

بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های آلزینات سدیم با استفاده از نانوذرات رس

مهدی آل‌بوفتیه^۱، مسعود رضائی^{۲*}، هدایت حسینی^۳، مهدی عبدالهی^۱

۱- دانشجوی دکتری عمل‌آوری فرآورده‌های شیلاتی، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، مازندران
 ۲- استاد گروه فرآوری محصولات شیلاتی، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، مازندران
 ۳- استاد گروه علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران

(تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۲/۰۵)

چکیده

به دلیل مشکلات زیست محیطی بوجود آمده در اثر کاربرد پلیمرهای سنتتیک، در دو دهه اخیر توجه خاصی به پلیمرهای زیستی معطوف شده است. اما کاربرد این پلیمرها باعث دارا بودن خواص سدی و مکانیکی ضعیف مخصوصاً در محیط‌های مرطوب با محدودیت مواجه شده است. یکی از روش‌های نوین با توانایی بهبود ویژگی‌های پلیمرهای زیستی، استفاده از نانوذرات می‌باشد. لذا هدف از این تحقیق تهیه نانوکامپوزیت آلزینات-رس و ارزیابی تاثیرات نانوذرات رس بر ویژگی‌های فیلم‌های آلزینات می‌باشد. در تحقیق حاضر نانوذرات رس در سه سطح (۱، ۳، ۵ درصد وزنی-وزنی) به فیلم آلزینات افزوده شده و ویژگی‌های مکانیکی، نوری، رنگ، حلالیت در آب، نفوذپذیری نسبت به بخار آب، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد سنجش قرار گرفتند. نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات تا سطح ۳ درصد به ترتیب باعث بهبود مقاومت کششی و حلالیت در آب به میزان ۱۴ و ۳۰ درصد گردید. همچنین میزان نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های نانوکامپوزیت ۵ درصد نانوذرات رس به میزان ۲۱ درصد کمتر از فیلم‌های آلزینات خالص بود. نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس نشان داد که نانوذرات رس به صورت یکنواخت در ماتریکس پلیمری پخش شده‌اند. بنابر این خصوصیات فیلم آلزینات کاملاً متأثر از میزان نانوذرات رس بوده و با توجه به نتایج مناسب‌ترین خواص فیزیکی و مکانیکی در فیلم‌های آلزینات حاوی ۳ درصد نانوذرات مشاهده گردید.

کلید واژگان: آلزینات، فیلم‌های زیست تخریب پذیر، نانوکامپوزیت، مونت موریلونیت

*مسئول مکاتبات: rezai_ma@modares.ac.ir

۱- مقدمه

مناسب، دسترسی آسان و سازگاری با محیط زیست رایج‌ترین سیلیکات لایه‌ای است که در تولید نانوکامپوزیت‌های با پایه زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]. مونت موریلینیت یک رس لایه لایه سیلیکات آلومینیوم آبدار شامل ورقه‌های هشت وجهی با لبه‌ی مشترک هیدروکسید آلومینیوم بین دو لایه سیلیکات شش وجهی می‌باشد. این صفحات دارای ضخامت یک نانومتر و طول ۱۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر می‌باشند که موجب نسبت منظر (aspect ratio) بسیار بالای ۵۰ تا ۱۰۰۰ در آنها می‌شوند. نانورس بعلاوه سطح گسترده و نسبت منظر بالا می‌تواند بعنوان یک پرکننده مناسب جهت تقویت خواص پلیمرها مورد استفاده قرار گیرد [۹ و ۱۰]. بنابراین هدف از تحقیق حاضر تهیه نانوکامپوزیت آلزینات-رس، بررسی روند بهبود خواص فیلم‌های آلزینات از طریق افزودن نانوذرات رس به ماتریس پلیمری، تعیین بهترین سطح نانورس قابل پراکنش یکنواخت در ماتریس بیوپلیمری و تشکیل نانوکامپوزیت دارای خواص مکانیکی و فیزیکی مناسب‌تر جهت کاربرد در بسته بندی مواد غذایی می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

در این تحقیق از آلزینات (شرکت سیگما با ویسکوزیته متوسط) و نانورس (Na⁺- مونت موریلونیت) تجاری خریداری شده از شرکت Southern clay استفاده شد.

۲-۲- تهیه فیلم‌ها

ابتدا محلول آلزینات سدیم بوسیله حل کردن پودر آلزینات سدیم در آب مقطر در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه بوسیله بهم زدن مکانیکی تهیه گردید. بعد از این مرحله، گلیسرول به میزان ۰/۲۵ وزنی/ وزنی آلزینات بعنوان نرم کننده به محلول اضافه گردید [۲]. محلول نانوذرات رس (در سه سطح ۱، ۳ و ۵ وزنی- وزنی) از طریق انحلال پودر نانوذرات رس در آب مقطر و هم زدن شدید با سرعت ۱۲۰۰ دور در دقیقه بوسیله همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تهیه شد. در مرحله بعد ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول آلزینات به آرامی به محلول نانورس اضافه شده و به مدت ۴ ساعت عمل هم‌زدن ادامه یافت [۱۱]. پس از گذشت این مدت برای پراکنش بیشتر نانوذرات

امروزه آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از کاربرد پلیمرهای سنتزی در محیط زیست همچنین روش‌های مختلف حذف آنها (سوزاندن، دفن و بازیافت) توجه همگان را به استفاده از مواد زیست تخریب‌پذیر معطوف کرده است [۱]. از این رو در سال- های اخیر مطالعه پیرامون پلیمرهای طبیعی گسترش وسیعی یافته است. پلیمرهای طبیعی علاوه بر زیست تخریب پذیر بودن، دارای ویژگی‌هایی از قبیل ممانعت نسبی از عبور رطوبت، گازها و مواد محلول هستند و همچنین می‌توانند بستری مناسب جهت افزودن طیف گسترده‌ی از افزودنی‌ها مانند ترکیبات ضد میکروبی، آنتی اکسیدان‌ها، رنگ‌ها و سایر ترکیبات مغذی باشند [۲]. برای تهیه فیلم‌های زیست تخریب پذیر از پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها، چربی‌ها و یا ترکیبی از این مواد استفاده می‌شود. یکی از پلی‌ساکاریدهایی که برای تهیه فیلم‌های زیست تخریب- پذیر مورد استفاده قرار می‌گیرد، آلزینات سدیم می‌باشد.

آلزینات نمک اسید آلزینیک می‌باشد که خود آن پلیمری از واحدهای D-β مانورونیک اسید (M) و L-α گلوورونیک (G) می‌باشد [۳]. آلزینات به عنوان یک ترکیب غیرسمی، زیست سازگار و زیست فعال شناخته می‌شود. از طرف دیگر این بیوپلیمر توانایی تشکیل فیلم مناسبی داشته و فیلم‌های حاصل از آن نسبت به سایر فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر دارای مقاومت کششی مناسبی هستند. با این وجود، استفاده از این فیلم‌ها به دلیل مشکلات مرتبط با عملکرد آنها و حساسیت ذاتی به آب با محدودیت مواجه شده است [۴]. یکی از روش‌های نوین جهت بهبود خصوصیات فیلم‌های بیوپلیمری، استفاده از نانو تکنولوژی و تشکیل نانوکامپوزیت می‌باشد. در این راستا نانو تکنولوژی علاوه بر بهبود خصوصیات فیلم‌های بیوپلیمری قادر است هزینه‌های تولید را نیز کاهش دهد [۱، ۵ و ۶].

نانوکامپوزیت هیبریدی متشکل از ماتریس پلیمری بوده که با صفحات، فیبرها و ذراتی که حداقل در یک بعد دارای اندازه‌های نانومتری هستند، تقویت شده است [۴]. نانوکامپوزیت‌های رس دسته‌ای از مواد می‌باشند که از طریق افزودن مقادیر کم نانوذرات رس (۵-۱ درصد وزنی- وزنی) به ماتریس پلیمر تهیه می‌شوند [۷]. مونت موریلینیت (Montmorillonite) به دلیل قیمت

پنج نقطه از هر نمونه تکرار شد. میانگین ضخامت محاسبه شده و در تعیین مقاومت کششی، کدورت و نفوذپذیری به بخار آب استفاده گردید.

۲-۳-۴- خواص مکانیکی

آزمون مکانیکی مطابق استاندارد ASTM, D882 و روش ارایه شده توسط Xu و همکاران [۱۳] انجام شد. این آزمون با دستگاه کشش (یونیورسال، ساخت کمپانی Gotech تایوان) انجام شد. فیلم‌های تهیه شده بصورت مستطیل شکل به طول ۱۰ و عرض ۲/۵ سانتیمتری برش داده شدند و سپس بین دو فک کششی دستگاه قرار داده شدند. فاصله بین دو فک دستگاه ۵ سانتیمتر و سرعت حرکت فک‌ها ۵۰ میلیمتر بر دقیقه انتخاب شد.

۲-۳-۵- نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب (Water Vapor Permeability)

سنجش میزان نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب مطابق روش شماره E96 مصوب ASTM صورت گرفت. برای این کار از ویال‌های مخصوصی با قطر ۳ cm و ارتفاع ۳/۵ cm استفاده شد. درون ویال‌ها، ۱۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته شد و سپس سطح ویال بوسیله فیلم با استفاده از گریس پوشانده شده و در ادامه ویال‌ها درون دسیکاتور حاوی سیلیکا ژل قرار داده شدند. تغییرات وزن ویال‌ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه‌گیری شد. در تمام نمونه‌ها با رسم منحنی تغییرات وزن ویال نسبت به زمان، یک خط راست ($R^2 > 0/99$) حاصل شد. نرخ انتقال بخار آب بر حسب (گرم^{-۲} متر^{-۱} ثانیه) معادل با شیب خطوط حاصله تقسیم بر سطح سلول بود و از رابطه ۱ حاصل شد. سطح سل‌ها ۰/۰۰۲۸۷ متر مربع بود [۴].

$$\text{شیب خط} = \text{نرخ انتقال بخار آب} \\ \text{سطح سلول}$$

از ضرب نمودن نرخ انتقال بخار آب در ضخامت فیلم‌ها و تقسیم آن در اختلاف فشار موجود در دو سمت فیلم میزان نفوذپذیری بخار آب به دست آمد و به صورت گرم^{-۱} پاسکال^{-۱} متر^{-۱} ثانیه گزارش شد.

رس در بستر پلیمر، محلول‌های تهیه شده به مدت سه دقیقه بوسیله دستگاه هموژنایزر (Wiggen Hauser, D-500) ساخت کشور آلمان) و با دور ۹۰۰۰ دور در دقیقه عمل اختلاط صورت گرفت. برای هواگیری محلول‌های فیلم ابتدا محلول به کمک پمپ خلاء هواگیری شده و در ادامه برای تکمیل خروج تمام حباب‌های هوا، محلول‌های فیلم به مدت ۵ ساعت روی همزن مغناطیسی با دور کم هم زده شد. جهت تهیه فیلم‌ها؛ ۱۵ گرم از محلول حاصل به درون ظروف پلاستیکی با قطر ۸ سانتیمتر ریخته شده و به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد قرار داده شدند. سرانجام پس از این مدت جهت انجام تست‌های بعدی از روی پلیت‌ها جدا شده و با توجه به اهمیت محتوای رطوبت در نتایج تست‌های بعدی، جهت تعدیل رطوبتی، فیلم‌ها در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی ۵۲٪ به مدت ۴۸ ساعت نگهداری شدند.

۲-۳-۲- ارزیابی ویژگی‌ها

۲-۳-۱- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

این آزمون با استفاده از دستگاه Philips Pert MPD'X ساخت کشور هلند) با پرتویی با طول موج ۱/۵۴۴۳۹ آنگستروم با ماده آندی کبالت در زاویه $2\theta = 12-1$ درجه، در دمای محیط و با سرعت یک درجه در دقیقه مورد سنجش قرار گرفت.

۲-۳-۲- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به منظور بررسی تاثیر افزودن نانوذرات مونت‌موریلونیت بر روی ریز ساختار فیلم‌های تولید شده از میکروسکوپ الکترونی (Philips)، ساخت کشور هلند) استفاده گردید. ابتدا فیلم‌ها به کمک چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. پایه‌ها در یک دستگاه پوشش دهنده/پاشنده تا نقطه بحرانی خشک شده و به مدت پنج دقیقه با طلا پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی با کاربری ۲۰ کیلووات و در بزرگنمایی‌های مختلفی انجام گرفت.

۲-۳-۳- ضخامت فیلم‌ها

برای تعیین ضخامت نمونه‌ها از ریزسنج دیجیتالی (دقت ۰/۰۰۱ میلیمتر، Mitutoyo ساخت ژاپن) استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها در

۲-۳-۶- سنجش میزان حلالیت در آب

وزن اولیه نمونه‌های فیلم (۴×۴ سانتیمتر) پس از خشک شدن در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد تعیین شد و سپس نمونه‌ها در ظروف حاوی ۵۰ سی‌سی آب مقطر قرار داده شدند. ظروف به مدت ۲۴ ساعت درون انکوباتور شیکردار و در دمای ۲۸ درجه قرار داده شده و با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. پس از این مدت نمونه‌ها بوسیله کاغذهای صافی که قبلاً خشک شده بود فیلتر و مجدداً در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد خشک گردیدند [۹]. میزان حلالیت فیلم‌ها به کمک رابطه ۲ محاسبه گردید:

$$100 \times \text{وزن فیلم پس از غوطه‌وری} - \text{وزن ماده خشک اولیه} = \text{درصد حلالیت}$$

$$\text{وزن ماده خشک اولیه موجود در فیلم}$$

۲-۳-۷- کدورت و عبور نور فیلم‌ها

برای سنجش شفافیت و عبور نور فیلم‌های تولیدی از روش Siripatrwan و Harte [۱۲] استفاده شد. بدین منظور ابتدا نمونه‌های فیلم به ابعاد ۹×۴۰ میلی‌متر برش داده شد و سپس در درون سل‌های اسپکتروفوتومتری قرار داده شدند. به منظور سنجش میزان عبور نور در طول موج‌های ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسکن گردید. برای سنجش کدورت فیلم‌ها، ابتدا میزان جذب نور در طول موج ۶۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد و در ادامه میزان کدورت فیلم‌ها از رابطه ۳ محاسبه گردید:

$$\text{ضخامت فیلم (میلی‌متر)} / \text{میزان جذب در } 600 \text{ نانومتر} = \text{کدورت فیلم}$$

۲-۳-۸- سنجش زاویه تماس

برای اندازه‌گیری زاویه تماس آب در سطح فیلم‌های تولید شده، ابتدا نمونه‌های فیلم به ابعاد ۵×۵ سانتیمتر برش داده شده و بروی یک صفحه سیاه رنگ چسبانده شدند. بعد از این مرحله نمونه‌ها زیر دستگاه (زاویه سنج مدل PG-X، ساخت کشور سوئیس) قرار داده شده و یک قطره آب مقطر به میزان تقریبی ۵ میکرولیتر با استفاده از یک میکرو سرنگ بر سطح فیلم‌ها قرار گرفت. در نهایت میزان زاویه تماس قطره توسط دستگاه ثبت گردید [۱۱].

۲-۳-۹- رنگ سنجی

نمونه‌های فیلم به منظور سنجش رنگ بر روی کاشی استاندارد سفید رنگ قرار داده شد و سه فاکتور (L^* (lightness), a^* و b^*) نشان داده شده توسط دستگاه رنگ سنج (BYK Gardner ساخت کشور آمریکا) یادداشت گردید. برای محاسبه اختلاف رنگ نمونه‌ها با پلیت سفید، داده‌های بدست آمده برای سه فاکتور فوق مربوط به مرجع و نیز سه فاکتور L , a و b مربوط به هر نمونه در رابطه ۴ قرار داده شد [۹].

$$\text{اختلاف رنگ فیلم‌ها} = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2}$$

$$\text{شاخص سفیدی} = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}}$$

۲-۴- تجزیه و تحلیل آماری

جهت مقایسه‌های فاکتورهای بیان شده و بررسی معنی‌داری اختلافات در سطوح مختلف نانوذرات از آزمون آنالیز واریانس یک طرفه (ANOVA) در قالب طرح کاملاً تصادفی و جهت مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده شد. سطح معنی‌داری در مورد تمامی فاکتورها $p < 0.05$ در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نانورس، فیلم آلزینات خالص و نانوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف نانورس در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج این آزمون نشان داد که مونت موریلینیت استفاده شده در این تحقیق دارای یک پیک در $2\theta = 10.56^\circ$ می‌باشد که بر این اساس، فاصله صفحات نانورس معادل $10.43/\lambda$ آنگستروم بود که به کمک قانون براگ ($\lambda = 2d\theta$) که در آن λ طول موج پرتو تابیده شده، d فاصله صفحات و θ زاویه بین پرتو تابیده شده و بازتاب می‌باشد، محاسبه گردید. منحنی‌های

شود؛ فیلم آلژینات فشرده بوده و نمای سطحی بدون ترک (منفذ) داشت اما افزودن رس موجب ایجاد ساختار ناهموار در نمای سطحی فیلم‌ها گردید. به نظر می‌رسد این پدیده ناشی از تجمع نانوذرات رس بخصوص در غلظت ۵ درصد می‌باشد. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نیز موید این فرضیه می‌باشد.

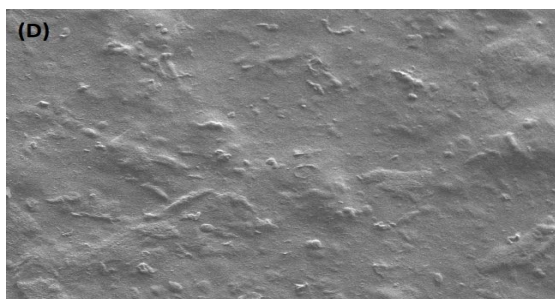
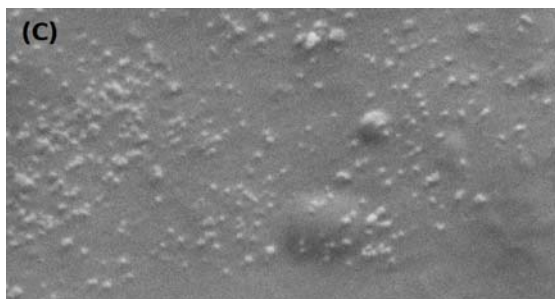
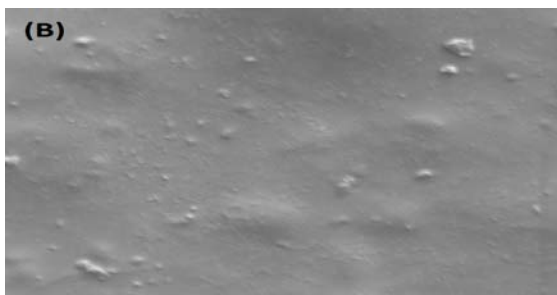
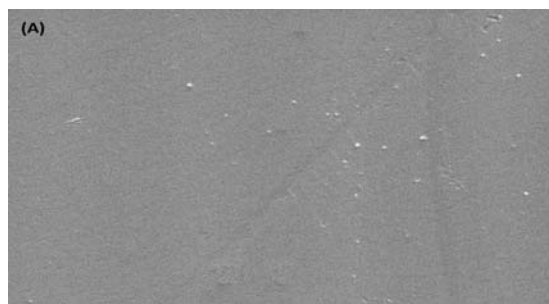


Fig 2 SEM micrographs of the surface of SA-based nanocomposite films: (A) SA, (B) SA-clay 1%, (C) SA-clay 3%, and (D) SA-clay 5%.

پراش در مورد غلظت‌های ۱ و ۳ درصد نشان از حذف این پیک در نانوکامپوزیت تولید شده داشت.

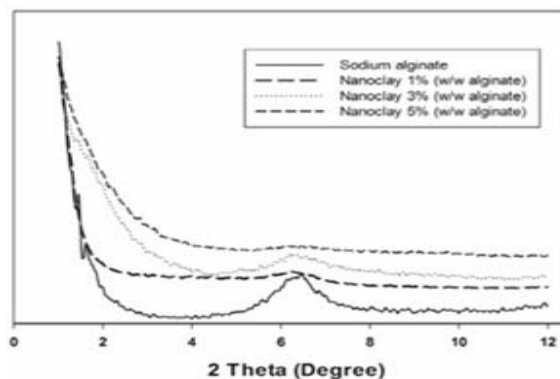
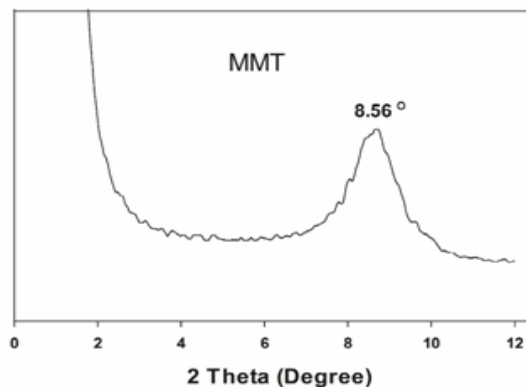


Fig 1 X-ray diffraction of MMT powder and SA-based nanocomposite films

این امر نشان دهنده شکل‌گیری نانوکامپوزیت از نوع یکنواخت می‌باشد. در غلظت ۵ درصد نانورس، پیک مورد نظر به طور کامل از بین نرفت اما از شدت آن کاسته شده و به درجات پایین تر $2\theta = 8.56^\circ$ منتقل گردید. این امر بیانگر شکل‌گیری نانوکامپوزیت از نوع نفوذی بود [۹ و ۱۴]. این امر احتمالاً به دلیل افزایش نیروهای میان ذره‌ای و تجمع نانوذرات در ماتریس پلیمر می‌باشد [۱۵]. بطور کلی نانوذرات رس در مقادیر کم (کمتر از ۵ درصد) به راحتی درون ماتریس پلیمرها پخش شده اما در غلظت‌های بالاتر پراکنش نانوذرات سخت‌تر می‌شود.

۳-۲- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح فیلم‌های آلژینات خالص و نانوکامپوزیت‌های آلژینات حاوی درصد‌های مختلف نانوذرات رس را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می-

۳-۳- خواص مکانیکی فیلم‌ها

نتایج مقاومت کششی، مدول الاستیک و درصد افزایش طول در نقطه شکست فیلم‌های تولیدی در شکل ۳ نشان داده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود میزان مقاومت مکانیکی فیلم‌های آلژینات خالص ۲۴/۷۶ مگاپاسکال بوده که این میزان متفاوت از مقاومت بدست آمده در تحقیق Benavides و همکاران [۲] می‌باشد. این تفاوت می‌تواند ناشی از نوع آلژینات بکار رفته و همچنین شرایط رطوبتی متفاوت در این دو تحقیق باشد [۱۶]. مقادیر مقاومت کششی برای فیلم‌های آلژینات و آلژینات حاوی نانوذرات رس در غلظت‌های ۱، ۳ و ۵ درصد به ترتیب ۲۴/۷۶، ۲۶/۰۷، ۲۸/۰۶ و ۲۲/۰۹ مگاپاسکال مشاهده شد. یکی دیگر از پارامترهای مربوط به خواص مکانیکی مدول الاستیک می‌باشد. این پارامتر نیز با افزایش نانوذرات رس، افزایش یافت. مقادیر مدول الاستیک برای فیلم‌های آلژینات و آلژینات حاوی نانوذرات رس در غلظت‌های ۱، ۳ و ۵ درصد به ترتیب ۲۵۴/۲۵، ۳۱۹/۶۰، ۳۳۶/۱۶، ۳۰۱/۱۱ مگاپاسکال بدست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزودن نانوذرات رس تا سطح ۳ درصد مقاومت کششی و مدول الاستیک فیلم‌های نانوکامپوزیت افزایش یافته ولی با افزودن مقادیر بیشتر نانوذرات این دو پارامتر به علت تجمع نانوذرات به یکدیگر و شکل گرفتن نانوکامپوزیت از نوع نفوذی کاهش نشان دادند. روند بهبود مقاومت کششی و مدول الاستیک فیلم‌ها ناشی از پراکنش نانوذرات درون ماتریس پلیمر و همچنین تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نانوذره و گروه کربوکسیل آلژینات می‌باشد. از این رو برقراری اتصالات قوی بین ماکرومولکول‌ها باعث افزایش پیوستگی و کاهش انعطاف‌پذیری فیلم‌های آلژینات خالص شده است [۱۰، ۱۵، ۱۷]. علاوه بر این نتایج همچنین نشان داد که درصد افزایش طول در لحظه شکست فیلم‌ها با افزایش غلظت نانورس کاهش یافته است. این کاهش ممکن است به دلیل ایجاد ساختار یکپارچه و بهم فشرده فیلم‌های نانوکامپوزیت تولیدی باشد [۱۸]. مطالعه حاضر با نتایج حاصل از تحقیق Rhim [۴] که نشان داد افزودن نانوذرات رس تا سطح ۵ درصد به فیلم‌های آگار باعث افزایش مقاومت کششی و کاهش درصد افزایش طول فیلم‌ها می‌شود؛ همخوانی داشت.

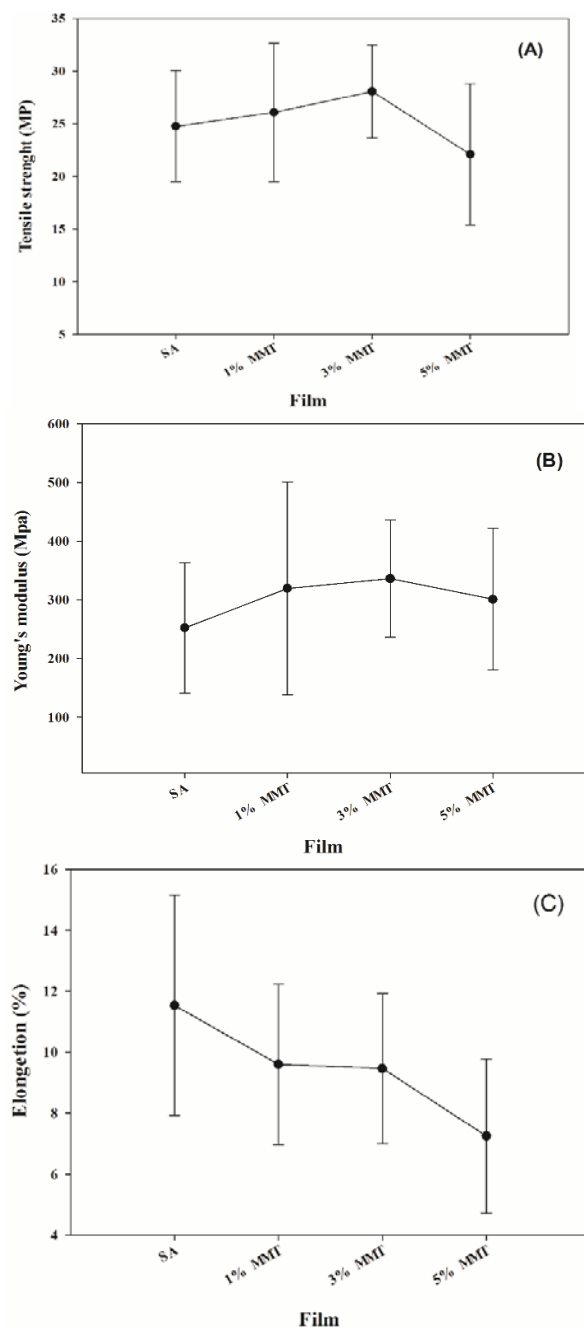


Fig 3 Tensile strength (A), Young's modulus (B) and elongation at break (C) of alginate-based nanocomposite films.

۳-۴- نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

مقادیر نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های مختلف در جدول ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های خالص آلزینات به میزان $2/64$ (ثانیه گرم \times متر $^{-1}$ \times پاسکال $^{-1}$ $\times 10^{-10}$) بوده و با افزایش نانورس تا سطح ۵ درصد این میزان به $2/07$ (ثانیه گرم \times متر $^{-1}$ \times پاسکال $^{-1}$ $\times 10^{-10}$) کاهش یافت. بطور کلی به دلیل وجود گروه‌های آبدوست در زنجیره‌های پلیمری فیلم‌های کربوهیدراتی مثل آلزینات، این پلیمرها بازدارندگی کمی در برابر بخار آب از خود نشان می‌دهند. افزودن نانوذرات رس به فیلم آلزینات خالص سبب شد که میزان WVP در فیلم‌های نانوکامپوزیتی به میزان ۱۳ الی ۲۱ درصد نسبت به فیلم‌های شاهد کاهش یابد. لایه‌های نانوذرات رس به دلیل اینکه نسبت به بخار آب نفوذ ناپذیرند سدی را در برابر بخار آب ایجاد کرده که در این صورت بخار آب مجبور می‌شود تا فضای پر پیچ و خمی را طی کند. بنابراین افزودن نانوذرات رس به پلیمرها می‌تواند باعث افزایش خواص بازدارندگی آنها در برابر بخار آب شود. این روند در نتایج حاصل از پژوهش‌های دیگر محققین نیز مشاهده گردید [۱۰، ۱۴ و ۱۵].

۳-۵- سنجش میزان حلالیت در آب

میزان حلالیت فیلم‌ها در آب یکی از خصوصیات مهم در تولید فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر می‌باشد چرا که این پارامتر نشان دهنده میزان مقاومت فیلم‌ها نسبت به آب در مواقعی است که فیلم‌ها در فرآورده‌های مرطوب بکار می‌روند [۱۲]. جدول ۱ نشان می‌دهد که میزان حلالیت در آب فیلم‌های آلزینات به میزان $85/15$ درصد بوده و با افزودن نانوذرات رس تا سطح ۵ درصد این میزان به $51/32$ درصد کاهش یافته است. همانطور که مشاهده می‌شود در نتیجه افزودن نانوذرات رس حلالیت در فیلم‌های آلزینات-نانورس ۵ درصد نسبت به فیلم‌های خالص آلزینات ۳۰ درصد کاهش نشان داد. در توضیح این رویداد می‌توان عنوان کرد که وقتی نانوذرات به ماتریس پلیمری افزوده می‌شوند، به دلیل نسبت منظر بالای نانوذرات تعداد برهم کنش‌های بین نانوذره و زنجیره‌های پلیمر افزایش یافته که باعث استحکام بیشتر فیلم‌های تولیدی می‌گردد [۵]. این امر در نهایت باعث

کاهش حلالیت در آب فیلم‌های تولیدی می‌شود. نتایج مشابهی در مورد فیلم‌های بیونانوکامپوزیت نظیر کیتوزان- رس [۱۹] نیز گزارش شده است.

۳-۶- زاویه تماس

زاویه تماس آب شاخصی است که میزان خیس شونده‌گی مواد بسته بندی را نشان می‌دهد و شاخص ویژگی آبدوستی و یا آبگریزی مواد می‌باشد. بطور کلی هرچه ماده‌ی آبدوست‌تر باشد به همان میزان زاویه تماس بیشتر کاهش می‌یابد. مقادیر زاویه تماس فیلم‌های مختلف در جدول ۱ نشان داده شده است. میزان زاویه تماس فیلم‌های آلزینات $72/37$ درجه بوده که با افزودن نانوذرات رس تا سطح ۵ درصد این میزان به $56/6$ درجه کاهش یافت. کاهش زاویه تماس با افزایش میزان نانوذرات، اساساً بعلاطف طبیعت آبدوستی نانوذرات رس می‌باشد. نتایج بدست آمده در تحقیق حاضر با نتایج حاصل از پژوهش Duman و Tunc [۱۷] مطابقت داشت.

۳-۷- کدورت و عبور نور

کدورت فیلم‌ها می‌تواند به عنوان شاخصی از میزان شفافیت فیلم‌ها مورد ارزیابی قرار گیرد. بدین صورت که هرچه میزان کدورت بالاتر رود نشان دهنده کاهش شفافیت فیلم‌های تولیدی می‌باشد [۲۰]. مقادیر کدورت فیلم‌های مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات رس باعث افزایش کدورت در فیلم‌های آلزینات خالص شده است. در توضیح این رویداد بایستی عنوان کرد که چون نانوذرات رس، ذراتی غیرآلی هستند لذا نمی‌توانند در محلول فیلم حل شوند از این رو افزودن این ذرات به پلیمر خالص باعث افزایش کدورت فیلم‌های تولیدی می‌گردد [۲۱]. لذا با توجه به افزایش کدورت در فیلم‌های نانوکامپوزیتی می‌توان نتیجه گرفت که شفافیت این فیلم‌ها کاهش یافته است. جدول ۲ مقادیر عبور نور فیلم‌های آلزینات خالص و آلزینات حاوی درصد‌های مختلف نانوذرات رس را نیز نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش نانوذرات رس از میزان ۱ تا سطح ۵ درصد میزان عبور نور فیلم‌های تولیدی کاهش معنی داری یافته و این کاهش در محدوده بین طول موج‌های ۲۰۰ تا ۲۵۰ شدیدتر می‌باشد. این عامل نیز می‌تواند ناشی از حضور نانوذرات رس و افزایش ضخامت فیلم‌ها باشد.

Table 1 Thickness (mm), Water solubility, Water vapor permeability and Water contact angle of alginate-based nanocomposite films.

Films	Thickness (mm)	Water solubility	Water vapor permeability	Water contact angle
SA	51 ± 0.003	85.16 ± 1.17 ^a	2.64 ± 0.13 ^a	72.37 ± 2.3 ^a
SA-Clay 1%	51 ± 0.004	75.77 ± 3.25 ^b	2.28 ± 0.17 ^{ab}	64.97 ± 0.9 ^b
SA-Clay 3%	52 ± 0.004	59.02 ± 3.15 ^c	2.15 ± 0.11 ^{ab}	61.1 ± 1.8 ^{bc}
SA-Clay 5%	53 ± 0.005	51.32 ± 2.16 ^d	2.07 ± 0.09 ^b	56.6 ± 2.32 ^c

Different letters in the same column correspond to statistically different samples for a 95% confidence level.

Table 2 % Transmittance and opacity of alginate-based nanocomposite films.

Films	Wavelength (nm)							Opacity
	200	300	400	500	600	700	800	
SA	16.59	20.77	39.60	49.01	51.43	53.88	55.15	5.69 ± 0.37 ^b
SA-Clay 1%	14.62	18.66	36.55	45.35	47.72	49.37	50.54	6.04 ± 0.26 ^b
SA-Clay 3%	13.02	16.37	30.06	38.57	40.95	42.86	44.92	7.08 ± 0.45 ^a
SA-Clay 5%	12.39	15.80	29.42	37.01	38.45	42.17	43.50	7.11 ± 0.45 ^a

Different letters in the same column correspond to statistically different samples for a 95% confidence level.

Table 3 Surface colour parameters of alginate-based nanocomposite films.

Films	L*	a*	b*	ΔE	WI
SA	88.86 ± 0.73 ^a	-2.69 ± 0.08 ^a	6.82 ± 1.15 ^a	8.65 ± 0.56 ^a	86.50 ± 0.08 ^a
SA-Clay 1%	89.38 ± 0.05 ^b	-3.19 ± 0.04 ^b	7.74 ± 0.07 ^a	9.1 ± 0.82 ^a	86.66 ± 0.65 ^a
SA-Clay 3%	89.38 ± 0.03 ^b	-3.2 ± 0.15 ^b	7.67 ± 0.16 ^c	9.7 ± 0.15 ^b	86.51 ± 0.12 ^a
SA-Clay 5%	89.27 ± 0.13 ^c	-3.03 ± 0.04 ^c	7.22 ± 0.09 ^b	8.75 ± 0.11 ^{ab}	86.71 ± 0.16 ^a

Different letters in the same column correspond to statistically different samples for a 95% confidence level. Montmorillonite (MMT), Colour difference (ΔE) and Whiteness index (WI).

حاوی ۳ درصد نانوذرات رس تغییر نمود (p ≤ 0/05). همچنین با افزایش نانوذرات رس میزان شاخص سفیدی فیلم‌ها افزایش یافت ولی این افزایش معنی دار نبود (p > 0/05).

این کاهش میزان نور عبوری نشان دهنده قابلیت فیلم‌های نانوکامپوزیتی در جذب پرتوهای UV می‌باشد که این امر در نهایت ممکن است میزان اکسیداسیون ناشی از پرتوهای UV را در مواد غذایی کاهش دهد.

۴- نتیجه گیری کلی

در تحقیق حاضر فیلم‌های نانوکامپوزیت آلژینات حاوی مقادیر مختلف نانوذرات رس با استفاده از روش همزدن حلالی تهیه شدند. نتایج آزمون پراش پرتوایکس نشان داد که نانوذرات تا سطح ۳ درصد بطور مناسبی در ماتریس پلیمر پخش شده و نانوکامپوزیت شکل گرفته از نوع یکنواخت خواهد بود. بیشترین مقدار مقاومت کششی و مدول الاستیک در فیلم‌های آلژینات حاوی ۳ درصد نانوذرات رس مشاهده شد. نتایج همچنین نشان داد که افزودن نانوذرات رس تا سطح ۵ درصد باعث کاهش میزان نفوذپذیری به بخار آب، عبور نور و حلالیت در آب همچنین باعث افزایش کدورت و زاویه تماس در فیلم‌های نانوکامپوزیت نسبت به فیلم آلژینات خالص می‌شود.

۳-۸- رنگ سطحی

شاخص‌های رنگ سطحی فیلم‌های آلژینات و نانوکامپوزت آلژینات-رس در جدول ۳ آمده است. فیلم‌های آلژینات دارای ظاهری شفاف و اندکی زرد رنگ بودند که با نتایج Rhim و همکاران [۲۲] همخوانی داشت. با افزودن نانوذرات رس، پارامتر b^* در فیلم‌های حاوی درصد‌های مختلف رس تفاوت معنی‌داری با فیلم شاهد نشان داد. این بدان معنی است که فیلم‌های تولیدی با افزایش نانوذرات رس، زردتر شده‌اند [۱۵]. برای توصیف بهتر تغییرات رنگی در اثر افزودن نانوذرات رس می‌توان از پارامترهایی نظیر اختلاف رنگی و شاخص سفیدی استفاده کرد. همانطور که در جدول ۳ آمده است میزان اختلاف رنگی کل فیلم‌ها (EΔ) از ۸/۶۵ در فیلم آلژینات تا ۹/۷ در فیلم آلژینات

- green tea extract. *Food Hydrocolloids*, 24, 770-775.
- [13] Xu, Y., Ren, X., and Hanna, M.A. 2006. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. *Journal of applied polymer science*, 99, 1684-1691.
- [14] Vaia, R.A., Giannelis, E.P. 2001. Liquid Crystal Polymer Nanocomposites: Direct Intercalation of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers into Layered Silicates. *Polymer*, 42, 1281-1285.
- [15] Casariego, A., Souza, B., Cerqueira, M., Teixeira, J., Cruz, L., Díaz, R., and Vicente, A. 2009. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, 23, 1895-1902.
- [16] Norajit, K., Kim, K.M., and Ryu, G.H. 2010. Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract. *Journal of Food Engineering*, 98, 377-384.
- [17] Tunc S, Duman O. Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films. *Applied Clay Science* 2010; 48: 414-424.
- [18] Ojagh, S.M., Rezaei, M., Razavi, S.H., and Hosseini, S.M.H. 2010. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chemistry*, 122, 161-166.
- [19] Rhim, J.W., Hong, S.I., Park, H.M., and Ng, P.K.W. 2006. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54, 5814-5822.
- [20] Pereda, M., Amica, G., Rácz, I., and Marcovich, N.E. 2011. Structure and properties of nanocomposite films based on sodium caseinate and nanocellulose fibers. *Journal of Food Engineering*, 103, 76-83.
- [21] Tunc, S., Angellier, H., Cahyana, Y., Chalier, P., Gontard, N., and Gastaldi, E. 2007. Functional properties of wheat gluten/montmorillonite nanocomposite films processed by casting. *Journal of membrane science*, 289, 159-168.
- [22] Rhim, J. W. 2004. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *LWT-Food science and technology*, 37(3), 323-330.
- [1] Arora A., and Padua, G. 2010. Review: Nanocomposites in food packaging. *Journal of food science*, 75, 43-49.
- [2] Benavides, S., Villalobos-Carvajal, R., and Reyes, J. 2011. Physical, mechanical and antibacterial properties of alginate film: Effect of the crosslinking degree and oregano essential oil concentration. *Journal of Food Engineering*, 110, 232-239.
- [3] Falguera, V., Quintero, J.P., Jiménez, A., Muñoz, J.A., and Ibarz, A. 2011. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. *Trends in Food Science & Technolog*, 22, 292-303.
- [4] Rhim, J.W. 2011. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 86, 691- 699.
- [5] Azeredo, H. 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 42, 1240-1253.
- [6] Sorrentino, A., Gorrasi, G., and Vittoria, V. 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 18, 84-95.
- [7] Zhao, R., Torley, P., and Halley, P.J. 2008. Emerging biodegradable materials: starch- and protein-based bio-nanocomposites. *Journal of material science*, 43, 3058-3071.
- [8] Rhim, J., and Ng, P. 2007. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47, 411-433.
- [9] Abdollahi, M., Rezaei, M., and Farzi, G. 2012. A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan. *Journal of Food Engineering*, 111, 343-350.
- [10] Kumar, P., Sandeep, K., Alavi, S., Truong, V.D., and Gorga, R. 2010. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion. *Journal of Food Engineering*, 100, 480-489.
- [11] Gutiérrez, M., Echeverría, I., Ihl, M., Bifani, V., and Mauri, A.N. 2012. Carboxymethylcellulose-montmorillonite nanocomposite films activated with murta (*Ugni molinae Turcz*) leaves extract. *Carbohydrate polymers*, 87, 1495-1502.
- [12] Siripatrawan, U., and Harte, B.R. 2010. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with

Improving physical and mechanical properties of sodium alginate films with clay nanoparticles

Alboofetileh, M.¹, Rezaei, M.^{2*}, Hosseini, H.³, Abdollahi, M.¹

1. PhD. Student of Seafood Science and Technology, Faculty of Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran.
2. Prof, Department of Seafood Science and Technology, Faculty of Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran.
3. Prof, Department of Food Science and Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition Sciences and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

(Received: 2014/10/02 Accepted: 2015/02/24)

Due to problems caused by petroleum-based packaging materials, biopolymers and their biodegradable films have received great attention all over the world in the last two decades. But the use of biopolymers films in food packaging due to their inherent water sensitivity and poor mechanical properties has been limited. A novel practical way for improving the properties of natural biopolymer films is the formation of nanocomposites. Thus, the main objectives of this study were to prepare alginate/clay nanocomposite films and to investigate the effect of montmorillonite concentrations on the properties of the prepared alginate-based nanocomposite films. A bio-based nanocomposite was developed by incorporation of clay nanoparticles (MMT) into alginate biopolymer using the solution casting method. The effect of MMT loading content (1, 3 and 5 wt%) on mechanical properties, color, water solubility, water vapor permeability, XRD and SEM of the nanocomposites were evaluated. Results showed that increasing the MMT content to 3% have improved the tensile strength and water vapor permeability of the nanocomposites up to 14% and 21%, respectively. The water solubility value of the nanocomposite films decreased about 30% compared to pure alginate films. Results of X-ray diffraction (XRD) revealed well developed exfoliated nanocomposite films especially at low level of nanoclay addition. Properties of alginate films are greatly influenced by the content of the clay nanoparticles and the films containing 3% clay nanoparticles showed the best physical and mechanical properties.

Keywords: Alginate, Biodegradable films, Bionanocomposite, Montmorillonite

*Corresponding Author E-Mail Address: rezaei_ma@modares.ac.ir