# بررسی خصوصیات فیزیکو - مکانیکی، ساختاری و حرارتی فیلمهای بر پایه پلیساکارید آرد سویا حاوی نانو ذرات رس

داود سالارباشی'، سید علی مرتضوی'\*، مصطفی شهیدی نوقابی"، بی بی صدیقه فضلی بزاز<sup>۴</sup>، ناصر صداقت<sup>۵</sup>، محمد رمضانی<sup>°</sup>، ایمان شهابی قهفرخی<sup>۷</sup>

۱- دانشجوی دوره دکترای مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشگاه فردوسی مشهد، پردیس بین الملل
 ۲- استاد گروه مهندسی علوم وصنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
 ۳- استادیار گروه شیمی مواد غذایی، پژوهشکده علوم وصنایع غذایی،مشهد
 ۶- استاد مرکز تحقیقات بیوتکنولوژی، دانشکده داروسازی مشهد
 ۵- دانشیار گروه مهندسی علوم وصنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
 ۸- استادیار گروه شیمی مواد غذایی، پژوهشکده علوم وصنایع غذایی،مشهد
 ۵- دانشیار گروه مهندسی علوم وصنایع غذایی، دانشکده داروسازی مشهد
 ۸- استاد مرکز تحقیقات بیوتکنولوژی، دانشکده داروسازی مشهد
 ۸- استاد مرکز تحقیقات نانوتکنولوژی، دانشکده داروسازی مشهد
 ۸- استادیار گروه مهندسی علوم وصنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
 ۸- استاد مرکز تحقیقات بیوتکنولوژی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
 ۸- استاد مرکز تحقیقات نانوتکنولوژی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

#### چکیدہ

در این پروژه، با افزودن نانو ذرات رس نوع \*Cloisite Na و مقاوم به تنش مکانیکی تولید شد. نانو کامپوزیت حاصل، با هدف بررسی ویژگیهای ساکارید آرد سویا، فیلمهای نانوکامپوزیتی با حلالیت کم و مقاوم به تنش مکانیکی تولید شد. نانو کامپوزیت حاصل، با هدف بررسی ویژگیهای فیزیکومکانیکی، حرارتی و ساختاری با روش قالب ریزی محلول ستنز شد. با افزودن نانوذرات رس به فیلم بیوپلیمری، حلالیت در آب فیلمها کاهش یافت و این روند با افزایش غلظت نانوذرات رس، مشهودتر بود. میزان شفافیت فیلم با افزودن نانوذرات رس به شدت کاهش یافت. قدرت کششی فیلمها در اثر افزودن نانو ذره افزایش یافت و این افزایش وابسته به غلظت نانو ذره بود. همچنین با افزایش غلظت نانوذره، میزان ازدیاد طول در نقطه پارگی کم شد. نتایج دستگاه پراش اشعه ایکس نشان داد که فیلم خالص ساختار بی کل داشته که با افزودن نانوذره به آن، ساختمان بیوپلیمر منظم تر می شود و بلورینگی افزایش مییاد. نتایج این آزمون بیان کننده انتقال پیکها به درجههای پایین تر، افزایش فاصله بین لایههای نانوذره رس و تشکیل می شود و بلورینگی افزایش مییابد. نتایج این آزمون بیان کننده انتقال پیکها به درجههای پایین تر، افزایش فاصله بین لایههای نانو ذرات رس به ساختار میان لایهای است. از لحاظ مورفولوژی ساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، یکنواختی بافت در اثر افزودن نانو ذرات رس به ماتریکس پلیمری مشاهده شد. موفقیت این پژوهش در استفاده از فیلم پلیساکارید سویا و نانو ذرات رس، می تواند فیلم جدیدی را برای سنتز نانوکامپوزیتها معرفی کند.

**کلید واژگان**: خصوصیات فیزیکومکانیکی نانوکامپوزیتها، نانو رس سدیمی، ویژگی حرارتی

<sup>\*</sup> مسئول مكاتبات: morteza@um.ac.ir

#### ۱- مقدمه

استفاده از مواد نفتی برای تولید بستهبندی، بهعلت عدم تجزیه در محیط، مشکلات زیست محیطی بسیاری را در پی داشته است. مواد زیست تخریبپذیر، در طی چند دهه گذشته به-عنوان جایگزینی برای پلیمرهای تجزیه ناپذیر، مورد بررسی قرار گرفتهاند [۱–۲]. پلیساکاریدها بهدلیل فراوانی و قیمت کم، برای تولید اینگونه بستهبندیها مورد استفاده قرار می-گیرند، اما نفوذپذیری بالا به گازها و مقاومت مکانیکی ضعیف،

استفاده از این پلیمرها را در صنعت محدود می کند [۳]. پلی ساکارید محلول دانه سویا<sup>۱</sup>، از مواد دیواره سلولی دانههای سویای استخراج می شود. این پلی ساکارید، دارای ساختاری مشابه پکتین بوده و متشکل از ستون گالاکتورونان هموگالاکتورونان (آلفا) ۱–٤ گالاکتورونان) و رامنوگالاکتورونان (واحدهای تکرارشونده آلفا ۱ و ۲ رامنوز و آلفا ۱ و ٤ گالاکتورونیک اسید) که توسط بتا ۱ و ٤ گالاکتان و آلفا ۱ و ۳ یا آلفا ۱–٥ آرابینان شاخه دار، است [٤-٦].

ویژگیهای فیلمپذیری این ماده بسیار خوب بوده و قادر به توليد فيلم هاى قابل تجزيه با ويژگى فيزيكى و ساختارى مطلوب مي باشد. با اين حال، فيلم هاي تهيه شده از اين پلي-ساکارید حساس به رطوبت بوده و نسبت به عبور انواع گازها، نفوذپذیری بالایی دارد [٥-٦]. خواص فیزیکی ضعیف و ویژگیهای مکانیکی ضعیف این پلیمر زیستی، استفاده از آنها را در صنعت بستهبندی محدود میکند که باید با استفاده از شیوههای نوین این محدودیتها را جبران نمود [٤-٧]. به كمك افزودن مواد تقويت كننده مانند نانوذرات رس به پليمرها به منظور افزایش خصوصیات مکانیکی، حرارتی و ممانعت کنندگی آنها، میتوان تا حدی این عیوب را برطرف نمود. مونت موريلونيت جز دسته فيلوسيليكاتها هستند [٨]. نانو رس دارای ساختار صفحهای بوده که هر صفحه ضخامتی در حدود ۱ نانومتر داشته و ابعاد جانبی آن در حد میکرون هستند. نانوکلیهای اصلاح نشده دارای لایههای قطبی بین هر صفحه بوده که می توانند ویژگی غیرقطبی را از طریق فرآیند کاتیونی آلکیل آمونیوم ارائه دهند. نانو رسها از لحاظ قطبیت به دوگروه آب دوست و آب گریز تقسیم بندی میشود. براساس نوع اصلاح نانو رس با مواد آلي، نانورس به انواع كلويزيت

A۲۰، ۵۱۵، ۵۱۰، ۲۹۰ تقسیم می شود. در این میان کلویزیت سدیمی (+CNa) آب دوست بوده و بقیه آب گریز هستند [۹].

استفاده از نانورس سدیمی، باعث کاهش نفوذپذیری به گازها (بخار آب، اکسیژن و دی اکسید کربن)، افزایش مدول الاستیک، قدرت کششی و افزایش طول در نقطه پارگی می-گردد. نانورس با تاثیر بر روی پارامترهای رنگ سنجی میزان کدورت در فیلمها را افزایش داده و باعث کم شدن شفافیت فيلمها مي گردد [٩]. نانورس باعث كاهش قدرت حلاليت فیلمهای تجزیه پذیر در آب میشود. لایه های خاک رس، در برابر گازهای مختلف ایجاد مانع میکنند که باعث ایجاد مسیری پرپیچ و خم یرای عبور این گازها میشود. نانو ذرات رس مقاومت مکانیکی بیوپلیمرها را بهتر میکند و استفاده از آن را امکان پذیر میسازد در پژوهشی که توسط پارک و همکاران (۲۰۰۳) بر روی فیلمهای نشاستهای صورت گرفت کاهش به نفوذ بخار آب با افزایش میزان نانورس مشاهده شد. همچنين با افزايش ميزان نانو رس مدول الاستيک افزايش یافت، ولی ازدیاد طول در نقطه پارگی کم شد [۱۰]. ریم و همکاران (۲۰۱۳)، چنین تغییری را بر روی فیلمهای ساخته شده از کیتوزان مشاهده کردند [۱۱]. کاهش نفوذپذیری به گازها، علاوه بر افزایش میزان نانو رس با افزایش در نسبت ابعاد نانو رس نیز مشاهده شده است. با افزایش ابعاد نانو رس میزان نفوذپذیری به بخار آب کاهش یافت. همچنین میزان اندیس زردی فیلم کیتوزان افزایش پیدا نمود. در این پژوهش ابتدا فیلمهای بیوپلیمری بر پایه پلیساکارید محلول دانه سویا را با روش قالبریزی ٔ سنتز نموده و سپس، تاثیر سه غلظت نانوذرات رس (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد بر مبنای وزن خشک) بر روی ویژگیهای فیزیکی، حرارتی، مکانیکی و ساختاری بررسی شد.

# ۲– مواد و روش ها ۲–۱– مواد

پلی ساکارید آرد سویا به عنوان ماتریس پلیمری پلی-ساکاریدهای محلول در آب هستند که از دانه سویا استخراج

<sup>1.</sup> Solouble Soybeen Polysaccharide (SSPS)

<sup>2.</sup> Casting Method

میشوند واز شرکت روغن فوجی ٔ تهیه شد. نانو ذره رس نوع +cloisite Na از شرکت ساترن ٔ خریداری شد.

۲-۲- آمادهسازی فیلم

فیلم SSPS با استفاده از روش قالبریزی و مطابق روش تاجیک و همکاران (۲۰۱۳) با اندکی اصلاح تهیه شد [٤]. برای تهیه محلول ۱/۲ درصد از این فیلم، مقدار ۲/۶ گرم (۷/۷) پلیساکارید را در ۱۵۰ میلیلیتر آب ریخته و با همزن مغناطیسی در دمای ٤٥ درجه سانتی گراد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. برای نرم شدن فیلمهای تولیدی، مقدار ۵۰ درصد اضافه و همزمان نسبتهای ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزن پودر پلی-ساکارید از نانو ذرات رس به محلول اضافه شد. محلولها در گذاری شد. بعد از خشک شدن، فیلمها جدا شدند و برای آزمایشهای بعدی و برای تعدیل رطوبتی (رسیدن به وضع ثابت) در دسیکاتور در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و برای نسبی ۵۵ درصد نگهداری شدند.جهت ایجادرطوبت نسبی ۵۵٪ از محلول اشباع نیترات منیزیم استفاده شد.

۲-۳- اندازه گیری ضخامت فیلم ها

ضخامت فیلم های تولید شده با استفاده از یک میکرومتر دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۰۱ میلی متر اندازه گیری شد. اندازه گیری ضخامت فیلم ها برای آزمایشات مکانیکی و نفوذپذیری ضروری بود.

#### ۲-٤- آزمون مکانیکی

برای انجام آزمون های مکانیکی بر روی فیلم ها، نمونه-های مستطیلی به ابعاد ۸ در ۱ سانتی متر تهیه و آزمون مقاومت کششی<sup>۳</sup> و حداکثر طول در نقطه پارگی <sup>۱</sup> طبق استاندارد ASTM D882 با استفاده از دستگاه آنالیز بافت (ASTM D882 با استفاده از دستگاه آنایز افزانجام آزمایش بهمدت ۸۸ ساعت در دمای ۲۶ درجه سانتی گراد و رطوبت ۵۰ درصد قرار داده شدند. سرعت حرکت پروب نیز ۵۰ میلی متر بر دقیقه بود [۱۲].

۲–٥– تعيين ميزان حلاليت

نمونههایی با اندازه ۲۰ میلیمتر در ۲۰ میلیمتر تهیه و بمدت ۲۵ ساعت در آون با دمای ۱۰۶ درجه سانتیگراد گذاشته شد تا وزن خشک اولیه آن بدست آید  $(M_i)$ . سپس نمونهها را در یک ظرف محتوی آب مقطر غوطهور کرده و ۲۶ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در همزن<sup>°</sup> با دور کند گذاشته شدند. بعد از این مدت نمونهها را خارج و ۲۶ ساعت در آون با دمای ۱۰٤ درجه سانتیگراد گذاشته و دوباره وزن شدند تا وزن خشک ثانویه بدست آید  $(M_f)$ . حلالیت طبق فرمول زیر بدست آمد [11].

#### ۲–٦– کدورت

برای اندازه گیری کدورت فیلمها، از طیفسنج UV-Visible مدل Shimadzu 1601 PC استفاده شد. (Tokyo, مدل Act استفاده شد. راش داده (Japan فیلمهای تولیدی در ابعاد ۲×۱ سانتیمتر برش داده شد و در دو طرف قسمت شفاف کووت شیشهای قرار داده و طول موج در ۲٦۰ نانومتر خوانده شد [۱۱]. از میزان فرمول زیر برای محاسبه کدورت استفاده شد:

ضخامت فیلم/میزان جذب در ۲۰۰ نانومتر = کدورت فیلم

۲–۷– آزمون مدل کریستالی فیلم

كريستالي الگوي آوردن بدست براى ايكس دستگاه از اشعه پراش فيلمها (PHILIPS X-PERT PRO, Netherland) با ولتاز شتاب دهنده ۲۰ kv، جریان ۳۰ mA و با استفاده از تابش Co Kα در طول موج ۱۵٤٦ ۰/۱۵ استفاده شد. فرایند برای فیلمهای حاوی نانوذرات رس و با زاویه ۲-۲ درجه و فاصله ۰/۰۵ درجه در دقیقه و زمان تابش ۱ ثانیه در دمای محیط، تحت تابش قرار گرفت. الگوهای بدست آمده توسط نرمافزار EVA جهت تعیین درصد کریستالیزاسیون و بررسی تغییرات بهوجود آمده در الگو، مورد بررسی قرار گرفت [۱۱].

٧١

<sup>1.</sup> Fuji Oil

Southern
 Tensile Strength(TS)

<sup>4.</sup> Elongation At Break(E)

<sup>5.</sup> Shaker

<sup>6.</sup> X-Ray Diffraction (XRD)

۲-۸- آزمون افتراق حرارتی میزان ۳ میلی گرم از نمونه ها در ظروف آلومینیومی کوچک وزن و به آن ۸ میکرولیتر آب مقطر اضافه شد و درب ظرف مربوطه کاملاً بسته شد. برای ایجاد شرایط تعادل رطوبتی بین نمونه و محیط، نمونه ها به مدت یک ساعت در دمای اتاق نگهداری شدند. از یک ظرف آلومینیومی حاوی ۸ میکرولیتر آب مقطر بدون اضافه کردن نمونه به عنوان تیمار کنترل استفاده شد. به نمونه ها طی یک برنامه دمایی تنظیم شده از ۷۰- تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد و افزایش درجه حرارت به صورت ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه بود [۱۳].

۲–۹– آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

جهت بررسی و مطالعه تغییرات سطحی فیلمها، بهدلیل افزودن ذرات نانو کلی از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. برای آمادهسازی نمونهها پس از روکش دهی نمونهها با لایهای از طلا، با میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی حدود ۳۰۰۰ برابر و با ایجاد اختلاف پتانسیل الکتریکی ۲۰ کیلوولت مورد مطالعه قرار گرفت [11].

۲–۱۰– آنالیز آماری

تمام داده ها با استفاده از طرح کاملا تصادفی<sup>۲</sup> آنالیز واریانس ANOVA در سه تکرار بررسی شد و با مقایسه میانگین دانکن در سطح معنی داری ۰/۰۵ درصد (p<0.05) مقایسه شد. نرمافزار مورد SPSS Inc., Chicago, ) SPSS 19 استفاده، IL, USA

> ۳- نتایج و بحث ۳-۱- ضخامت

همانطور که در جدول ۱، مشاهده می شود ضخامت در فیلم-های حاوی ۵ درصد نانوذره رس تغییر نکرده است. در این

میان افزایش تفاوت آماری تنها در نمونه با میزان ۱۰ و ۱۵ درصد مشاهده شد. نانوذره در غلظت ۱۵ درصد، ضخامت را از ۱۳۲/۱۲ میکرومتر به ۱۹۹/۲ میکرومتر افزایش داده است. ساختار ورقهای و لایهای نانورس، در اثر تماس با آب دچار تورم و انبساط میشود. در اثر این تورم صفحات از یکدیگر فاصله میگیرند. هرچه نانو ذرات در معرض آب بیشتر قرار گیرند، ساختار ورقهای بیشتر منبسط شده و بر این اساس انتظار میرود که ضخامت بیشتر افزایش یابد، اما در غلظتهای پایین تر (۵ درصد) به دلیل نفوذ زنجیرهای بیوپلیمری و ایجاد حالت بین لایهای<sup>۳</sup> در بین صفحات، افزایش بیشتر ضخامت امکان پذیر نشده است [۱۳].

#### ۳–۲– کدورت

فیلم پلیساکارید پایه بسیار شفاف بوده و مقدار کدورت آن در طول موج ۲٦۰ نانومتر ، ۳۱/۵ درصد است. با افزایش غلظت نانوذره، مقدار عبور نور کاهش یافت. بهعبارتی دیگر نانوذرات رس، با افزایش مقدار کدورت فیلمها، میزان شفافیت را کاهش دادند. در اثر افزودن ۵ درصد نانوذره این مقدار تغییر را کاهش دادند. در اثر افزودن ۵ درصد نانوذره این مقدار تغییر فیلم های نانوکامپوزیتی با غلظت ۱۰ درصد نانوذره، به ٤٥ درصد رسید. کمترین میزان شفافیت مربوط به غلظت ۱۵ درصد از نانو ذره بود (٥٦ درصد).

این مسئله نیز به ماهیت آنها مربوط می شود و نشان دهنده اینست که پراکنش به خوبی انجام شده است. طبق قانون بیر لامبرت میزان جذب طیف نور وابسته به سه فاکتور وبژگی های محیطی، طول موج و طول مسیر نور در نمونه است. جهت ارزیابی کدورت فیلم های نانوکامپوزیتی، نمونه ها را در یک طول موج واحد ارزیابی نموده و براساس فرمول (۲)، تاثیر ضخامت فیلم ها حذف می شود. بنابرین ضخامت نانوکامپوزیت بر روی کدورت نمونه تاثیری ندارد. نتایج بدست آمده در این پژوهش، با نتایج بدست آمده در مورد نانوکامپوزیت های آگار – رس [18] و کربوکسی متیل سلولز – رس [00] تائید می گردد.

<sup>1.</sup> Scaning Electron Microscopic

<sup>2.</sup> Completely Randomized Design

<sup>3.</sup> Intercalated

غلظت نانوذرات رس (درصد وزنی)	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Solubility (%)	Opacity (%)	Thickness (µm)
•	$VY/\xi \pm Y/VY^a$	$17/V \pm 1/\cdot 0^{a}$	$V \cdot / 1 \pm 1/4^{a}$	$1/0 \pm 1/9^{a}$	1 T $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$
٥	$v_{1/9} \pm \cdot Av^{a}$	$r/r \pm r/r \epsilon^{a}$	$1 \epsilon/V \pm 1/{\cdot} \epsilon^{b}$	$\gamma\gamma \pm 1/\cdot \xi^{a}$	$1 \vee \cdot \pm 1/1 o^{b}$
١.	$ro/r \pm 1/r^b$	$1 \epsilon / \cdot 1 \pm \cdot / \lambda \epsilon^{b}$	$12/0 \pm 1/1^{b}$	$\epsilon o/ \cdot 1 \pm 1/T^b$	$1 \wedge \cdot \pm 1 / \cdot q^{bc}$
١٥	$12/1 \pm 1/01^{bc}$	$1\xi/\tilde{r} \pm \cdot/\Lambda\xi^{b}$	٦٣/٣ $\pm \cdot$ /٩ <sup>b</sup>	$\delta T/T \pm \cdot / q^c$	$199/T \pm 7/1^{cd}$

**جدول ۱** اندازه گیری پارامترهای مختلف فیزیکی در فیلم پلیساکارید سویا با سطوح متفاوت از نانوذرات رس

#### ۳–۳– میزان حلالیت در آب

حلالیت در آب یا میزان پراکندگی مواد جامد محلول را می توان توسط خشک کردن فیلمها در آون، قبل یا بعد از قرار دادن فیلمها در آب دیونیزه بهدست آورد. فیلمهای بر یایه یلی-ساکارید سویا، بهطور ذاتی دارای حلالیت بسیار زیاد در آب است. میزان حلالیت فیلم پلیساکارید پایه بعد از اندازهگیری ۷۰/۱ درصد تعیین شد. در پژوهش مورد مطالعه ما، میزان حلاليت فيلمها با افزايش غلظت نانوذره رس، كاهش يافت. تفاوت معنی داری میان حلالیت در غلظتهای مختلف نانوذره مشاهده نشد. میزان حلالیت در سطوح ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد از نانو ذره رس، به ترتیب ۲٤/۷، ۲٤/۵ و ۲۳/۳ درصد است. دلیل این کاهش، افزایش مقدار گروههای هیدروفوب موجود در سطح نانوذره میباشد. نانورس بهطور طبیعی در حلالهای قطبی حل نمیشود، از این رو نمی تواند در فاز پلیمرهای آلی حل شود. بنابراین، با افزودن نانوذره رس که مادهای نامحلول در آب است، کاهش حلالیت در فیلمهای نانوکامپوزیتی بدست آمد [٩, ١١].

### ۳-٤- ویژگیهای مکانیکی

فیلمهای خالص پلی ساکارید سویا از لحاظ بافت، به دلیل استفاده از نرم کننده افزوده شده، بسیار انعطاف پذیر بود. با افزودن نانوذره، فیلمی با قدرت کششی بیشتر و مدول الاستیک به وجود آمد. از نتایج بدست آمده در جدول ۱ می توان به این

نتیجه رسید که فیلم پلیساکارید سویا خالص ضعیف، شکننده و دارای مدول الاستیک پایینی است. میزان مقاومت کششی برای فیلم خالص ۱۲/۷ مگاپاسکال و ازدیاد طول در نقطه پارگی آن ۳۰/۱۵ درصد است. بعد از اضافه کردن۵ درصد نانورس به فیلمها، میزان مقاومت کششی (۱۳/۳ مگاپاسکال) و حداکثر کشش در نقطه پارگی (۲۰/۲ درصد) تغییر محسوسی نداشت. الحاق نانوذره رس به میزان ۱۰ درصد ، باعث افزایش مقاومت کششی فیلم پلیساکاریدی شد. این افزایش در غلظت ۱۵ درصد نانو ذره نیز مشاهده شد. میزان قدرت کششی در فیلمهای حاوی ۱۰ و ۱۵ درصد از نانوذره، بهترتیب ۱۶/۱ و ۱۵/۱ مگاپاسکال بود.

افزایش مقاومت کششی فیلمها را میتوان به سازگاری بیوپلیمر پلیساکارید و نانورس و نیز پراکندگی خوب نانو ذرات رس، در ماتریکس فیلم نسبت داد. صفحات لایهای نانو رس اصلاح شده، بهخوبی درون زنجیرههای پلیساکارید نفوذ کرده و باعث یکنواختتر شدن زنجیرهها و جهتگیری بهتر لایههای نانورس در ماتریکس پلیمری میشود. تمام این موارد باعث افزایش میزان یکپارچگی کنفورماسیونی زنجیره پلی-ساکاریدی شده و در نتیجه قدرت مکانیکی فیلمهای نانوکامپوزیتی افزایش مییابد [7, ۱۲]. از طرف دیگر، افزایش پارامترهای مکانیکی با افزایش غلظت نانو ذرات، میتواند

<sup>1.</sup> Conformation Integrity

ناشی از نفوذ لایههای رس در ماتریس پلیمر در نواحی بی-شکل و فراهم نمودن زمینه برای ایجاد نواحی بلورینه در ساختار بیوپلیمر میباشد. وجود این فضاهای بلورینه، به دلیل نظم و انسجام بیشتر مولکولی در ساختار نانوکامپوزیت، باعث افزایش ویژگیهای مکانیکی میشود [۹]. از بررسی دادههای حاصل از آنالیز بافت، میتوان به ویژگی کشسانی فیلمها پی برد. همانطور که در جدول ۱ مشخص شده است، فیلم پایه پلیساکاریدی دارای حداکثر طول در نقطه پارگی به میزان (۱۰ و ۱۵ درصد)، میزان کشش بهصورت چشمگیری کاهش مییابد. در مورد نانو کامپوزیتهای حاوی ۱۰ درصد نانورس میزان کشش در نقطه پارگی ۱۸/۷ درصد و برای فیلمهای میزان کشش در نقطه پارگی ۱۸/۷ درصد و برای فیلمهای

کاهش میزان کشش یا خاصیت ارتجاعی فیلمها با افزودن نانورس را میتوان به صفحات لایهای نانورس که با یکدیگر پیوند برقرار نمودهاند، نسبت داد. این صفحات با یکدیگر تعامل برقرار نموده و تولید صفحات به هم پیچیدهایی را می-نماید. از طرف دیگر بهعلت ایجاد نواحی بلوری شکل؛ که به علت نظمدهی رشتههای پلیمری از یک طرف و تبدیل قسمت-های آمورف به نواحی بلوری از طرف دیگر ایجاد میشود، زنجیرهای پلیمری دچار افزایش ممانعت فضایی و در نتیجه های حاصل از حداکثر کشش در نقطه پارگی نشان میدهد، با افزایش غلظت نانورس، تحرک مولکولی به روش قطعهای در زنجیره بیوپلیمری کمتر شده و در نتیجه میزان فضای آزاد بین افزایش محدودتر و بنابراین ممانعت فضایی<sup>۲</sup> ناشی از این موضوع، باعث کاهش شدید در خاصیت ارتجاعی فیلمهای نانوکامپوزیتی میشود [۱۸].

۳–٥– آزمون پراش اشعه ایکس

یک نمونه از آنالیز XRD برای سیستم پلیساکارید با ۳ نوع غلظت مختلف رس در شکل ۱ آورده شده است. در این شکل شدت در مقابل زاویه ۲۵ نشان داده شده است که θ

زاویه پراش است. منحنی مربوط به نانو رس خالص است که دارای یک پیک در موقعیت ۸/۷ میباشد. به کمک این پیک میتوان فاصله بین لایهای در نانو رس خالص را بدست آورد. الگوی نانوکامپوزیتهای رس و مقایسه آن با فیلمهای پایه پلیساکاریدی هیچ تغییری را در وضعیت پیکها (به جز غلظت ۱۵ درصد) نشان نمیدهد. در غلظتهای ۵ و ۱۰ درصد، پیک رس پس از الحاق به ماتریکس پلیساکاریدی، به-طور کامل ناپدید شده است. بیشترین درصد رس ۱۵ درصد دارای پیکی در موقعیت ۸/۷ است. در بررسی Koh و همکاران که از ذرات نانو رس در فیلمهای بیوپلیمری استفاده کردند، نتایج مشابهی گزارش شد [۱۹].

این نتایج نمایانگر آن است که ساختار بلوری رس پس از الحاق به ماتریکس پلیساکاریدی در اثر شرایط ساخت نانوکامپوزیتها بهطور کامل از بین رفته است، در نتیجه پیک مربوط به آن نیز تشکیل نشده است. در غلظت ۱۵ درصد از غلظت نانورس حالت بین لایه ای<sup>۲</sup> تشکیل شده است که نشان از باز شدن صفحات نانورس در بستر پلیساکاریدی دارد [۱۲, از باز شدن صفحات نانورس در حالت بین لایههای نانورس موجود در نانوکامپوزیتها در حالت بین لایهای در فرمول براگ نشان داده شده است:

λ

 $d_{001} = 2 \sin \theta$ 

هر چه  $d_{001}$  بیشتر باشد یعنی ساختار نانوکامپوزیت ورقه-ای است و بلورینگی افزایش مییابد. مطابق معادله براگ  $\lambda = 2dsin$  و محل پیک بر حسب درجه،  $\lambda$  طول موج)، فاصله صفحات نانو رس و نانوکامپوزیت های حاوی ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد نانوذرات رس به ترتیب برابر با ۱/۲۲، ۱/۲۳، ۱/۳۱ و ۱/٤۹ نانومتر است. این نتایج نشان میدهد، افزایش فاصله صفحات این نانوذرات بعد از افزودن به محلول پلیساکارید و سپس سنتز نانوکامپوزیتها، باعث نفوذ زنجیرههایب بیوپلیمری به درون صفحات نانورس

<sup>2.</sup> Intercalated State

<sup>1.</sup> Steric Hindrance



شکل ۱ نمایش الگوی XRD نانو ذره رس و نانو کامپوزیتهای آن در محدوده ۲۵ بین ۲۰ – ۲ درجه

#### ۳-۲- آزمون افتراق حرارتی

یارامترهای مختلف بدست آمده از منحنی ترموگرام'، در جدول ۲ نشان داده شده است. دمای ذوب، شروع پیک و پایان پیک DSC، میزان آنتالیی و دمای انتقال شیـشهای ٔ (Tg) بـه طـور كامل مشخص شده است. دمای انتقال شیشهای بهعنوان نقطه میانی" از اولین پیک مشخص شد. پیک گرماگیر مربوط به فیلم خالص پلیساکارید، در دمای۲۰۳/۷۰ مشاهده شد. دمای انتقال شیشهای در فیلم خالص یلی ساکارید، ۲۹/۷°C - تعیین شد. در فیلم یایه یلیساکاریدی یک ییک شاخص تشخیص داده شد و این پیک در همهٔ نانوکامپوزیت های حاصله دیده می شود (شکل ۲). پیک پهن اندوترمیک که بیانگر ذوب نواحی نيمه بلوري در فيلم پايه پلي ساکاريد بود، داراي دماي آغازين درجه سانتی گراد و دمای پایانی(T<sub>e</sub>) ۲۰۱۵ درجه سانتی گراد است. ایـن قـسمت متنـاظر بـا ذوب شـدن نـواحی متراکمتر کریستالی با دمای میانی ذوب (Tm) ۱۰۶ درجه سانتی گراد است. پیک اول متناظر با ذوب شدن زنجیره های دوتايي هليكسي ُ در پليساكاريد ناشي از تجزيه شدن قسمت-های نیمه بلورینه است که منجر به افت درصد کریستالی فیلم می شود [۱۳]. افزودن نانورس به فیلمها باعث کاهش دمای

ذوب می شود در مورد فیلمهای نانوکامپوزیتی دارای ۵ درصـد نانورس میزان T<sub>m</sub> درجه سانتی گراد است. با افرایش سطح نانورس از ٥ به ١٠ درصد، كاهش بیشتر در دمای ذوب ملاحظه شد. بهطوریکه T<sub>m</sub> به ۹۸ درجـه سانتی گـراد تقلیـل یافت. همانطور که در شکل ۲مشهود است، میزان T<sub>g</sub> فیلم بر پایه پلیساکارید خالص ۲۰/۷°C- درجه سانتی گراد است. دمای شروع پیک T<sub>g</sub> برای فیلم پایه پلی ساکارید ۲۵- درجه سانتی گراد و دمای پایان پیک در حدود ۱۵– درجه سانتی گراد میباشد. با افزودن نانورس به فیلمهای پایه پلیساکارید، میزان افزایش مییابد. برای توجیه این پدیده میتوان گفت که، با  $T_{
m g}$ الحاق ذرات نانو رس به فيلم پايه پليسماكاريدي، باعث ورود زنجیره های پلیمری بهدرون صفحات لایهای رس شده و حرکات موضعی زنجیرہ ہا را کم میکند. کاہش حرکات موضعی، به دلیل کاهش حجم آزاد بین زنجیرههای پلیمری در اثر افزایش نیروی بین مولکولی جذب کننده است که باعث می شود زنجیره مولکولی پر تراکمتر و نفوذناپذیرتر شود [۱۳].

# ۳–۷– میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۳ میکرو گراف های SEM سطحی فیلم های پلی ساکاریدی خالص و نیز نانو کامپوزیت های حاصله را نشان می دهد. در شکل های زیر، پراکندگی خوب نانورس را بدون تجمع و آگلومره شدن آن ها نشان می دهد. سطح فیلم ها صاف و یکنواخت است. بر پایه این تصاویر، توده های نانورس را

<sup>1.</sup> Differential Scanning Calorimetry

<sup>2.</sup> Thermal Gravimetery(Tg)

<sup>3.</sup> Mid-Point

<sup>4.</sup> Double helix

میتوان در بین ساختار نمونه دیـد. هـر چـه غلظـت نـانورس افزایش مییابد، تودههای رسی بیشتر به هم نزدیکتر میشوند. همچنین این تصاویر دیپزسیون مناسـب نـانورس را در نمونـه تأیید می نماید.

# ٤- نتيجه گيرى

نتایج این پژوهش، پتانسیل بـالای مکـانیکی نـانو ذره رس الحاق شده به فیلم پلیمری پلیساکارید محلول دانه سویا را

نشان داد که می تواند باعث مقاومت کششی فیلمهای بیوپلیمری شود. همچنین نانو ذره رس با تغییر ویژگی های حرارتی و ساختاری ماتریس پلیمری باعث افزایش بلورینگی در محصول شده که این امر می تواند در قدرت تراوایی به انواع گازها تاثیر مستقیمی بگذارد، که در آینده می توان با مطاالعه بر روی قدرت نفوذ پذیری بر این امر صحه گذاشت. همچنین تمامی نتایج حاصل از آنالیزهای فیزیکومکانیکی، حرارتی و ساختاری قابلیت بسیار مطلوب فیلم بر پایه پلی ساکارید سویا را نشان داد، که می تواند به خوبی با نانوذره رس سدیمی تلفیق شود.

غلظت نانوذرات رس (درصد وزنی)	<b>°C</b> T <sub>g</sub>	<b>°C</b> T <sub>e</sub>	<b>°C</b> T <sub>p</sub>	<b>°С</b> Т <sub>о</sub>
•	-Y•/V	101/0	1 • 2	٤٣/٤
٥	-11/9	10./7	۱	٤٣/١
۱.	-12/1	1 EV/0	٩٨	٤١/٧
١٥	- \ • /٣	122/2	٦٨/١	٣٩/٢

**جدول ۲** اندازهگیری پارامترهای حرارتی مختلف در فیلم پایه پلیساکارید با سطوح متفاوت نانوذرات رس

<sup>\*</sup> حروف کوچک متفاوت نشان دهنده وجود اختلاف معنیدار آماری در سطح ۹۵ درصد بین نمونهها در هر ستون میباشد.





درصد (B)، ۱۰ درصد (C) و ۱۵ درصد (D) نانو ذره]

- [4]Tajik, S., Maghsoudlou, Y., Khodaiyan, F., Jafari, S.M., Ghasemlou, M. and Aalami, M. 2013. Soluble soybean polysaccharide: A new carbohydrate to make a biodegradable film for sustainable green packaging. *Carbohydrate Polymers*, 97(2): pp. 817-824.
- [5]Nakamura, A., Takahashi, T., Yoshida, R., Maeda, H. and Corredig, M. 2004. Emulsifying properties of soybean soluble polysaccharide. *Food Hydrocolloids*, 18(5): pp. 795-803.
- [6]Maeda, H., Phillips, G. and Williams, P. 2000. Soluble soybean polysaccharide. *Handbook of hydrocolloids*: pp. 309-320.
- [7]Weiss, J., Takhistov, P. and McClements, D.J. 2006. Functional materials in food

منابع

- [1]Avella, M., De Vlieger, J.J., Errico, M.E., Fischer, S., Vacca, P. and Volpe, M.G. 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, 93(3): pp. 467-474.
- [2]Davis, G. and Song, J. 2006. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial Crops and Products*, 23(2): pp. 147-161.
- [3]Tharanathan, R. 2003. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in food science & technology*, 14(3): pp. 71-78.

clay type. *Journal of food science*, 76(3): pp. N40-N48.

- [15]Shin, S.-H., Kim, S.-J., Lee, S.-H., Park, K.-M. and Han, J. 2014. Apple Peel and Carboxymethylcellulose-Based Nanocomposite Films Containing Different Nanoclays. *Journal of food science*, 79(3): pp. E342-E353.
- [16]Rao, Y. 2007. Gelatin–clay nanocomposites of improved properties. *Polymer*, 48(18): pp. 5369-5375.
- [17]Koh, H.C., Park, J.S., Jeong, M.A., Hwang, H.Y., Hong, Y.T., Ha, S.Y. and Nam, S.Y. 2008. Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes. Desalination, 233(1): pp. 201-209.
- [18]Yang, L., Liang, G., Zhang, Z., He, S. and Wang, J. 2009. Sodium alginate/Na+ - rectorite composite films: Preparation, characterization, and properties. Journal of *Applied Polymer Science*, 114(2): pp. 1235-1240.
- [19]Almasi, H., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A.A. 2010. Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films. *International journal of biological macromolecules*, 46(1): pp. 1-5.

nanotechnology. *Journal of food science*, 71(9): pp. R107-R116.

- [8]Brown, G., Brindley, G. and Brown, G. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society, London*: pp. 361-410.
- [9]Chiou, B.-S., Yee, E., Glenn, G.M. and Orts, W.J. 2005. Rheology of starch–clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 59(4): pp. 467-475.
- [10]Park, H.-M., Lee, W.-K., Park, C.-Y., W.-J. and C.-S. Cho. Ha, 2003. Environmentally friendly polymer hybrids Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. Journal of Materials Science, 38(5): pp. 909-915.
- [11]Rhim, J.-W., Park, H.-M. and Ha, C.-S. 2013. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, 38(10): pp. 1629-1652.
- [12]ASTM, Standard methods for tensile properties of thin plastic sheeting. 1989, D.
- [13]Xu, Y., Ren, X. and Hanna, M.A. 2006. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(4): pp. 1684-1691.
- [14]Rhim, J.W., Lee, S.B. and Hong, S.I. 2011. Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite films: the effect of

## Investigation the physico-mechanical, structural and thermal properties of films based on soy flour polysaccharide contain cloisite Na<sup>+</sup>

Salarbashi, D. <sup>1</sup>, Mortazavi, S. A. <sup>2\*</sup>, Shahidi Noghabi, M. <sup>3</sup>, Fazly Bazzaz, B. S. <sup>4</sup>, Sedaghat, N. <sup>5</sup>, Ramezani, M. <sup>6</sup>, ImanShahabi-Ghahfarrokhi. <sup>7</sup>

1. Ph.D student of Food Science and Technology, Ferdowsi University of Mashhad, International Campus, Mashhad, Iran.

- 2. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
- 3. Department of Food Chemistry, Research Institute of Food Science and Technology, Mashhad, Iran.
- 4. Biotechnology Research Center and School of Pharmacy, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran
- 5. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
- 6. Nanotechnology Research Center, School of Pharmacy, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

7. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran. (Received: 93/11/26 Accepted: 94/6/13)

In this study, low soluble and mechanical-tension resistant nanocomposite films were developed by adding different concentrations (5, 10 and 15% dw) of nanoclay type Cloisite Na<sup>+</sup> (CNa<sup>+</sup>) to the soy flour polysaccharide. In order to investigate the physico-mechanical, structural and thermal properties of the developed nanocomposite, it has been synthetized by soluble molding method. When the nanoclay was added to the biopolymer film, water solubility decreased, although the aforementioned trend was more significant when the concentration of the nanoclay was raised. The film transparency was significantly declined when the nanoclay was added. By adding the nanoparticle, the film strength increased and this was increased when the nanoparticle concentration increased. Elongation at break decreased when the nanoparticle concentration was increased. The XRD results indicate that pure film specimen is amorphous whereas the biopolymer structure is becoming order and crystallinity increased when the nanoparticle was increased. These results revealed the peaks shifting to the lower degrees, increasing the interspace between nanoclay layers and intercalation. From morphological point of view, a homogenous texture caused by adding nanoparticle to the polymer matrix was investigated using SEM. This study aimed to be successful for using the soy polysaccharide film as well as nanoparticle in order to introduce a new film in which used for nanocomposite synthetize.

**Keywords:** Nanocomposites, Nanoclay type Cloisite  $Na^+$  ( $CNa^+$ ), Thermal properties, Physico-mechanical

<sup>\*</sup> Corresponding Author E-Mail Address: morteza@um.ac.ir