

ساخت فیلم‌های نانوکامپوزیت آلیاژی بر پایه نشاسته / ژلاتین / نانورس به روش ریخته‌گری و تحلیل ویژگی‌های آن‌ها با روش سطح پاسخ

ساناز محمدپور ولنی، حسین بنی‌اسدی*⁺، شیما افشار

دانشکده نفت و مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش فیلم‌های نانوکامپوزیتی تشکیل شده از نشاسته/ژلاتین/نانورس با استفاده از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) با کمک نرم‌افزار Design Expert 7.0 به روش ریخته‌گری محولی ساخته شدند و ویژگی‌های فیزیکی مکانیکی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. بدین منظور نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته و درصد وزنی نانورس به عنوان متغیرهای مستقل و استحکام کششی، مدول کششی، درصد ازدیاد طول و زاویه تماس آب به عنوان متغیرهای وابسته در نظر گرفته شدند و رابطه‌های ریاضی حاکم بر این متغیرها توسط نرم‌افزار استخراج شد. نتیجه‌ها نشان داد که استحکام و مدول کششی با افزایش میزان نانوذره و نیز کاهش سهم ژلاتین در نانوکامپوزیت، افزایش می‌یابند؛ در حالی که درصد افزایش طولی رفتار و ارون نشان می‌دهد. همچنین میزان آب‌گریزی سطح در حضور نانوذره و مقدارهای کم‌تر ژلاتین افزایش می‌یابد. در ادامه بهینه‌سازی فرایند تولید انجام شد و مقدارهای نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته و درصد نانوذره برای داشتن بهینه مقدار استحکام کششی و آب‌دوستی سطح توسط نرم‌افزار معرفی شد. نانوکامپوزیت پایانی با مشخصه‌های بهینه ساخته شدند و با آزمون‌های FT-IR، SEM، XRD، زاویه تماس آب و زیست‌تخریب‌پذیری مورد بررسی قرار گرفتند. نتیجه‌ها نشان داد که لایه‌های رسی به خوبی درون بستر پلیمری متورم شده‌اند و ساختار میان‌افزوده (Intercalated) و نیز توزیع خوب و مناسب نانوذره درون بستر پلیمری به دست آمده است. فیلم‌های نانوکامپوزیتی تخریب‌پذیری خوبی از خود نشان دادند به طوری که طی ۶ هفته ۴۰٪ کاهش وزن دیده شد. می‌توان نتیجه گرفت فیلم‌های ساخته شده پتانسیل کاربرد در بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر مواد غذایی را دارند.

کلمات کلیدی: نشاسته؛ ژلاتین؛ نانورس؛ روش پاسخ؛ نانوکامپوزیت؛ بسته‌بندی

KEYWORDS: Starch; Gelatin; Nanoclay; RSM; Nanocomposite; Packaging.

مقدمه

در طبیعت تجزیه نمی‌شود و مشکل‌های دفع در طبیعت را دارد. افزون بر این، طراحی و ساخت بسته‌بندی‌های پلاستیکی انرژی زیادی را صرف می‌کند؛ در نتیجه مقدار زیادی کربن دی‌اکسید آزاد می‌کنند که به گرم‌تر شدن زمین منجر می‌شود [۱-۳].

پلاستیک‌های مصنوعی به دلیل ویژگی‌های دلخواه و هزینه پایین به میزان گسترده‌ای در بسته‌بندی مواد غذایی و فرآورده‌های غیرغذایی استفاده می‌شوند. از جمله این پلاستیک‌ها می‌توان به پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن و پلی‌استایرن اشاره نمود. بسته‌بندی‌های پلاستیکی

+E-mail: hbaniasadi@srbiau.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

مطالعات نشان داده‌اند که ترکیب ژلاتین با پلیمرهای دیگر از جمله نشاسته منجر به بهبود ویژگی‌های فرآیندپذیری و مکانیکی می‌شود [۸، ۹]. ولی باید توجه داشت که کماکان ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های تشکیل شده از نشاسته و ژلاتین برای کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی مناسب نیست. یکی از راه‌های بهبود خواص مکانیکی پلیمرها استفاده از نانوذره‌ها است [۱۴-۱۲]. از میان نانوذره‌های گوناگونی که در این زمینه استفاده شده‌اند، نانورس یکی از پرکاربردترین آن‌ها است که توانسته به میزان چشمگیری ویژگی‌های مکانیکی و همچنین نفوذپذیری در برابر بخار آب فیلم‌های بر پایه نشاسته را بهبود دهد [۱۶، ۱۵، ۷].

تانگ‌دی‌سوتورن^۱ و همکاران [۹]، ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های نشاسته و ژلاتین را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها در زمینه تأثیر غلظت ژلاتین بر ویژگی‌های مکانیکی و حلالیت فیلم بر پایه نشاسته دارای گلیسرول تمرکز نمودند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که افزایش غلظت ژلاتین باعث افزایش استحکام کششی می‌شود ولی در برابر حلالیت آب و درصد ازدیاد طول کم می‌شود. آن‌ها نشان دادند که فیلم‌های دارای ۳۰ درصد ژلاتین بالاترین استحکام کششی را دارند. *حیدری* و همکاران [۷] ویژگی‌های نانوکامپوزیت زیست‌تخریب‌پذیر نشاسته ذرت/خاک رس را به منظور کاربرد بسته بندی مواد غذایی مورد پژوهش قرار دادند. آن‌ها از روش سطح پاسخ^۲ به منظور بررسی اثر نانورس و گلیسرول بر برخی ویژگی‌های فیلم نشاسته ذرت استفاده نمودند. آن‌ها رابطه‌های ریاضی ارائه نمودند که وابستگی برخی پارامترها مانند شفافیت، مدول کششی، استحکام کششی و آب‌دوستی سطح را به درصد وزنی نانورس و گلیسرول مرتبط می‌ساخت.

استراوسزیک^۳ و همکاران [۱۶] فیلم کامپوزیت ژلاتین ماهی - نانورس را به روش محلولی ساختند و به بررسی ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی آن‌ها پرداختند. آن‌ها نشان دادند که استحکام کششی در حضور نانورس از $30/2 \pm 31/37$ MPa به $40/3 \pm 71/30$ MPa افزایش می‌یابد. همچنین نشان دادند که نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب در حضور نانورس به میزان زیادی کاهش می‌یابد. *تانگ*^۴ و همکاران [۱] ویژگی‌های مکانیکی نشاسته-نانورس را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها از روش مذاب و با استفاده از اکسترودر فیلم‌ها را ساختند. آن‌ها نشان دادند که ویژگی‌های مکانیکی و سدگری فیلم‌های بر پایه نشاسته به میزان چشمگیری در حضور نانورس بهبود می‌یابد؛ به طوری که با افزایش نانورس مقدار استحکام کششی بین ۱۵ تا ۹۲٪ و نفوذپذیری بخار آب نیز بین ۲۲ تا ۶۷٪ کاهش می‌یابد.

افزایش تولید و حجم مصرف پلاستیک‌ها در زندگی روزمره بشر منجر به انباشتگی بزرگی از دور ریزهای پلاستیکی غیر قابل تجزیه شده و این امر سبب ایجاد مشکل‌های زیست محیطی زیادی شده است. با توجه به این که بیش تر مواد پلیمری سنتزی نفتی به طور مشخص پایدار هستند، این موضوع به یک مشکل جدی تبدیل شده است و نیاز به اقدام فوری برای رفع مشکل محیط زیست احساس می‌شود [۴]. همچنین برخی از پژوهش‌های اخیر مشخص کرده‌اند که بسته‌بندی‌های پلاستیکی می‌تواند باعث ایجاد سرطان نیز شوند. یکی دیگر از مشکل‌های مواد پلاستیکی دشواری تجزیه و برگشت ناپذیر بودن آن‌ها است زیرا این دسته از مواد از فرآورده‌های نفتی و ذغال سنگ تولید می‌شوند و تجزیه آن‌ها سال‌ها به طول خواهد انجامید [۵].

تولید و استفاده از مواد بسته‌بندی بر پایه‌ی پلیمرهایی که از منبع‌های تجدیدپذیر مشتق شده‌اند می‌تواند یک راه حل مناسب برای این مشکل‌ها باشد؛ همچنین افزایش علاقه در جهت کاهش اثرهای زیست محیطی تولید شده به وسیله‌ی زباله‌های پلاستیکی به ویژه از بخش بسته‌بندی مواد غذایی، منجر به پژوهش و توسعه صنعت مواد بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر شده است [۶]. در کشورهای توسعه یافته پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه ساخت پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر آغاز شده است به طوری که پس از دور ریخته شدن این ظروف، پس از گذشت یک الی دو هفته تبدیل به آب و کربن دی اکسید می‌شوند و از بین می‌روند [۱]. برخی از مشهورترین پلیمرهای زیستی عبارت است از: نشاسته، ژلاتین، کیتوسان، صمغ عربی، صمغ گوار، آلژینات‌ها، پکتین‌ها و سلولز. این مواد همگی زیست‌تخریب‌پذیر و دوستدار محیط زیست هستند و در بدن بیش تر جانداران یافت می‌شوند.

استفاده از زیست پلیمرها به عنوان مواد بسته‌بندی دوست‌دار طبیعت به میزان زیادی مطالعه شده است [۱]. از این بین، یکی از پرکاربردترین آن‌ها نشاسته است که به میزان زیادی یافت می‌شود، زیست‌تخریب‌پذیری خوبی دارد و قیمت آن نیز پایین است. با این وجود فیلم‌های ساخته شده از نشاسته خالص از استحکام مکانیکی و فرآیندپذیری مناسب برخوردار نیستند [۷]. یکی از روش‌های غلبه بر این محدودیت‌ها استفاده از پلیمرهای دیگر با فرآیندپذیری مناسب در کنار نشاسته است [۸، ۹]. یکی از این پلیمرها ژلاتین است. ژلاتین یک پروتئین تشکیل دهنده مواد غذایی است که از آبکافت جزئی کلاژن به دست می‌آید [۱۰، ۱۱].

(۱) Tongdeesoontorn

(۲) Response Surface Method, RSM

(۳) Staroszczyk

(۴) Tang

جدول ۱- متغیرها و مقدارهای آن‌ها برای روش CCD.

سطح متغیر	متغیر مستقل اول (A) نسبت وزنی ژلاتین به نشاسته (G/S)	متغیر مستقل دوم (B) درصد وزنی نانورس
-۱	۰/۵	۰
۰	۱	۳/۵
+۱	۱/۵	۷

جدول ۲- آزمایش طراحی شده به وسیله نرم‌افزار Design Expert

ردیف	نسبت وزنی ژلاتین به نشاسته (G/S)	درصد وزنی نانورس	استحکام کششی (MPa)	مدول کششی (MPa)	درصد ازدیاد طول (%)	زاویه تماس (°)
۱	۱	۷	۵۸/۹۰	۲۵/۴۵	۴/۴۴	۷۷/۵۰
۲	۱	۳/۵	۶۲/۷۹	۲۴/۴۱	۵/۳۲	۵۹/۶۲
۳	۱	۳/۵	۶۲/۷۹	۲۴/۴۱	۵/۳۲	۵۹/۶۲
۴	۱	۳/۵	۶۲/۷۹	۲۴/۴۱	۵/۳۲	۵۹/۶۲
۵	۱/۵	۰	۵۰/۸۵	۲۱/۱۱	۶/۸۱	۴۲/۲۵
۶	۱/۵	۳/۵	۵۹/۸۹	۲۳/۶۱	۶/۰۷	۵۳/۶۱
۷	۱	۳/۵	۶۲/۷۹	۲۴/۴۱	۵/۳۲	۵۹/۶۲
۸	-۰/۵	۳/۵	۵۷/۳۱	۲۵/۹۳	۵/۱۰	۸۴/۳۹
۹	۱/۵	۷	۵۶/۱۰	۲۵/۰۷	۴/۸۱	۷۱/۵۶
۱۰	۱	۰	۵۳/۵۶	۲۱/۹۹	۶/۱۹	۵۲/۴۲
۱۱	-۰/۵	۷	۵۴/۲۲	۲۶/۵۳	۳/۸۳	۸۴/۳۹
۱۲	-۰/۵	۰	۴۶/۸۴	۲۳/۴۰	۵/۷۳	۶۱/۶۷
۱۳	۱	۳/۵	۵۸/۶۲/۷۹	۲۴/۴۱	۵/۳۲	۵۹/۶۲

از نرم‌افزار Design Expert 7.0 انجام پذیرفت و رابطه‌های ریاضی حاکم بین متغیرهای مستقل ارایه شد. چگونگی تأثیر دو پارامتر مستقل بر روی متغیرهای وابسته به صورت گرافیکی بررسی شد و درصد بهینه این دو متغیر معرفی شد. همچنین ویژگی‌های ساختاری و زیست‌تخریب‌پذیر فیلم‌های بهینه ساخته شده کاملاً بررسی شد.

بخش تجربی

مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش عبارتند از: نشاسته ذرت از شرکت Reagents Duksan کشور کره، ژلاتین باکتریولوژیکی از شرکت Sigma-Aldrich، نانورس با مش بندی زیر ۸۵ μm تهیه شده از شرکت خاک چینی و گلیسیرین از شرکت Sigma-Aldrich.

طراحی آزمایش

به منظور ساخت نمونه‌ها طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ و با کمک نرم‌افزار Design Expert 7.0 انجام پذیرفت. بدین منظور

نوشتیروانی و همکاران [۱۷] ویژگی‌های ریزساختاری و فیزیکی فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر پایه‌ی نشاسته/پلی‌وینیل‌الکل/نانورس را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها به منظور بهبود ویژگی‌های فیلم نشاسته از پلی‌وینیل‌الکل به عنوان یک پلیمر سازگار با نشاسته و نانورس (با درصدهای وزنی ۱، ۳، ۵ و ۷٪) به عنوان یک نانوپرکننده استفاده کردند. نتایج آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که ساختار فیلم‌های نانوکامپوزیت‌های زیستی همگن با توزیع مناسب و یکنواخت نانوذره حاصل شده است؛ همچنین حضور پلی‌وینیل‌الکل و نانورس در فیلم نشاسته منجر به بهبود چشم‌گیر ویژگی‌های مکانیکی و نفوذناپذیری در برابر بخار آب شده است.

در این پژوهش از ترکیب نشاسته/ژلاتین/نانورس برای ساخت فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر نانوکامپوزیتی برای بسته‌بندی مواد غذایی استفاده شده است. نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته و نیز درصد وزنی نانورس به عنوان متغیرهای مستقل و ویژگی‌های مکانیکی و آب‌دوستی به عنوان متغیرهای وابسته در نظر گرفته شده‌اند. طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) و با استفاده

فیلم‌های تولید شده از نرم کننده گلیسیرین استفاده شد. طبق مطالعات انجام شده [۷] درصد بهینه گلیسیرین ۳۰٪ وزنی پلیمر خشک در نظر گرفته شد. پس از افزودن مقدار مناسبی از گلیسیرین مخلوط فوق به مدت یک ساعت در حمام فراصوت با دمای 50°C قرار داده شد تا مخلوطی به طور کامل یکنواخت به دست آید. مخلوط یکنواخت به دست آمده درون صفحه‌های پلاستیکی ریخته شد. صفحه‌های دارای محلول به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط قرار داده شدند تا خشک شوند. پس از خشک شدن فیلم‌ها به سادگی از سطح صفحه جدا و برای انجام آزمون‌های مربوطه استفاده شد. شایان ذکر است که وزن محلول در تمامی نمونه‌ها با استفاده از ترازوی دیجیتال ثابت نگه داشته شد. مقدار محلول در هر صفحه به گونه‌ای انتخاب شد که ضخامت فیلم نهایی حدود $50\ \mu\text{m}$ باشد. این مقدار به صورت تجربی به دست آمده است.

ساخت فیلم‌های بهینه

پس از ساخت نمونه‌های اولیه و انجام آزمایش‌های مورد نظر، مقدارهای پارامترهای وابسته اندازه‌گیری و وارد نرم‌افزار شدند (رجوع شود به بخش نتیجه‌ها). برای ساخت فیلم‌های بهینه برای برخی از ویژگی‌ها محدودیت‌هایی در نظر گرفته شد به این صورت که استحکام کششی در نرم‌افزار بیشینه مقدار انتخاب شد؛ همچنین زاویه تماس به عنوان معیاری از آب‌دوستی/آب‌گریزی نیز بیشینه در نظر گرفته شد تا فیلم‌های تولید شده کم‌ترین آب‌دوستی را داشته باشند. سپس بهینه‌سازی توسط نرم‌افزار صورت پذیرفت و نرم‌افزار با توجه به محدودیت‌های گفته شده شرایط تولید فیلم بهینه را اعلام نمود (جدول ۳). با توجه به مقدارهای معرفی شده توسط نرم‌افزار برای نسبت وزنی ژلاتین به نشاسته (۰/۸) و نیز درصد وزنی نانورس (۵/۷۷٪) فیلم‌های بهینه ساخته شدند و آزمایش‌های تکمیلی از جمله آزمون کشش، زاویه تماس، SEM، XRD، FT-IR و زیست‌تخریب‌پذیر بر روی آن‌ها انجام پذیرفت. همچنین به منظور بررسی تأثیر عملیات اتصال عرضی بر روی ویژگی‌های فیزیکی - مکانیکی نمونه‌ها، نمونه‌های بهینه ساخته شده با استفاده از گلوکارآلدئید اتصال عرضی شدند. برای انجام این فرایند مقداری گلوکارآلدئید با غلظت ۵٪ درون بشر ریخته شد. بشر گرم شد تا تبخیر صورت پذیرد. به دلیل سمی بودن بخار گلوکارآلدئید، فرایند زیر هود انجام شد. سپس نمونه‌ها به مدت یک ساعت در برابر بخار گلوکارآلدئید قرار گرفتند. سپس آزمایش‌های لازم بر روی نمونه‌های اتصال عرضی شده نیز انجام پذیرفت.

جعبه طراحی ترکیب مرکزی^۱ و انتخاب سه سطح از متغیرهای مستقل، استفاده شد [۱۸، ۷]. متغیرهای مستقل انتخاب شده نسبت وزنی ژلاتین به نشاسته (A) و درصد وزنی نانورس (B) بودند. با توجه به نتیجه‌های دیگران و نیز آزمایش‌های اولیه مقدارهای این دو متغیر مستقل مطابق جدول (۱) در نظر گرفته شد. مقدارها در نرم‌افزار وارد شدند. همچنین استحکام کششی، مدول کششی، درصد ازدیاد طول و زاویه تماس به عنوان متغیرهای وابسته در نظر گرفته شدند. جدول ۲ که شامل مقدارهای گوناگون متغیرهای مستقل است توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد و نمونه‌ها بر این اساس ساخته شدند. شایان ذکر است که مقدارهای متغیرهای وابسته پس از اندازه‌گیری در نرم‌افزار وارد شدند.

ساخت فیلم‌های نانوکامپوزیتی

مبنای ساخت فیلم‌ها $100\ \text{cc}$ محلول دارای $5\ \text{g}$ پلیمر خشک در نظر گرفته شد. محلول فوق به دو قسمت $50\ \text{cc}$ تقسیم شد و نشاسته و ژلاتین به طور جداگانه در این دو محلول حل شدند و سپس به یکدیگر افزوده شدند.

آماده‌سازی محلول نشاسته

نخست مقدار مشخصی نانورس (طبق داده‌های طراحی آزمایش جدول ۲) به $50\ \text{cc}$ آب مقطر با استفاده از فراصوت پخش شد تا مخلوط یکنواخت نانورس در آب به دست آید. سپس دمای مخلوط به 80°C افزایش داده شد (توسط حمام روغن). در این دما مقدارهای مشخصی از نشاسته ذرت (طبق داده‌های طراحی آزمایش جدول ۲) به مخلوط افزوده شد و سامانه به مدت یک ساعت توسط هم‌زن در دمای 80°C هم زده شد.

آماده‌سازی محلول ژلاتین

مقدارهای مشخصی از پودر ژلاتین (طبق داده‌های طراحی آزمایش جدول ۲) درون $50\ \text{mL}$ آب مقطر در دمای 50°C به مدت ۳ ساعت توسط هم‌زن به طور کامل حل شد. محلول شفاف و یکنواخت به دست آمده برای تولید فیلم در مرحله‌های بعدی استفاده شد.

ساخت فیلم‌های اولیه

مخلوط نشاسته/نانورس به محلول ژلاتین افزوده شد در حالی که دما در حدود 50°C ثابت نگه داشته شد. برای افزایش انعطاف‌پذیری

(۱) Central Composite Design, CCD

جدول ۳- مقادارهای بهینه متغیرهای مستقل معرفی شده توسط نرم‌افزار و مقادیر پیش‌بینی شده برای متغیرهای وابسته.

ردیف	نسبت وزنی ژلاتین به نشاسته (G/S)	درصد وزنی نانورس	استحکام کششی (MPa)	مدول کششی (MPa)	درصد ازدیاد طول (%)	زاویه تماس (°)
۱	۰/۸	۵/۷۷	۶۰/۹۰	۲۵/۶۵	۴/۵۴	۷۶/۰۰

آزمون‌ها

آزمون کشش

برای انجام این آزمون نمونه‌ها با ضخامت اندازه‌گیری شده به صورت مستطیل با طول ۱۰ cm و عرض ۱۰ mm تهیه شدند. نوار به دست آمده در دو فک دستگاه کشش ثابت شدند. دستگاه کشش مورد استفاده ساخت شرکت Stable Micro Systems کشور انگلستان بود. نیروسنج دستگاه ۵ kN انتخاب و سرعت کشش ۱ mm/min در نظر گرفته شد. آزمایش در دمای محیط انجام شد. از هر نمونه سه عدد مورد آزمایش قرار گرفتند و میانگین عددی به دست آمده شده گزارش شد.

$$D (\%) = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \times 100$$

زاویه تماس

به منظور مطالعه میزان آب‌دوستی/آب‌گریزی سطح فیلم‌های تولید شده، از اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب بر روی سطح نمونه‌ها با استفاده از روش Sessile drop به کمک دستگاه KRUSS G10 ساخت کشور آلمان استفاده شد. هرچه اندازه زاویه تشکیل بین قطره آب و سطح فیلم کم‌تر باشد نشان دهنده آب‌دوستی بیش‌تر سطح است و هر چه بیشتر باشد نشان دهنده تمایل کم‌تر آب به سطح فیلم است؛ به طوری که اگر زاویه تشکیل شده بیش از ۹۰° باشد نشان دهنده آب‌گریزی بودن سطح است.

نتیجه‌ها و بحث

طراحی آزمایش

نمونه‌ها (۱۴ عدد) با توجه به مقادارهای پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار برای نسبت وزنی ژلاتین به نشاسته و نیز درصد وزنی نانورس ساخته شدند. سپس از نمونه‌ها آزمون کشش و زاویه تماس تهیه شد. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ نشان داده شده است. در ادامه تأثیر برای نسبت وزنی ژلاتین به نشاسته و نیز درصد وزنی نانورس بر روی استحکام کششی، مدول کششی، درصد افزایش طول و زاویه تماس بررسی خواهد شد.

تأثیر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته و درصد نانورس بر روی استحکام کششی پس از وارد نمودن داده‌های مربوط به استحکام کششی نمونه‌ها (به دست آمده از آزمون کشش) نرم‌افزار رابطه درجه دوم را برای وابستگی استحکام کششی به نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته (A) و درصد نانورس (B) ارایه نمود (جدول ۴).

پراش پرتو ایکس XRD از پراش پرتو ایکس با زاویه کم (XRD) برای تعیین ساختار مواد تولید شده استفاده شد. آزمایش‌ها توسط دستگاه X'Pert PRO ساخت کشور هلند با طول موج ۰/۱۵۰۶ nm، ولتاژ ۴۰ kV و شدت جریان ۴۰ mA با نرخ اسکن ۱ %/s صورت پذیرفت. فاصله‌های بین لایه‌ای طبق رابطه ی براگ ($2d \sin \theta = \lambda$) محاسبه شد که در آن λ طول موج دستگاه، d فاصله‌ی بین لایه‌ای و θ زاویه ظهور پیک است [۱۹].

پراش پرتو ایکس XRD

میکروسکوپ انتقال الکترونی (SEM) تصاویر میکروسکوپ انتقال الکترونی (SEM) با استفاده از دستگاه Philips CM200 با ولتاژ ۲۰۰ kV برای بررسی چگونگی توزیع نانوذره‌ها در بستر پلیمری استفاده شد. فیلم‌های نانوکامپوزیتی درون نیتروژن مایع شکسته شدند. سپس سطح شکست پوشش‌دهی طلا شد و تصاویر SEM از آن تهیه شد.

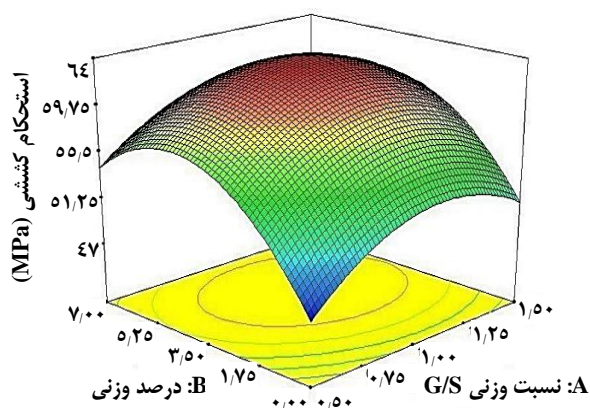
میکروسکوپ انتقال الکترونی (SEM)

تخریب پذیری برای انجام آزمون زیست‌تخریب‌پذیر از روش اشاره شده توسط هجیری و همکاران [۲۰] با اندکی تغییر استفاده شد. فیلم‌های مورد نظر به صورت مربع به ابعاد ۵ cm × ۵ cm بریده شدند و پس از توزین با ترازوی با دقت ۰/۰۰۱ gr (m_0)، با توری پلاستیکی پوشانده و درون خاک دفن شدند. سطح خاک در مدت زمان انجام آزمون

(۱) Quadratic

جدول ۴- رابطه‌های ریاضی به دست آمده بین متغیرهای مستقل و وابسته انتخاب شده

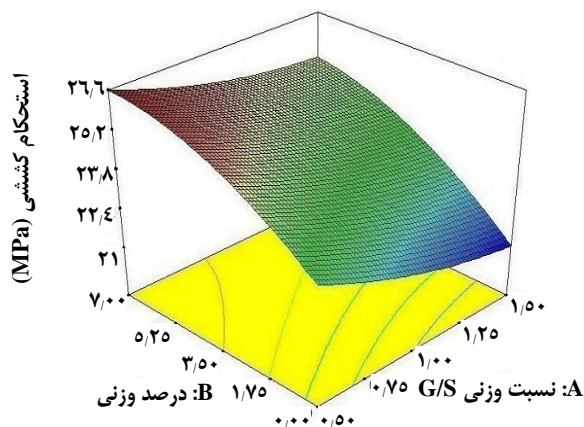
ردیف	کمیت	رابطه ریاضی استخراج شده	مدل P value
۱	استحکام کششی	$62.80 + 1.41 A + 3.00 B - 0.53 AB - 4.21 A^2 - 6.58 B^2$	<0.0001
۲	مدول کششی	$24.43 - 1.01 A + 1.76 B + 0.21 AB + 0.33 A^2 - 0.72 B^2$	<0.0001
۳	درصد ازدیاد طول	$5.36 + 0.5 A - 0.94 B$	<0.0001
۴	زاویه تماس	$63.54 - 10.5 A + 12.85 B$	<0.0001



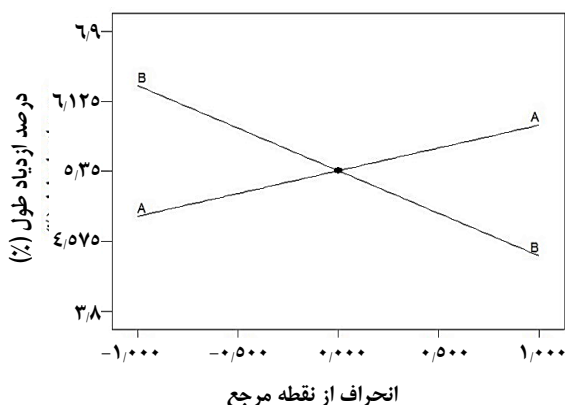
شکل ۱- تأثیر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته (A) و درصد وزنی نانورس (B) بر روی استحکام کششی فیلم‌های تولید شده.

این روند تا ۳/۵٪ وزنی نانورس نیز دیده می‌شود و پس از آن افزایش بیش‌تر نانورس منجر به کاهش استحکام نمونه شده است. این بهبود ویژگی‌ها به دلیل توزیع مناسب و یکنواخت نانوذره‌ها در بستر پلیمری و نیز برهمکنش مناسب بین نانورس و بستر (نشاسته و ژلاتین) تا حدود ۳/۵٪ وزنی است. پس از این مقدار افزایش نانورس منجر به کلوخه شدن آن و ایجاد نقطه‌های تمرکز تنش درون بستر می‌شود. در هنگام وارد آمدن نیرو به فیلم این نقطه‌ها تمرکز تنش منجر به کاهش استقامت نمونه و زودتر پاره شدن آن می‌شوند. همچنین همان‌گونه که دیده می‌شود بیش‌ترین میزان بهبود در استحکام کششی مربوط به حضور حدود ۳/۵٪ وزنی نانورس در بستر پلیمری متشکل از نسبت وزنی حدود ۱ ژلاتین/نشاسته است. حیدری و همکاران [۷] نیز نتیجه‌های همانندی دیدند. آن‌ها نشان دادند که با افزودن ۲/۵٪ وزنی نانورس به بستر نشاسته استحکام کششی از 7.30 ± 0.75 MPa به 8.51 ± 0.77 MPa افزایش می‌یابد. جی بی و همکاران [۲۲] تأثیر افزودن نانورس بر ویژگی‌های فیزیکی - مکانیکی ژلاتین ماهی را بررسی کردند و نشان دادند که افزایش ۵٪ وزنی نانورس باعث افزایش مقاومت کششی فیلم از 3.37 ± 0.31 به 4.71 ± 0.30 می‌شود.

به منظور بررسی قابل پذیرش بودن تأثیر پارامترهای انتخاب شده بر روی استحکام کششی نمونه‌ها مقادیر P-value بررسی شد (نتیجه‌ها تنها برای خود مدل در جدول ۴ ارائه شده است). طبق مطالعه‌های انجام شده مقادیر P-value کم‌تر از ۰/۰۵ نشان دهنده مؤثر بودن پارامتر انتخاب شده بر روی استحکام کششی است [۲۱]. عامل‌های مهمی که نشان دهنده مناسب بودن مدل انتخاب شده هستند عبارتند از R^2 ، $Adj-R^2$ و $Pred-R^2$ که هر چه مقدارهای آن‌ها به یک نزدیک‌تر است نشان دهنده مناسب بودن مدل انتخاب شده است [۲۱]. مقدارهای R^2 ، $Adj-R^2$ و $Pred-R^2$ به ترتیب عبارتند از: ۰/۹۹۶۸، ۰/۹۶۷۶ و ۰/۹۹۴۵ که نشان دهنده مناسب بودن مدل درجه دوم برای پیش‌بینی چگونگی وابستگی استحکام کششی با نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته و درصد وزنی نانورس است. با توجه به داده‌های بالا می‌توان نتیجه گرفت مدل مرتبه دوم معرفی شده توسط روش سطح پاسخ به خوبی می‌تواند رفتار استحکام کششی نمونه‌ها را در گستره وسیعی از متغیرهای مستقل انتخاب شده پیش‌بینی نماید. تأثیر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته (A) و درصد وزنی نانورس (B) بر روی استحکام کششی فیلم‌های ساخته شده در شکل ۱ نمایش داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در همه مقدارهای نانورس، با افزایش نسبت وزنی ژلاتین به نشاسته استحکام کششی افزایش یافته است. این افزایش تا نسبت وزنی حدود یک ادامه داشته است و پس از آن استحکام کششی کاهش یافته است. افزایش نسبت وزنی ژلاتین به نشاسته معادل افزایش حضور ژلاتین در فیلم پایانی است. به عبارت دیگر افزایش حضور ژلاتین تا یک میزان مشخص استحکام کششی را بهبود داده است ولی پس از آن این افزایش منجر به کاهش استحکام کششی شده است. به نظر می‌رسد حضور ژلاتین در کنار نشاسته توانسته است ویژگی‌های مکانیکی نشاسته را بهبود دهد ولی حضور بیش از اندازه آن منجر به نرم شدن فیلم پایانی و در نتیجه کاهش استحکام کششی شده است. از سوی دیگر در همه مقدارهای نسبت‌های وزنی ژلاتین به نشاسته با افزایش نانورس استحکام کششی افزایش یافته است.



شکل ۲- تأثیر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته (A) و درصد وزنی نانورس (B) بر روی مدول کششی فیلم‌های تولید شده



شکل ۳- تأثیر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته (A) و درصد وزنی نانورس (B) بر روی درصد ازدیاد طول فیلم‌های تولید شده

تأثیر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته و درصد نانورس بر روی درصد ازدیاد طول

بعد از وارد نمودن داده‌های مربوط به زاویه تماس نرم‌افزار رابطه خطی زیر را برای وابستگی استحکام کششی به نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته (A) و درصد نانورس (B) ارایه نمود (جدول ۴). مقادیر R^2 ، $Adj-R^2$ و $Pred-R^2$ (به ترتیب ۰٫۹۷۹۱، ۰٫۹۷۵۰ و ۰٫۹۶۰۷) و نیز مقادیرهای P-value گزارش شده برای هر پارامتر نشان دهنده مناسب بودن مدل درجه دوم برای پیش‌بینی چگونگی وابستگی زاویه تماس با نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته و درصد وزنی نانورس است.

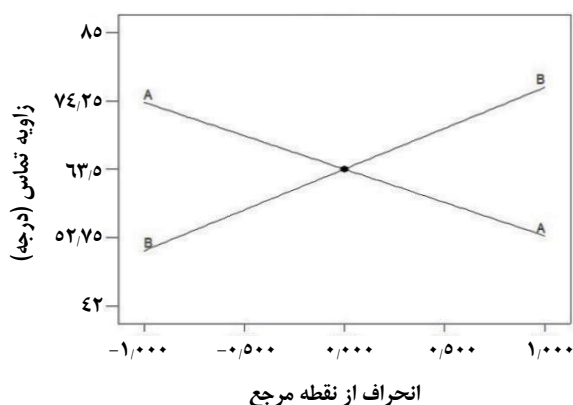
تأثیر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته (A) و درصد وزنی نانورس (B) بر روی درصد ازدیاد طول فیلم‌های ساخته شده در شکل ۳ نمایش داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در همه مقادیر نانورس، با افزایش نسبت وزنی ژلاتین به نشاسته درصد ازدیاد طول افزایش یافته است، به نظر می‌رسد میزان کشش‌پذیری ژلاتین نسبت به نشاسته بیش‌تر است،

تأثیر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته و درصد نانورس بر روی مدول کششی

پس از وارد نمودن داده‌های مربوط به مدول کششی نمونه‌ها (به دست آمده از آزمون کشش) نرم‌افزار رابطه درجه دوم را برای وابستگی مدول کششی به نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته (A) و درصد نانورس (B) ارائه نمود (جدول ۴). مقادیرهای R^2 ، $Adj-R^2$ و $Pred-R^2$ (به ترتیب ۰٫۹۹۷۲، ۰٫۹۹۵۲ و ۰٫۹۷۱۹) و نیز مقدار P-value گزارش شده برای مدل نشان دهنده مناسب بودن مدل درجه دوم برای پیش‌بینی نحوه وابستگی مدول کششی با نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته و درصد وزنی نانورس است.

تأثیر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته (A) و درصد وزنی نانورس (B) بر روی مدول کششی فیلم‌های ساخته شده در شکل (۲) نمایش داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در همه مقادیر نانورس، با افزایش نسبت وزنی ژلاتین به نشاسته مدول کششی کاهش یافته است. همان‌گونه که می‌دانیم مدول کششی نشان دهنده سفتی ماده است یعنی هر چه مقدار مدول کششی بیشتر باشد نشان دهنده سفت‌تر بودن آن است. به نظر می‌رسد افزودن ژلاتین به نشاسته منجر به نرم شدن بستر نهایی شده است به طوری که با افزایش دو برابری سهم ژلاتین در بستر پلیمری مقدار مدول کششی از حدود ۲۵٫۷۷ MPa به ۲۳٫۷۴ MPa کاهش یافته است. از سوی دیگر در تمامی مقادیرهای نسبت‌های وزنی ژلاتین به نشاسته با افزایش نانورس مدول کششی افزایش یافته است. این روند تا ۷٪ وزنی نانورس نیز دیده می‌شود. این بهبود ویژگی‌ها به دلیل توزیع مناسب و یکنواخت نانوذرات در بستر پلیمری و نیز برهمکنش مناسب بین نانورس و بستر (نشاسته و ژلاتین) است. همان‌گونه که می‌دانیم مدول کششی نانورس بسیار بیش‌تر از بستر پلیمری است (حدود ۵-۱۶ GPa) بنابراین توزیع یکنواخت و مناسب آن درون بستر پلیمری و نیز برهمکنش خوب بین نانورس و بستر منجر به بهبود مدول کششی بستر می‌شود به طوری که افزودن ۷٪ وزنی نانورس به بستر پلیمری در هر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته منجر به افزایش مدول کششی از ۲۱٫۹۵ MPa به ۲۵٫۴۶ MPa شده است.

حیدری و همکاران [۷] نیز نشان دادند که در حضور ۲٫۵٪ وزنی نانورس در بستر نشاسته مدول کششی از ۳۲٫۴۷±۲٫۹۱ MPa به ۸۴٫۲۸±۴٫۵۱ MPa افزایش یافته است. فرحناکی و همکاران [۲۳] نیز نشان دادند که افزودن ۵٪ وزنی خاک رس به فیلم خالص ژلاتین مدول کششی را از ۱۷٫۶۴±۱٫۷۲ MPa به ۳۶٫۶۲±۳٫۰۲ MPa افزایش می‌دهد.



شکل ۴- تأثیر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته (A) و درصد وزنی نانورس (B) بر روی زاویه تماس آب بر روی فیلم‌های ساخته شده

تقبیرزاده و همکاران [۲۴] نیز نشان دادند که زاویه تماس در فیلم خالص نشاسته در حضور ۷٪ زونی نانورس از 31.17° به 42.55° افزایش می‌یابد. هنرکار و همکاران [۲۵] نیز نشان دادند که افزودن نانورس به فیلم خالص پلی‌یورتان منجر به افزایش زاویه تماس آب و پیرو آن کاهش خاصیت آب‌دوستی فیلم پلی‌یورتانی می‌شود.

بررسی فیلم‌های بسته بندی بهینه ساخته شده

همان‌گونه که پیش‌تر نیز اشاره گردید پس از ساخت نمونه‌های پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار و اندازه‌گیری ویژگی‌های مورد نظر (استحکام مکانیکی، مدول کششی، درصد ازدیاد طول و زاویه تماس) و یافتن معادله حاکم بر متغیرهای مستقل و وابسته، بهینه سازی با بیشینه کردن استحکام کششی و زاویه تماس انجام پذیرفت و نمونه بهینه با توجه به پیشنهاد نرم‌افزار ($0.8 = \text{نشاسته}/\text{ژلاتین}$ و $5.88\% = \text{درصد وزنی نانورس}$) تولید شد. همچنین نمونه شاهد بدون حضور نانوذره جهت بررسی تأثیر حضور نانوذره نیز ساخته شد. همچنین دو نمونه بالا (نانوکامپوزیت بهینه و فیلم بهینه بدون نانوذره) توسط بخار گلو تار آلد هید اتصال عرضی شدند. در ادامه ویژگی‌های چهار نمونه یاد شده بررسی شده‌اند.

آزمون کشش

نتیجه‌های مربوط به آزمون کشش بر روی فیلم بهینه ساخته شده، نانوکامپوزیت بهینه ساخته شده، فیلم بهینه ساخته شده اتصال عرضی شده و نانوکامپوزیت بهینه ساخته شده اتصال عرضی شده در شکل ۵ نمایش داده شده است. همچنین اندازه‌های مدول کششی، استحکام کششی و درصد افزایش طول استخراج شده از شکل ۵ در جدول ۵

بنابراین با افزایش نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته کشش پذیری بستر افزایش یافته است به طوری که با افزایش دو برابری سهم ژلاتین در بستر پلیمری مقدار درصد ازدیاد طول از 4.85% به 5.86% افزایش یافته است. از سوی دیگر در همه‌ی مقدارهای نسبت‌های وزنی ژلاتین به نشاسته با افزایش نانورس درصد ازدیاد طول کاهش یافته است. این روند تا 7% وزنی نانورس نیز دیده می‌شود. همان‌گونه که در بخش پیش نیز اشاره شد با افزایش نانورس بستر پلیمر سفت تر می‌شود بنابراین توقع داریم که میزان ازدیاد طول آن نیز کاهش یابد. این مورد به روشنی در شکل ۳ قابل دیدن است به طوری که با افزودن 7% وزنی نانورس به بستر پلیمری درصد ازدیاد طول حدود 45% کاهش یافته است. نوشیروانی و همکاران [۱۷] نیز نشان دادند که افزودن 1% وزنی نانورس به بستر نشاسته منجر به کاهش درصد افزایش طول از 64.73% به 57.39% می‌شود. همچنین فرخانی همکاران [۲۳] نیز نشان دادند که افزودن 5% وزنی نانورس به فیلم خالص نشاسته درصد ازدیاد طول را از 25.11% به 15.8% کاهش می‌دهد.

تأثیر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته و درصد نانورس بر روی خواص آب‌دوستی سطح

پس از وارد نمودن داده‌های مربوط به زاویه تماس نرم‌افزار رابطه خطی زیر را برای وابستگی استحکام کششی به نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته (A) و درصد نانورس (B) ارائه نمود (جدول ۴). مقدارهای R^2 ، $\text{Adj-}R^2$ و $\text{Pred-}R^2$ (به ترتیب 0.8773 ، 0.8527 و 0.7830) و نیز مقدارهای P-value گزارش شده برای هر پارامتر نشان دهنده مناسب بودن مدل درجه دوم برای پیش‌بینی چگونی وابستگی زاویه تماس با نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته و درصد وزنی نانورس است.

تأثیر نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته (A) و درصد وزنی نانورس (B) بر روی زاویه تماس آب بر روی فیلم‌های ساخته شده در شکل ۴ نمایش داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود افزودن نانورس به بستر پلیمری باعث افزایش زاویه تماس فیلم‌ها شده است به طوری که زاویه تماس از حدود 50.68° در فیلم خالص به حدود 76.38° در نانوکامپوزیت حاوی 7% نانورس افزایش یافته است. افزایش زاویه تماس به معنی آب‌گریز شدن سطح است؛ به نظر می‌رسد حضور نانوذره از میزان ترشوندگی سطح کاسته است و تمایل سطح به آب را کاهش داده است. از سوی دیگر افزایش نسبت وزنی ژلاتین/نشاسته که معادل افزایش درصد وزنی ژلاتین در بستر پلیمری است باعث کاهش زاویه تماس از 74.03° به 53.06° شده است. به نظر می‌رسد تمایل ژلاتین به آب بیش‌تر از نشاسته است. به همین دلیل حضور بیش‌تر ژلاتین در بستر پلیمری ویژگی‌های آب‌دوستی سطح را افزایش داده است.

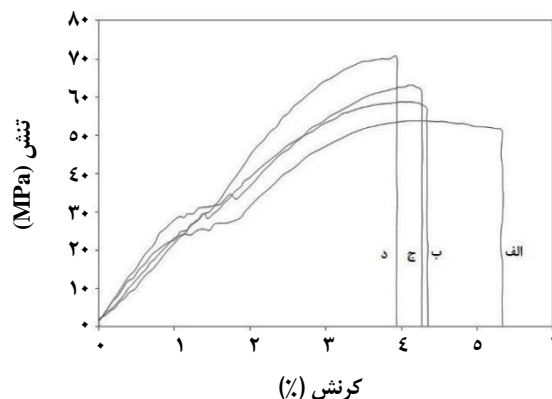
بستر می‌شود. شایان ذکر است که مقادارهای بالا توسط نرم‌افزار نیز پیش‌بینی شده‌اند. مقادارهای پیش‌بینی شده برای استحکام کششی، مدول کششی و درصد ازدیاد طول به ترتیب عبارتند از: $60/90 \text{ MPa}$ و $25/65 \text{ MPa}$ و $4/54\%$. همان‌گونه که دیده می‌شود بین مقادارهای پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار و مقادارهای واقعی اندازه‌گیری شده تفاوت اندکی وجود دارد که خود گواه بر مناسب بودن مدل انتخاب شده و شرایط طراحی آزمایش است. مقادارهای مدول کششی و استحکام کششی در فیلم نانوکامپوزیتی اتصال عرضی شده نسبت به فیلم اتصال عرضی نشده نیز بهبود یافته است. همان‌طور که اشاره شد اتصال عرضی منجر به افزایش استحکام بستر پلیمری می‌شود؛ بنابراین نیروی بیش‌تری برای پاره نمودن فیلم لازم است.

XRD

شکل ۶ نمودار XRD تهیه شده از نانورس و نانوکامپوزیت تهیه شده با شرایط بهینه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود نانورس یک در حدود $2\theta = 5/851^\circ$ نشان می‌دهد که طبق رابطه براگ ($d = \frac{\lambda}{\sin(2\theta)}$) متناظر است با فاصله‌ی بین لایه‌ای $1/52 \text{ nm}$. این پیک در نانوکامپوزیت به حدود $1/39^\circ$ جابه‌جا شده است. این پیک متناظر است با فاصله بین لایه‌ای $6/34 \text{ nm}$ به عبارت دیگر فاصله‌های بین لایه‌ای نانورس در نانوکامپوزیت نسبت به نانورس خالص افزایش یافته است. این افزایش به دلیل نفوذ زنجیرهای پلیمری به فضای بین لایه‌ها و در نتیجه متورم شدن لایه‌ها است. به عبارت دیگر در نانوکامپوزیت ساخته شده ساختار میان افزوده^۱ ایجاد شده است.

SEM

تصویرهای SEM تهیه شده از فیلم خالص و نیز نانوکامپوزیت تولید شده در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در تصویر SEM فیلم خالص هیچ‌گونه جدایش فازی دیده نمی‌شود که بیانگر برهمکنش خوب مابین نشاسته و ژلاتین است. در تصویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت نیز هیچ‌گونه جدایش فازی دیده نمی‌شود. به عبارت دیگر برهمکنش خوب بین نانوذره و بستر پلیمری برقرار شده است. همچنین توزیع مناسب و خوب نانوذرها درون بستر نیز به خوبی قابل مشاهده است. با توجه به مقیاس شکل استفاده از نرم‌افزار Image J اندازه نانوذرها محاسبه شد. اندازه نانوذرها در بازه‌ی $50 - 200 \text{ nm}$ می‌باشند که نشان دهنده پشته‌های نانورسی است. نانورس استفاده شده



شکل ۵- نمودار تنش- کرنش فیلم‌های تولید شده: الف) فیلم خالص بدون اتصال عرضی، ب) فیلم خالص اتصال عرضی شده، ج) نانوکامپوزیت بدون اتصال عرضی و د) نانوکامپوزیت اتصال عرضی شده

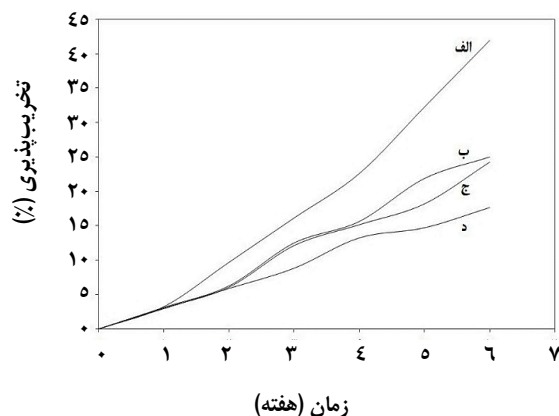
نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود کم‌ترین میزان استحکام کششی و مدول کششی مربوط به فیلم خالص بدون اتصال عرضی است؛ در حالی که مقدار درصد ازدیاد طول در این نمونه بیش‌ترین است. مقادارهای بالا در فیلم خالص اتصال عرضی شده تغییر یافته‌اند به طوری که استحکام کششی و مدول کششی به ترتیب از $52/96 \pm 2/01 \text{ MPa}$ و $22/18 \pm 0/75 \text{ MPa}$ به $58/83 \pm 2/02 \text{ MPa}$ و $23/83 \pm 0/77 \text{ MPa}$ افزایش یافته است و درصد افزایش طول از $5/42 \pm 0/14\%$ به $4/44 \pm 0/17\%$ کاهش یافته است. افزایش استحکام کششی و مدول کششی در اثر ایجاد اتصال عرضی نشان دهنده سفت‌تر شدن بستر پلیمری است. اتصال عرضی بین شاخه‌های نشاسته و ژلاتین منجر به افزایش استحکام بستر پلیمری و در نتیجه افزایش نیروی لازم برای پاره شدن آن شده است. این افزایش استحکام تأثیر وارون بر روی میزان کش آمدن بستر داشته است و همان‌طور که اشاره شد میزان درصد افزایش طول حدود 22% در اثر اتصال عرضی کاهش یافته است.

در فیلم نانوکامپوزیتی اتصال عرضی نشده نیز حضور نانوذرها نانورس منجر به افزایش چشمگیر استحکام کششی و مدول کششی و کاهش درصد ازدیاد طول شده است به طوری که استحکام کششی و مدول کششی نسبت به فیلم خالص به ترتیب 20% و $17/5\%$ افزایش یافته‌اند؛ در حالی که درصد ازدیاد طول 13% کاهش نشان می‌دهد. همان‌گونه که اشاره شد توزیع مناسب و یکنواخت نانورس درون بستر پلیمری و برهمکنش خوب این نانوذرها با بستر پلیمری منجر به افزایش استحکام مکانیکی

(۱) Intercalated

جدول ۵ - ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های بسته بندی ساخته شده

نمونه	استحکام کششی (MPa)	مدول کششی (MPa)	درصد ازدیاد طول (%)
فیلم خالص بدون اتصال عرضی	۵۲/۹۶ ± ۲/۰۱	۲۲/۱۸ ± ۰/۷۵	۵/۴۲ ± ۰/۱۴
فیلم خالص اتصال عرضی شده	۵۸/۸۳ ± ۲/۰۲	۲۳/۸۳ ± ۰/۷۷	۴/۴۴ ± ۰/۱۷
نانوکامپوزیت بدون اتصال عرضی	۶۳/۰۴ ± ۲/۴۳	۲۶/۰۴ ± ۰/۶۵	۴/۷۲ ± ۰/۲۱
نانوکامپوزیت اتصال عرضی شده	۷۰/۱۹ ± ۲/۱۲	۲۷/۱۹ ± ۰/۸۳	۳/۹۳ ± ۰/۱۹

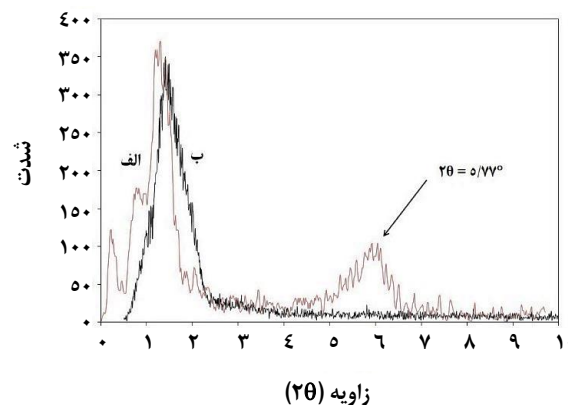


شکل ۸ - نتیجه‌های آزمون تخریب پذیری فیلم‌های ساخته شده: الف) فیلم خالص بدون اتصال عرضی، ب) فیلم خالص اتصال عرضی شده، ج) نانوکامپوزیت بدون اتصال عرضی و د) نانوکامپوزیت اتصال عرضی شده.

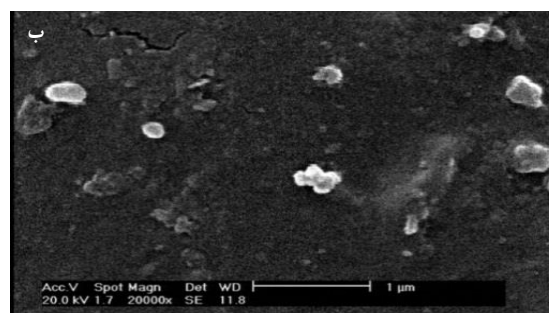
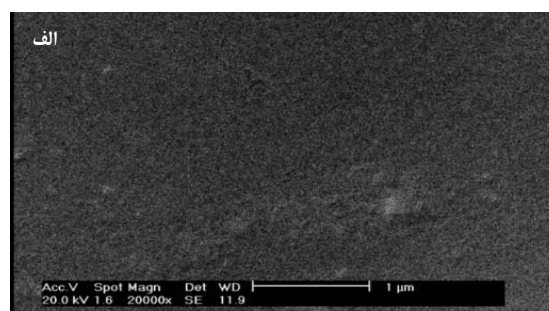
طبق اعلام تولید کننده دارای اندازه ذره‌هایی کم‌تر از ۷۵ nm است. بنابراین در نانوکامپوزیت تولیدی ما شاید با انباشتگی نانوذره‌ها روبه‌رو هستیم که البته این موضوع در روش محلولی ساخت نانوکامپوزیت‌ها رایج است. به هر حال توزیع مناسب و یکنواخت نانوذره‌ها در بستر پلیمری به دست آمده است که تأثیر خود را بر بهبود ویژگی‌های مکانیکی نیز گذاشته است. با توجه به تصویرهای XRD و نیز SEM می‌توان ادعا نمود که تورم لایه‌های نانورسی و در نتیجه ساختار میان افزوده در نانوکامپوزیت ساخته شده ایجاد شده است.

تخریب پذیری

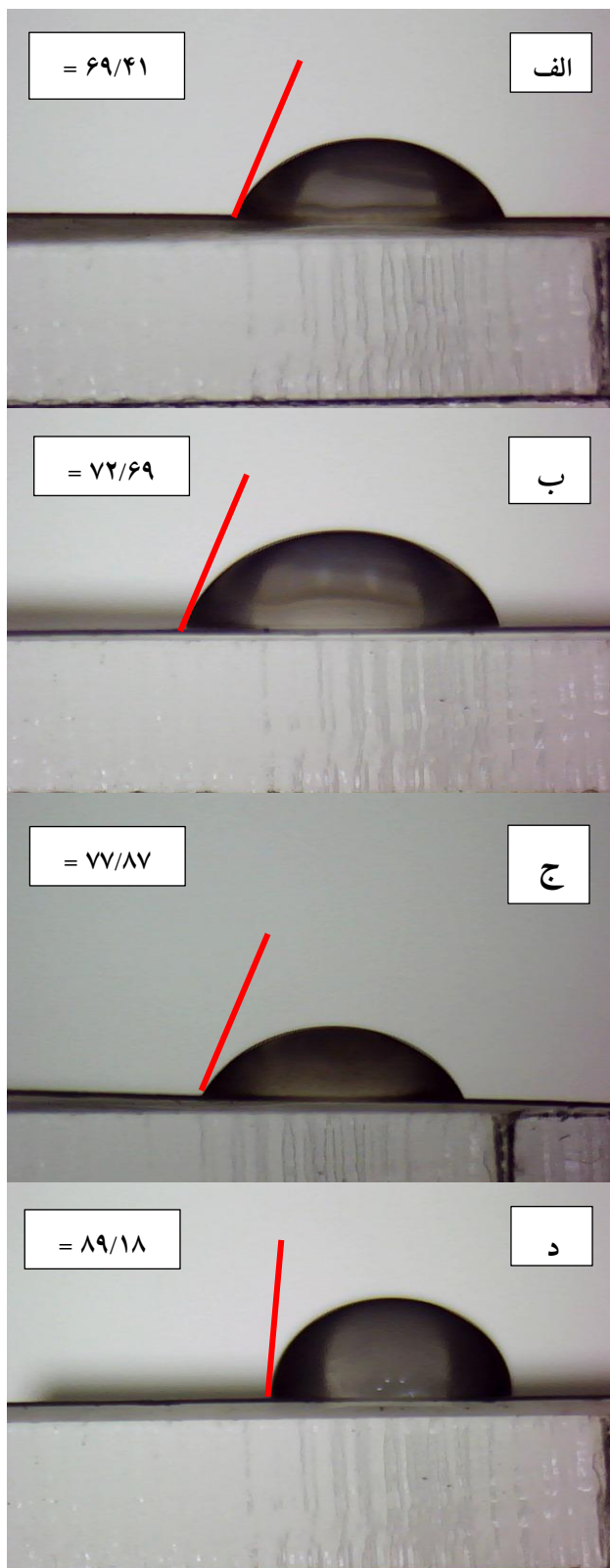
روند تخریب پذیری فیلم‌های تولید شده (فیلم خالص اتصال عرضی نشده، فیلم خالص اتصال عرضی شده، نانوکامپوزیت اتصال عرضی نشده و نانوکامپوزیت اتصال عرضی شده) در شکل (۸) نمایش داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود همه‌ی نمونه‌ها در طول انجام آزمایش (۶ هفته) کاهش وزن نشان می‌دهند. این کاهش وزن برای نمونه خالص اتصال عرضی نشده



شکل ۶ - نمودارهای XRD مربوط به الف) نانورسی و ب) نانوکامپوزیت ساخته شده.



شکل ۷ - تصویرهای SEM تهیه شده از الف) فیلم خالص و ب) نانوکامپوزیت تولید شده با شرایط بهینه.



شکل ۹- نتیجه‌های آزمون تشکیل قطره بر روی فیلم‌های ساخته شده: (الف) فیلم خالص، (ب) فیلم خالص اتصال عرضی شده، (ج) نانوکامپوزیت و (د) نانوکامپوزیت اتصال عرضی شده.

بیشترین مقدار و برای نانوکامپوزیت اتصال عرضی کم‌ترین مقدار است. در نمونه خالص درصد کاهش وزن حدود ۴۲٪ پس از ۶ هفته است. این کاهش وزن زیاد به دلیل وجود نشاسته و ژلاتین در تولید این فیلم است. مطالعه‌ها نشان داده‌اند که نشاسته و ژلاتین هر دو تخریب پذیر می‌باشند و در صورت رها شدن در طبیعت به سرعت تجزیه می‌شوند [۲۶، ۲۷]. این روند کاهش وزن در نمونه اتصال عرضی شده کاهش یافته است به طوری که کاهش وزن پس از شش هفته حدود ۲۵٪ است. ایجاد اتصال‌های عرضی مابین شاخه‌های پلیمری در این نمونه همان‌گونه که در آزمون کشش نیز دیده شد بر استحکام آن افزوده است؛ بنابراین فیلم با نرخ کم‌تری کاهش وزن نشان می‌دهد.

در نانوکامپوزیت اتصال عرضی نشده نرخ کاهش وزن (تخریب پذیری) در مقایسه با فیلم خالص کاهش یافته است و از ۴۲٪ به حدود ۲۴٪ رسیده است. این کاهش به دلیل حضور نانوذره و افزایش استحکام بستر پلیمری است که در آزمون کشش نیز دطله. حضور نانوذره در بستر پلیمری و برهمکنش مناسب آن با بستر منجر به افزایش استحکام و در نتیجه کاهش تخریب پذیری فیلم نانوکامپوزیتی شده است. در نانوکامپوزیت اتصال عرضی شده نیز این نرخ کاهش وزن باز هم کاهش یافته است و به حدود ۱۷٪ رسیده است که بیانگر تأثیر همزمان اتصال عرضی و حضور نانوذره بر استحکام فیلم بسته بندی است.

زاویه تماس

چگونگی تشکیل قطره بر روی فیلم خالص، فیلم خالص اتصال عرضی شده، نانوکامپوزیت اتصال عرضی نشده و نانوکامپوزیت اتصال عرضی شده در شکل ۹ نمایش داده شده است. همان‌گونه که اشاره شد زاویه ایجاد شده مابین قطره و سطح مبنایی از میزان آب‌دوستی/آب‌گریزی سطح است به طوری که هر چه میزان این زاویه بیشتر باشد نشان دهنده کاهش تمایل سطح به آب است. هنگام قرارگیری قطره بر روی سطح میان مولکول آب و سطح پلیمر جاذبه برقرار می‌شود. استحکام این جاذبه وابسته به مشخصات مایع و سطح دارد. زاویه تماس کمتر بین قطره و سطح پلیمر به این معنی است که بین آب و سطح پلیمر جاذبه قوی وجود دارد بنابراین بهتر به هم می‌چسبند.

همان‌گونه که دیده می‌شود در همه‌ی ۴ نمونه اندازه زاویه قطره با سطح کمتر از ۹۰° است که نشان دهنده تمایل سطوح به آب است. ولی این میزان به انجام عملیات اتصال عرضی و نیز افزودن نانوذره به سطح کاهش یافته است به گونه‌ای که زاویه تماس از ۶۹/۴۱ در فیلم خالص به ۸۹/۱۸ در نانوکامپوزیت اتصال عرضی شده افزایش یافته است.

درصد نانوذره و نیز کاهش سهم ژلاتین در فیلم‌های نانوکامپوزیتی افزایش می‌یابند در حالی که درصد ازدیاد طول رفتار معکوس نشان می‌دهد. زاویه تماس به عنوان معیاری از آب‌دوستی سطح اندازه‌گیری شد و نتیجه‌ها نشان داد که حضور نانوذره در بستر پلیمری از تمایل سطح به آب به میزان قابل قبولی می‌کاهد. نمودار XRD تهیه شده از فیلم‌های نانوکامپوزیتی نشان داد که لایه‌های رسی به واسطه حضور زنجیره‌های پلیمری متورم شده‌اند. تصاویر SEM توزیع مناسب و یکنواخت نانوذره‌ها در بستر پلیمری را نشان داد. این توزیع مناسب و یکنواخت منجر به بهبود ویژگی‌های مکانیکی می‌شود که در بخش آزمون مکانیکی این بهبود به وضوح دیده شده به طوری که استحکام و مدول کششی فیلم خالص در حضور نانوذره به ترتیب ۲۰٪ و ۱۷٪ بهبود یافتند. همچنین نتیجه‌ها نشان داد که با ایجاد اتصال‌های عرضی در فیلم‌های ساخته شده می‌توان ویژگی‌های مکانیکی و آب‌گریزی سطح را بهبود بخشید. سرانجام نتیجه‌های این پژوهش می‌تواند گام نخست در معرفی ترکیب نانوکامپوزیتی نشاسته/ژلاتین/نانورس به عنوان فیلم بسته بندی در صنایع غذایی باشد هرچند تا صنعتی شدن آن نیاز به انجام پژوهش‌ها و آزمایش‌های جامع‌تری است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۱۹

یعنی ایجاد اتصال عرضی و نیز حضور نانوذره از میزان آب‌دوستی سطح کاسته است. حیدری و همکاران [۷] نیز روند همانندی را هنگام افزودن نانورس به بستر نشاسته دیدند. آن‌ها نیز نشان دادند که در حضور نانورس زاویه تماس قطره به سطح پلیمری افزایش می‌یابد؛ به عبارت دیگر از میزان آب‌دوستی سطح کاسته می‌شود. در مورد فیلم‌های بسته بندی تمایل سطح به آب و یا همان آب‌دوستی فیلم باید کم باشد زیرا در صورت آب‌دوستی زیاد سطح، امکان جذب آب و نفوذ آن از طریق فیلم بسته بندی افزایش می‌یابد. نفوذ آب به درون ماده غذایی عاملی است که مدت زمان نگهداری را کاهش می‌دهد و می‌تواند موجب ایجاد کپک زدگی در ماده غذایی شود. بنابراین استفاده از نانوذرات در کنار ایجاد اتصال عرضی در فیلم‌های پلیمری عواملی هستند که می‌توانند به خوبی از میزان آب‌دوستی سطح و در نتیجه میزان نفوذ آب به درون ماده غذایی بکاهد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر فیلم نانوکامپوزیتی زیست‌تخریب‌پذیر تشکیل شده از نشاسته/ژلاتین/نانورس به روش حلالی ساخته شد. برای ساخت نمونه‌ها طراحی آزمایش توسط نرم‌افزار Design Expert با تعریف نسبت ژلاتین/نشاسته و درصد وزنی نانورس به عنوان متغیرهای مستقل و استحکام کششی، مدول کششی، درصد ازدیاد طول و زاویه تماس به عنوان متغیرهای وابسته انجام پذیرفت. نمونه‌ها طبق طراحی آزمایش انجام شده ساخته شدند و ویژگی‌های مورد نظر اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها نشان داد که استحکام کششی و مدول کششی با افزایش

مراجع

- [1] Tang X., Alavi S., Herald T.J., **Barrier and Mechanical Properties of Starch-Clay Nanocomposite Films**, *Cereal Chem.* **85** (3): 433-439 (2008).
- [2] Wu Y., Luo X., Li W., Song R., Li J., Li Y., Li B., Liu S., **Green and Biodegradable Composite Films with Novel Antimicrobial Performance Based on Cellulose**, *Food Chem.* **15** (197): 250-256 (2016).
- [3] Malinconico M., Cerruti P., Santagata G., Immirzi B., **Natural Polymers and Additives in Commodity and Specialty Applications: A Challenge for the Chemistry of Future**, *Macromol. Symp.* **337** (1): 124-133 (2014).

[۴] حاجتی، هادی؛ مزیدی، محمد؛ خواجه، سلمان؛ "مطالعه پلیمرهای زیست تخریب پذیر به منظور حذف مشکلات زیست محیطی پلیمرهای سنتزی غیر قابل تجزیه"، پنجمین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، دانشکده محیط زیست (۱۳۹۰).

- [5] Ghanbarzadeh B., Musavi M., Oromiehie A.R., Rezayi K., Razmi Rad E., Milani J., [Effect of Plasticizing Sugars on Water Vapor Permeability, Surface Energy and Microstructure Properties of Zein Films](#), *LWT - Food Sci. Technol.*, **40** (7): 1191–1197 (2007).
- [6] Sessini V., Arrieta M.P., Kenny J.M., Peponi L., [Processing of Edible Films Based on Nanoreinforced Gelatinized Starch](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **132**: 157-168 (2016).
- [7] Heydari A., Alemzadeh I., Vossoughi M., [Functional Properties of Biodegradable Corn Starch Nanocomposites for Food Packaging Applications](#), *Mater. Design.*, **50**: 954–961 (2013).
- [8] Baniasadi H., Ramazani A., Mashayekhan S., [Fabrication and Characterization of Conductive Chitosan/Gelatin-Based Scaffolds for Nerve Tissue Engineering](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **74**: 360–366 (2015).
- [9] Tongdeesoontorn W., Mauer L.J., Wongruong S., Sriburi P., Rachtanapun P., [Mechanical and Physical Properties of Cassava Starch-Gelatin Composite Films](#), *Int. J. Polym. Mater.*, **61**: 778–792 (2012).
- [10] Santos T.M., Sa M., Filho M.S., Caceres C.A., Rosa M.F., Morais J.P.S., Pinto A.M.B., Azeredo H.M.C., [Fish Gelatin films as Affected by Cellulose Whiskers and Sonication](#), *Food Hydrocoll.*, **41**: 113-118 (2014).
- [۱۱] وزیری، اسماء سادات؛ عالم زاده، ایران؛ وثوقی، منوچهر، ریزپوشانی دوکوزاهگزانوئیک اسید (DHA) در زیست کامپوزیت آلژینات، پکتین و ژلاتین و بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی آن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی/ایران، (۱۳۹۷). [آماده انتشار]
- [12] Bayandori Moghaddam A., Hosseini S., Badraghi J., Banaei A., [Hybrid Nanocomposite Based on Cofe2o4 Magnetic Nanoparticles and Polyaniline](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **29** (4): 173-179 (2010).
- [13] Ahmadi, M., Jahanmardi R., Mohammadizade M., [Preparation of PMMA/Mwnts Nanocomposite Microcellular Foams by In-Situ Generation of Supercritical Carbon Dioxide](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35** (2): 63-72 (2016).
- [14] Tajeddin B., Ramedani N., [Preparation and Characterization \(Mechanical and Water Absorption Properties\) of CMC/PVA/Clay Nanocomposite Films](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35** (3): 9-15 (2016).
- [15] Kumar, P., Sandeep, K.P., Alavi, S., Truong V.D., Gorga R.E., [Preparation and Characterization of Bio-Nanocomposite Films Based on Soy Protein Isolate and Montmorillonite Using Melt Extrusion](#), *J. Food Eng.*, **100** (3): 480-489 (2010).
- [16] Staroszczyk H., Malinowska-Pańczyk E., Gottfried K., Kołodziejska I., [Fish Gelatin-Nanoclay Films. Part I: Effect of a Kind of Nanoclays and Glycerol Concentration on Mechanical and Water Barrier Properties of Nanocomposites](#), *J. Food Process. Preserv.*, **41**(5): E13211 (2017).

- [17] Noshirvani N., Ghanbarzadeh B., Entezami A.A., [Morphology, Contact Angle and Color Properties of Starch-Polyvinyl Alcohol-Cellulose Nanocrystal Bionanocomposite Films](#), *Iran. Food Sci. Technol. Res. J.* **21** (2): 141-154 (2011).
- [۱۸] خوشحال، عباس؛ محمدیان گزاز، سمیه؛ مالک، امیرحسین، بررسی رفتار زیست تخریب پذیری آمیخته های پلی آمید ۶ / نشاسته گرمانرم به روش پاسخ رویه سطح، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۷: ۲۳۷ تا ۲۵۰ (۱۳۹۶).
- [19] Baniasadi H., Ramazani A., Javan Nikkhah S., [Investigation of *In Situ* Prepared Polypropylene/Clay Nanocomposites Properties and Comparing to Melt Blending Method](#), *Mater. Design.*, **31** (1): 76-84 (2010).
- [20] Hejri Z, Seifkordi A.A., Ahmadpour A, Zebarjad S.M., Maskooki A., [Biodegradable Starch/Poly \(Vinyl Alcohol\) Film Reinforced with TiO₂ Nanoparticles](#), *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, **20**(10): 1001-1011 (2013).
- [21] Karimian M., Mashayekhan S., Baniasadi H., [Fabrication of Porous Gelatin-Chitosan Microcarriers and Modeling of Process Parameters Via The RSM Method](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **88**: 288-295 (2016).
- [22] Jae Bae H., "Fish Gelatin Nano Clay Composite Film. Mechanical and Physical Properties, Effect of Enzyme Crosslinking, and as a Functional Film Layer", Clemson University (2007).
- [23] Farahnaky A., Dadfar S.M.M, Shahbazi M., [Physical and Mechanical Properties of Gelatin-Clay Nanocomposite](#), *J. Food Eng.*, **122**: 78-83 (2014).
- [24] Ghanbarzadeh, B, Noshirvani, N., [Properties of Sodium Montmorillonite-Starch Based Bionanocomposites: Surface Topography, Moisture Absorption, Contact Angle, Color Properties](#), *J. Food Sci. Technol.*, **11** (44): 83-94 (2014).
- [25] Honarkar H., Barikani M., [Nanoclay Dispersion and Its Effect on Properties of Waterborne Polyurethanes](#), *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* **26**: 393-401 (2014).
- [26] Torres F.G, Troncoso O.P., Torres C., Díaz D.A, Amaya, E., [Biodegradability and Mechanical Properties of Starch Films from Andean Crops](#), *Int. J. Biol. Macromol.* **48** (4): 603-606 (2011).
- [27] Nur Hanani Z.A., Roos Y.H., Kerry J.P., [Use and Application of Gelatin as Potential Biodegradable Packaging Materials for Food Products](#), *Int. J. Biol. Macromol.* **71**: 94-102 (2014).