

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

داود سالارباشی^۱، سید علی مرتضوی^{۲*}، مصطفی شهیدی نوقابی^۳،

بی بی صدیقه فضل‌ی بزاز^۴، ناصر صداقت^۵، محمد رضانی^۶، ایمان شهابی قهفرخی^۷

۱- دانشجوی دوره دکترای مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشگاه فردوسی مشهد، پردیس بین الملل

۲- استاد گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- استادیار گروه شیمی مواد غذایی، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی، مشهد

۴- استاد مرکز تحقیقات بیوتکنولوژی، دانشکده داروسازی مشهد

۵- دانشیار گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۶- استاد مرکز تحقیقات نانوتکنولوژی، دانشکده داروسازی مشهد

۷- استادیار گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

(تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۶/۱۳)

چکیده

در این پژوهش، با افزودن نانو ذرات رس نوع Cloisite Na⁺ (CNa⁺) در غلظت‌های مختلف (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد بر پایه وزن خشک) به پلی-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 سنتز 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 بی‌شکل داشته که با افزودن نانوذره به آن، ساختمان بیوپلیمر منظم‌تر می‌شود و بلورینگی افزایش می‌یابد. نتایج این آزمون بیان کننده انتقال پیک‌ها به درجه‌های پایین‌تر، افزایش فاصله بین لایه‌های نانوذره رس و تشکیل 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، می‌تواند فیلم جدیدی را برای سنتز نانوکامپوزیت‌ها معرفی کند.

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

* مسئول مکاتبات: morteza@um.ac.ir

۱- مقدمه

استفاده از مواد نفتی برای تولید بسته‌بندی، به علت 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 به دلیل فراوانی و قیمت کم، برای تولید اینگونه بسته‌بندی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما نفوذپذیری بالا به گازها و مقاومت مکانیکی ضعیف، استفاده از این پلیمرها را در صنعت محدود می‌کند [۳].

پلی‌ساکارید محلول دانه سویا^۱، از مواد دیواره سلولی دانه‌های سویای استخراج می‌شود. این پلی‌ساکارید، دارای ساختاری مشابه پکتین بوده و متشکل از ستون گالاکتورونان هموگالاکتورونان (آلفا) ۱-۴ گالاکتورونان و رامنوگالاکتورونان (واحدهای تکرارشونده آلفا ۱ و ۲ رامنوز و آلفا ۱ و ۴ گالاکتورونیک اسید) که توسط بتا ۱ و ۴ گالاکتان و آلفا ۱ و ۳ یا آلفا ۱-۵ آرابینان شاخه دار، است [۴-۶].

ویژگی‌های فیلم‌پذیری این ماده بسیار خوب بوده و قادر به تولید فیلم‌های قابل تجزیه با ویژگی فیزیکی و ساختاری مطلوب می‌باشد. با این حال، فیلم‌های تهیه شده از این پلی‌ساکارید حساس به رطوبت بوده و نسبت به عبور انواع گازها، نفوذپذیری بالایی دارد [۵-۶]. 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 [۴-۷]. به کمک افزودن مواد تقویت کننده مانند نانوذرات رس به پلیمرها به منظور افزایش خصوصیات مکانیکی، حرارتی و ممانعت کنندگی آن‌ها، می‌توان تا حدی این عیوب را برطرف نمود. مونت موریلونیت جز دسته فیلوسیلیکات‌ها هستند [۸]. 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 می‌توانند ویژگی غیرقطبی را از طریق فرآیند کاتیونی آلکیل آمونیم ارائه دهند. نانو رس‌ها از لحاظ قطبیت به دوگروه آب دوست و آب گریز تقسیم بندی می‌شود. براساس نوع اصلاح نانو رس با مواد آلی، نانورس به انواع کلویزیت

A₃₀، A₁₀، A₁₅، A₂₀ تقسیم می‌شود. 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 می‌گردد. نانورس با تاثیر بر روی پارامترهای رنگ سنجی میزان کدورت در فیلم‌ها را افزایش داده و باعث کم شدن شفافیت فیلم‌ها می‌گردد [۹]. نانورس باعث کاهش قدرت حلالیت فیلم‌های تجزیه پذیر در آب می‌شود. لایه های خاک رس، در برابر گازهای مختلف ایجاد مانع می‌کنند که باعث ایجاد مسیری پریچ و خم برای 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. همچنین با افزایش میزان نانو رس مدول الاستیک افزایش 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^۲ 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 روش‌ها

۲-۱- مواد

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

۲-۵- تعیین میزان حلالیت

نمونه‌هایی با اندازه ۲۰ میلی‌متر در ۲۰ میلی‌متر تهیه و بمدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۴ 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 ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در همزن^۵ با دور کند گذاشته شدند. بعد از این مدت نمونه‌ها را خارج و ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۴ درجه سانتی‌گراد گذاشته و دوباره وزن شدند تا وزن خشک ثانویه بدست آید (M_f). حلالیت طبق فرمول زیر بدست آمد [۱۱].

$$\text{حلالیت} = \frac{\text{وزن خشک ثانویه} - \text{وزن خشک اولیه}}{\text{وزن خشک اولیه}} \times 100$$

۲-۶- کدورت

برای اندازه‌گیری کدورت فیلم‌ها، از طیف‌سنج UV-Visible مدل Shimadzu 1601 PC (استفاده شد. Tokyo, Japan) فیلم‌های تولیدی در ابعاد ۶×۱ سانتی‌متر برش داده شد و در دو طرف قسمت شفاف کووت شیشه‌ای قرار داده و طول موج در ۶۶۰ نانومتر خوانده شد [۱۱]. از میزان فرمول زیر برای محاسبه کدورت استفاده شد:

ضخامت فیلم/میزان جذب در ۶۰۰ نانومتر = کدورت فیلم

۲-۷- آزمون مدل کریستالی فیلم

برای بدست آوردن الگوی کریستالی فیلم‌ها از دستگاه پراش اشعه ایکس^۶ (PHILIPS X-PERT PRO, Netherland) با ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ kV، جریان ۳۰ mA و با استفاده از تابش $\text{Co K}\alpha$ در طول موج ۰/۱۵۴۶ nm استفاده شد. فرایند برای فیلم‌های حاوی نانوذرات رس و با زاویه ۲-۶۰ 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].

می‌شوند و از شرکت روغن فوجی^۱ تهیه شد. نانو ذره رس نوع Na^+ cloisite از شرکت ساترن^۲ 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 [۴]. برای تهیه محلول ۱/۶ درصد از این فیلم، مقدار ۲/۴ گرم (w/v) پلی‌ساکارید را در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب ریخته و با هم‌زن مغناطیسی در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و به‌مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. برای نرم شدن فیلم‌های تولیدی، مقدار ۵۰ درصد وزن پودر پلی‌ساکارید آن‌ها گلیسرول به عنوان پلاستی‌سایزر اضافه و هم‌زمان نسبت‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزن پودر پلی-ساکارید از نانو ذرات رس به محلول اضافه شد. محلول‌ها در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شبانه روز گرمخانه 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 سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۴۵ درصد نگهداری شدند. جهت ایجاد رطوبت نسبی ۴۵٪ از محلول اشباع نیترات منیزیم استفاده شد.

۲-۳- اندازه گیری ضخامت فیلم‌ها

ضخامت فیلم‌های تولید شده با استفاده از یک میکرومتر دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۰۱ میلی‌متر اندازه گیری شد. اندازه گیری ضخامت فیلم‌ها برای آزمایشات مکانیکی و نفوذپذیری ضروری بود.

۲-۴- آزمون مکانیکی

برای انجام آزمون‌های مکانیکی بر روی فیلم‌ها، نمونه‌های مستطیلی به ابعاد ۸ در ۱ سانتی‌متر تهیه و آزمون مقاومت کششی^۳ و حداکثر طول در نقطه پارگی^۴ طبق استاندارد ASTM D882 با استفاده از دستگاه آنالیز بافت (TA- XT plus, UK) انجام شد. نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش به‌مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۴ درجه سانتی‌گراد و رطوبت ۵۵ درصد قرار داده شدند. سرعت حرکت پروب نیز ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه بود [۱۲].

1. Fuji Oil
2. Southern
3. Tensile Strength(TS)
4. Elongation At Break(E)

5. Shaker
6. X-Ray Diffraction (XRD)

۲-۸- آزمون افتراق حرارتی

میزان ۳ میلی گرم از نمونه‌ها 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، نمونه‌ها 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 نمونه‌ها طی یک برنامه دمایی تنظیم شده از ۷۰- تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و افزایش درجه حرارت به صورت ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه بود [۱۳].

۲-۹- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

جهت بررسی و مطالعه تغییرات سطحی فیلم‌ها، به دلیل افزودن ذرات نانو کلی از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها پس از روکش‌دهی 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 [۱۱].

۲-۱۰- آنالیز آماری

تمام داده‌ها با استفاده از طرح کاملاً تصادفی^۲ آنالیز واریانس ANOVA در سه تکرار بررسی شد و با مقایسه میانگین دانکن در سطح معنی‌داری ۰/۰۵ درصد ($p < 0.05$) مقایسه شد. نرم‌افزار مورد استفاده، SPSS 19 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) بود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ضخامت

همانطور که در جدول ۱، مشاهده می‌شود ضخامت در فیلم‌های 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 ۱۳۶/۱۲ 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 پایین‌تر (۵ درصد) به دلیل نفوذ زنجیرهای بیوپلیمری و ایجاد حالت بین لایه‌ای^۳ در بین صفحات، افزایش بیشتر ضخامت امکان‌پذیر نشده است [۱۳].

۳-۲- کدورت

فیلم پلی‌ساکارید پایه بسیار شفاف بوده و مقدار کدورت آن در طول موج ۶۶۰ نانومتر، ۳۱/۵ درصد است. با افزایش غلظت نانوذره، مقدار عبور نور کاهش یافت. به عبارتی دیگر نانوذرات رس، با افزایش مقدار کدورت فیلم‌ها، میزان شفافیت را کاهش دادند. در اثر افزودن ۵ درصد نانوذره این مقدار تغییر چندانی را نشان نمی‌دهد (۳۳ درصد). میزان عبور نور در فیلم‌های نانوکامپوزیتی با غلظت ۱۰ درصد نانوذره، به ۴۵ درصد رسید. کمترین میزان شفافیت مربوط به غلظت ۱۵ درصد از نانو ذره بود (۵۶ درصد).

این مسئله نیز به ماهیت آنها مربوط می‌شود و نشان دهنده اینست که پراکنش به‌خوبی انجام شده است. طبق قانون بیر لامبرت میزان جذب طیف نور وابسته به سه فاکتور ویژگی‌های محیطی، طول موج و طول مسیر نور در نمونه است. جهت ارزیابی کدورت فیلم‌های نانوکامپوزیتی، نمونه‌ها را در یک طول موج واحد ارزیابی نموده و براساس فرمول (۲)، تاثیر ضخامت فیلم‌ها حذف می‌شود. بنابراین ضخامت نانوکامپوزیت بر روی کدورت نمونه تاثیری ندارد. نتایج بدست آمده در این پژوهش، با نتایج بدست آمده در مورد نانوکامپوزیت‌های آگار- رس [۱۴] و کربوکسی متیل سلولز- رس [۱۵] تائید می‌گردد.

1. Scanning Electron Microscopic
2. Completely Randomized Design

3. Intercalated

جدول ۱ اندازه‌گیری پارامترهای مختلف فیزیکی در فیلم پلی‌ساکارید سویا با سطوح متفاوت از نانوذرات رس

غلظت نانوذرات رس (درصد وزنی)	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Solubility (%)	Opacity (%)	Thickness (μm)
۰	$72/4 \pm 2/12^a$	$12/7 \pm 1/05^a$	$70/1 \pm 1/9^a$	$31/5 \pm 1/9^a$	$136/12 \pm 1/16^a$
۵	$71/9 \pm 0/87^a$	$13/3 \pm 0/04^a$	$64/7 \pm 1/04^b$	$33 \pm 1/04^a$	$170 \pm 1/15^b$
۱۰	$65/2 \pm 1/03^b$	$14/01 \pm 0/84^b$	$64/5 \pm 1/1^b$	$45/01 \pm 1/2^b$	$180 \pm 1/09^{bc}$
۱۵	$64/1 \pm 1/52^{bc}$	$14/3 \pm 0/84^b$	$63/3 \pm 0/9^b$	$56/2 \pm 0/9^c$	$199/2 \pm 2/1^{cd}$

۳-۳- میزان حلالیت در آب

حلالیت در آب یا میزان پراکندگی مواد جامد محلول را می‌توان توسط خشک کردن فیلم‌ها در آون، قبل یا بعد از قرار دادن فیلم‌ها در آب دیونیزه به‌دست آورد. فیلم‌های بر پایه پلی-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 حلالیت فیلم‌ها با افزایش غلظت نانوذره رس، کاهش یافت. تفاوت معنی‌داری میان حلالیت در غلظت‌های مختلف نانوذره مشاهده نشد. میزان حلالیت در سطوح ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد از نانو ذره رس، به ترتیب ۶۴/۷، ۶۴/۵ و ۶۳/۳ 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 نمی‌تواند در فاز پلیمرهای آلی حل شود. بنابراین، با افزودن نانوذره رس که ماده‌ای نامحلول در آب است، کاهش حلالیت در فیلم‌های نانوکامپوزیتی بدست آمد [۹، ۱۱].

۳-۴- ویژگی‌های مکانیکی

فیلم‌های خالص پلی‌ساکارید سویا از لحاظ بافت، به‌دلیل استفاده از نرم‌کننده افزوده شده، بسیار انعطاف پذیر بود. با افزودن نانوذره، فیلمی با قدرت کششی بیشتر و مدول الاستیک به‌وجود آمد. از نتایج بدست آمده در جدول ۱ می‌توان 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 کردن ۵ درصد نانورس به فیلم‌ها، میزان مقاومت کششی (۱۳/۳ مگاپاسکال) و حداکثر کشش در نقطه پارگی (۲۵/۲ 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 ۱۴/۰۱ و ۱۴/۳ 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^۱ زنجیره پلی-ساکاریدی شده و در نتیجه قدرت مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیتی افزایش می‌یابد [۶، ۱۶]. از طرف دیگر، افزایش پارامترهای مکانیکی با افزایش غلظت نانو ذرات، می‌تواند

1. 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 فضاها، 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 ۳۰/۱۵ درصد است. بعد از افزودن نانو ذرات رس به فیلم‌ها (۱۰ و ۱۵ درصد)، میزان کشش به صورت چشمگیری کاهش می‌یابد. در مورد نانو کامپوزیت‌های حاوی ۱۰ درصد نانورس میزان کشش در نقطه پارگی ۱۸/۷ درصد و برای فیلم‌های حاوی ۱۵ درصد نانورس این مقدار ۱۹/۲ درصد است.

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 پیچیده‌ای را می‌نماید. از طرف دیگر به علت ایجاد نواحی بلوری شکل؛ که به علت نظم‌دهی رشته‌های پلیمری از یک طرف و تبدیل قسمت‌های آمورف به نواحی بلوری از طرف دیگر ایجاد می‌شود، زنجیرهای پلیمری دچار افزایش ممانعت فضایی و در نتیجه کم شدن خاصیت ارتجاعی می‌گردند [۱۷ و ۱۸]. نتایج داده‌های 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 لایه‌ای محدودتر و بنابراین ممانعت فضایی^۱ ناشی از این موضوع، باعث کاهش شدید در خاصیت ارتجاعی فیلم‌های نانوکامپوزیتی می‌شود [۱۸].

۳-۵- 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 2θ 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، به‌طور 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].

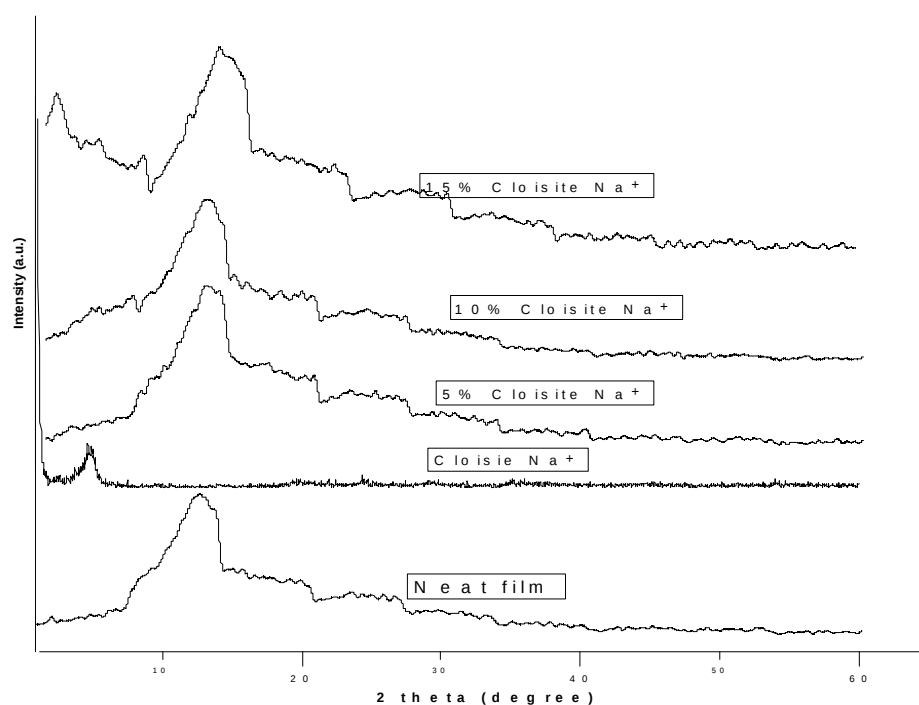
این نتایج نمایانگر آن است که ساختار بلوری رس پس از الحاق به ماتریکس پلی‌ساکاریدی در اثر شرایط ساخت نانوکامپوزیت‌ها به‌طور کامل از بین رفته است، در نتیجه پیک مربوط به آن نیز تشکیل نشده است. در غلظت ۱۵ درصد از غلظت نانورس حالت بین لایه ای^۲ تشکیل شده است که نشان از باز شدن صفحات نانورس در بستر پلی‌ساکاریدی دارد [۱۶، ۱۹]. در فرمول زیر اندازه‌گیری فاصله بین لایه‌های نانورس موجود در نانوکامپوزیت‌ها در حالت بین لایه‌ای در فرمول براگ نشان داده شده است:

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

هر چه d_{001} بیشتر باشد یعنی ساختار نانوکامپوزیت ورقه‌ای است و بلورینگی افزایش می‌یابد. مطابق معادله براگ $\lambda = 2d \sin \theta$ (d فاصله بر حسب نانومتر، θ محل پیک بر حسب درجه، λ طول موج)، فاصله صفحات نانو رس و نانوکامپوزیت‌های حاوی ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد نانوذرات رس به ترتیب برابر با ۱/۲۲، ۱/۲۳، ۱/۳۱ و ۱/۴۹ نانومتر است. این نتایج نشان می‌دهد، افزایش فاصله صفحات این نانوذرات بعد از افزودن به محلول پلی‌ساکارید و سپس سنتز نانوکامپوزیت‌ها، باعث نفوذ زنجیره‌های بیوپلیمری به درون صفحات نانورس شده و ایجاد ساختار بین لایه‌ای می‌نماید.

2. Intercalated State

1. Steric Hindrance



شکل ۱ نمایش الگوی XRD نانو ذره رس و نانو کامپوزیت‌های آن در محدوده 2θ بین ۲۰ - ۶۰ درجه

۳-۶- آزمون افتراق حرارتی

پارامترهای مختلف بدست آمده از منحنی ترموگرام^۱، در جدول ۲ نشان داده شده است. دمای ذوب، شروع پیک و پایان پیک DSC، میزان آنتالپی و دمای انتقال شیشه‌ای^۲ (T_g) به طور کامل مشخص شده است. دمای انتقال شیشه‌ای به عنوان نقطه میانی^۳ از اولین پیک مشخص شد. پیک گرماگیر مربوط به فیلم خالص پلی ساکارید، در دمای $103/7^\circ\text{C}$ مشاهده شد. دمای انتقال شیشه‌ای در فیلم خالص پلی ساکارید، $29/7^\circ\text{C}$ - تعیین شد. در فیلم پایه پلی ساکاریدی یک پیک شاخص تشخیص داده شد و این پیک در همه نانوکامپوزیت‌های حاصله دیده می‌شود (شکل ۲). پیک پهن اندوترمیک که بیانگر ذوب نواحی نیمه بلوری در فیلم پایه پلی ساکارید بود، دارای دمای آغازین (T_0) $43/4^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد و دمای پایانی (T_e) $151/5^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد است. این قسمت متناظر با ذوب شدن نواحی متراکم‌تر کریستالی با دمای میانی ذوب (T_m) 104°C درجه سانتی‌گراد است. پیک اول متناظر با ذوب شدن زنجیره‌های دوتایی هلیکسی^۴ در پلی ساکارید ناشی از تجزیه شدن قسمت‌های نیمه بلورینه است که منجر به افت درصد کریستالی فیلم می‌شود [۱۳]. افزودن نانورس به فیلم‌ها باعث کاهش دمای

ذوب می‌شود در مورد فیلم‌های نانوکامپوزیتی دارای ۵ درصد نانورس میزان T_m ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است. با افزایش سطح نانورس از ۵ به ۱۰ درصد، کاهش بیشتر در دمای ذوب ملاحظه شد. به طوری که T_m به ۹۸ درجه سانتی‌گراد تقلیل یافت. همانطور که در شکل ۲ مشهود است، میزان T_g فیلم بر پایه پلی ساکارید خالص $20/7^\circ\text{C}$ - درجه سانتی‌گراد است. دمای شروع پیک T_g برای فیلم پایه پلی ساکارید ۲۵- درجه سانتی‌گراد و دمای پایان پیک در حدود ۱۵- درجه سانتی‌گراد می‌باشد. با افزودن نانورس به فیلم‌های پایه پلی ساکارید، میزان T_g افزایش می‌یابد. برای توجیه این پدیده می‌توان گفت که، با الحاق ذرات نانو رس به فیلم پایه پلی ساکاریدی، باعث ورود زنجیره‌های پلیمری به درون صفحات لایه‌ای رس شده و حرکات موضعی زنجیره‌ها را کم می‌کند. کاهش حرکات موضعی، به دلیل کاهش حجم آزاد بین زنجیره‌های پلیمری در اثر افزایش نیروی بین مولکولی جذب کننده است که باعث می‌شود زنجیره مولکولی پر تراکم‌تر و نفوذناپذیرتر شود [۱۳].

۳-۷- میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۳ میکروگراف‌های SEM سطحی فیلم‌های پلی ساکاریدی خالص و نیز نانوکامپوزیت‌های حاصله را نشان می‌دهد. در شکل‌های زیر، پراکندگی خوب نانورس را بدون تجمع و آگلومره شدن آن‌ها نشان می‌دهد. سطح فیلم‌ها صاف و یکنواخت است. بر پایه این تصاویر، توده‌های نانورس را

1. Differential Scanning Calorimetry
2. Thermal Gravimetry(T_g)
3. Mid-Point
4. Double helix

می‌توان در بین ساختار نمونه دید. هر چه غلظت نانورس افزایش می‌یابد، توده‌های رسی بیشتر به هم نزدیک‌تر می‌شوند. همچنین این تصاویر دیپزسیون مناسب نانورس را در نمونه تأیید می‌نماید.

۴- نتیجه گیری

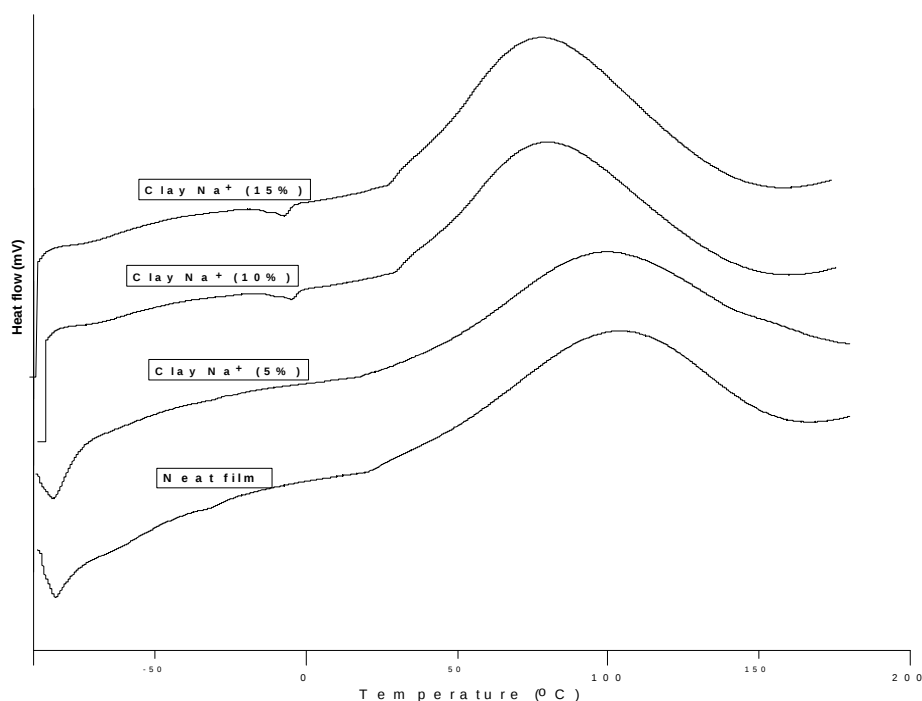
نتایج این پژوهش، پتانسیل بالای مکانیکی نانو ذره رس الحاق شده به فیلم پلیمری پلی‌ساکارید محلول دانه سویا را

نشان داد که می‌تواند باعث مقاومت کششی فیلم‌های بیوپلیمری شود. همچنین نانو ذره رس با تغییر ویژگی‌های حرارتی و ساختاری ماتریس پلیمری باعث افزایش بلورینگی در محصول شده که این امر می‌تواند در قدرت تراوایی به انواع گازها تاثیر مستقیمی بگذارد، که در آینده می‌توان با مطالعه بر روی قدرت نفوذ پذیری بر این امر صحت گذاشت. همچنین تمامی نتایج حاصل از آنالیزهای فیزیکی-مکانیکی، حرارتی و ساختاری قابلیت بسیار مطلوب فیلم بر پایه پلی‌ساکارید سویا را نشان داد، که می‌تواند به‌خوبی با نانوذره رس سدیمی تلفیق شود.

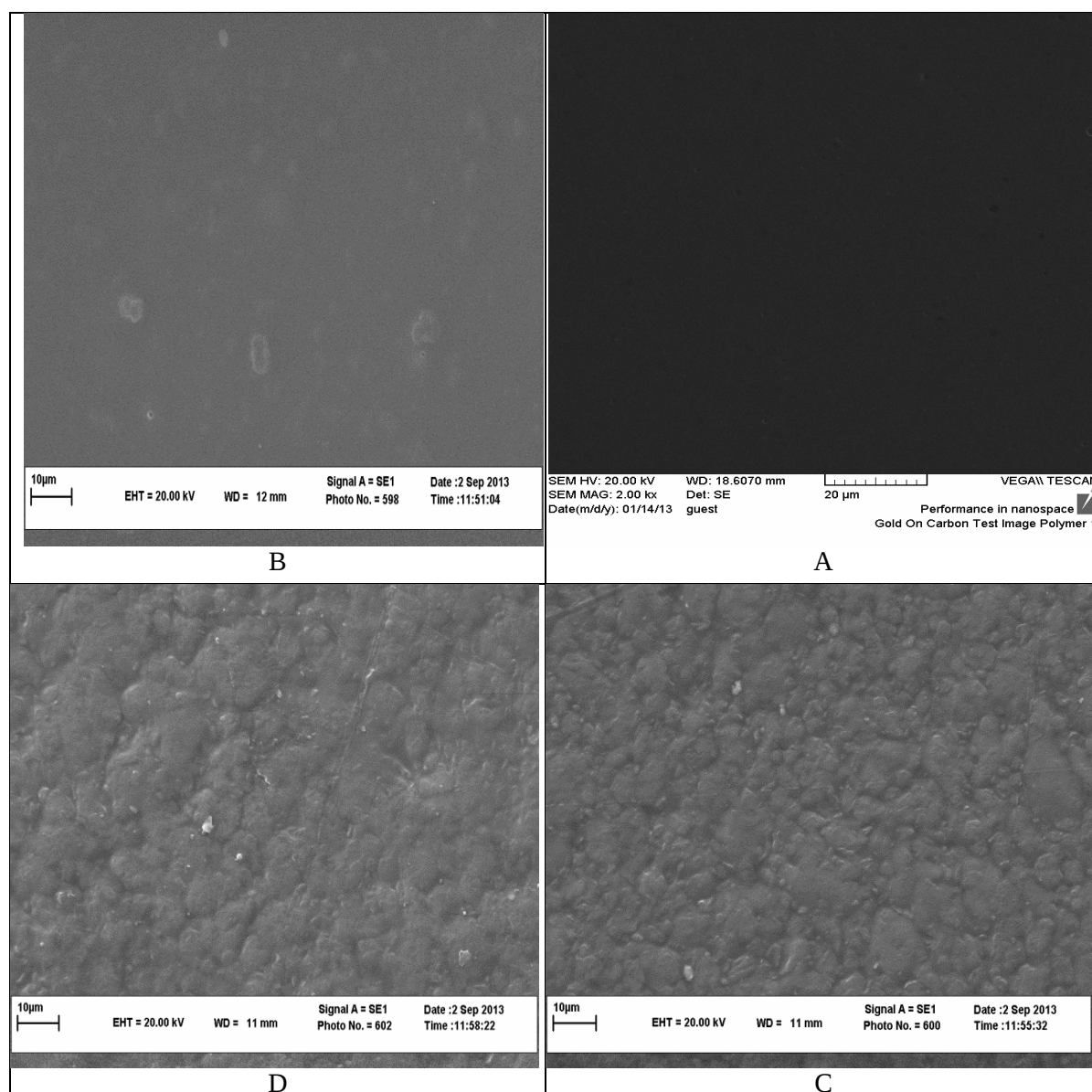
جدول ۲ اندازه‌گیری پارامترهای حرارتی مختلف در فیلم پایه پلی‌ساکارید با سطوح متفاوت نانوذرات رس

غلظت نانوذرات رس (درصد وزنی)	T_g °C	T_e °C	T_p °C	T_o °C
۰	-۲۰/۷	۱۵۱/۵	۱۰۴	۴۳/۴
۵	-۱۸/۹	۱۵۰/۲	۱۰۰	۴۳/۱
۱۰	-۱۴/۱	۱۴۷/۵	۹۸	۴۱/۷
۱۵	-۱۰/۳	۱۴۴/۴	۶۸/۱	۳۹/۲

^a حروف کوچک متفاوت نشان دهنده وجود اختلاف معنی‌دار آماری در سطح ۹۵ درصد بین نمونه‌ها در هر ستون می‌باشد.



شکل ۲ نمایش رفتار حرارتی فیلم خالص پلی‌ساکارید و نانوکامپوزیت‌های آن



شکل ۳ میکرو نگاره‌های سطحی نانو ذره رس سدیمی و فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی‌ساکاریدی سویا [فیلم کنترل (A) و فیلم حاوی ۵ درصد (B)، ۱۰ درصد (C) و ۱۵ درصد (D) نانو ذره]

منابع

- [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
- [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., Cho, W.-J. and Ha, C.-S. 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⁺

Salarbashi, D. ¹, Mortazavi, S. A. ^{2*}, Shahidi Noghabi, M. ³, Fazly Bazzaz, B. S. ⁴, Sedaghat, N. ⁵, Ramezani, M. ⁶, ImanShahabi-Ghahfarrokhi. ⁷

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⁺ (CNa⁺) to the soy flour polysaccharide. In order to investigate the physico-mechanical, structural and thermal properties of the developed nanocomposite, it has been synthesized 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 synthesize.

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

* Corresponding Author E-Mail Address: morteza@um.ac.ir