\theta = 7^\circ = 2\theta$ نشان می‌دهد که مربوط به فاصله $d = 12/816$ نانومتر می‌باشد. در نانوکامپوزیت‌های PS-PVOH/MMT حاوی مقادیر مختلفی از MMT، پیک پراش ۰۰۱ مربوط به MMT از بین می‌رود. این نتایج نشان می‌دهد که گلیسرول و زنجیرهای پلیمری (نشاسته و PVOH) هر دو وارد لایه‌های رس شده و ساختار با جدایش نسبی را تشکیل می‌دهند. تشکیل این ساختار به دلیل ایجاد برهم کنش‌های قوی هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل موجود در نشاسته، PVOH، گلیسرول و MMT می‌باشد (الماسی و همکاران، ۱۳۸۷، Cyras و همکاران، 2008). به نظر می‌رسد بین نانوکامپوزیت‌های با مقادیر مختلف MMT، تفاوتی از نظر الگوی پراش پرتو ایکس وجود ندارد و این امر ممکن است بیانگر این مطلب باشد که محتوای نانورس، تأثیری روی تشکیل ساختارهای با جدایش کامل و نسبی ندارد.

حالیات

مقادیر حلالیت فیلم‌های PS، PS/PVOH، PS/PVOH/MMT و در شکل ۲ ارائه شده اند. همانطور که مشاهده می‌شود حلالیت فیلم PS با افزودن PVOH و MMT، در فیلم‌های PS/PVOH و PS/PVOH/MMT کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت MMT از ۰ تا ۳ درصد وزنی، درصد حلالیت از ۲۳/۸۹ تا ۲۰/۶۹ درصد رسید. با این وجود، کاهش معنی داری در سطح ۵ درصد در میزان حلالیت در غلظت‌های بالاتر نانورس مشاهده نشد. در سطح ۷ درصد، فیلم نانوبیوکامپوزیت PS/PVOH/MMT کمترین حلالیت را نشان داد.

نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP)

نشاسته نرم شده در صورتی در بسته بندی مواد غذایی قابل استفاده می‌باشد که WVP فیلم آن به پایین ترین مقدار ممکن برسد (Park, 2003). WVP برای فیلم‌های PS، PS/PVOH و نانوکامپوزیت‌های PS/PVOH/MMT حاوی مقادیر ۱، ۳، ۵، ۷ درصد وزنی MMT در رطوبت نسبی ۹۸ درصد و بعد از گذشت ۷۲ ساعت اندازه‌گیری شده و نتایج آن در شکل ۳ آورده شده است. WVP برای فیلم‌های PS و PS حاوی ۱۰ درصد وزنی PVOH، به ترتیب $7/59 \times 10^{-7}$ و $7/41 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa بود. همانطور که دیده می‌شود، افزودن PVOH باعث کاهش WVP فیلم نشاسته می‌شود. با افزودن ۱ و ۳ درصد MMT، WVP به ترتیب به $7/41 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa

۲۴ ساعت قرار گرفت. سپس فیلم‌ها از داخل آب خارج و دوباره به دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم منتقل شد تا به وزن ثابت برسند. با توزین دوباره نمونه‌ها، وزن خشک نهایی به دست آمد. درصد کل ماده محلول (TSM%) از این رابطه محاسبه گردید:

$$[3] \quad \text{وزن خشک اولیه} / (\text{وزن خشک نهایی} - \text{وزن خشک اولیه}) \times 100 = \text{TSM} \%$$

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

تحلیل آماری

همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل Way One ANOVA نرم افزار آماری SPSS 16 در سطح احتمال ۵٪ ($p < 0.05$) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تایید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

نتایج و بحث

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

آزمون پراش پرتو ایکس، اطلاعات لازم در مورد ساختار نانوکامپوزیت‌های تشکیل شده را بدست می‌دهد. حین فرآیند ساخت، پلیمر وارد فضای بین لایه‌های رس^۱ (گالری) شده و لایه‌ها را از هم دور کرده و در نتیجه باعث افزایش فضای d می‌شود. بر اساس قانون براگ، این عمل موجب تغییر در پیک زاویه پراش (θ) به زوایای کوچکتر می‌شود. هر چه پلیمر بیشتر وارد فضای بین لایه‌ها شود، لایه‌ها نامنظم تر شده و برخی از لایه‌ها حالت موازی خود را از دست داده و حالت ساختار با جدایش نسبی^۲ را ایجاد می‌کنند. این عمل باعث پهن شدن پیک پراش شده و به سمت چپ منحنی حرکت می‌کند (Almasi و همکاران، 2010، الماسی و همکاران، ۱۳۸۷، Tang و همکاران، 2008). اگر فاصله بین لایه‌ها بسیار بزرگتر شود، پیک پراش ایکس ناپدید شده و ساختار با جدایش کامل تشکیل می‌شود (قنبرزاده و همکاران، ۱۳۸۸ و Ray و همکاران، 2006). از آنجایی که پخش بهتر لایه‌های نانورس در داخل ماتریس پلیمر باعث بهبود ویژگی‌های فیزیکی و بازدارندگی فیلم‌های نانوکامپوزیت می‌شود، بنابراین ساختار با جدایش کامل نسبت به ساختار با جدایش نسبی اثر بیشتری در بهبود ویژگی‌های فیلم نانوکامپوزیت خواهد داشت (Pandey و همکاران، 2005). شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس برای فیلم نشاسته نرم شده (PS)، فیلم نشاسته نرم شده / پلی وینیل الکل (PS/PVOH) و نانوکامپوزیت‌های نشاسته نرم شده

1- Gallery

2- Intercalated

3 - Water vapor permeability

همکاران، ۲۰۰۸). هنگام ژلاتینه شدن نشاسته، پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های نشاسته از هم جدا شده و پیوندهای جدید هیدروژنی بین مولکول‌های نشاسته و PVOH تشکیل می‌شود (قنبرزاده و همکاران، ۱۳۸۸ و Majdzadeh و همکاران، ۲۰۱۰). نتایج مشابهی در این باره توسط Siddaramaiah و همکاران (2004)، Dean و همکاران (۲۰۰۸) و Chen و همکاران (۲۰۰۸)، گزارش شده است. Siddaramaiah و همکاران (۲۰۰۴) نشان دادند که نشاسته پر شده با PVOH، استحکام کششی بالاتری نسبت به فیلم نشاسته خالص نشان می‌دهد. آن‌ها مشاهده کردند که با اختلاط نشاسته و PVOH، استحکام کششی از 268 kg/cm^2 به 279 kg/cm^2 و کرنش از ۲۰۰ تا ۲۳۰ درصد افزایش می‌یابد. Chen و همکاران (۲۰۰۸) و Dean و همکاران (۲۰۰۸) نیز نشان دادند که PVOH دارای UTS و SB بالاتری نسبت به نشاسته می‌باشد، لذا افزودن آن به نشاسته باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی فیلم مرکب PS/PVOH می‌شود.

همانطور که در شکل ۶ نیز نشان داده شده با افزودن ۱ درصد MMT به فیلم PS/PVOH، UTS فیلم از $4/2$ مگا پاسکال تا $2/81$ مگا پاسکال کاهش می‌یابد که این امر ممکن است مربوط به این باشد که در غلظت پائین، نانورس به عنوان ناخالصی عمل کرده و به جای افزایش استحکام فیلم، آن را کاهش می‌دهد. با افزایش محتوای MMT از ۱ تا ۷ درصد، مقدار UTS برای فیلم‌های بیونانو کامپوزیت PS/PVOH/MMT از $2/81$ تا $4/61$ مگا پاسکال به طور معنی‌داری در سطح ۵ درصد افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد که افزودن پرکننده غیرآلی به ماتریس PS-PVOH، سفتی فیلم را افزایش می‌دهد (Wilhelm و همکاران، ۲۰۰۳). هنگام تشکیل کامپوزیت‌ها در اثر عملیات مکانیکی و حرارتی روی نشاسته، پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های نشاسته از بین رفته و پیوندهای جدید هیدروژنی بین نشاسته، PVOH و MMT تشکیل می‌شود در نتیجه ویژگی‌های مکانیکی بهبود می‌یابد (Huang و همکاران، ۲۰۰۴). با افزایش محتوای MMT، پیوندهای هیدروژنی بین نشاسته، PVOH و MMT قوی‌تر شده و این امر باعث افزایش UTS کامپوزیت‌های حاصل می‌شود، هر چند به دلیل کاهش انعطاف پذیری زنجیرهای نشاسته با افزایش محتوای MMT، مقدار SB، کاهش می‌یابد (Huang و همکاران، ۲۰۰۴). در واقع دلیل اصلی بهبود ویژگی‌های مکانیکی این فیلم‌ها را می‌توان به وجود نانورس با نسبت منظر بالا (۱۰۰۰-۱۰۰) و در نتیجه افزایش ناحیه بین سطحی پلیمر و پرکننده و برقراری پیوندهای قوی هیدروژنی بین دو فاز عنوان نمود. همچنین ممکن است، سیلیکات‌های لایه‌ای (MMT) به عنوان نقاط جدید هسته‌زایی عمل کرده و باعث تشدید رشد کریستال‌ها شوند و در نتیجه افزایش UTS و کاهش SB را موجب شوند (Majdzadeh و همکاران، ۲۰۱۰). مقدار SB با افزودن ۱ درصد MMT به ماتریس

$6/97 \times 10^{-7} \text{ g/m.h.Pa}$ و $6/76 \times 10^{-7} \text{ g/m.h.Pa}$ به طور معنی‌داری در سطح احتمال ۵ درصد کاهش یافت. دو فیلم حاوی ۵ و ۷٪ MMT، کمترین میزان WVP (به ترتیب $6/37 \times 10^{-7} \text{ g/m.h.Pa}$ و $6/19 \times 10^{-7} \text{ g/m.h.Pa}$) را نشان دادند که تفاوت معنی‌داری با سطوح پائین‌تر MMT نشان می‌دهد. با تشکیل ساختار ساختار با جدایش نسبی، صفحات رس کاملاً جدا شده از هم، دارای نسبت منظر بالایی (۱۰۰-۱۰۰۰) می‌باشند و بنابراین با افزایش طول مسیر عبور مولکول‌های بخار آب از درون پلیمر، باعث به تأخیر انداختن فرآیند انتشار و در نتیجه افزایش ویژگی بازدارندگی پلیمر می‌شوند (قنبرزاده و همکاران، ۱۳۸۸، Cao, Park, 2003 و همکاران، 2008، Zou و همکاران، 2007). این بدان معنی است که ساختار لایه‌ای نانورس، مسیر عبور مولکول‌های بخار آب را در ماتریس پلیمر مسدود می‌سازد (Cyras و همکاران، 2008، Park (2003) نشان داد که افزودن ۵ درصد نانورس به نشاسته، WVP فیلم نانوکامپوزیت را نسبت به فیلم نشاسته خالص به طور معنی‌داری کاهش می‌دهد. همچنین Tang و همکاران (2008) اثر نانورس بر WVP نانوکامپوزیت‌های نشاسته/نانورس را بررسی نمودند. آن‌ها دریافتند با افزایش مقدار MMT از ۳ تا ۹ درصد، WVP به طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. به طور کلی WVP در فیلم‌های آبدوست بستگی به انتشار و حلالیت مولکول‌های آب درون ماتریس فیلم دارد. وقتی ساختار نانوکامپوزیت شکل می‌گیرد، لایه‌های نفوذ ناپذیر رس یک مسیر پریچ و خم برای مولکول‌های آب هنگام عبور از ماتریس فیلم فراهم می‌کنند و بنابراین طول مسیر موثر برای انتشار مولکول‌های آب را افزایش می‌دهند.

ویژگی‌های مکانیکی

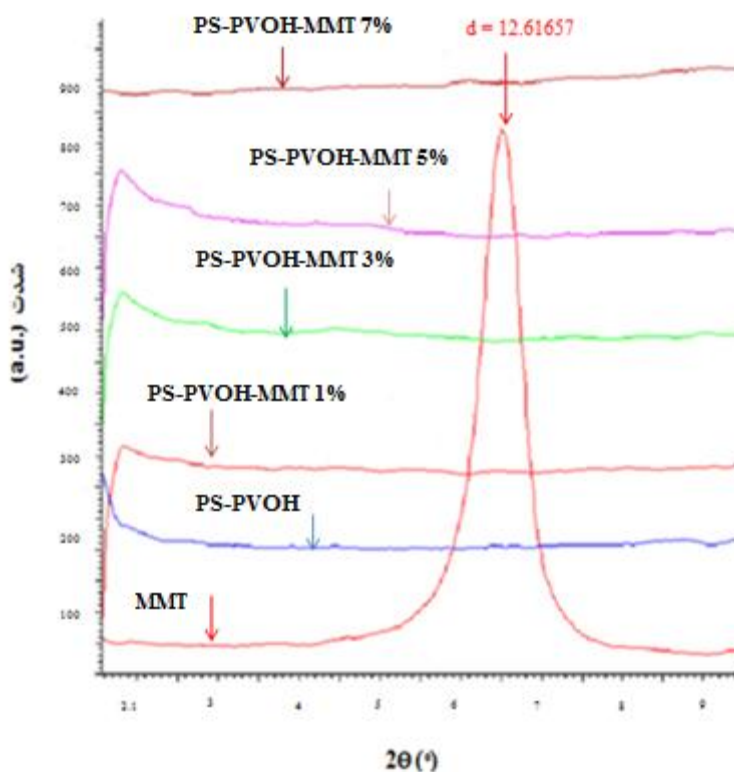
استحکام کششی نهایی (UTS) و ازدیاد طول تا نقطه پارگی (SB) فیلم‌های PS، PS/PVOH و نانوکامپوزیت‌های PS/PVOH/MMT (۱، ۳، ۵، ۷ درصد وزن نشاسته) در دمای اتاق اندازه‌گیری شده و نتایج آن در شکل ۴ و ۵ آمده است. شکل ۴ نشان می‌دهد که مقاومت مکانیکی فیلم‌ها با افزایش غلظت MMT افزایش می‌یابد. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، UTS و SB برای فیلم‌های PS و PS/PVOH به ترتیب $1/93$ و $4/2$ مگا پاسکال و $55/62$ تا $64/73$ درصد می‌باشد. PVOH به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مکانیکی مطلوب مانند UTS و SB بالا، می‌تواند ویژگی‌های مکانیکی فیلم مرکب PS/PVOH را بهبود بخشد (Cinelli و همکاران، 2008، Whan Rhim و همکاران، ۲۰۰۷). این امر همچنین مربوط به اختلاط و برهمکنش مناسب نشاسته و PVOH به دلیل دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل (OH) در هر دو پلیمر می‌باشد (Haung و همکاران، ۲۰۰۴، Dean و

محتوای نانورس از صفر تا ۴۰ درصد، استحکام کششی و مدول الاستیک افزایش می‌یابد.

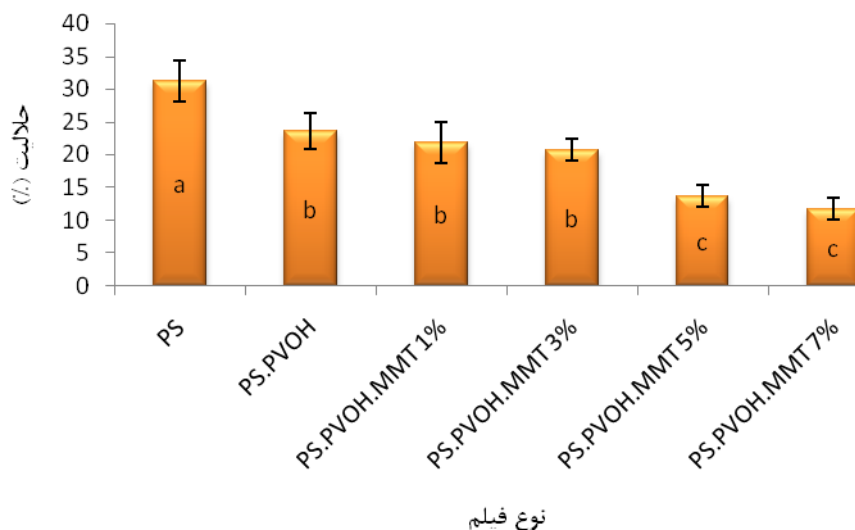
ویژگی‌های گرمایی

پلیمرهای نیمه کریستالی مانند نشاسته، سه دمای انتقال را نشان می‌دهند که عبارتند از: (۱) دمای انتقال شیشه‌ای مربوط به فاز آمورف، (۲) دمای ذوب مربوط به فاز کریستالی و (۳) دمای انتقال مربوط به کریستالیزاسیون حالت آمورف به کریستالی (قنبرزاده و همکاران، ۱۳۸۸، Ghanbarzadeh و همکاران، ۲۰۱۱). دمای ذوب و انتقال شیشه‌ای (T_g) فیلم‌های نشاسته‌ای در جدول ۱ آورده شده و منحنی‌های مربوطه در شکل ۶ رسم شده‌اند. فیلم PS-PVOH یک دمای ذوب نشان می‌دهد که مربوط به ذوب نواحی کریستالی تشکیل شده طی پدیده برگشت می‌باشد. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود با افزایش محتوای MMT، از ۰ تا ۷ درصد، دمای ذوب از 242°C تا 262°C افزایش می‌یابد.

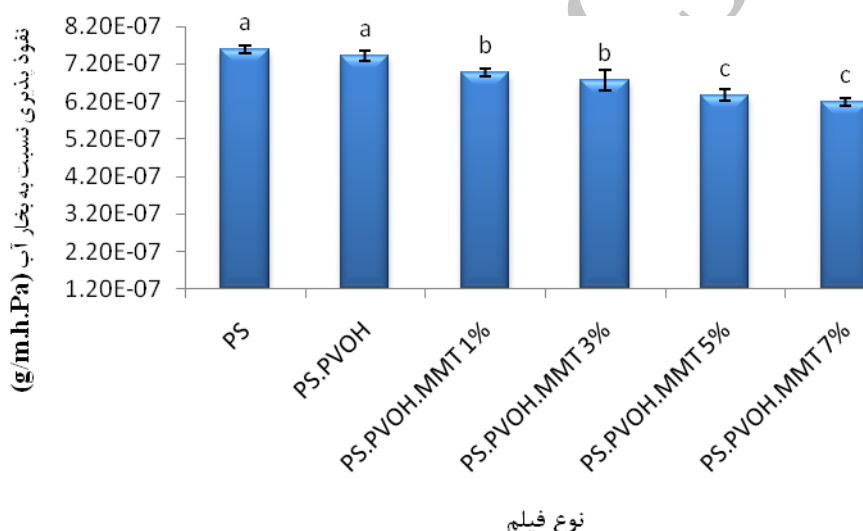
نشاسته و PVOH کاهش یافته و از $64/73$ درصد به $57/39$ درصد می‌رسد در حالیکه با افزایش محتوای MMT انتظار می‌رود SB، به دلیل نقش نانورس به عنوان یک عامل استحکام بخش و کاهنده انعطاف پذیری فیلم، کاهش یابد. که در غلظت‌های ۳، ۵ و ۷ درصد MMT، شاهد کاهش SB، با افزایش محتوای MMT هستیم. به طوری که مقدار SB برای این سه فیلم به ترتیب $83/17$ درصد، $78/33$ درصد و $61/56$ درصد می‌باشد. هر چند با افزایش محتوای MMT از ۳ تا ۷ درصد مقدار SB بنابر انتظار کاهش می‌یابد اما مقدار SB در فیلم‌های حاوی ۳، ۵ و ۷ درصد MMT نسبت به فیلم شاهد بالاتر می‌باشد. که این امر ممکن است به دلیل بالاتر بودن رطوبت در این فیلم‌ها و نقش نرم‌کنندگی مولکول‌های آب و در نتیجه افزایش SB در این نمونه‌ها باشد. در ارتباط با اثر نانورس در بهبود ویژگی‌های مکانیکی بیوپلیمرها مطالعات زیادی صورت گرفته به عنوان مثال Majdzadeh و همکاران (۲۰۱۰) اثر محتوای نانورس را روی استحکام کششی و مدول الاستیک نانوکامپوزیت‌های نشاسته/پلی وینیل الکل/ نانورس، بررسی نمودند. آن‌ها دریافتند با افزایش



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس برای MMT، بیوکامپوزیت نشاسته نرم شده، پلی وینیل الکل (PS-PVOH) و نانوکامپوزیت‌های نشاسته، پلی وینیل الکل حاوی مقادیر مختلفی از MMT (PS-PVOH/MMT)



شکل ۲- اثر PVOH و MMT بر روی حلالیت فیلم نشاسته نرم شده (PS) و فیلم‌های بیونانو کامپوزیت نشاسته/ پلی وینیل الکل (PS-PVOH) حاوی مقادیر مختلفی از MMT (اعداد غیرمشابه در سطح ۵ درصد تفاوت معنی‌داری با هم نشان می‌دهند)



شکل ۳- اثر PVOH و MMT روی WVP فیلم‌های نشاسته نرم شده (PS)، نشاسته نرم شده/ پلی وینیل الکل (PS.PVOH) و نانوکامپوزیت- های نشاسته نرم شده/ پلی وینیل الکل حاوی مونت موریلونیت (PS.PVOH.MMT) (اعداد غیرمشابه در سطح ۵ درصد تفاوت معنی‌داری با هم نشان می‌دهند)

همکاران، ۲۰۰۴). همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود با افزایش محتوای MMT، T_g افزایش می‌یابد که این افزایش مربوط به تشکیل ساختار منسجم تر و منظم تر توسط نانورس در نواحی آمورف می‌باشد. افزایش تعداد و شدت پیوندها، باعث کاهش تحرک بین زنجیره‌های آمیلوپکتین شده و T_g افزایش می‌یابد. هر چه نظم یافتگی در بین زنجیره‌های یک پلیمر بیشتر باشد، فشردگی و نظم زنجیره‌ها در این نواحی بیشتر شده و نواحی کریستالی وسیع‌تر خواهد بود. نانورس

که دلیل آن مربوط به تشکیل نواحی بلوری فشرده‌تر، منظم‌تر و بیشتر با افزایش محتوای MMT در اثر کاهش تحرک زنجیره‌های آمیلوپکتین و آمیلوز می‌باشد (Almasi و همکاران، ۲۰۱۰). تعیین دمای انتقال شیشه‌ای فیلم‌های کربوهیدراتی از جمله PS از روی منحنی DSC دشوار است زیرا ظرفیت گرمایی تغییر شیشه‌ای نشاسته اندک است، بنابراین آزمون DSC برای فیلم PS انجام نشد (Ghanbarzadeh و همکاران، ۲۰۱۱ و Averous و

کامل بوده و تشکیل این ساختار، پخش همگن دو فاز ماتریس و پرکننده را در هم نشان می‌دهد. نتایج آزمون گرماسنجی روبشی افتراقی (DSC) نشان داد که افزودن MMT و افزایش غلظت آن، باعث افزایش دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) فیلم‌های بر پایه نشاسته می‌شود. افزودن MMT به فیلم PS/PVOH باعث تشکیل نواحی بلوری فشرده‌تر، منظم‌تر و بیشتر شده که باعث افزایش دمای ذوب می‌شود. نتایج آزمون مکانیکی نشان داد که افزودن PVOH و MMT باعث افزایش استحکام کششی نهایی (UTS) فیلم‌های بر پایه نشاسته می‌شود.

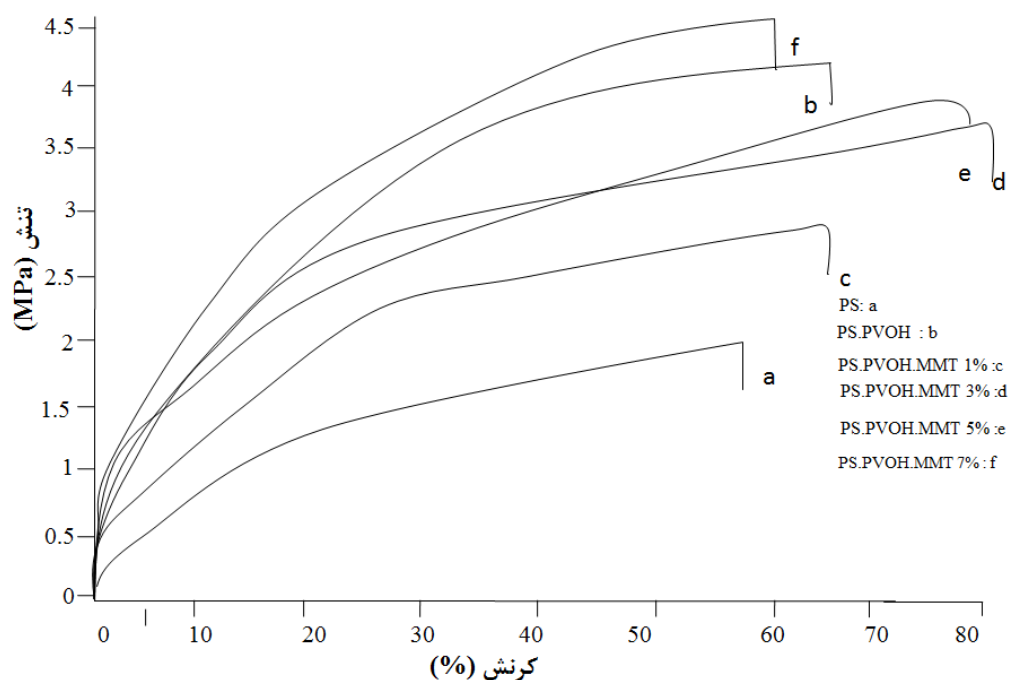
قادر است این نظم یافتگی را در بین زنجیره‌های نشاسته افزایش دهد (Kvien و همکاران، ۲۰۰۷).

نتیجه‌گیری

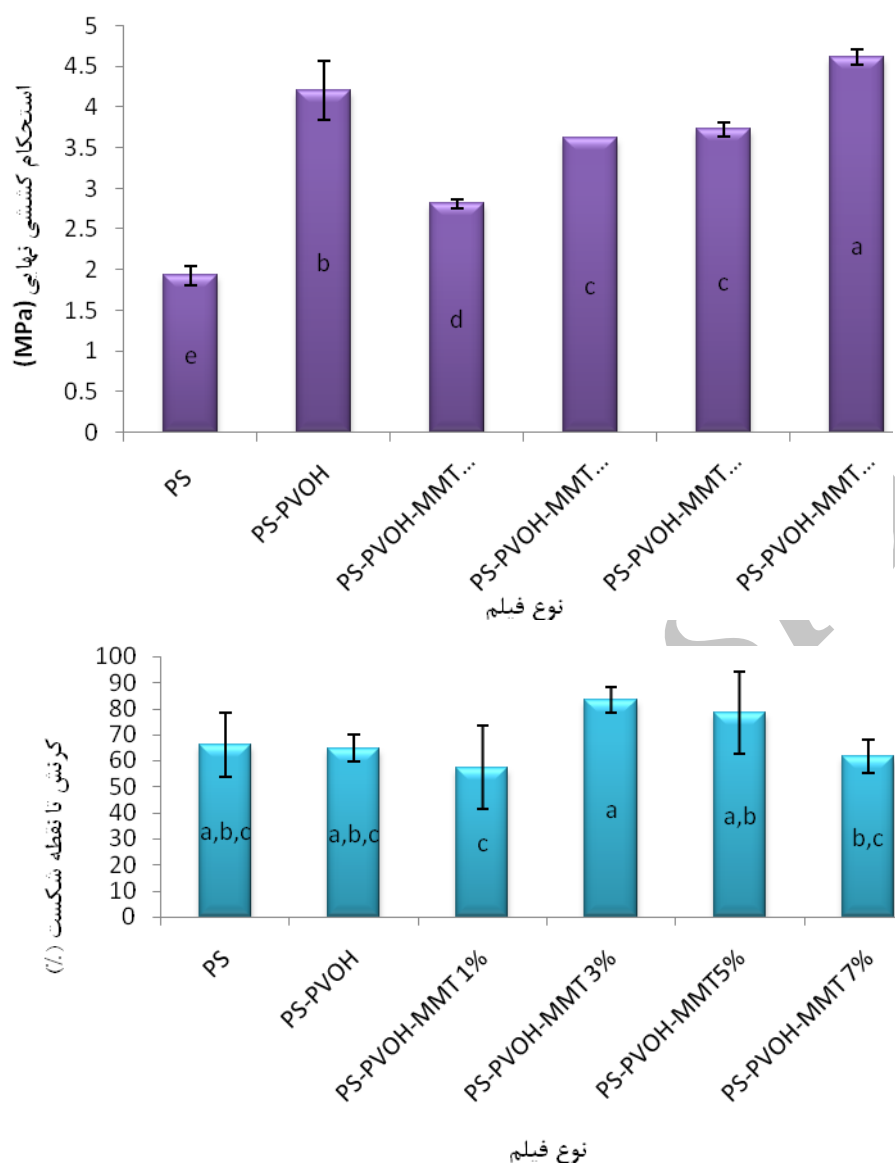
در این پژوهش به منظور بهبود ویژگی‌های مختلف فیلم بر پایه نشاسته از PVOH به عنوان یک پلیمر سازگار با نشاسته و نانورس MMT به عنوان یک نانو پرکننده استفاده شد و نانوکامپوزیت‌های PS/PVOH/MMT با مقادیر مختلف MMT (۱، ۳، ۵ و ۷ درصد) تولید شد. ساختار نانوکامپوزیت‌های حاصل، توسط XRD مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که ساختار آن‌ها از نوع جدایش

جدول ۱ - دمای ذوب و انتقال شیشه‌ای فیلم‌های نشاسته‌ای

نوع فیلم	دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) (°C)	دمای ذوب (T_m) (°C)
PVOH-PS	۱۴۸	۲۴۲
MMT-PVOH-PS ۱٪	۱۵۵	۲۵۲
MMT-PVOH-PS ۳٪	۱۵۷	۲۵۴
MMT-PVOH-PS ۵٪	۱۷۲	۲۶۰
MMT-PVOH-PS ۷٪	۱۸۸	۲۶۲



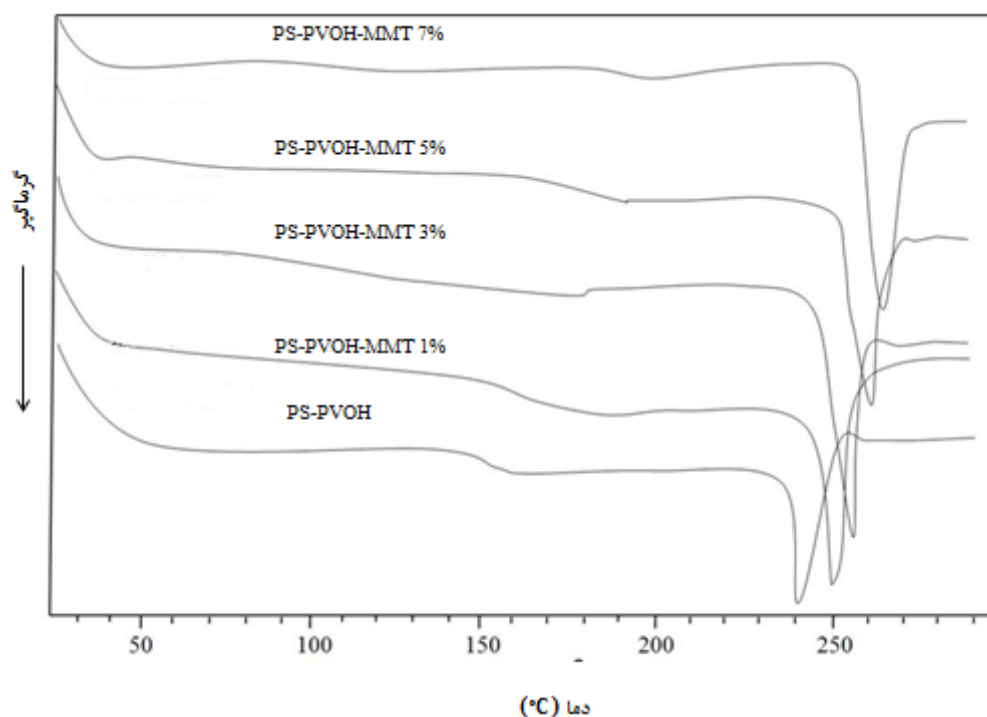
شکل ۴- منحنی تنش - کرنش فیلم‌های بیونانوکامپوزیت PS/PVOH حاوی مقادیر مختلفی از MMT



شکل ۵- اثر PVOH و نانورس مونت موریلونیت سدیم (MMT) بر روی UTS و SB فیلم PS و بیونانوکامپوزیت‌های PS-PVOH حاوی مقادیر مختلفی از MMT (اعداد غیر مشابه در سطح ۵ درصد تفاوت معنی‌داری با هم نشان می‌دهند)

بنابراین با افزایش طول مسیر عبور مولکول‌های بخار آب از درون پلیمر، باعث به تاخیر انداختن فرآیند انتشار و در نتیجه افزایش ویژگی بازدارندگی پلیمر می‌شوند. به طور کلی نتایج آزمون‌های مختلف نشان داد که افزودن PVOH و MMT به نشاسته باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌های بر پایه نشاسته می‌شود.

افزودن PVOH و MMT، همچنین باعث کاهش WVP و حلالیت فیلم‌های بر پایه نشاسته شد. به نظر می‌رسد کاهش WVP مربوط به تشکیل ساختار با جدایش نسبی در نانوکامپوزیت‌های PS/PVOH/MMT بوده که در نتیجه آن صفحات رس کاملاً جدا شده از هم، دارای نسبت منظر بالایی (۱۰۰-۱۰۰۰) می‌باشند و



شکل ۶- منحنی DSC فیلم‌های PS-PVOH حاوی مقادیر مختلفی از MMT

منابع

الماسی، ه. قنبرزاده، ب. انتظامی، ع. ع.، ۱۳۸۷، ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های نشاسته-کربوکسی متیل سلولز- نانورس، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تبریز. قنبرزاده، ب. الماسی، ه. زاهدی، ی.، ۱۳۸۸، کتاب بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر و خوراکی در بسته بندی مواد غذایی و دارویی، انتشارات دانشگاه امیرکبیر، ص ۱ تا ۲۰.

Almasi H., Ghanbarzadeh B, and Entezami AA., 2010, Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *International journal of biological macromolecules*, 46, 1-5.

ASTM. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of material. E96-95. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

ASTM. 1996. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-91. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for testing and Materials.

Averous, L., and Boquillon, N., 2004, Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 56, 111-122.

Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Muir, A. D., and Falk, G., 2008, Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *eXPRESS Polymer Letters*, 2, 7, 502-510.

Chen, Y., Cao, X., Chang, P. R., Huneault, M. A., 2008, Comparative study on the films of poly (vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly (vinyl alcohol)/native pea starch. *Carbohydrate Polymers*, 73, 8-17.

Chivarc, F., Pollet, E., and Averous, L., 2009, Progress in nano biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. *Materials Science and Engineering R*, 67, 1-17.

Cinelli, P., Chiellini, E., Imam, and S. H., 2008, Hybride composite based on poly (vinyl alcohol) and fillers from renewable resources. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 1684-1691.

Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton T., M. T., and Vazquez, A., 2008, Physical and mechanical properties of thermoplastic starch-montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 73, 55-63.

Dean, K. M., Do, M. D., Petinakis, E., Yu, L., 2008, Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly (vinyl alcohol)/montmorillonite micro and nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68, 1453-1462.

Ghanbarzadeh, B and Almasi, H., 2011, Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules* 48, 44-49

Ghanbarzadeh, B., Musavi, M., Oromiehie, A. R., Razavi, K., Razmi Rad, E., Milani, J., 2007, Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. *LWT – Food*

- Science and Technology, 40, 1191-1197.
- Huang, M. F., Yu, J. G., and Ma, X. F., 2004, Studies on the properties of montmorillonite reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45, 7017-7023.
- Kvien, I., Sugiyama, J., Votrubic, M., Oksmanbec, K., 2007, Characterization of starch based nanocomposites. *Journal of Material Science*, 42, 8163-8171.
- Magalhaes, N. F., and Andrade, C. T., 2009, Thermoplastic corn starch/clay hybrids: effect of clay type and content on physical properties. *Carbohydrate Polymers*, 75, 712-718.
- McGlashan, S. A., and Halley, P. J., 2003, Preparation and characterization of biodegradable starch based nanocomposite materials. *Polymer International*, 52, 1767-1773.
- Majdzadeh, K., Nazari, B., 2010, Improving the mechanical properties of thermoplastic starch/poly (vinyl alcohol)/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 70, 1557-1563.
- Pandey, J. K., Singh, R. P., 2005, Green nanocomposites from renewable resources: effect of plasticizer on the structure and material properties of clay filled starch. *Starch*, 57, 8-15.
- Paralikar, Sh, A., Simonsen, J., Lombardi, J., 2008, Poly (vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 320, 248-258.
- Park, H. M., Lee, W. K., Park, C. W., Cho, W. J., and Ha, C. S., 2003, Environmentally friendly polymer hybrids Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 38, 909- 915.
- Ray, S., Quek, S. Y., Easteal, A., and Chen, X. D., 2006, The potential use of polymer/clay nanocomposites in food packaging. *International Journal of Food Engineering*, 2, 4.
- Siddaramaiah, R. B., Somashekar, R., 2004, Structure property relation in poly (vinyl alcohol)/starch composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 1, 630-635.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G., and Vittoria, V., 2007, Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 18, 84-95.
- Tang, X., Alavi, S., and Herald, T. J., 2008, Barrier and mechanical properties of starch-clay nanocomposite films. *Cereal Chemistry*, 85, 3, 433-439.
- Whan Rhim, J., 2007, Natural biopolymer based nanocomposite films for packaging applications. *Food Science and Nutrition*, 47, 411-433.
- Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., and Wypych, F., 2003, Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*, 52, 101-110.
- Yang, S. Y., and Huang, C. Y., 2008, Plasma treatment for enhancing mechanical and thermal properties of biodegradable PVA/starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2452-2459.
- Yu. L., Petinakis, S., Katherine, D., Bilyk, A., and Wu, D., 2007, Green polymeric blends and composites from renewable resources. *Macromolecular Symposia (Advanced Polymers for Emerging Technologies)*, 535-539.
- Zeppa, C., Gouanve, F., and Espuche, E., 2009, Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch clay nanocomposites: thermal, water sorption, and oxygen barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 2044-2056.
- Zou, G. X., Qu, J. P., and Zou, X. L., 2007, Optimization of water absorption of starch/PVA composites. *Polymer Composites*, 674-679.