

خواص مکانیکی، ممانعتی و حرارتی فیلم های نانوکامپوزیت زئین حاوی مونت موریلونیت

زهرة داورپناه*، جواد کرامت، ناصر همدی، محمد شاهی و طیبه بهزاد**

* نگارنده مسئول: دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران. ص. پ: ۷۳۴۴۱-۸۱۷۴۶، تلفن: ۰۳۱)۳۳۹۱۳۴۲۸،

پایم‌نگار: z.davarpanahvarnosfaderani@gmail.com

** به ترتیب: دانشجوی دکتری صنایع غذایی، دانشیار، استادیار و استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی

اصفهان؛ و استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۱؛ تاریخ پذیرش: ۹۴/۵/۳۱

چکیده

استفاده از نانوپرکننده‌ها راه‌کاری مناسب به منظور بهبود خواص فیلم‌های بسته‌بندی از جنس بیوپلیمرها است. در این پژوهش، فیلم نانوکامپوزیت زئین-مونت موریلونیت به روش قالب‌گیری محلول تهیه و خواص ساختاری مکانیکی، ممانعتی و حرارتی آن بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مطابق الگوهای پراش پرتو ایکس، ساختار کامپوزیت‌های حاصل به صورت ورقه ورقه است. مقدار مونت موریلونیت تأثیر معناداری بر خواص مکانیکی، ممانعتی و حرارتی فیلم زئین دارد. بیشترین مقدار مقاومت کششی (۲۲/۶۲ مگاپاسکال) و ازدیاد طول (۹/۶۵ درصد) به ترتیب مربوط به نانوکامپوزیت‌های زئین حاوی ۱۰ و صفر درصد مونت موریلونیت است. با افزایش میزان مونت موریلونیت از صفر تا ۵ درصد، جذب رطوبت به میزان ۲۸ درصد کاهش می‌یابد؛ در حالی که نفوذپذیری نسبت به بخار آب در مورد فیلم‌های حاوی ۱۰ درصد مونت موریلونیت به طور معناداری افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش میزان مونت موریلونیت از صفر به ۱۰ درصد، دمای تخریب حرارتی فیلم زئین در نقطهٔ مربوط به افت وزن ۵۰ درصد از ۳۵۳ به ۳۷۳ درجه سلسیوس می‌رسد. نتایج حاصل حاکی از بهبود خصوصیات مکانیکی، ممانعتی و حرارتی فیلم زئین در حضور درصدهای مختلف مونت موریلونیت است؛ البته پراکندگی یکنواخت مونت موریلونیت در شبکهٔ فیلم زئینی عامل بسیار مهمی در بهبود خصوصیات فیلم‌های حاصل به شمار می‌رود.

واژه کلیدی

زئین، فیلم نانوکامپوزیت، مونت موریلونیت، نانوپرکننده

مقدمه

محققان قرار گرفته است (Ray et al., 2006; Rhim, 2007; Almasi et al., 2010). زئین، پروتئین انحلال‌پذیر در الکل موجود در آندوسپرم ذرت، محصول جانبی آسیاب مرطوب ذرت است. زئین ذرت یک پروتئین ترموپلاستیک با طبیعت آبگریز است که این ویژگی به دلیل میزان بالای اسیدهای آمینه غیر قطبی در ساختار آن می‌باشد. این

به دلیل آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از مصرف گسترده بسپارهای مشتق شده از منابع نفتی و همچنین به منظور حفظ منابع تجدیدناپذیر، استفاده از بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر به عنوان یک جایگزین مناسب برای بسپارهای مصنوعی در سال‌های اخیر به شدت مورد توجه

Kumar *et al.*, 2010; Mauricio-Iglesias *et al.*, 2010; Song *et al.*, 2013). معمول ترین دسته از موادی که به عنوان نانوپرکننده استفاده شده، کانی‌های رس لایه‌ای مثل مونت موریلونیت، هکترویت، ساپونیت و لاپونیت است. مونت موریلونیت مهم‌ترین و پرکاربردترین سیلیکات لایه‌ای است که به خاطر زیست سازگاری، دسترسی آسان و قیمت پایین به طور گسترده در تولید نانوکامپوزیت‌های زیست‌بساطی مورد استفاده قرار گرفته است (Nguyen & Baird, 2007; Kumar, 2009). از زمانی که محققان توپوتا در اواخر دهه ۱۹۸۰ ثابت کردند که خواص مکانیکی و تأخیر در اشتعال مواد کامپوزیت نایلون-رس حاوی کمتر از ۵ درصد رس به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد، کارهای تحقیقاتی زیادی در این زمینه انجام شده است (Kumar, 2009; Henriette, 2009; Robinson & Morrison, 2010; Smolander & Chaudhry, 2010; Bradley *et al.*, 2011). کابو و همکاران (Cabedo *et al.*, 2005) روی نانوکامپوزیت‌هایی از جنس پلی لاکتیک اسید با انواع گوناگون خاک رس آلی مطالعه کرده و خواص مکانیکی حرارتی، مورفولوژی و نفوذ گاز را در آنها بررسی کردند. این تحقیق تأکیدی بر ترغیب کاربرد توأم نانو ذرات با مواد زیست‌تخریب‌پذیر بود. در تحقیق دیگری سادرونویت و همکاران (Sothornvit *et al.*, 2009) اثر انواع نانورس را بر خواص فیزیکی-ضد میکروبی فیلم‌های کامپوزیت ایزوله پروتئین آب‌پنیر-رس مطالعه کردند. رایم و همکاران (Rhim *et al.*, 2007) فیلم‌های نانوکامپوزیت که شبکه‌بساطی آن از جنس کیتوزان با خاصیت ضد میکروبی بود، تهیه و خصوصیات آنها را بررسی کردند. الماسی و همکاران (Almasi *et al.*, 2010)، با بررسی خواص فیزیکوشیمیایی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر نشاسته - کربوکسی متیل سلولز- نانورس نشان دادند که افزودن مونت موریلونیت به میزان ۷ درصد باعث می‌شود استحکام کششی در مقایسه

پروتئین بالقوه برای فیلم بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر کاربرد دارد (Padua & Qin, 2002; Dangaran *et al.*, 2009; Maria *et al.*, 2012). فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر، در مقایسه با بسپارهای سنتزی (که به طور معمول در صنعت بسته‌بندی استفاده می‌شوند)، به دلیل پیوندهای داخلی ضعیف و طبیعت آبدوستشان، خواص مکانیکی و ممانعتی ضعیف‌تری نشان می‌دهند و به همین دلیل استفاده از آنها به عنوان مواد بسته‌بندی غذایی محدود شده است (Avella *et al.*, 2004; Rhim, *et al.*, 2006; Ray *et al.*, 2006; Rhim, 2007; Sorrentino *et al.*, 2007; Almasi *et al.*, 2010; Kumar *et al.*, 2010; Lagaron, 2010; Lagron *et al.*, 2011). روش‌های مختلفی برای بهبود فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر وجود دارد که از میان آنها می‌توان به افزودن ترکیبات آبریز، افزودن نرم‌کننده، مخلوط کردن با بسپارهای سنتزی و افزودن پرکننده‌های با خواص ویژه اشاره کرد (Ray *et al.*, 2006). به طور سنتی، پرکننده‌های معدنی مثل رس، سیلیکا و تالک برای کاهش قیمت یا بهبود کارایی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر، به میزان ۱۰ تا ۵۰ درصد وزنی، به ترکیب فیلم افزوده می‌شوند. با این حال در حضور پرکننده‌ها، استحکام مکانیکی فیلم‌ها کاهش می‌یابد. موفقیت فوق‌العاده نانوکامپوزیت‌ها در زمینه بهبود خواص بسپارهای سنتزی منجر شده است به این که گرایش به تحقیقات در تولید نانوکامپوزیت‌هایی با شبکه‌ای از جنس بسپارهای تجزیه‌پذیر افزایش یابد. نانوکامپوزیت‌ها به دلیل خواص مکانیکی و فیزیکی بهتر مانند افزایش مدول و استحکام کششی، کاهش نفوذپذیری نسبت به گاز، افزایش انحلال‌پذیری و مقاومت حرارتی و کاهش اشتعال‌پذیری در مقایسه با انواع فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر معمول، امروزه به عنوان جایگزین بسپارهای پر شده به طور سنتی مورد توجه قرار گرفته‌اند (Marlene *et al.*, 2004; Sothornvit *et al.*, 2009;

آماده شده روی یک قالب تفلون ریخته و به مدت ۲۴ ساعت در آون (ممرت، ساخت آلمان) با دمای ۳۰ درجه سلسیوس خشک شد (Sothornvit et al., 2009).

تعیین ضخامت

ضخامت فیلم های تهیه شده با استفاده از میکرومتر Electronic digital micrometer, DC- 516) و با حساسیت ۰/۰۰۱ میلی متر) اندازه گیری شد. حداقل ۱۰ نقطه متفاوت فیلم اندازه گیری و میانگین اعداد به دست آمده گزارش شد (Almasi et al., 2010).

آزمون پراش پرتو ایکس^۱

به منظور مطالعه ریزساختار فیلم های کامپوزیت و برای تعیین پراکنش خاک رس در شبکه زئین، از آزمون پراش پرتو ایکس استفاده شد (Ma et al., 2009; Moura & Aouada, 2009; Almasi et al., 2010; Chang et al., 2011; Schmidt et al., 2010). برای اجرای آزمون، مولد پرتو ایکس (D8ADVANCE ساخت شرکت بروکر آلمان) در ۳۰ کیلو ولت و ۳۰ میلی آمپر تنظیم شد. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه ۱۰-۲۰ جمع آوری و الگوهای مربوط رسم شد. برای تعیین فاصله بین لایه ها از قانون براگ^۲ استفاده شد:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

که در آن،

d = فاصله بین لایه های بلوری (نانومتر)؛ λ = طول موج دستگاه؛ و θ = زاویه ای است که قله پراش مشاهده می شود.

مطالعه ریز ساختار فیلم با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی^۳

شکل شناسی سطح فیلم با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (مدل Nano S 1.1 ساخت شرکت بروکر آلمان) مطالعه شد. یک پایه Si_3N_4 با ثابت فنر ۰/۲ نیوتن

با کامپوزیت های زیستی نشاسته- کربوکسی متیل سلولز سه برابر شود. در این پژوهش فیلم نانو کامپوزیت زئین- مونت موریلونیت به روش قالب گیری محلول تهیه و خواص، مکانیکی، ممانعتی و حرارتی آن در مقایسه با فیلم زئین تنها که در فیلم های بسته بندی چند لایه به کار می رود، بررسی شد.

مواد و روش ها

پودر زئین از شرکت Suvchem هند، مونت موریلونیت اصلاح شده از شرکت سیگما- آلد ریچ (Milwaukee, WI, USA)؛ گیلیسرول و کلرید کلسیم از شرکت مرک آلمان و پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ و اتانول ۹۶ درصد از شرکت سپاهان طب در اصفهان خریداری شد.

آماده سازی کامپوزیت زئین- مونت موریلونیت

در مرحله اول، فیلم زئین- مونت موریلونیت به روش قالب گیری محلول تهیه شد. در این روش، فیلم های نانو کامپوزیت از جنس زئین و مقادیر ۰، ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی مونت موریلونیت آماده شدند. در این فرایند، ۸ گرم زئین، ۰/۱۲ گرم پلی اتیلن گلیکول و ۰/۱۲ گرم گیلیسرول (هر دو به عنوان نرم کننده) در ۴۰ میلی لیتر محلول آبی اتانول ۷۵ درصد با دمای ۵۰-۴۵ درجه سلسیوس حل شد. میزان مشخصی (۰، ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد) مونت موریلونیت جداگانه در ۱۲ میلی لیتر محلول اتانول ۷۵ درصد پراکنده و به مدت ۱۵ دقیقه با همزن فراصوت (Heischler 400، ساخت آلمان) با توان ۳۰۰ وات هم زده شد. سپس دو مخلوط با هم ترکیب و پس از هم زدن با همزن مغناطیسی (IKA RH basic 2، ساخت آلمان) تا دمای ۶۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. نسبت زئین به محلول اتانول ۱: ۶/۵ (وزنی/ حجمی) بود. مخلوط زئین- مونت موریلونیت قبل از قالب گیری مجدداً به مدت ۵ دقیقه با همزن فراصوت هم زده شد. محلول

1- X Ray Diffraction

2- Bragg's Law

3- Atomic Force Microscope (AFM)

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

نفوذپذیری فیلم نسبت به بخار آب طبق روش استاندارد ASTM به شماره E96 اندازه‌گیری شد (Rhim, 2006; Kumar, 2009; Almasi *et al.*, 2010). برای این کار، از ظروف شیشه‌ای ویژه‌ای با قطر ۲ سانتی‌متر و ارتفاع ۴/۵ سانتی‌متر استفاده شد. روی درپوش این ظروف منفذی به قطر ۸ میلی‌متر ایجاد شده است. سه گرم کلرید کلسیم که رطوبت نسبی معادل صفر ایجاد می‌کند در داخل هر ظرف ریخته شد. ابتدا فیلم‌ها در رطوبت نسبی ۵۵ درصد که با استفاده از نیترات منیزیم اشباع با ۶ مولکول آب ایجاد شده بود، به مدت ۲۴ ساعت رطوبت داده شدند. پس از آن قطعه‌ای از فیلم در داخل درپوش ظرف شیشه‌ای قرار داده شد. ظرف شیشه‌ای همراه با محتویات آن توزین و درون خشکانه حاوی آب مقطر گذاشته شد. آب مقطر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد ایجاد می‌کند. خشکانه درون انکوباتور با دمای 1 ± 25 درجه سلسیوس قرار گرفت و به مدت یک هفته هر ۲۴ ساعت یک بار ظروف توزین شدند. مقدار بخار آب انتقال یافته از روی افزایش وزن ظرف‌ها معین شد. منحنی افزایش وزن ظرف‌ها با گذشت زمان رسم و پس از محاسبه برگشت خطی، شیب خط حاصل محاسبه شد. از تقسیم شیب خط مربوط به هر ظرف به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار دارد، سرعت انتقال بخار آب^۲ محاسبه و با استفاده از رابطه^۴، نفوذپذیری نسبت به بخار آب^۳ محاسبه شد (Rhim *et al.*, 2006; Rhim, 2007; Moura & Aouada, 2009; Kumar *et al.*, 2010; Schmidt *et al.*, 2011)

$$WVP = \frac{WVTR \times T}{P(R_1 - R_2)} \quad (4)$$

که در آن،

$WVTR$ = سرعت انتقال بخار آب (گرم/مترمربع × ساعت)؛

بر متر و یک نوک ۷ شکل با طول ۴۵۰ میکرومتر روی نمونه قرار داده شد و در شرایط محیط تصاویر به دست آمد (Ghanbarzadeh *et al.*, 2008).

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۱

حدود ۲ میلی‌گرم از نمونه به صورت دستی آسیاب شد و پس از مخلوط کردن با برومید پتاسیم به نسبت ۱:۱۰۰ با پرس به قرصی به ضخامت یک میلی‌متر تبدیل شد. سپس آزمون طیف‌سنجی با استفاده از طیف‌سنج مادون قرمز (Tensor 27 ساخت شرکت بروکر) در محدوده عدد موجی ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر اجرا شد (Chen *et al.*, 2001; Ozcalik & Tihminlioglu, 2013).

خصوصیات مکانیکی

استحکام کششی (TS) و درصد کشیدگی در نقطه شکست (E) فیلم‌ها با استفاده از تست‌های کششی، با دستگاه تحلیل بافت (SANTAM STM-20, Iran) و طبق استاندارد ASTM به شماره D882-02 انجام و محاسبه شد (رابطه‌های ۲ و ۳) (Almasi *et al.*, 2010). مقاومت به کشش، حداکثر تنش کششی است که هر ماده می‌تواند تحمل کند بی آنکه که دچار کرنش دائمی شود. درصد کشیدگی تا نقطه شکست نیز انعطاف‌پذیری فیلم را نشان می‌دهد.

$$(2) \quad \text{مقاومت کششی} = \frac{\text{بیشینه نیروی وارد شده (نیوتن)}}{\text{سطح مقطع (متر مربع)}}$$

$$(3) \quad \text{درصد کشش پذیری تا نقطه پاره شدن} = \frac{\text{تغییر طول}}{\text{طول اولیه}} \times 100$$

1- Fourier Transfer Infra-Red (FTIR)
3- Water Vapor Permeability (WVP)

2- Water Vapor Transmission Rate (WVTR)

پرتو ایکس مورد انتظار است (Singh et al., 2000; Marlene et al., 2004).

- تغییر نیافتن فاصله بین صفحات رس در شبکه بسیار که بیانگر ایجاد ساختار میکروکامپوزیت است. طبق قانون براگ، قله مربوط به خاک رس در همان زاویه دیده می شود.

- کاهش فاصله بین لایه های رس پراکنده در شبکه بسیار که بیانگر تجزیه ساختار کامپوزیت است. در این حالت طبق قانون براگ، قله مربوط به رس به زاویه های بالاتر انتقال می یابد.

- افزایش فاصله بین لایه های رس پراکنده در شبکه بسیار که بیانگر ایجاد نانو کامپوزیت با ساختار بین لایه ای^۲ است. بر اساس قانون براگ، قله مربوط به خاک رس به زاویه های کوچکتر جابه جا می شود.

- افزایش خیلی زیاد فاصله لایه های رس و ایجاد قله بسیار پهن که بیانگر ایجاد نانو کامپوزیت با ساختار ورقه ای^۳ است. در این حالت، قله مربوط به خاک رس ناپدید می شود.

الگوهای پراش پرتو ایکس برای مونت موریلونیت و کامپوزیت های حاوی ۰، ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد مونت موریلونیت در شکل ۱ آورده شده است. چنانچه مشاهده می شود، در مورد مونت موریلونیت یک قله در زاویه پراش $2\theta = 4/8^\circ$ دیده می شود و بنابراین طبق قانون براگ فاصله بین لایه های ۱۸/۲۷ آنگستروم محاسبه شد. مطابق با الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به فیلم های زئین حاوی مونت موریلونیت، قله مربوط به مونت موریلونیت حذف شد که بیانگر این است که ساختار کامپوزیت های حاصل نانو کامپوزیت ورقه ای است. این نتایج با نتایج بررسی های محققان دیگر همخوانی دارد (Ray et al., 2006; Kumar et al., 2010; Malekpour & Dinari, 2012; Farhoodi et al., 2013; Ozcalik & Tihminlioglu, 2013).

T = ضخامت فیلم (میلی متر)؛ P = فشار بخار جزیبی آب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس (۲/۶۴۲ کیلو پاسکال)؛ R_1 = رطوبت نسبی در خشکانه (۱۰۰ درصد)؛ و R_2 = رطوبت نسبی در ظرف (صفر درصد) است. این آزمون برای هریک از نمونه ها سه بار تکرار شد.

خصوصیات حرارتی

پایداری حرارتی فیلم های کامپوزیت با استفاده از دستگاه گرما وزنی سنج^۱ (Q500, TA instrument, Rheometric Scientific, USA) در اتمسفر آرگون بررسی شد. نمونه ها از دمای ۲۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه حرارت داده شدند (Kumar et al., 2010).

تجزیه و تحلیل داده ها

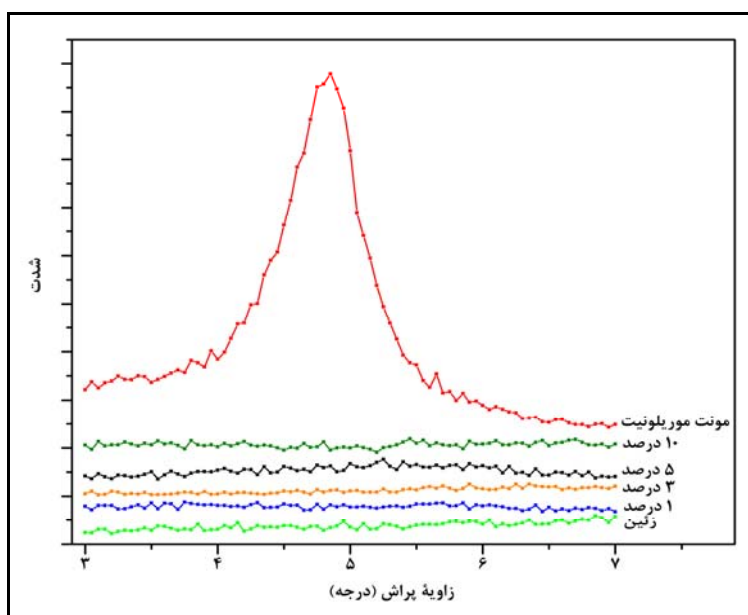
برای تجزیه و تحلیل آماری داده ها، تمام آزمایش ها در سه تکرار اجرا شد. تجزیه و تحلیل داده های آزمایش در بخش تأثیر مقادیر مونت موریلونیت بر خصوصیات مکانیکی و نفوذ پذیری نسبت به بخار آب در قالب طرح آماری بلوک های کامل تصادفی با استفاده از نرم افزار SAS (9.1) انجام گرفت.

نتایج و بحث

خصوصیات ساختاری

آزمون پراش پرتو ایکس

رایج ترین روش برای تعیین میزان پراکندگی لایه های رس نفوذ کننده در شبکه بسیار، روش پراش پرتو ایکس است که طی آن با استفاده از قانون براگ، فاصله بین صفحات رس پراکنده در شبکه بسیار اندازه گیری می شود. بر اساس تغییر در فاصله صفحات رس چهار الگوی پراش



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس مونت موریلونیت، فیلم زئین و فیلم‌های کامپوزیت حاوی مونت موریلونیت

آزمون AFM

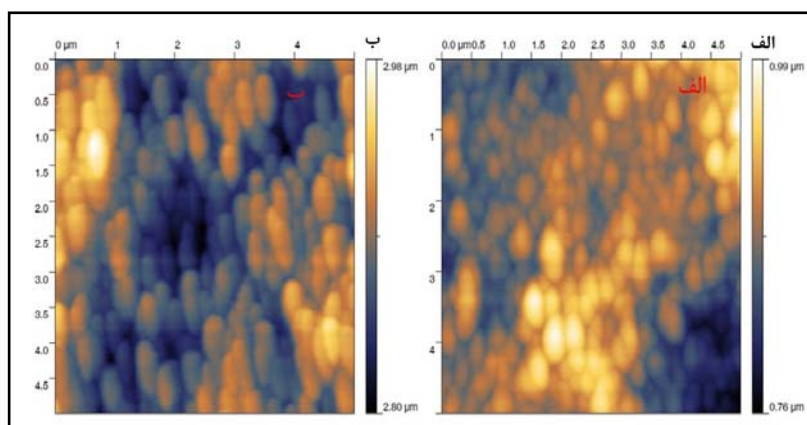
سطح ($R_a = 23/7$ نانومتر و $R_{ms} = 29/5$ نانومتر) می‌شود ولی زبری سطح فیلم حاوی ۱۰ درصد مونت موریلونیت کمتر از زبری سطح فیلم خالص زئین است (Ghanbarzadeh *et al.*, 2008).

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، توزیع اندازه گلبول‌های زئین با افزودن مونت موریلونیت یکنواخت‌تر شده است که می‌توان این پدیده را به پراکنش صفحات رس در شبکه زئین و ممانعت از به هم چسبیدن گلبول‌های زئین ارتباط داد. وانگ و همکاران نیز (Wang *et al.*, 2009) نانوکامپوزیت پلی لوریل اکریلیت^۳ و نانورس (لاپونیت) Laponite را مطالعه و گزارش کرده‌اند که نانوصفحات رس روی ذرات بسیار قرار می‌گیرند و ذرات هیبریدی بزرگتری تشکیل می‌دهند. این پدیده در مورد نانوکامپوزیت‌های زئین- مونت موریلونیت نیز قابل انتظار است.

شکل شناسی سطح فیلم‌ها و مقدار زبری آنها با آزمون AFM بررسی شد (شکل ۲). شکل ۲ نشان می‌دهد، فیلم خالص زئین دارای شبکه‌ای غیر یکنواخت، سطحی تقریباً ناصاف و با پستی و بلندی‌های زیاد ($R_a = 27/7$ نانومتر و $R_{ms} = 36/7$ نانومتر) است. تصاویر حاصل از این آزمون نشان می‌دهد که، ریز ساختار سطح فیلم‌های نانوکامپوزیت، به طور قابل توجهی تحت تأثیر میزان مونت موریلونیت قرار دارد یعنی با افزایش میزان مونت موریلونیت، زبری سطح فیلم‌ها کاهش می‌یابد؛ به طوری که با افزودن یک و سه درصد مونت موریلونیت فاکتور R_a به ترتیب به $17/4$ و $17/8$ نانومتر و فاکتور R_{ms} به $23/1$ و $22/7$ نانومتر کاهش می‌یابد. مشاهده شده است که افزایش میزان مونت موریلونیت تا ۱۰ درصد، نسبت به سایر نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، منجر به افزایش زبری

1- Average Surface Roughness
3- Poly Lauryl Acrylate (PLA)

2- Root Mean Squared

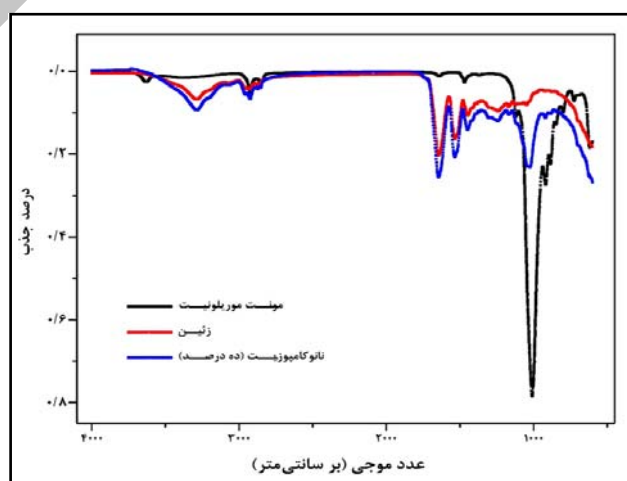


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (الف) فیلم زئین خالص و (ب) فیلم کامپوزیت زئین حاوی ده درصد مونت موریلونیت

آزمون FTIR

نتیجه جدا شدن لایه‌های رس است. همان طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، در ناحیه ۱۴۷ بر سانتی‌متر در طیف مونت موریلونیت یک پیک مربوط به پیوند C-H گروه‌های عاملی روی سطح مونت موریلونیت وجود دارد؛ این پیک در طیف نانوکامپوزیت حذف شده است که می‌تواند به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی باشد. پیک دیگری در طیف مونت موریلونیت و در ناحیه ۳۶۳۵ بر سانتی‌متر دیده می‌شود که مربوط به گروه‌های OH آزاد است و در نانوکامپوزیت ناپدید شده است. حذف این پیک بیانگر شرکت کردن این گروه‌ها در پیوندهای هیدروژنی است (Chen *et al.*, 2001; Ozcalik & Tihminlioglu, 2013).

طیف FTIR مربوط به مونت موریلونیت، فیلم زئین و نانوکامپوزیت زئین- مونت موریلونیت در شکل ۳ دیده می‌شود. باند کششی سیلیکون- اکسیژن (Si-O) در ناحیه ۹۵۰ تا ۱۱۰۰ بر سانتی‌متر پیک می‌دهد. این باند اهمیت ویژه‌ای در نانوکامپوزیت‌های حاوی سیلیکات‌های لایه‌ای دارد. این باند جذبی در سیلیکات‌های لایه‌ای باز نشده (تجمع یافته) گسترده است، در حالی که با افزایش ورقه‌ای شدن رس در نانوکامپوزیت‌ها، پیک مربوط به آن باریک می‌شود. به علاوه باند Si-O در نانوکامپوزیت‌های زئین - مونت موریلونیت به عدد موجی بالاتر جا به جا شد که به دلیل قوی‌تر شدن این پیوند و به احتمال زیاد در

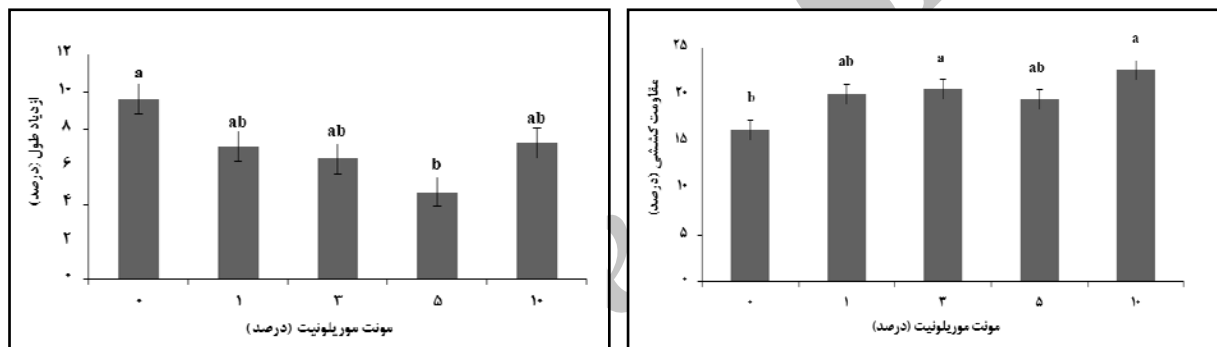


شکل ۳- طیف‌های FTIR مونت موریلونیت، فیلم زئین و فیلم کامپوزیت زئین حاوی مونت موریلونیت

خصوصیات مکانیکی

درصد) به ترتیب در نانو کامپوزیت‌های زئین حاوی ۱۰ و صفر درصد مونت موریلونیت دیده می‌شود. افزایش فاصله لایه‌های مونت موریلونیت و وارد شدن زنجیره بسپاری به داخل لایه‌های مونت موریلونیت به صورت بین لایه‌ای و پوسته‌ای باعث بهبود خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها می‌شود. همچنین، دلیل بهبود خصوصیات مکانیکی این فیلم‌ها را می‌توان به وجود رس با نسبت منظر بالا و در نتیجه افزایش ناحیه بین سطحی بسپار و پرکننده و برقراری پیوندهای هیدروژنی قوی بین دو فاز مرتبط دانست (Kumar et al., 2010; Majdzadeh et al., 2010).

نتایج مربوط به خصوصیات مکانیکی فیلم زئین و کامپوزیت‌های حاوی زئین و مونت موریلونیت شده در شکل ۴ ارائه شده است. میزان مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول برای فیلم زئین فاقد مونت موریلونیت به ترتیب برابر ۱۶/۲۴ مگاپاسکال و ۹/۶۵ درصد است. تجزیه و تحلیل داده‌ها نشان می‌دهد که افزایش میزان مونت موریلونیت تأثیر معنی‌داری بر مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول فیلم‌های زئین دارد. بیشترین میزان مقاومت کششی (۲۲/۶۲ مگاپاسکال) و درصد ازدیاد طول (۹/۶۵)



شکل ۴- خصوصیات مکانیکی فیلم زئین و فیلم‌های کامپوزیت زئین حاوی مونت موریلونیت (میانگین‌ها با حروف مشترک در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌دار ندارند).

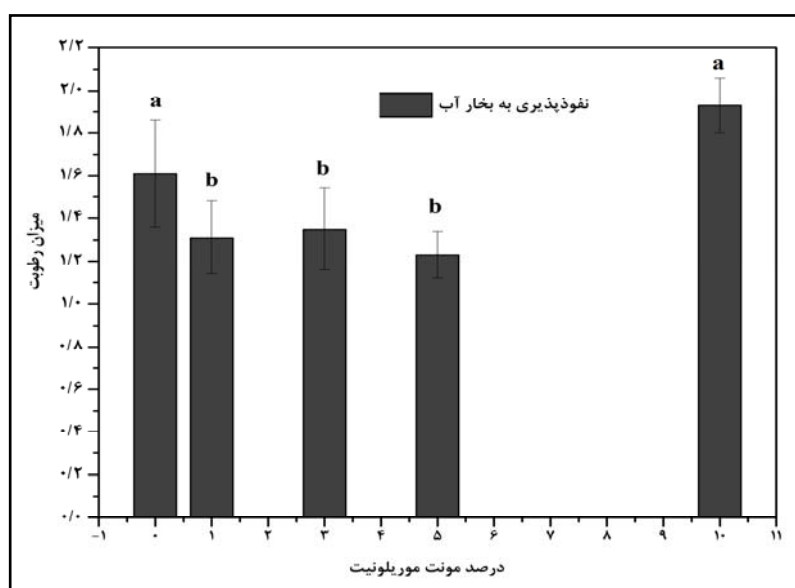
که این کاهش با نتایج ذکر شده در منابع (کیتوزان- مونت موریلونیت: ۲۵/۴ درصد (Rhim, 2007)، نشاسته- مونت موریلونیت: ۳۴/۲ درصد (Tang et al., 2008) و ایزوله پروتئین سویا- مونت موریلونیت: ۲۲/۱ درصد (Kumar et al., 2010))، قابل مقایسه است. کاهش نفوذپذیری نسبت به رطوبت در حضور ذرات مونت موریلونیت به دلیل نسبت منظر بالای صفحات رس و بنابراین افزایش طول مسیر عبور مولکول‌های بخار آب از درون بسپار و به تأخیر انداختن فرایند انتشار در شبکه پروتئینی است (Rhim, 2007; Ray et al., 2006). نفوذپذیری نسبت به بخار آب در مورد فیلم‌های حاوی ۱۰ درصد مونت موریلونیت به طور معنی‌داری افزایش

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

میزان جذب آب نانو کامپوزیت‌های تهیه شده که با استفاده از آزمون نفوذپذیری نسبت به بخار آب اندازه‌گیری شد، در شکل ۵ آورده شده است. کمترین میزان نفوذپذیری (۱/۲۳ گرم × میلی‌متر / مترمربع × ساعت × کیلوپاسکال) و بیشترین میزان نفوذپذیری (۱/۹۳ گرم × میلی‌متر / مترمربع × ساعت × کیلوپاسکال) به بخار آب به ترتیب مربوط به فیلم‌های حاوی ۵ و ۱۰ درصد مونت موریلونیت است. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، با افزایش میزان مونت موریلونیت از صفر درصد (فیلم زئین فاقد مونت موریلونیت) به ۵ درصد، جذب رطوبت از ۱/۷۳ به ۱/۲۳ (حدود ۲۸ درصد) کاهش می‌یابد

می‌یابد. این افزایش را می‌توان به طبیعت آبدوست مونت موریلونیت و همچنین آرایش صفحات رس در شبکه بسیار ارتباط داد. نفوذپذیری نسبت به بخار آب علاوه بر این که تحت تأثیر ساختار نانوکامپوزیت (بین لایه‌ای، ورقه‌ای) قرار دارد، به نحوه آرایش صفحات رس در شبکه بسیار نیز

بستگی دارد. کمترین میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب در شرایطی حاصل می‌شود که صفحات رس عمود بر مسیر انتشار آرایش یابند و چنانچه زاویه قرارگیری صفحات از این حالت تغییر یابد، میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب افزایش می‌یابد (Bharadwaj, 2001).

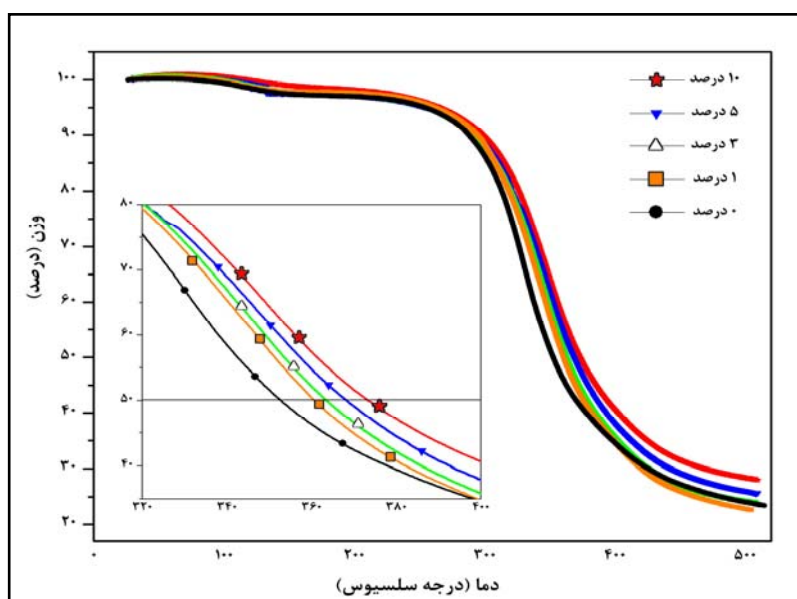


شکل ۵- نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم زئین و فیلم های کامپوزیت زئین حاوی مونت موریلونیت (میانگین‌ها با حروف مشترک در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌دار ندارند.)

۳۵۳ به ۳۷۳ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد. طبق این شکل با افزایش میزان مونت موریلونیت دمای تخریب حرارتی افزایش یافت که نشان دهنده توزیع مناسب لایه‌های مونت موریلونیت در شبکه پروتئینی است که به عنوان سد حرارتی مناسب عمل می‌کنند (Rhim *et al.*, 2006, 2007; Song *et al.*, 2013). طبق نتایج به دست آمده از تحقیقات کومار (Kumar, 2009)، با افزایش میزان مونت موریلونیت از صفر به ۵ درصد، دمای افت وزن ۵۰ درصد از ۳۵۵/۵ به ۳۷۷/۳ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد.

خصوصیات حرارتی

نمودار TGA به منظور شرح پایداری حرارتی کامپوزیت‌ها با اندازه‌گیری کاهش وزن حاصل از تشکیل مواد فرار استفاده می‌شود. شکل ۶ دو مرحله تخریب حرارتی را نشان می‌دهد. مرحله اول مربوط است به کاهش وزن ترکیبات با وزن مولکولی کم مانند نرم‌کننده و حلال از دمای ۷۰ تا ۱۸۰ درجه سلسیوس و مرحله دوم (۲۷۰ تا ۴۳۰ درجه سلسیوس) مربوط به تخریب پروتئین است. با افزایش میزان مونت موریلونیت از صفر به ۱۰ درصد، دما در نقطه مربوط به افت وزن ۵۰ درصد از



شکل ۶- نمودار TGA فیلم زئین و فیلم‌های کامپوزیت زئین حاوی مونت موریلونیت

بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر

به منظور تولید فیلم زئین با ویژگی‌های مطلوب مورد نظر جهت کاربرد در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی، بهینه‌سازی به صورت مطالعه سطح پاسخ تک فاکتوری با استفاده از نرم‌افزار Design Expert با توجه به نتایج به دست آمده انجام شد. به منظور حصول ویژگی‌های مورد

نظر، بهترین سطح مونت موریلونیت ۲/۸۴ درصد به دست آمد. با اعمال این شرایط خصوصیات فیلم نانوکامپوزیتی زئین به صورت مقادیر ارائه شده در جدول ۱ پیش‌بینی شده است. مقادیر واقعی حاصل از اندازه‌گیری نیز در جدول ۱ آورده شده است که به طور کلی با مقادیر پیش‌بینی شده تطابق خوبی را نشان می‌دهند.

جدول ۱- مقادیر پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده در شرایط بهینه

مطلوبیت	دمای افت وزن ۵۰ درصد	درصد ازدیاد طول	استحکام کششی	نفوذپذیری نسبت به بخار آب	درصد مونت موریلونیت	
۰/۷۴	۳۶۳/۵۶	۵/۹۶	۲۱/۱۴	۱/۲۸	۲/۸۴	مقادیر پیش‌بینی شده
	۳۶۳/۴۵	۶/۴۱	۲۰/۵۸	۱/۳۵	۳	مقادیر اندازه‌گیری شده

نتیجه‌گیری

در الگوهای پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌های حاصل، قله مربوط به مونت موریلونیت حذف شده است که بیانگر پراکنش خوب لایه‌های مونت موریلونیت در شبکه زئین و ایجاد ساختار ورقه‌ای است. همچنین، طبق نتایج

به دست آمده از آزمون FTIR، تعامل بین مونت موریلونیت و شبکه زئین بیشتر از طریق پیوندهای هیدروژنی است. میزان مونت موریلونیت تأثیر معنی‌داری بر خواص مکانیکی، حرارتی و نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌ها دارد که این امر به دلیل پراکنده شدن لایه‌های

پلی ساکاریدی نیز استفاده می شود. از آنجا که فیلم های تهیه شده از زیست پلیمرها مثل سایر فیلم های پروتئینی و پلی ساکاریدی از نظر خواص مکانیکی و ممانعت در برابر بخار آب عملکرد ضعیفی دارند، برابر نتایج به دست آمده از تحقیقات ترکیب آنها با فیلم زئین به دلیل خواص مکانیکی مناسب (مقاومت کششی بالا و کشش پذیری کم) و نفوذ پذیری ناچیز در برابر بخار آب، می تواند راه حل مناسبی برای بهبود خواص این فیلم ها باشد.

مونت موریلونیت در شبکه پروتئینی و مدول الاستیسیته بالای آن است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که اثر تقویت کنندگی مونت موریلونیت اصلاح شده روی خواص فیلم زئین می تواند کاربرد زیست بسپار زئین را به عنوان جایگزین بسپارهای مصنوعی افزایش دهد. زئین ذرت علاوه بر اینکه به عنوان پوشش و فیلم به صورت مسقل در بسته بندی مواد غذایی به کار می رود، برای تهیه فیلم های چند لایه با فیلم های زیست تخریب پذیر دیگر به خصوص انواع پروتئینی و

مراجع

- Almasi, H., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A. A. 2010. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *Int. J. Biol. Macromol.* 46, 1-5.
- Avella, M. De Vlieger, J. and Fischer, S. 2004. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chem.* 93, 467-474.
- Bharadwaj, R. K. 2001. Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromol.* 34, 9189-9192.
- Bradley, E. L., Castle, L. and Chaudhry, Q. 2011. Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries. *Trends Food Sci. Tech.* 22, 604-610.
- Cabedo, L., Lagaron, J. M. and Saura, J. J. 2005. Development of amorphous PLA-montmorillonite nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 40, 1785-1788.
- Chang, P. R., Jian, R., Yu, J. and Ma, X. 2010. Starch-based composites reinforced with novel chitin nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* 80, 420-425.
- Chen, G., Liu, S., Chen, S. and Qi, Z. 2001. FTIR spectra, thermal properties, and dispersibility of a polystyrene/montmorillonite nanocomposite. *Macromol. Chem. physics.* 202, 1189-1193.
- Dangaran, K., Tomasula, P. M. and Qi, P. 2009. Structure and function of protein-based edible films and coatings. In: Embuscado M. E. and Huber K. C. (Eds) *Edible films and coatings for food applications*, Springer, USA, 25-57.
- Farhoodi, M., Mousavi, S. M., Sotudeh-Gharebagh, R., Emam-Djomeh, Z. and Oromiehie, A. 2013. Migration of aluminum and silicon from PET/clay nanocomposite bottles into acidic food stimulant. *Packag. Technol. Sci.* 27, 161-168.
- Ghanbarzadeh, B. and Oromiehie A. 2008. Biodegradable biocomposite films based on whey protein and zein: Barrier, mechanical properties and AFM analysis. *Int. J. Biol. Macromol.* 43, 203-215.
- Henriette, M. C. 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Res. Int.* 42, 1240-1253.
- Kumar, P. 2009. Development of bio-nanocomposite films with enhanced mechanical and barrier properties using extrusion processing. A dissertation submitted to the graduate faculty of North Carolina State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, 1-280.
- Kumar, P., Sandeep, K. P., Alavi, S. V., Truong, D. and Gorga, R. E. 2010. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion. *J. Food Eng.* 100, 480-489.

- Lagaron, L. M. 2010. Natural micro and nanobiocomposites with enhanced barrier properties and novel functionalities for food biopackaging applications. *Trends Food Sci. Tech.* 21, 528-536.
- Lagaron, L. M. and Lopez-Rubio, A. 2011. Nanotechnology for bioplastics: opportunities, challenges and strategies. *Trends Food Sci. Tech.* 22, 611-617.
- Ma, X., Chang, P. R., Yang, J. and Yu, J. 2009. Preparation and properties of glycerol plasticized-peastarch/zinc oxide-starch bionanocomposites. *Carbohydr. Polym.* 75, 472-478.
- Majdzadeh, K. and Nazari, B. 2010. Improving the mechanical properties of thermoplastic starch/poly (vinyl alcohol)/clay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 70, 1557-1563.
- Malekpour, S. and Dinari, M. 2012. Polymer/organosilica nanocomposites based on polyimide with benzimidazole linkages and reactive organoclay containing isoleucine amino acid: Synthesis, characterization and morphology properties. *Mater. Res. Bull.* 47, 2336-2343.
- Maria, B. 2012. Protein-based films and coatings. In: Elizabeth A. B., Hagenmaier, R. and Bai, J. (Eds) *Edible coatings and films to improve food quality*. CRC Press. N. Y. USA. 13-79.
- Marlene, R., Christopher, J. G. and La'szlo', G. 2004. Hyper branched polymer/ montmorillonite clay nanocomposites. *Polym.* 45, 949-960.
- Moura, M. R. and Aouada, F. A. 2009. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxyl propyl methyl cellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles. *J. Food Eng.* 92, 448-453.
- Mauricio-Iglesias, M., Peyron, S., Guillard, V. and Gontard, N. 2010. Wheat gluten nanocomposite films as food-contact materials: migration tests and impact of a novel food stabilization technology (high pressure). *J. Appl. Polym. Sci.* 116, 2526-2535.
- Nguyen, Q. T. and Baird, D. G. 2007. An improved technique for exfoliating and dispersing nanoclay particles into polymer matrices using supercritical carbon dioxide. *Polym.* 48, 6923-6933.
- Ozcalik, O. and Tihminlioglu, F. 2013. Barrier properties of corn zein nanocomposite coated polypropylene films for food packaging applications. *J. Food Eng.* 114, 505-513.
- Padua, G. W. and Qin W. 2002. Formation and properties of corn zein films and coatings. In: Gennadios, A. (Ed) *Protein-based films and coatings*. CRC Press. N. Y. USA. 43-69.
- Ray, S. Quek, S.Y., Easteal, A. and Chen X. D. 2006. The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging. *Int. J. Food Eng.* 2(4): 1-13.
- Rhim, J. W. 2007. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Crit. Rev. Food Sci.* 47, 411-433.
- Rhim, J. W., Hong, S. I. and Park, H. M. 2006. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *J. Agric. Food Chem.* 54, 5814-5822.
- Robinson, D. K. R. and Morrison, M. J. 2010. Nanotechnologies for food Packaging. *Rep. Sci. tech. res. Trends.* 1-14.
- Schmidt, B., Katiyar, V., Plackett, D., Larsen, E. H., Gerds, N., Bender Koch, C and Petersen, J. H. 2011. Migration of nanosized layered double hydroxide platelets from polylactide nanocomposite films. *Food Addit. Contam.* 28(7): 956-966.
- Singh, A., Kojimo, L. and Gilaro, J. 2000. High-temperature polymer/inorganic nanocomposites. *US Pat.* 6, 057,035.
- Smolander, M. and Chaudhry, Q. 2010. Nanotechnologies in Food Packaging. In: Chaudhry, Q., Castle, L. and Watkins, R. (Eds) *Nanotechnologies in Food*. RSC Press. UK. 86-99.
- Song, N. B., Song, H. Y., Jo, W. S. and Song, K. B. 2013. Physical properties of a composite film containing sunflower seed meal protein and its application in packaging smoked duck meat. *J. Food Eng.* 116, 789-795.

خواص مکانیکی، ممانعتی و حرارتی فیلم های نانو...

- Sorrentino, A. Gorrasi, G. and Vittoria, V. 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends Food Sci. Tech.* 18, 84-95.
- Sothornvit, R. Rhim, J. W. and Hong, S. I. 2009. Effect of nanoclay type on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite films. *J. Food Eng.* 91, 468-473.
- Tang, X., Alavi, S. and Herald, H. J. 2008. Barrier and mechanical properties of starch-clay nanocomposite films. *Cereal Chem.* 85(3): 433-439.
- Wang, T., Colver, P. G., Bon, S. A. F. and Keddie, J. L. 2009. Soft polymer and nano-clay supracolloidal particles in adhesives: synergistic effects on mechanical properties. *Soft Mater.* 5, 3842-3849.

Archive of SID

Mechanical, Barrier and Thermal Properties of Zein/Montmorillonite Nanocomposite

Z. Davarpanah*, J. Keramat, N. Hamdami, M. Shahedi and T. Behzad

* Corresponding Author: Ph. D Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, P. O. Box: 81746-73441, Isfahan, Iran. Email: z.davarpanahvarnosfaderani@gmail.com
Received: 20 February 2015, Accepted: 22 August 2015

The use of nanofillers is a good strategy to improve the properties of biopolymer-based packaging films. The present study prepared zein-based nanocomposite film containing montmorillonite using the solvent casting method. Mechanical, barrier, and thermal properties of the film were investigated. The x-ray diffraction patterns indicated that the composite film has an exfoliated structure. The results showed that the montmorillonite significantly improved the mechanical, barrier, and thermal properties of the zein film. The highest elongation (9.65%) and tensile strength (22.62 MPa) were obtained for the zein nanocomposites containing 0 and 10% montmorillonite, respectively. Increasing the montmorillonite content from 0% to 5% decreased the water vapor permeability of the zein film from 1.73 to 1.23 (28%). This parameter significantly increased (1.93) in film containing 10% montmorillonite. The thermal degradation temperature of zein film increased (from 353 to 373 °C) by increasing the montmorillonite content from 0% to 10%. The results revealed that a small amount of montmorillonite can improve the mechanical and barrier properties of zein film, although uniform dispersion of montmorillonite in the zein network is essential to improving the properties of the film.

Keyword: Montmorillonite, Nanofiller, Nanocomposite Film, Zein