

## Potassium Permanganate Solution-containing Polyethylene Nanocomposite Film Used as Color Indicator in Smart Packaging

Mojgan Mirzataheri, Ali Salimi\*, and Behzad Sadeghi

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 7 June 2016, accepted: 12 June 2017

### ABSTRACT

In recent years, different color indicators have been developed and utilized in smart packaging to better visualize the fruit shelf-life and its safety consumption date as well as to minimize the loss of agricultural products. In this study, a potassium permanganate solution-containing polyethylene nanocomposite film was prepared through melt mixing process as color indicator for smart packaging. Two kinds of silica nanoparticles of different surface hydrophobicity were incorporated in the LDPE films to study the effect of hydrophilicity of nanoparticles on the film barrier properties. The morphology and dispersion of nanoparticles were studied using SEM/EDX technique. The gas permeability, dynamic scanning calorimetry, melt flow index and mechanical properties were investigated to find an optimum formulation. The results of the oxygen barrier tests showed that the increase of nanoparticles loading in the polymer matrix increased the permeability up to 95% for the sample containing 5% hydrophilic silica. The hydrophilic nanosilica was well dispersed in the matrix and generated void channels which allowed to form a permeable polymer film. The presence of nanosilica did not alter the polymer crystallinity as well as the mechanical properties of the nanocomposite films. The melt flow index data showed that the silica/polyethylene nanocomposites could be produced with appropriate processability. The color indicator was then fabricated using potassium permanganate placed on a woven fabric. The whole colored fabric was then put within a sealed permeable polyethylene bag. The efficiency of the color indicator against ethylene gas has been measured for a duration of 10 days which is suitable in kiwi fruit packaging.

#### Keywords:

smart packaging,  
polyethylene,  
permeability,  
nanosilica,  
color indicator

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [a.salimi@ippi.ac.ir](mailto:a.salimi@ippi.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Mirzataheri M., Salimi A., and Sadeghi B., Potassium Permanganate Solution-containing Polyethylene Nanocomposite Film Used as Color Indicator in Smart Packaging, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 183-196, 2017.

# فیلم نانوکامپوزیت پلی اتیلن دارای محلول پتاسیم پرمنگنات به عنوان نشانگر رنگی در بسته بندی هوشمند

مژگان میرزاطاهری، علی سلیمی\*، بهزاد صادقی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۲۲

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی ام، شماره ۳،

صفحه ۱۹۶-۱۸۳، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2017.1493

## چکیده

در سال های اخیر، استفاده از انواع شناساگرها به ویژه نوع رنگی آن، برای تشخیص زمان رسیدن میوه، تعیین زمان مناسب مصرف و نیز کاهش ضایعات محصولات کشاورزی ضروری شناخته شده است. در این پژوهش، از فیلم پلی اتیلن دارای نانوسیلیکا و محلول پتاسیم پرمنگنات، بسته نشانگر رنگی برای شناسایی گاز اتیلن آزاد شده از محصولات کشاورزی تهیه شد. بدین منظور، آمیخته هایی از پلیمر LDPE و دو نوع نانوذرات سیلیکای آبدوست و آبگریز به طور مجزا در مقادیر وزنی ۲، ۵ و ۱۰٪ طی فرایند اختلاط مذاب تهیه شدند. سپس، آزمون های تراوایی گاز اکسیژن برای بررسی تراوایی فیلم، میکروسکوپی الکترونی پویشی برای بررسی پراکنش نانوذرات، گرماسنجی پویشی تفاضلی برای بررسی تغییرات بلورینگی پلیمر، شاخص جریان مذاب برای بررسی فرایندپذیری و کشش برای بررسی خواص مکانیکی نمونه فیلم ها انجام شد. نتایج تراوایی گاز نشان داد، نمونه دارای ۵٪ وزنی سیلیکای آبدوست ضمن پراکنش مناسب و ایجاد ساختارهای خوشه ای، موجب بیشترین مقدار گاز تراوایی (۹۵٪) شده است. وجود نانوذرات سیلیکا اثر درخور توجهی بر تغییر درصد بلورینگی پلیمر و نیز خواص مکانیکی فیلم پلیمری نداشت. همچنین، نتایج شاخص جریان مذاب نیز بیانگر محدوده مناسب گرانیوی آمیخته حین فرایند تولید فیلم پلیمری بود. با استفاده از فیلم پلی اتیلن با بیشینه تراوایی، نشانگرهای رنگی دارای شناساگر پرمنگنات پتاسیم تثبیت شده در پارچه تهیه شد. عملکرد نشانگرهای رنگی در مجاورت گاز اتیلن در دوره زمانی ۱۰ روز تغییر رنگ محسوس را نشان می دهد که دوره زمانی مناسب برای مصرف میوه کیوی ارزیابی می شود.

## واژه های کلیدی

بسته بندی هوشمند،

پلی اتیلن،

تراوایی،

نانوسیلیکا،

نشانگر رنگی

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

[a.salimi@ippi.ac.ir](mailto:a.salimi@ippi.ac.ir)

## مقدمه

بسته بندی هوشمند به سامانه‌ای گفته می‌شود که کنترل شرایط بسته بندی، قابلیت تشخیص و احساس کردن، ثبت کردن، ردیابی اطلاعات کیفیت محصول در طول مدت انبارش و توزیع را داشته باشد. بسته بندی هوشمند با بهره گیری از اجزائی نظیر کنترل کننده های گازی، شناساگرهای زمان-دما، شناساگرهای گاز، رباینده های گازی، شناساگرهای بسامد رادیویی و زیست حسگرها، اطلاعات درستی را درباره ویژگی های بصری محصول، شرایط در معرض قرارگیری بسته بندی، فساد یا تغییرات نامطلوب در محصولات را گزارش می دهد [۱-۳]. شناساگرها اجزائی هستند که وجود یا غلظت ماده یا شدت واکنش بین دو یا چند ماده را با تغییر در مشخصات ظاهری (به ویژه تغییر رنگ) نشان می دهند. شناساگرها به طور عمده به شکل برچسب هستند و برخلاف حسگرها، گیرنده و مبدل ندارند و اطلاعات را از راه تغییرات بصری نشان می دهند [۲].

هر محصول غذایی با توجه به ماهیت آن در اثر گذشت زمان، جو درون بسته بندی را دچار تغییراتی می کند. به طور مثال، سبزی ها به شدت متأثر از شرایط محیط هستند و پس از برداشت همچنان به آزادسازی گاز اتیلن ادامه می دهند. این گاز تشدیدکننده شدت تنفس است و سبب افزایش سرعت رشد و رسیدن محصول می شود. با وجود این، غلظت زیاد آن سبب کاهش طول عمر محصولات و تشدید واکنش های نامطلوب از جمله ایجاد طعم تلخ و زرد شدن رنگ میوه می شود. با استفاده از جاذب های اتیلنی می توان غلظت اتیلن موجود درون بسته بندی را کاهش داد یا با استفاده از شناساگرها از مدت بسته بندی محصول یا سلامت آن آگاه شد [۴-۶]. مطالعات گسترده درباره استفاده از پتاسیم پرمگنات به عنوان جاذب اتیلن کاربرد تجاری این ماده را به همراه داشته است. این ماده، اتیلن آزاد شده در فضای اطراف محصول را جذب کرده و از راه واکنش اکسایشی تولید اتیلن گلیکول، آن را به کربن دی اکسید و آب تجزیه می کند. کربن دی اکسید و آب حاصل از تجزیه اتیلن گلیکول آثار ثانویه در گسترش زمان ماندگاری محصول دارند. به طوری که کربن دی اکسید شدت تنفس میوه را کاهش داده و مانع از سنتز اتیلن درون برش های میوه و سبزیجات می شود. از طرفی، این واکنش تغییر رنگ نیز به همراه دارد که از آن می توان برای شناسایی استفاده کرد. به سبب سمیت پتاسیم پرمگنات، نباید این ماده در تماس با محصولات غذایی قرار گیرد. از این رو، معمولاً آن را در سیلیکا درون کیسه یا فیلمی قرار می دهند که ضریب تراوایی زیادی نسبت به اتیلن دارند تا اتیلن نفوذی به این بخش به سرعت به وسیله پتاسیم پرمگنات جذب شود [۴-۶].

Marans و همکاران، روشی را برای تهیه فیلم پلی اتیلنی تراوایی

گاز و قابل استفاده در بسته بندی میوه و سبزیجات ابداع کردند. در این روش، آمیخته ای از پلی اتیلن با مقدار جزئی روغن پارافین (هیدروکربن شامل زنجیرهای  $C_{18}$  تا  $C_{40}$ ) تهیه و سپس به روش داغ پرس شد که در نتیجه آن فیلمی پیوسته تولید شد. این فیلم پرس شده در دمای  $50-15^{\circ}C$  خنک شده و دوباره تا دمای حداقل  $60^{\circ}C$  به مدت 1 min تا 60 min برای افزایش تراوایی گرما داده می شد [۷،۸]. Fuougfuchat و همکاران فیلم بسیار تراوایی نسبت به گاز اتیلن تهیه کردند. هدف از تهیه این فیلم استفاده از آن در بسته بندی محصولات کشاورزی برای خارج کردن گاز اتیلن، به تأخیر انداختن رسیدن محصولات و در نتیجه افزایش زمان ماندگاری آن ها بود. این پژوهشگران برای ساخت این فیلم ها از LDPE به عنوان جزء اصلی آمیخته و کوپلیمر استیرن-اتیلن-بوتیلن-استیرن به عنوان جزء تراوایی آمیخته استفاده کردند. جزء دیگر این آمیخته که بر تراوایی اتیلن مؤثر بود، ذرات پرکننده زئولیت آب گریز بود. با استفاده از مخلوطکن داخلی، آمیخته ها تهیه و برای تولید فیلم ها از اکستروژن دمشی استفاده کردند. میوه انبه بسته بندی شده در این فیلم ها تا ۱۸ روز ماندگاری داشت [۹]. Hale و همکاران فیلم های کشیده شده پلی اتیلن-کلسیم کربنات را مطالعه کردند. این فیلم ها نسبت به بخار آب در عین حال که آب را عبور نمی دهند، تراوا هستند [۱۰]. آن ها آمیخته ای از رزین پلی اتیلن همراه با ۱۰۰۰ ppm پلیمر فلئوردار شده را به عنوان کمک فرایند در مخلوطکن پیوسته تهیه کرده و با فرایند اکستروژن، فیلم را آماده کردند. سپس، فیلم ها تحت کشش قرار گرفتند [۱۰]. Kundu و همکاران تاریخچه گرمایی ساخت فیلم های تنفس پذیر و عوامل مؤثر بر تراوایی و مقدار تخلخل آن ها را بررسی کردند. Nishizawa و Mizutani برای اولین بار فیلم میکرومتخلخل را توسعه و به ثبت رساندند. پس از آن، استفاده از فیلم های پلی اولفینی میکرومتخلخل در صنعت بسته بندی مواد غذایی و غشا شروع شد. پژوهشگران در ادامه برای تأمین استحکام و سفتی فیلم متخلخل به دست آمده، آن را با لایه ای دیگر مانند پارچه بی بافت ترکیب کردند [۱۱]. ماهیت پلیمر، ماهیت و اندازه ذرات، مقدار و پراکنش پرکننده، نسبت کشش فیلم، دمای کشش فیلم و تاریخچه گرمایی فیلم تولیدی حین فرایند تولید از عوامل مؤثر بر خواص این نوع فیلم ها به شمار می آید.

پرکننده های مفید برای ایجاد میکرومتخلخل ها می توانند هر ماده معدنی یا آلی دارای میل ترکیبی کم و با خاصیت انعطاف پذیری درخور توجه، اما کمتر از جزء پلی اولفینی باشند [۱۱]. Dougnac و همکاران خواص تراوایی نانوکامپوزیت های پلی پروپیلن دارای نانوذرات سیلیکا با قطرهای مختلف را گزارش کردند. نانوسیلیکا از

بسته بندی نیز جلوگیری کند. در تهیه فیلم تراوا، از دو نوع نانوسیلیکا با ماهیت آب دوست و آب گریز با درصد های مختلف استفاده و تمام خواص مرتبط مقایسه شد. در نهایت، با استفاده از فیلم تراوای تهیه شده و شناساگر مناسب، نشانگر رنگی هوشمند برای بسته بندی میوه کیوی تهیه و کارایی آن بررسی شد.

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، از پلی اتیلن نوع LF0200 محصول پتروشیمی بندر امام و نانوسیلیکاهای A200 و R816 استفاده شد که مشخصات آن ها در جدول ۱ آمده است. نانوسیلیکای استفاده شده دو نوع آب دوست و آب گریز با ساختار کروی بودند. A200 و R816 ساخت شرکت Evonik آلمان و نانوسیلیکای R816 همان نانوسیلیکای A200 بود که با هگزادسیل سیلان اصلاح سطحی شده و گروه های سیلانول (SiOH) آن با گروه های آلکیل ( $C_{16}H_{33}$ ) تبادل شدند [۱۵].

ماده جاذب گاز اتیلن و نانوزئولیت های پوشش یافته با پتاسیم پرمنگنات ساخت شرکت Bioconservación اسپانیا بود که به حالت پودر در این پژوهش استفاده شد. از پودر پتاسیم پرمنگنات ساخت شرکت Merck آلمان نیز استفاده شد. پارچه بی بافت استفاده شده از پلی پروپیلن بافته شده بود که در نمونه سازی نشانگرها از آن استفاده شده است و هیچ واکنشی با محلول شناساگر انجام نمی دهد. گاز اتیلن با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت پتروشیمی بندر امام تهیه شد.

### دستگاهها و روش ها

#### تهیه فیلم تراوا و نشانگر رنگی

برای تهیه نانوکامپوزیت ها در تمام ترکیب درصدها از دستگاه مخلوط کن داخلی Brabender مدل W-50 ساخت آلمان استفاده شد. آمیخته سازی با پره های Roller Blade، در دمای فرایند  $160^{\circ}C$  و سرعت های مختلف ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ rpm به مدت ۶ min انجام شد. دستگاه پرس گرم برای تهیه فیلم و انجام آزمون تراوایی و برای

بین نانوذرات موجود به سبب ارزانی، خلوص زیاد و عدم واکنش جانبی با ماتریس پلیمری، انتخاب شد. این نانوکامپوزیت ها با آمیخته سازی در حالت مذاب به روش سل-ژل تهیه شدند و محدوده قطر ذرات سیلیکا نیز بین ۱۵۰-۱۲ nm بود. همچنین، اثر وزن مولکولی پلیمر نیز با استفاده از دو نوع PP با سرعت جریان مذاب متفاوت و تراوایی گازهای اکسیژن، نیتروژن و بخار آب بررسی شد [۱۲]. این پژوهشگران در بررسی دیگری خواص تراوایی نانوکامپوزیت های پلی آمید دارای نانوذرات سیلیکا با قطره های مختلف را بررسی کردند. این بار نیز نانوکامپوزیت ها از اختلاط مذاب پلی آمید و نانوذرات به روش سل-ژل تهیه شدند که قطر ذرات سیلیکا نیز ۱۵۰-۱۲ nm بود. مشاهده شد، در اثر وجود ۳٪ وزنی نانوسیلیکا تراوایی افزایش داشته و با افزایش قطر نانوذرات تراوایی کاهش داشت [۱۳، ۱۴].

بر اساس مطالعات انجام شده، افزودن نانوذرات نفوذناپذیر فشرده گی زنجیرهای پلیمری مجاور آن را مختل می کند و باعث افزایش حجم آزاد در سطح مشترک می شود. این افزایش به سریع تر شدن نفوذ در نانوکامپوزیت منجر می شود. البته این نانوذرات باید ابعادی در حدود ابعاد زنجیر پلیمری داشته باشند. نکته دیگر اتصال و هم پوشانی سطح مشترک به وجود آمده است که به واسطه تشکیل ساختار خوشه ای (نامنظم و گسترده) نانوذرات حاصل می شود و به ایجاد مسیر طولانی و بسیار تراوا و ارجح برای نفوذ گاز منجر می شود. تشکیل این ساختار خوشه ای به مقدار نانوذرات و شیوه پخش آن ها در ماتریس وابسته است. نکته دیگر رفتار سطح نانوذرات بوده که مشخص شده است، هر چه سطح نانوذرات با ماتریس پلیمری ناسازگارتر باشد، حفره های بزرگ تری در سطح مشترک ایجاد می شود.

هدف این پژوهش، تهیه نشانگر رنگی بسته بندی هوشمند برای محصولات کشاورزی بود. از آنجا که از مشخصه های محصولات کشاورزی آزادسازی گاز اتیلن است، استفاده از شناساگرهای گاز اتیلن همانند پتاسیم پرمنگنات مدنظر قرار گرفت. چون این شناساگرها نباید با خود محصول تماس داشته باشند، ابتدا فیلم تراوای گاز اتیلن تهیه می شود تا بتواند به خوبی این گاز را عبور دهد. از طرفی، شناساگر را نیز در برگیرد تا از تماس مستقیم آن با محصول

جدول ۱- مشخصات نانوسیلیکای استفاده شده [۱۵].

اندازه تقریبی اولیه ذرات (nm)	مقدار $SiO_2$ (%)	مساحت سطح ( $m^2/g$ )	رفتار سطح	نوع نانوذره
۱۲	$> 99/8$	$200 \pm 25$	آب دوست	A200
۱۲	$> 99/8$	$190 \pm 20$	آب گریز	R816

۳۱٪ و جریان گاز اکسیژن  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  انجام شد. میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM برای مطالعه شکل شناسی به کار گرفته شد. همچنین، چگونگی توزیع نانوذرات در نمونه های نانوکامپوزیتی به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی TESCAN Brno مدل BH VEGA مطالعه شد. آزمون پراش پرتو X با انرژی پاشنده (EDXA) نیز برای شناسایی عناصر موجود در نانوکامپوزیت و توزیع آن ها با این دستگاه انجام شد. برای انجام این آزمون فیلم تهیه شده به مدت  $2 \text{ min}$  درون نیتروژن مایع غوطه ور شده و سپس داخل آن شکسته شد تا از سطح مقطع آن ها تصاویر SEM گرفته شود.

برای بررسی رفتار گرمایی و تبلور نمونه ها از دستگاه DSC مدل NETZSCH-200F3 Maia ساخت آلمان استفاده شد. برای اندازه گیری دما و گرمای ذوب، دما و گرمای تبلور و محاسبه درصد بلورینگی از این آزمون استفاده شد. حدود  $5 \text{ mg}$  از هر نمونه از دمای  $25^\circ\text{C}$  تا  $180^\circ\text{C}$  گرما داده شده و  $5 \text{ min}$  در این دما نگه داشته شد تا تاریخچه گرمایی و تنشی آن از بین برود. سپس، تا دمای  $25^\circ\text{C}$  خنک و مجدداً تا دمای  $180^\circ\text{C}$  گرم شد. در هر سه مرحله از آزمون، تغییرات دما ثابت و برابر  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  بود. درصد تبلور از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\%X = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (1)$$

$\Delta H_f$  و  $\Delta H_f^0$  به ترتیب گرمای ذوب (بر واحد گرم) برای نمونه آزمون و پلی اتیلن  $100\%$  بلوری است. گرمای ذوب پلی اتیلن  $100\%$  بلوری،  $288 \text{ J/g}$  گزارش شده است [۱۶].

شاخص جریان مذاب نمونه های پلی اتیلن با دستگاه Gottfert/MI-4 ساخت آلمان اندازه گیری شد. آزمون براساس استاندارد DIN ISO 1133 انجام و با وزنه  $2/16 \text{ kg}$  و در دمای  $190^\circ\text{C}$ ، شاخص جریان مذاب نمونه ها اندازه گیری شد. برای بررسی استحکام کششی در نقطه پارگی و مقدار ازدیاد طول تا پارگی و نیز محاسبه مدول نمونه ها، آزمون طبق استاندارد ASTM D882 با دستگاه کشش STM-20 ساخت شرکت سنتام ایران انجام شد. نمونه هایی از فیلم های پلیمری با طول  $100 \text{ mm}$ ، عرض  $20 \text{ mm}$  و ضخامت  $2 \text{ mm}$  آماده شد. این آزمون برای هر نمونه پنج مرتبه با سرعت کشش  $50 \text{ mm}/\text{min}$  انجام شد.

## نتایج و بحث

### آزمون تراوایی گاز اکسیژن

به دلیل محدودیت دستگاهی در انجام تمام آزمون های تراوایی،

بررسی خواص مکانیکی از پرس هیدرولیک استفاده شد. دمای صفحه ها  $160^\circ\text{C}$ ، زمان پیش گرمایش  $1 \text{ min}$ ، زمان گرمایش  $2 \text{ min}$  و فشار پرس  $2150 \text{ kg}/\text{cm}$  تنظیم شد.

برای حذف رطوبت نانوسیلیکا، ابتدا نانوسیلیکاهای مدنظر درون گرم خانه معمولی به مدت  $12 \text{ h}$  در دمای  $90^\circ\text{C}$  قرار داده شدند. سپس، با توجه به ترکیب درصد نمونه ها مقدار مشخصی از آن ها توزین شده و بلافاصله با مخلوط کن داخلی، آمیخته سازی انجام شد. پس از آن با پرس گرم، فیلم هایی با ضخامت  $20 \pm 100 \mu\text{m}$  از آمیخته ها تهیه شد. برای آزمون کشش، نمونه هایی از همین فیلم ها با ابعاد مناسب تهیه شد. متناسب با نوع نانوسیلیکای A200 و R816 دو مجموعه نمونه A و R با مقادیر ۲، ۵ و ۱۰٪ تهیه شد که عدد بعد از حرف درصد وزنی نانوسیلیکای مصرفی را نشان می دهد.

برای ساخت نشانگر، از بهترین نمونه فیلم پلی اتیلنی با بیشینه تراوایی استفاده شد. برای ساخت این نمونه ها، ماده شناساگر به شکل مناسبی بین دو لایه از فیلم تراوا قرار داده شد، به نحوی که هم اطراف آن به طرز دقیقی درزبندی شود و هم رنگ آن قابل تشخیص باشد. برای تهیه محلول شناساگر، مقادیر مشخصی از پودر پرمنگنات پتاسیم و نیز ماده جاذب گاز اتیلن با مقدار مشخصی از آب مقطر مخلوط شد. سپس این مخلوط، بین دو لایه از فیلم پلیمری تراوا قرار داده شد. در مرحله بعد، دو لایه فیلم با ابعاد  $15 \times 15 \text{ mm}$  کاملاً به هم دوخت گرمایی شده و اطراف مخلوط ها در نمونه ها نیز درزبندی شد. برای بهبود شرایط تشخیص رنگ محلول شناساگر در نشانگر تولیدی، نمونه هایی دارای پارچه بی بافت پلی پروپیلن نیز تهیه شد که در آن ها از تکه ای پارچه با ابعاد  $10 \times 10 \text{ mm}$  به منظور ایجاد بستری برای تثبیت محلول رنگی و مشاهده بهتر تغییر رنگ آن، استفاده شد. برای بررسی کارایی شناساگر، نشانگرهای تهیه شده درون ظروف شیشه ای (نفوذناپذیر با درب فلزی) درون یخچال در شرایط تقریباً مشابه با شرایط انبارش و بسته بندی محصولات کشاورزی، نگهداری و تغییر رنگ شناساگر با گذشت زمان بررسی شد. به منظور این بررسی، ابتدا روند تغییر رنگ شناساگر در مجاورت غلظت مشخصی از گاز اتیلن (۱٪ حجمی) درون این ظرف ها نیز ارزیابی شد. سپس برای مشابه سازی آزمون با شرایط واقعی، نشانگرها در کنار میوه کیوی درون ظروف شیشه ای قرار داده شده و تغییر رنگ شناساگر در شرایط انبارداری بررسی شد.

برای تعیین تراوایی فیلم ها از دستگاه تراوایی گاز اکسیژن GDP-C ساخت شرکت Brugger آلمان استفاده شد. نمونه های تهیه شده دارای حداقل ضخامت  $100 \mu\text{m}$  و قطر  $120 \text{ mm}$  بوده و آزمون طبق استاندارد ASTM D 1434-82 در شرایط دمای  $23^\circ\text{C}$ ، رطوبت



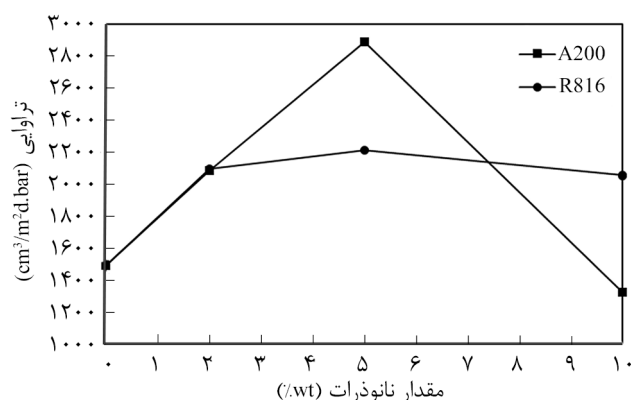
کلوخه‌ای در ماتریس به وجود آمده است. با تشکیل این ساختار مقدار حفره‌ها و فضای خالی به وجود آمده در اثر وجود نانوذرات کاهش می‌یابد، چون تعداد این حفره‌ها کم می‌شود. از طرفی، با تشکیل این کلوخه‌ها درون ماتریس پلیمری، امکان ایجاد مسیر برای عبور گاز نیز کمتر می‌شود. زیرا نانوذرات به جای قرارگیری در کنار هم به شکل زنجیروار با ایجاد یک مسیر، به دور هم انباشته شده و صرفاً کلوخه یا ذره کروی بزرگ‌تر با فضای آزاد کمتر را تشکیل می‌دهند.

#### مطالعات شکل‌شناسی

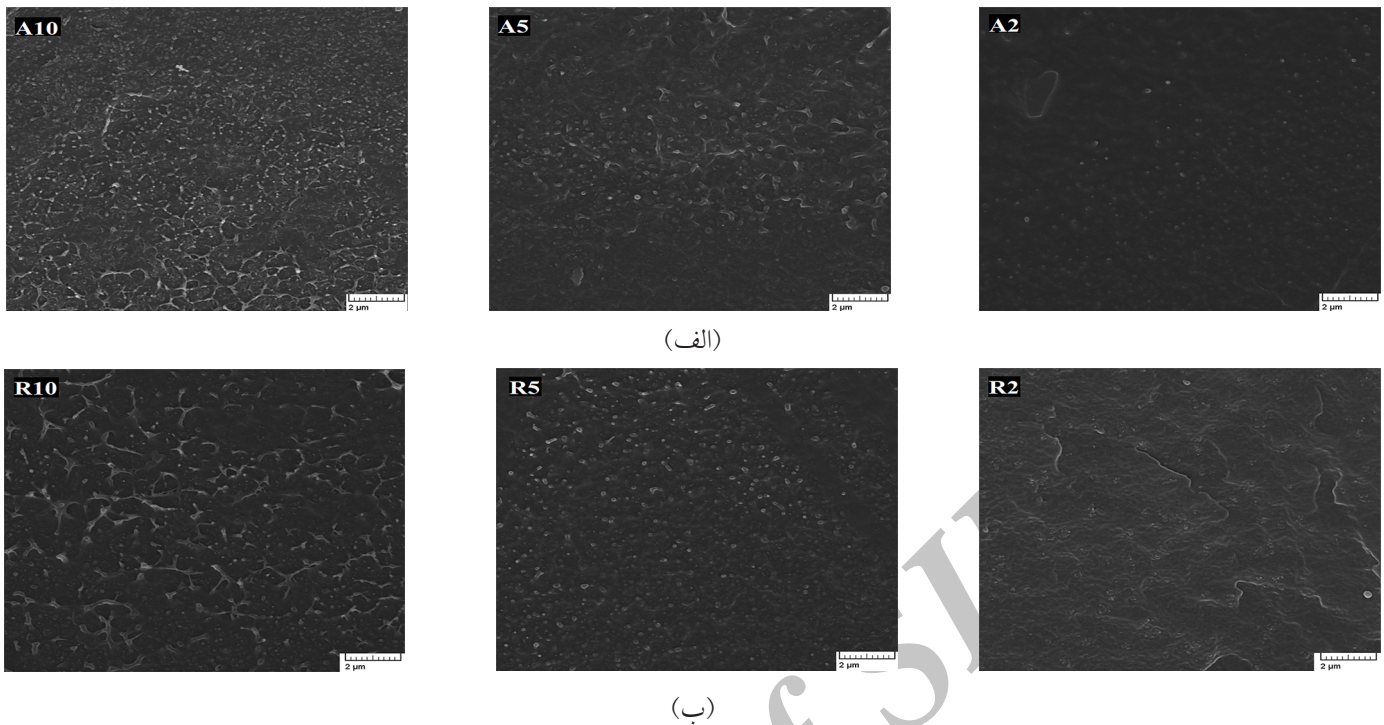
در شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب تصاویر SEM مربوط به سطح شکست آمیخته‌های پلیمری دارای دو نوع نانوذرات سیلیکا نشان داده شده است. در شکل‌ها تجمعی از نانوذرات سیلیکا (لکه‌های سفید رنگ در تصاویر) در ماتریس پلیمری وجود دارند که دارای اندازه‌های متفاوتی در محدوده چند صد نانومتر، یعنی چند ده برابر اندازه خود نانوذرات هستند. با توجه به اینکه اندازه نانوذرات سیلیکا حدود ۱۲ nm است، باید گفت با افزایش مقدار نانوذرات سیلیکا، اندازه این ذرات تشکیل شده از تجمع نانوذرات بزرگ‌تر می‌شود. همچنین، تعداد آن‌ها نیز افزایش می‌یابد. می‌توان گفت، تشکیل این ذرات بزرگ به دلیل برهم‌کنش‌های قوی فیزیکی بین نانوذرات سیلیکاست. این برهم‌کنش‌ها ناشی از سطح ویژه بسیار زیاد و پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های Si-OH روی سطح آن‌هاست. با افزایش مقدار نانوذرات این برهم‌کنش‌ها نیز افزایش می‌یابند و در نتیجه اندازه ذرات بزرگ‌تر می‌شود. قدرت این برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای به حدی است که با توجه به گرانیوی مذاب پلیمری، نیروی برشی حاصل از فرایند اختلاط در حالت مذاب قابلیت غلبه بر آن‌ها را ندارد و نانوذرات پس از اختلاط همچنان به شکل کلوخه باقی مانده‌اند [۲۲، ۲۳].

با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ و در نظر گرفتن اندازه، تعداد و فاصله کلوخه‌های تشکیل شده از نانوذرات در ماتریس پلیمری، پخش نانوذرات آب‌دوست در ماتریس پلی اتیلنی یعنی نمونه‌های مجموعه A تقریباً بهتر از نمونه‌های دارای نانوذرات آب‌گریز یعنی مجموعه R است. همان‌طور که در تصاویر مشخص است، وجود سازگاری بین پلیمر و سطح نانوذرات در نمونه‌های مجموعه R به علت وجود زنجیر کربنی روی سطح نانوذرات باعث پوشانده شدن نانوذرات و کلوخه‌ها به وسیله ماتریس پلیمری شده است که این پدیده در نمونه‌های مجموعه A بسیار کمتر دیده می‌شود. چون پلیمر و سطح نانوذرات کاملاً ناسازگار بوده و کلوخه‌ها و ذرات سیلیکا بیشتر از ماتریس پلیمری بیرون زده‌اند. Takahashi و همکاران نیز چنین اثری را مشاهده کردند [۲۰]. مشاهده اثر سازگاری نانوذرات آب‌گریز

از گاز اکسیژن استفاده شد. نتایج آزمون تراوایی گاز اکسیژن در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، وجود نانوذرات کروی سیلیکا چه آب‌دوست و چه آب‌گریز، تا مقدار ۵٪ وزنی باعث افزایش تراوایی گاز و با افزایش بیشتر ذرات به مقدار ۱۰٪ وزنی مقدار تراوایی کاهش یافت. همچنین مشاهده می‌شود، در نمونه‌های دارای ۵٪ وزنی نانوذرات، تراوایی گاز در نمونه دارای A200 از نمونه دارای R816 بیشتر است. طبق مطالعات انجام شده، افزایش مقدار تراوایی در نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات کروی ناشی از ایجاد اختلال در نظم و قرارگیری زنجیرهای پلیمری در کنار یکدیگر، تشکیل حفره‌ها و فضای آزاد اطراف نانوذرات در سطح تماس ذرات با ماتریس پلیمری است. البته ایجاد حفره‌ها به تنهایی باعث افزایش قابل توجه تراوایی نمی‌شود، بلکه باید به دنبال اتصالات و هم‌پوشانی‌های به وجود آمده بین حفره‌ها مسیرهایی برای عبور بهتر گاز به وجود آید. این اتصالات نیز به نوع پراکنش و مقدار نانوذرات و حتی در برخی موارد به برهم‌کنش‌های بین پلیمر و نانوذرات، بستگی دارد [۲۱-۱۷]. با توجه به نتایج شکل ۱ به نظر می‌رسد، افزایش مقدار نانوذرات تا ۵٪ وزنی به ایجاد حفره‌ها در سطح مشترک نانوذرات و پلیمر منجر می‌شود. از طرفی، پراکنش نانوذرات به گونه‌ای بوده که باعث تشکیل ساختار خوشه‌ای و به دنبال آن ایجاد مسیرهایی برای عبور گاز در عرض فیلم شده است. این نکته را نیز باید در نظر گرفت، نانوذرات آب‌گریز R816 به دلیل وجود زنجیر کربنی روی سطح آن‌ها، تا حدی با ماتریس پلیمری آب‌گریز سازگاری دارند و این موضوع سبب کاهش اندازه حفره‌های به وجود آمده می‌شود. بنابراین، حتی با فرض به وجود آمدن مسیرهای یکسان در نمونه‌های دارای ۵٪ A200 و R816، به دلیل وجود حفره‌ها و فضای خالی کمتر در اطراف ذرات آب‌گریز R816، تراوایی این نمونه‌ها کمتر بوده است. اما، در ترکیب ۱۰٪ وزنی مقدار نانوذرات بیش از حد زیاد بوده و ساختار

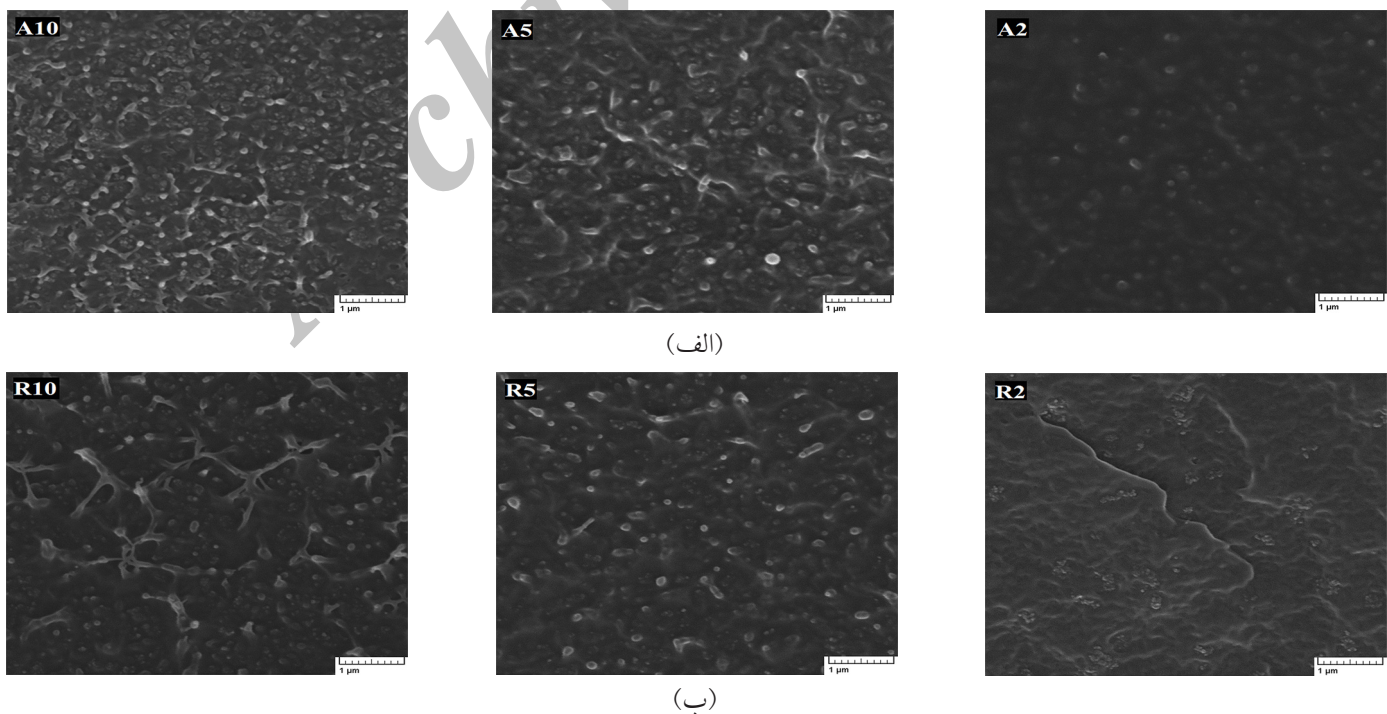


شکل ۱- نتایج تراوایی گاز اکسیژن برای نمونه‌های نهایی دارای نانوذرات.



شکل ۲- تصاویر SEM نمونه‌های دارای نانوذرات سیلیکا با بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰: (الف) آب‌دوست (A200) و (ب) آب‌گریز (R816).

R816 با ماتریس پلیمری در تصاویر SEM نمونه‌ها، نتایج تراوایی نمونه‌های دارای نانوسیلیکای آب‌دوست و آب‌گریز را تأیید می‌کند. در نمونه‌های دارای نانوذره آب‌گریز R816 (سازگار با پلیمر) به دلیل پوشش بیشتر سطح نانوذرات به وسیله ماتریس، حفره‌ها کوچک‌تر و کمتر و در نمونه‌های دارای نانوذرات آب‌دوست A200 (ناسازگار با پلیمر) حفره‌های بزرگ‌تر و بیشتری به وجود آمده است.



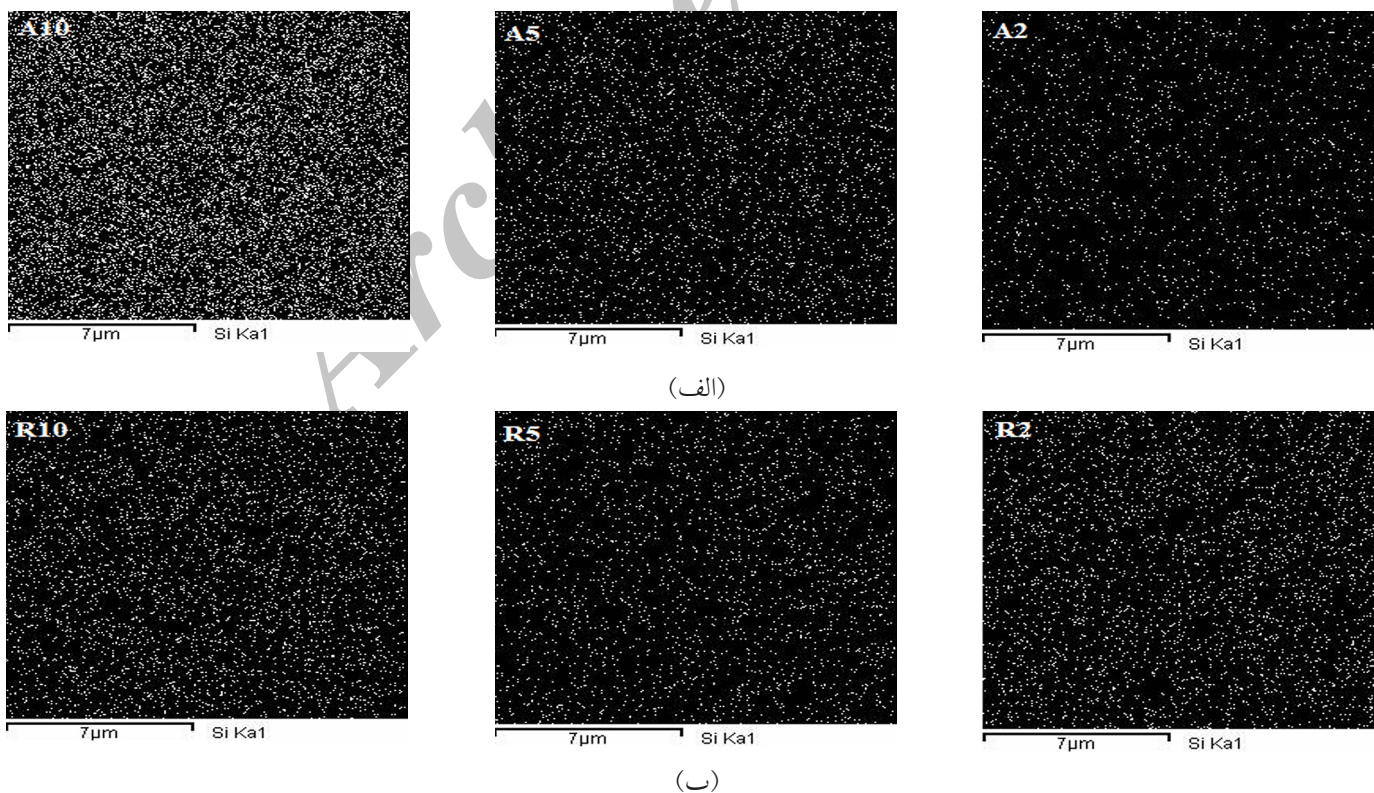
شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های دارای نانوذرات سیلیکا با بزرگ‌نمایی ۳۵۰۰۰: (الف) آب‌دوست (A200) و (ب) آب‌گریز (R816).

درمای شروع بلورینگی با افزایش نانوذرات تا حدود  $1/5^{\circ}\text{C}$  افزایش داشته و دمای پیک بلورینگی نیز تا حدود  $1^{\circ}\text{C}$  زیاد شده است که موجب تغییر شیب نمودار در این ناحیه شده است. این موضوع به سبب اثر نانوذرات به عنوان ناخالصی حین تبلور در فرایند هسته‌زایی است که موجب می‌شود تا هم این فرایند زودتر، یعنی در دماهای بیشتر اتفاق بیفتد و هم تعداد هسته‌های تشکیل شده افزایش یابد. Dorigato و همکاران نیز چنین اثری را مشاهده کردند [۲۳]. اما آنتالپی ذوب در اثر افزایش مقدار نانوسیلیکا تا مقدار ۵٪، کاهش پیدا کرده و این کاهش برای نمونه‌های دارای سیلیکای آب‌دوست اندکی بیشتر از نمونه آب‌گریز است. افزایش مقدار نانوسیلیکا از ۵٪ به ۱۰٪ در نمونه آب‌دوست باعث افزایش آنتالپی ذوب شده و این افزایش، در نمونه آب‌گریز تقریباً اثری بر آنتالپی ذوب نداشته است. می‌توان گفت، افزایش نانوذرات و در پی آن ایجاد ساختارهای شبکه‌ای در ماتریس پلیمری از تحرک زنجیرهای پلیمری کاسته است. همین موضوع از تشکیل بلورها یعنی حرکت زنجیرها از فاز غیربلوری به درون فاز بلوری جلوگیری کرده و درصد بلورینگی را کاهش داده که در برخی از مطالعات این اثر مشاهده شده است [۲۲، ۲۴]. همچنین، افزایش تعداد هسته‌ها حین فرایند هسته‌زایی موجب رشد کمتر هسته‌ها و در نتیجه کوچک‌تر شدن بلورها و در نهایت کاهش

در شکل ۴ نیز نقشه عنصری سیلیسیم نمونه‌ها آمده است. در اینجا نیز مشابه تصاویر SEM دیده می‌شود، پراکنش نانوذرات آب‌دوست از آب‌گریز تقریباً بهتر است. همچنین، پراکنش نانوذرات در نمونه‌های دارای ۲ و ۵٪ وزنی نانوسیلیکا، نسبت به نمونه‌های دارای ۱۰٪ وزنی نانوسیلیکا، بهتر است. در شکل ۵ تصاویر SEM مربوط به نانوذرات سیلیکای آب‌دوست و آب‌گریز نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تفاوت اندکی در اندازه کلوخه‌های اولیه این پودرها دیده می‌شود. از دلایل پراکنش بهتر نانوذرات آب‌دوست، اینکه کلوخه‌های اولیه نانوذرات آب‌دوست اندکی کوچک‌تر از ابعاد کلوخه‌های اولیه نانوذرات آب‌گریز است.

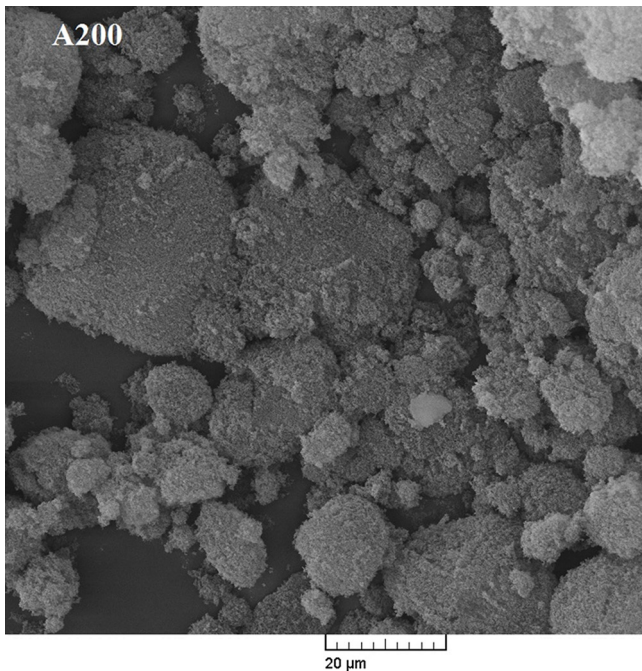
### بررسی ساختار بلوری

برای بررسی اثر نوع و مقدار افزایش نانوسیلیکای مصرفی بر رفتار گرمایی نانوکامپوزیت‌ها، آزمون DSC انجام شد. شکل‌های ۶ و ۷، دمانگشت‌های مربوط به چرخه سرمایش و دومین چرخه گرمایش نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. اثر نانوذرات بر رفتار بلورینگی، ذوب،  $\Delta H_m$  و  $\Delta H_c$  در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که از نتایج این جدول ۲ پیداست، اثر وجود نانوذرات تغییر چندانی در دمای ذوب ایجاد نکرده و دمای ذوب نمونه‌ها بسیار به هم نزدیک است.

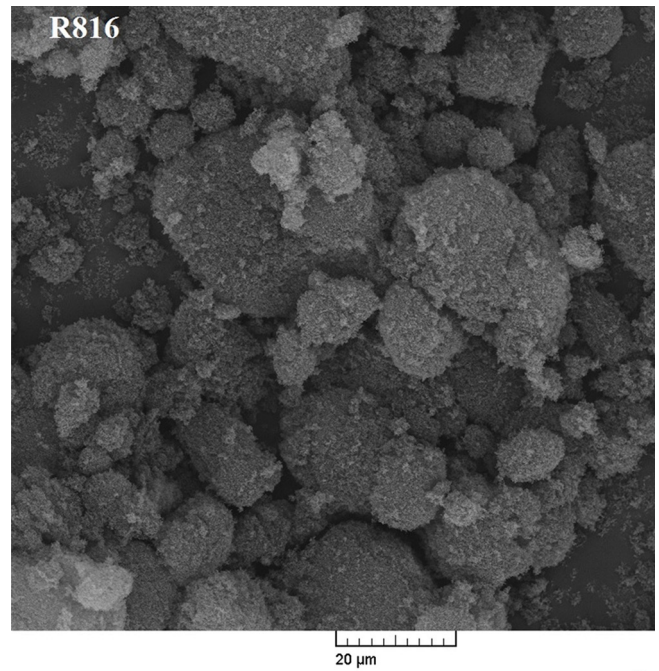


شکل ۴- نقشه عنصری Si مربوط به نمونه‌های دارای نانوذرات سیلیکا: (الف) آب‌دوست و (ب) آب‌گریز.





(ب)



(الف)

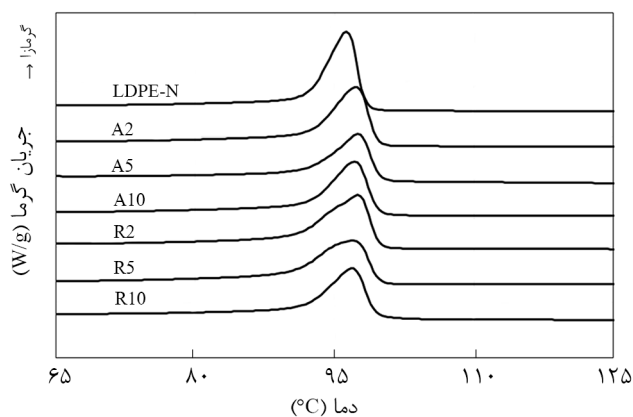
شکل ۵- تصاویر SEM نانوذرات سیلیکای R816 و A200 با بزرگنمایی ۲۰۰۰.

A200 با درصد تبلور کمتر، تراوایی بیشتری دیده می شود.

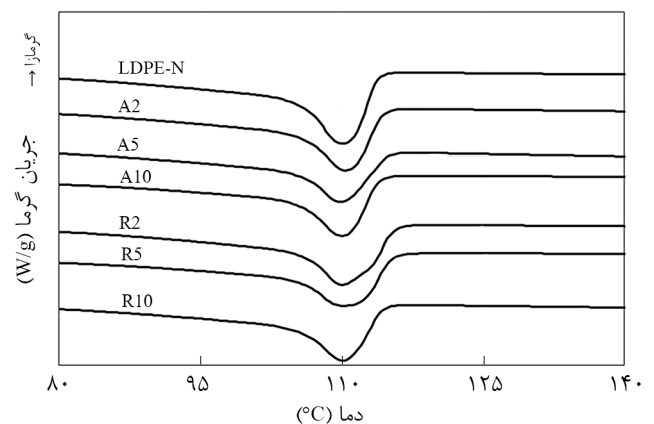
#### بررسی فراورش پذیری آمیخته

در شکل ۸ نتایج حاصل از آزمون شاخص جریان مذاب برای نمونه‌ها بر حسب مقدار نانوذرات و به تفکیک آب دوستی و آب گریزی آن‌ها آمده است. همان‌طور که مشاهده می شود، در مقایسه با نمونه پلی اتیلن خالص (LDPE-N) وجود پرکننده نانوسیلیکا در ماتریس پلیمری مانعی برای حرکت زنجیرها بوده و باعث افزایش گرانیوی مذاب پلیمری می شود. در نتیجه، شاخص جریان مذاب کاهش پیدا

درصد تبلور شده است. از سوی دیگر، وجود نانوذرات باعث ایجاد حفره‌ها و نقص‌هایی در ماتریس پلیمری شده و همین موضوع موجب بهم خوردن ساختار منظم بلورها می شود و درصد تبلور کاهش می یابد. این اثر در نمونه‌های دارای نانوذرات آب دوست بیشتر است. همان‌طور که پیش تر بیان شد، پخش نانوذرات آب دوست بهتر است، بنابراین موارد گفته شده در نمونه‌های A200 اثر بیشتری دارند و کاهش تبلور بیشتری برای این نمونه‌ها مشاهده می شود. این کاهش تبلور نتایج تراوایی را نیز پوشش می دهد. همان‌طور که پیش تر گفته شد، تراوایی رابطه معکوس با درصد تبلور دارد. بنابراین در نمونه ۵٪



شکل ۷- دمانگاشت DSC مربوط به تبلور نمونه‌های مختلف.



شکل ۶- دمانگاشت DSC مربوط به ذوب نمونه‌های مختلف.

جدول ۲- نتایج آزمون DSC برای آمیخته‌های با درصد‌های مختلف از نانوسیلیکا.

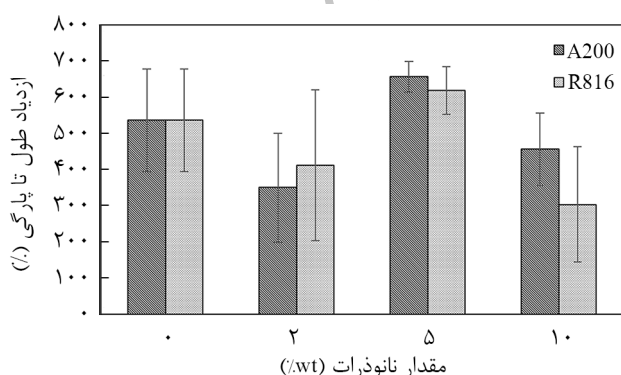
آنتالپی بلورینگی (J/g)	دمای بلورینگی (°C)		مقدار بلورینگی (%)	آنتالپی ذوب (J/g)	دمای ذوب (°C)	نمونه
	پیک	شروع				
۱۰۹/۵۱	۹۶/۲۶	۹۸/۳۳	۴۰/۹۷	۱۲۰/۲۸	۱۱۰/۱۲	LDPE-N
۱۰۱/۲۸	۹۷/۱۲	۹۹/۶۳	۳۷/۸۹	۱۰۵/۶۴	۱۱۰/۳۳	A2
۹۱/۵۹	۹۷/۵۸	۹۹/۸۹	۳۴/۲۶	۹۴/۲۲	۱۰۹/۸۴	A5
۱۰۴/۹۲	۹۷/۱۲	۹۹/۷۱	۳۹/۲۵	۹۷/۸۶	۱۱۰/۳۰	A10
۱۰۸/۵۶	۹۷/۴۴	۹۹/۸۰	۴۰/۶۱	۱۱۵/۸۶	۱۱۰/۰۰	R2
۹۹/۵۱	۹۶/۸۸	۹۹/۷۸	۳۷/۲۳	۱۰۲/۱۵	۱۱۰/۲۲	R5
۱۰۱/۹۳	۹۶/۹۲	۹۹/۴۶	۳۸/۱۳	۹۸/۸۰	۱۱۰/۰۱	R10

استحکام کششی با افزایش مقدار نانوسیلیکا به ۵٪، به آستانه اثرگذاری نانوذرات در خواص مکانیکی می‌رسند. این خواص در نمونه‌ها نسبت به حالت ۲٪ بهتر شده و تا حدی نسبت به خود ماتریس پلیمری هم بهبود داشته است. Kontou و Niaounakis نیز چنین اثری را مشاهده کردند [۲۲]. آن‌ها دلیل بهبود خواص با وجود نانوذرات را به ایجاد اتصالات عرضی موقت بین نانوذرات و زنجیرها نسبت دادند که موجب ایجاد مناطقی با استحکام زیاد در ماتریس می‌شود و از رشد ترک جلوگیری می‌کند. این اثر ناشی از نزدیک بودن مقیاس زمانی برای حرکت زنجیرها و ذرات است. از طرفی می‌توان گفت، اتلاف انرژی مربوط به ساختارهای بلوری کوچک‌تر و با تحرک بیشتر بهبود یافته است. اما در نمونه ۱۰٪ دیده می‌شود، درصد ازدیاد طول و استحکام کششی نسبت به نمونه ۵٪ کاهش داشته و در حدود همان ماتریس پلیمر است. بیان شده که بهبود خواص، نشان دهنده برهم‌کنش‌های قابل توجه موجود در سطح مشترک ماده است. معمولاً افزایش پرکننده اگر به‌خوبی پخش شود، به افزایش مساحت سطح

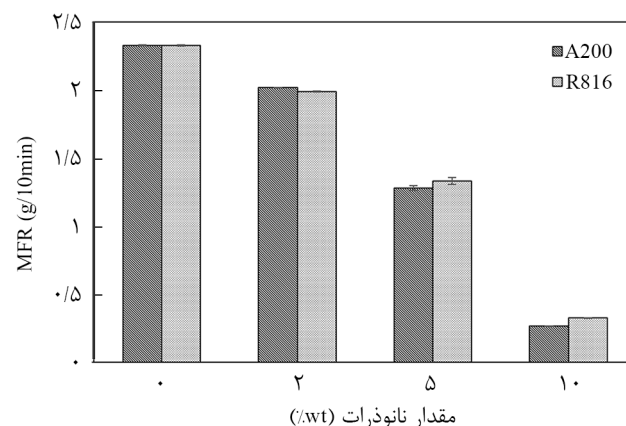
کرده است. با توجه به رفتار سطح نانوذرات می‌توان گفت، نانوذرات آب‌دوست و آب‌گریز، تقریباً اثر کاهشی یکسانی بر شاخص جریان مذاب داشته است. البته مقدار کاهش شاخص جریان مذاب یا به عبارتی، افزایش گرانیوی آمیزه‌ها در محدوده مناسبی است و موجب محدودیت چشمگیر در فرایندپذیری آمیزه نمی‌شود.

#### بررسی خواص مکانیکی

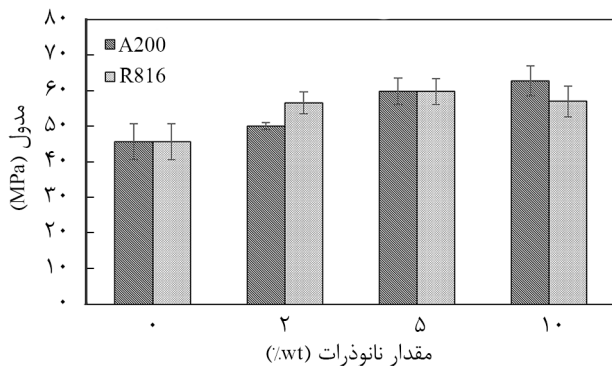
برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها آزمون کشش انجام شد. داده‌های مربوط به درصد کشش در نقطه پارگی، استحکام کششی و مدول یانگ از نمودارهای تنش-کرنش به‌دست آمده و در شکل‌های ۹ تا ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، در نمونه‌های دارای ۲٪ سیلیکا کاهش اندکی در اکثر خواص رخ داده است (البته با توجه به درصد خطای مشاهده شده در نمودارها). در نمونه‌های دارای ۵٪ سیلیکا افزایش قابل توجهی، هم در درصد کشش و هم در استحکام کششی مشاهده می‌شود. درصد کشش و



شکل ۹- تغییرات درصد کشش در نقطه پارگی نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوذرات سیلیکا.

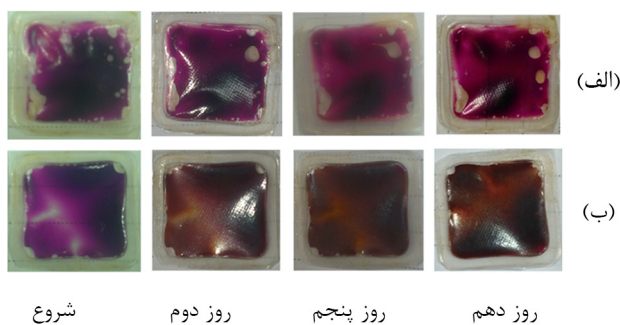


شکل ۸- نتایج آزمون شاخص جریان مذاب نمونه‌ها.

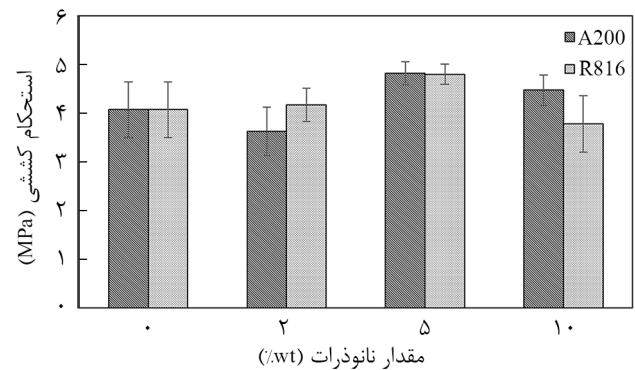


شکل ۱۱- تغییرات مدول یانگ نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوذرات سیلیکا.

تراوایی، نمونه A5 با بیشترین مقدار تراوایی برای ساخت شناساگر انتخاب شد. این نمونه‌ها شامل نشانگرهای دارای محلول‌های پتاسیم پرمنگنات و نیز نمونه‌های شامل پارچه بی‌بافت و محلول شناساگر بودند. به عنوان شاهد نیز مجموعه‌ای از نمونه‌ها در شرایط یکسان در ظروف خالی در مجاورت هوا قرار داده شدند. برای بررسی تکرارپذیری آزمون از چند ظرف مشابه برای انجام آزمون استفاده شد. با سرنگ 10 mL، گاز اتیلن به درون ظروف شیشه‌ای تزریق شد. با توجه به حجم ظرف، غلظت گاز اتیلن درون ظروف حدود ۱٪ شد. با توجه به محاسبه شد. با توجه به این غلظت، مدت زمان لازم برای تغییر رنگ شناساگر در حدود ۱ روز ثبت شد. برای اطمینان از عدم تغییر رنگ نمونه شاهد و بررسی روند تغییر رنگ سایر نمونه‌ها، این آزمون به مدت سه روز ادامه یافت. نتایج مربوط در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، نمونه شاهد در مدت ۱۰ روز تغییر رنگی شدیدی نداشته است. ولی، نمونه‌های دارای پودر پتاسیم پرمنگنات در مجاورت گاز اتیلن تغییر رنگ قابل توجهی را نشان داده‌اند که نشان از واکنش اکسایش گاز اتیلن آزاد



شکل ۱۲- تغییر رنگ نمونه‌های دارای پودر پتاسیم پرمنگنات: (الف) نمونه شاهد و (ب) نمونه‌های در مجاورت گاز اتیلن



شکل ۱۰- تغییرات استحکام کششی در نقطه پارگی نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوذرات سیلیکا.

مشترک منجر می‌شود. در نمونه دارای ۱۰٪ نانوسیلیکا باید گفت، کلوخه‌های بزرگ‌تری تشکیل شده که به عنوان محل‌های تمرکز تنش و نقاط شکست نهایی ماده عمل کرده‌اند و موجب تضعیف خواص در این نمونه‌ها شده است [۲۲]. البته گزارش شده که اثر تقویت‌کنندگی مشاهده شده در نانوکامپوزیت‌ها، به‌طور عمده ناشی از تجمع اولیه نانوذرات و نه برهم‌کنش‌های پلیمر-ذرات موجود در سطح مشترک است [۲۵]. در شکل ۱۱ تغییرات مدول نمونه‌ها مشاهده می‌شود. با افزایش نانوذرات سیلیکا به ماتریس پلیمری به دلیل ماهیت معدنی این ذرات و مدول زیاد آن‌ها مدول نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد. این افزایش مدول در همه نمونه‌ها دیده می‌شود و مانند درصد کشش و استحکام کششی روند کاهشی-افزایشی ندارد. اثر مطلوب بر خواص در نمونه دارای ۵٪ نانوسیلیکا با توجه به خواص تراوایی آن بسیار حائز اهمیت است. زیرا باید گفت، ضمن اینکه خواص تراوایی نمونه تهیه شده افزایش داشته است، خواص مکانیکی خوبی نیز دارد.

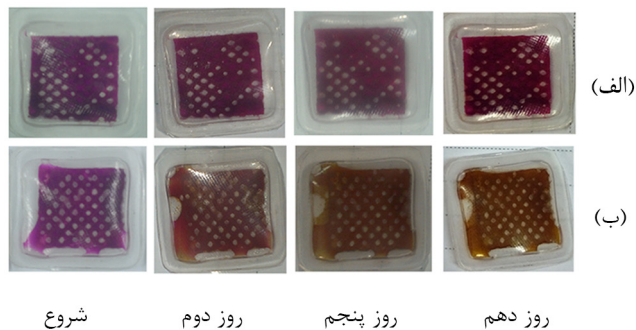
#### بررسی کارایی فیلم شناساگر در مجاورت گاز اتیلن

کارایی فیلم نشانگر و تغییر رنگ آن ناشی از فرایند اکسایش پتاسیم پرمنگنات ( $\text{KMnO}_4$ ) است. اکسایش نشانگر گاز اتیلن (پتاسیم پرمنگنات) را می‌توان واکنش دو مرحله‌ای در نظر گرفت. ابتدا، اتیلن به استالدهید و سپس به استیک اسید اکسید می‌شود. سپس، استیک اسید به کربن دی‌اکسید و آب، اکسید می‌شود. باید پتاسیم پرمنگنات کافی در دسترس باشد تا واکنش اکسایش اتیلن به تشکیل کربن دی‌اکسید منجر شود [۲۶، ۶]. محلول  $\text{KMnO}_4$  ارغوانی رنگ است، ولی  $\text{MnO}_2$  حاصل از واکنش اکسایش رنگ محلول را به قهوه‌ای تغییر می‌دهد تا جایی که در کل رسوب تشکیل می‌دهد و محلول بی‌رنگ شود. برای بررسی کارایی شناساگر ابتدا نمونه‌هایی تهیه و درون ظروف شیشه‌ای در مجاورت غلظت خاصی از گاز اتیلن قرار داده شد. با توجه به نتایج



حفره‌ها و فضای خالی در ماتریس است. ولی در نمونه دارای ۱۰٪ وزنی، به دلیل تشکیل کلوخه‌های بزرگ‌تر کاهش داشته است. افزایش تراوایی در نمونه‌های دارای نانوذرات آب‌دوست به دلیل سازگاری کمتر با ماتریس پلیمری LDPE بیشتر بوده است. تصاویر SEM، پراکنش خوب و یکنواخت نانوذرات سیلیکا تا مقدار ۵٪ وزنی را در ماتریس پلیمری نشان می‌دهند. اما، در نمونه‌های دارای ۱۰٪ وزنی نانوذرات سیلیکا، به دلیل تمایل بسیار زیاد نانوذرات به اتصال به یکدیگر کلوخه‌های درشت‌تری از این نانوذرات مشاهده می‌شوند. وجود نانوذرات سیلیکا به دلیل ایجاد گره‌خوردگی‌های فیزیکی با زنجیرهای پلیمری و سفتی این نانوذرات سبب افزایش گرانی و مختلط نمونه‌ها شده است.

مقدار تبلور نمونه‌ها نشان می‌دهد، افزایش نانوسیلیکا تا مقدار ۵٪ وزنی به دلیل اثر ممانعت نانوذرات سیلیکا از حرکت زنجیرهای پلیمری در طول فرایند تبلور و نیز به علت پراکنش مناسب در این نمونه‌ها، موجب کاهش محسوسی در مقدار تبلور شده است. ولی در نمونه‌های دارای ۱۰٪ وزنی، این کاهش کمتر شده است. همچنین، سازگاری کمتر نانوذرات آب‌دوست A200 مقدار تبلور را بیشتر کاهش داده است. دمانگشت‌های DSC حاصل از تبلور نمونه‌ها تغییر اندکی را با تغییر مقدار نانوذرات سیلیکا نشان می‌دهند. به عبارتی اثر هسته‌زایی نانوذرات سیلیکا بر منحنی‌های تبلور (حاصل از سرد کردن نمونه‌ها) وجود دارد، اما مقدار آن اندک است. دمای شروع تبلور افزایش کمی داشته، ولی دمای ذوب نمونه‌ها تقریباً ثابت باقی مانده است. شاخص جریان مذاب نمونه‌ها نیز با افزایش مقدار نانوسیلیکا به دلیل اثر ممانعت ساختارهای تشکیل شده از نانوذرات و تشکیل گره‌خوردگی‌های فیزیکی با زنجیرهای پلیمری به‌طور محسوسی کاهش داشته است. این کاهش برای سیلیکای آب‌دوست و نیز آب‌گریز تقریباً برابر بوده است. نتایج حاصل از آزمون کشش نشان می‌دهد، اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات سیلیکا بر نمونه‌ها به بهبود مدول یانگ، استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا پارگی منجر می‌شود. اما، در نمونه‌های دارای ۱۰٪ وزنی نانوذرات به دلیل وجود کلوخه‌های بزرگ‌تر تشکیل شده و عدم پخش خوب کاهش این خواص مشاهده می‌شود. شناساگر به‌کار رفته در ساخت نشانگر در مجاورت گاز اتیلن به‌خوبی عمل کرده و تغییر رنگ مشخصی نشان داده است. همچنین، مدت زمان تغییر رنگ این شناساگر در مجاورت میوه کیوی نیز با توجه به زمان بسته‌بندی این نوع محصولات محدود و قابل قبولی بود.



شکل ۱۳- تغییر رنگ نمونه‌های دارای پودر پتاسیم پرمنگنات و پارچه بی‌بافت: (الف) نمونه شاهد و (ب) نمونه‌های در مجاورت گاز اتیلن.

موجود در ظرف با پتاسیم پرمنگنات درون نمونه‌هاست. خسروی و همکاران، نانوکامپوزیت‌های از جنس LDPE دارای ۲، ۳، و ۵٪ وزنی نانوذرات پتاسیم پرمنگنات را برای صنایع بسته‌بندی میوه تهیه کردند. آن‌ها دریافتند، خواص ناتراوایی نسبت به اکسیژن در نانوکامپوزیت‌ها تا ۲۴٪ بهبود یافته است [۲۷]. این در حالی است که در پژوهش دیگری، افزایش ماندگاری سیب قرمز در مجاورت نانوذرات پتاسیم پرمنگنات بررسی و گزارش شد، اسیدینگی میوه‌های ذخیره شده با وجود نانوذرات در مقایسه با پتاسیم پرمنگنات کمتر بوده و طی ۱۰ روز ذخیره‌سازی، رشد کپک کمتری نسبت به پتاسیم پرمنگنات داشته‌اند [۲۸].

در ادامه نشانگرهای جدیدی تهیه و در مجاورت میوه کیوی قرار داده شد. مجموعه‌ای از این نمونه‌ها دارای محلول پودر جاذب اتیلن و مجموعه دیگری دارای محلول پودر پتاسیم پرمنگنات بودند. به عنوان شاهد، از نمونه‌های دارای شرایط یکسان، ولی در ظروف خالی استفاده شد. میوه‌های به‌کار رفته در این آزمون از لحاظ اندازه و وزن یکسان انتخاب شدند. به علت حجم کم گاز اتیلن آزاد شده از میوه کیوی نسبت به مقدار گاز اتیلن تزریق شده در ظرف، مدت زمان تغییر رنگ شناساگر از ۱ روز به ۱۰ روز افزایش یافت. با توجه به مدت زمان بسته‌بندی محصولات کشاورزی، کارایی نشانگر رنگی تهیه شده در محدوده زمانی قابل قبولی بود.

## نتیجه‌گیری

به‌طور کلی می‌توان گفت، تراوایی گاز اکسیژن در اثر افزایش نانوذرات سیلیکا تا مقدار ۵٪ وزنی افزایش پیدا کرده که به دلیل ایجاد



## مراجع

- Keimanesh Sh., Role and Importanc of Food Packaging for Export Purposes, Scientific Report, Trade Promotion Organization of Iran, September 2011.
- Tolooei H. and Mohtadinia J., Smart Packaging for Agricultural Products, Iran Agriculture and Natural Resources Engineering Disciplinary Organization, **10**, 21-24, 2013.
- Day B.P.F., *Smart Packaging Technologies for Fast Moving Consumer Goods*, Kerry J. and Butler P. (Eds.), John Wiley and Sons, USA, Chapt. 1, 2008.
- Ayoub J.A., Driver M.G., Kim H., and Taub B.I.A., Use of Ethylene Absorbers in Extending Produce Shelf Life, *Postharvest News Inform.*, **6**, 328, 1976.
- Silva D.F.P., Salomão L.C.C., Siqueira D.L., De Cecon P.R., and Rocha A., Potassium Permanganate Effects in Postharvest Conservation of the Papaya Cultivar Sunrise Golden, *Pesq. Agropec. Bras.*, **44**, 669-675, 2009.
- Mahdavian F., Asnaashar M., and Sedaghat N., Novel Methods for Sliced Fruits and Vegetables, *Iran Science and Technology for Packaging Disciplinary Organization*, **4**, 13, 30-43, 2013.
- Marans N., *Process for Preparing Permeable Polyethylene Film*, USA, Wiley, 93-117, 1968.
- Komatsu T. and Takahashi H., *Method for Manufacturing Gas Permeable Packaging Material*, UK, Wiley, 296-336, 1987.
- Fuougfuchat A., Highly Ethylene Permeable Film: Development and Application in Packaging, *16th IAPRI World*, Canada, 2008.
- Hale W., Dohrer K., Tant M., and Sand I., A Diffusion Model for Water Vapor Transmission Through Microporous Polyethylene/CaCo<sub>3</sub> Films, *Colloids Surf. A*, **3**, 483-491, 2001.
- Kundu P.P. and Choe S., Transport of Moist Air Through Microporous Polyolefin Films Transport of Moist Air Through, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, **43**, 143-186, 2003.
- Dougnac V.N., Alamillo R., Peoples B.C., and Quijada R., Effect of Particle Diameter on the Permeability of Polypropylene/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites, *Polymer*, **51**, 2918-2926, 2010.
- Dougnac V.N., Peoples B.C., and Quijada R., The Effect of Nanospheres on the Permeability of PA6/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites, *Polym. Int.*, **11**, 1600-1606, 2011.
- Robertson G., *Food Packaging and Shelf Life: A Practical Guide*, Canada, Wiley, 110-124, 2009.
- Rajabpour B., *Impermeable Film of LDPE/EVOH Nanocomposites*, PhD Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, March 2013.
- Wang M., Wu P., Sengupta S.S., Chadhary B.I., Cogen J.M., and Li B., Investigation of Water Diffusion in Low-Density Polyethylene by Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Two-Dimensional Correlation Analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 6447-6454, 2011.
- Marans M.T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J., Ultrapermeable, Reverse-Selective Nanocomposite Membranes, *Science*, **5567**, 519-522, 2002.
- Zhou J.H., Zhu R.X., Zhou J.M., and Chen M.B., Molecular Dynamics Simulation of Diffusion of Gases in Pure and Silica-Filled Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *Polymer*, **47**, 5206-5212, 2006.
- Takahashi S. and Paul D.R., Gas Permeation in Poly(ether imide) Nanocomposite Membranes Based on Surface-Treated Silica. Part 1: Without Chemical Coupling to Matrix, *Polymer*, **47**, 7519-7534, 2006.
- Takahashi S. and Paul D.R., Gas Permeation in Poly(ether imide) Nanocomposite Membranes Based on Surface-Treated Silica. Part 2: With Chemical Coupling to Matrix, *Polymer*, **47**, 7535-7547, 2006.
- Xue L., Borodin O., and Smith G.D., Modeling of Enhanced Penetrant Diffusion in Nanoparticle-Polymer Composite Membranes, *J. Membr. Sci.*, **1-2**, 293-300, 2006.
- Kontou E. and Niaounakis M., Thermo-mechanical Properties of LLDPE/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites, *Polymer*, **47**, 1267-1280, 2006.
- Dorigato A., Pegoretti A., and Penati A., Linear low-Density Polyethylene/Silica Micro- and Nanocomposites: Dynamic Rheological Measurements and Modelling, *Express Polym. Lett.*, **2**, 115-129, 2010.
- Rooyanzadegashti M., Moradian S., Rashidi A., and Yazdanshenas M., Effect of Nanosilica on Nanocomposite of Polyethylene-terphatalate- Silisium, *Polym. Sci. Technol.*, **3**, 204-219, 2012.
- Dorigato A., Dzenis Y., and Pegoretti A., Filler Aggregation as a Reinforcement Mechanism in Polymer Nanocomposites, *Mech. Mater.*, **61**, 79-90, 2013.
- <https://www.sorbentsystems.com/epaxtech.html> accessed, 2016.
- Khosravi R., Hashemi S.A., Sabet S.A., and Rezaoust

A.M., Thermal, Dynamic Mechanical, and Barrier Studies of Potassium Permanganate-LDPE Nanocomposites, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **52**, 126-132, 2013.

28. Khosravi F., Khosravi M., and Pourseyedi E., Effect of Nano Zeolite and Potassium Permanganate on Shelf Life and Quality of Cut Apple, *Int. J. Life Sci.*, **9**, 55-60, 2015.

Archive of SID