



تهیه و بررسی خواص فیزیکی فیلم کامپوزیتی زیست تخریب پذیر نشاسته - CMC حاوی نانوذرات مونت موریلونیت

هادی الماسی^۱، بابک قنبرزاده^{۱*}، علی اکبر انتظامی^۲

تبریز، دانشگاه تبریز، ۱- دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی، ۲- دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر،

کد پستی ۵۱۶۶۶-۱۶۴۷۱

دریافت: ۸۸/۴/۱، پذیرش: ۸۸/۶/۱۱

در این پژوهش، فیلم زیست نانوکامپوزیت جدید نشاسته اصلاح شده با سیتریک اسید - کربوکسی متیل سلولوز (CMC)- مونت موریلونیت (MMT) به روش ریخته‌گری تولید شد و اثر مقدار MMT روی ساختار و خواص فیزیکی فیلم زیست کامپوزیت نشاسته-CMC، مطالعه شد. آزمون پراش پرتو X نشان داد که برقراری پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته، CMC و MMT باعث نفوذ زنجیرهای زیست پلیمر در فضای بین لایه‌های خاکرس می‌شود. با افزایش مقدار خاکرس از صفر به ۷ درصد، نفوذپذیری نسبت به بخار از ۲/۴۴ به 1.13×10^{-7} g/mhPa کاهش یافت. فیلم حاوی ۷ درصد خاکرس، بیشترین استحکام کششی تا شکست (۲۷/۵۵ MPa) و کمترین کرنش تا شکست (۱۸/۲۵ درصد) را دارد. آزمون DSC نشان داد که با افزایش مقدار MMT از ۱ به ۷ درصد، دمای ذوب فیلم‌ها از ۲۲۱/۵ °C به ۲۴۳/۰ °C افزایش می‌یابد، اما محدوده انتقال شیشه‌ای فیلم‌ها به تدریج کاهش یافته و ناپدید می‌شود.

واژه‌های کلیدی

زیست نانوکامپوزیت، نشاسته،
مونت موریلونیت،
کربوکسی متیل سلولوز،
زیست تخریب‌پذیر

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

Preparation and Study of Physical Properties of Starch- CMC Biodegradable Composite Film Containing Montmorillonite Nanoparticles

H. Almasi¹, B. Ghanbarzadeh^{1*}, and A.A. Entezami²

1. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, 2. Department of Polymer Chemistry, Faculty of Chemistry; University of Tabriz, 51666-16471, Tabriz, Iran

Received 22 June 2009, accepted 2 September 2009

Abstract

Novel citric acid modified starch-carboxy methyl cellulose (CMC)-montmorillonite (MMT) biocomposite films were prepared by casting method and the effect of MMT on the structural and physical properties of the starch-CMC biocomposites was studied. X-ray diffraction test showed that strong polar interactions between the hydroxyl groups present in the starch and CMC chains and in the silicate layers led to intercalation of biopolymer chains into MMT layers galleries. The water vapor permeability decreased from 2.44 to 1.13×10^{-7} g/mhPa as the MMT percentage increased from 0 to 7%. At the level of 7% MMT, the composite films showed the highest ultimate tensile strength (27.55 MPa) and lowest strain-to-break (18.25%). The DSC tests showed that, the temperature position of the melting peak increased from 221.5°C to 243.0°C as MMT content increased from 1 to 7%, but the glass transition decreased and gradually disappeared.

Key Words

bionanocomposite, starch,
montmorillonite,
carboxy methyl cellulose,
biodegradable

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

مقدمه

در جهان حدود ۱۲۵ میلیون تن پلاستیک تولید می شود که حدود ۳۰ میلیون تن آن در بخش بسته بندی مصرف می شود. آلودگی ناشی از مواد بسته بندی تولید شده از مشتقات نفتی و مشکلات ناشی از روش های مختلف آلودگی زدایی (مانند دفن کردن، سوزاندن و بازیافت آنها) توجه پژوهشگران را طی سال های اخیر به یافتن جایگزین های مناسب برای این نوع مواد بسته بندی معطوف کرده است [۱،۲]. زیست پلیمرهای خوراکی با زیست تخریب پذیری زیاد که از منابع تجدیدپذیر کشاورزی حاصل می شوند، گزینه ای مناسب در این زمینه به شمار می روند.

برای تولید فیلم های زیست تخریب پذیر، از پلی ساکاریدها، پروتئین ها، چربی ها یا مخلوطی از آنها استفاده می شود. نشاسته از جمله پلی ساکاریدهایی است که به فراوانی و با هزینه کم قابل تولید است. نشاسته به علت داشتن ماهیت پلیمری، قابلیت فیلم سازی خوبی دارد، اما به دلیل برخی معایب نمی توان به تنهایی از آن فیلم مطلوبی تولید کرد. خاصیت آب دوستی شدید نشاسته و مقاومت ضعیف فیلم در برابر رطوبت و هم چنین خواص مکانیکی ضعیف آن در مقایسه با پلیمرهای سنتزی، مهم ترین معایب فیلم نشاسته است که باعث محدود شدن استفاده از این زیست پلیمر در زمینه های مختلف می شود [۳]. فیلم خالص نشاسته بسیار ترد و شکننده است. برای افزایش انعطاف پذیری آن از نرم کننده ها استفاده می شود. اما این ترکیبات، با کاهش برهم کنش های بین مولکولی، تحرک زنجیرهای زیست پلیمر را افزایش داده و باعث کاهش دمای انتقال شیشه ای (T_g) و هم چنین افزایش نفوذپذیری می شوند [۴].

راه کارهای مختلفی برای غلبه بر این محدودیت ها پیشنهاد شده است. یکی از این روش ها، اصلاح شیمیایی نشاسته است. سیتریک اسید یکی از ترکیبات اتصال دهنده مناسب برای نشاسته به شمار می رود. زیرا، این ترکیب سمی نیست و در عین حال، روش استفاده از آن ساده است. هم چنین، قابلیت بهبود خواص کاربردی فیلم نشاسته را دارد. در اثر گرما دادن، گروه های کربوکسیل سیتریک اسید می توانند با گروه های هیدروکسیل در دو مولکول نشاسته مجاور، اتصالات عرضی برقرار کنند. بنابراین، برقراری پیوندهای کووالانسی (علاوه بر پیوندهای هیدروژنی) در بین زنجیرهای درشت مولکول نشاسته می تواند به بهبود خواص مکانیکی و هم چنین کاهش حساسیت نسبت به آب فیلم نشاسته کمک کند [۵].

روشی دیگر برای بهبود خواص فیلم نشاسته، استفاده از سایر زیست پلیمرها یا الیاف زیست تخریب پذیر در ترکیب با نشاسته است که در این حالت، به آنها فیلم های زیست کامپوزیت اطلاق می شود. از

ترکیبات پلیمری مختلف می توان به عنوان پرکننده زیست تخریب پذیر در تولید فیلم نشاسته استفاده کرد. مشتقات سلولوزی از جمله موادی هستند که به طور گسترده به عنوان پرکننده زیست تخریب پذیر استفاده می شوند. یکی از مشتقات مهم سلولوز، کربوکسی متیل سلولوز (CMC) است که محلول در آب بوده و به تنهایی قابلیت تشکیل فیلم های انعطاف پذیر و مستحکم را دارد.

طبق یافته های Ma و همکاران [۶] افزودن مقادیر کمی CMC (حداکثر ۱۰ درصد) به ترکیب فیلم نشاسته می تواند بهبود قابل توجهی در خواص بازدارندگی و مکانیکی فیلم نشاسته ایجاد کند.

یکی از مهم ترین پیش رفت ها در زمینه پلیمر، ورود فناوری نانو به این عرصه است. تولید نانوکامپوزیت های پلیمر - خاک رس، یکی از جدیدترین پیش رفت ها در فناوری پلیمر به شمار می آید. تولید پلیمرهای نانوکامپوزیتی روز به روز گسترش پیدا کرده و طی سال های اخیر استفاده از خاک رس در فیلم های زیست تخریب پذیر نیز مورد توجه قرار گرفته است. فیلم های حاصل از ترکیب نانومواد و زیست پلیمرها یا به اصطلاح نانوکامپوزیت های زیست پلیمری خواص کاربردی مطلوب تری نشان می دهند که مهم ترین آنها افزایش مقاومت مکانیکی و کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب است. افزایش بازدارندگی در برابر نفوذ گازها، افزایش کارایی فیلم در استفاده به عنوان بسته بندی فعال، افزایش مقاومت گرمایی ماده بسته بندی و ایجاد شفافیت و بهبود خواص ظاهری فیلم از دیگر مزایای نانوکامپوزیت های زیست پلیمری است [۷].

مونت موریلونیت رایج ترین سیلیکات لایه ای است که به دلیل قیمت مناسب، دسترسی آسان و سازگاری با محیط زیست، در تولید نانوکامپوزیت ها استفاده می شود. سدیم مونت موریلونیت یا مونت موریلونیت اصلاح نشده، سازگارترین نوع خاک رس با زیست پلیمرهای آب دوست نظیر نشاسته به شمار می آید. افزودن مقادیر کمی از MMT می تواند بسیاری از خواص فیزیکی و شیمیایی فیلم نشاسته را بهبود دهد [۸-۱۰].

گزارش های بسیار محدودی در باره تولید فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC وجود دارد. از طرف دیگر، هیچ مطالعه مشخص و معتبری در باره اثر خاک رس روی خواص فیزیکی فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC گزارش نشده است. هم چنین، منابع محدودی در باره نحوه پراکنش لایه های خاک رس در فیلم های زیست پلیمری زیست تخریب پذیر وجود دارد.

در این پژوهش، برای اولین بار، فیلم زیست نانوکامپوزیت نشاسته اصلاح شده - CMC - خاک رس تولید شد و اثر وجود سیتریک اسید و

اندازه گیری شده به وسیله میکروسنج Alton با دقت 0.1 mm ، تولید شود. در ادامه، این سینی ها در 60°C به مدت 18 h خشک شدند. پس از خشک شدن، فیلم پیوسته و شفاف نشاسته - CMC - خاک رس، از سطح سینی ریخته گری جدا شد.

آزمون پراش پرتو X

به منظور مطالعه ریز ساختار فیلم های زیست نانو کامپوزیت و برای تعیین نحوه پراکنش لایه های خاک رس در ساختار زیست پلیمر، از آزمون پراش پرتو X استفاده شد.

برای انجام آزمون، مولد پرتو X در 40 kV و 40 mA تنظیم شد و نمونه ها در معرض پرتو X با طول موج 0.15239 nm قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه $20^\circ - 10^\circ$ جمع آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. سرعت انجام آزمون $1^\circ/\text{min}$ و اندازه گامها 0.05° بود.

اندازه گیری سرعت انتقال بخار آب

سرعت انتقال بخار آب مطابق روش ASTM E96 اندازه گیری شد [۱۱]. برای این کار، ظروف شیشه ای ویژه ای با قطر 2 cm و ارتفاع 4.5 cm به کار گرفته شد. روی درپوش این ظرف ها منفذی به قطر 8 mm قرار دارد که قطعه ای از فیلم مورد آزمون در این بخش قرار می گیرد. 3 g کلسیم سولفات که pH معادل صفر ایجاد می کند در داخل ظرف ها قرار داده شد. ابتدا فیلم ها در رطوبت نسبی 55% که با استفاده از کلسیم نیتريت ایجاد شده بود، به مدت 24 h شرایط دهی شدند و سپس قطعه ای از فیلم بریده شد و روی درپوش ظرف شیشه ای قرار گرفت و روی آن بسته شد.

ظروف شیشه ای همراه با محتویات آنها توزین شدند و درون خشکانه حاوی محلول سیر شده پتاسیم سولفات قرار گرفتند. پتاسیم سولفات سیر شده در دمای 25°C ، رطوبت نسبی 97% درصد ایجاد می کند. خشکانه در درون آنکوباتور $25 \pm 1^\circ\text{C}$ قرار گرفت و به مدت چهار روز هر چند ساعت یک مرتبه ظروف توزین شدند.

مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم ها، از روی افزایش وزن ظرف ها معین شد. منحنی افزایش وزن ظرف ها با گذشت زمان رسم و پس از محاسبه برگشت خطی، شیب خط حاصل محاسبه شد.

از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ظرف، به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، سرعت انتقال بخار آب (water vapor transmission rate, WVTR) به دست آمد. سپس با استفاده از معادله (۱)، نفوذپذیری نسبت به بخار آب (water vapor permeability, WVP) محاسبه شد:

CMC در نحوه پراکنش مولکول های خاک رس با استفاده از آزمون XRD مطالعه شد. هم چنین، اثر مقدار خاک رس روی خواص بازدارندگی، مکانیکی و گرمایی این نوع فیلم ها، بررسی شده است.

تجربی

مواد

نشاسته ذرت (دارای 12% درصد رطوبت) از شرکت گلوکوزان قزوین تهیه شد. سدیم مونت موریلونیت یا مونت موریلونیت اصلاح نشده، از شرکت Nanocore آلمان خریداری شد. CMC با وزن مولکولی متوسط 41000 Da از شرکت کاراگام پارسیان و گلیسرول، کلسیم سولفات، پتاسیم سولفات و کلسیم نیتريت محصول شرکت Merck بودند. هم چنین، سیتريك اسید خوراکی از فروشگاه محلی خریداری شد.

دستگاه ها

برای انجام آزمون پراش پرتو X، پراش سنج Bruker مدل Advance D8 ساخت شرکت Karlsruhe آلمان، برای بررسی خواص مکانیکی دستگاه آزمون مکانیکی مدل Roell FR010 ساخت شرکت Zwick آلمان و برای بررسی خواص گرمایی گرماسنج پوششی تفاضلی مدل Netzsch 200 F3 ساخت آلمان به کار گرفته شد.

روش ها

تهیه فیلم زیست نانو کامپوزیت نشاسته - CMC - خاک رس

5 g نشاسته و 0.5 g سیتريك اسید (10% درصد وزن نشاسته) در آب پراکنده شد و در 90°C به مدت 30 min با هم زدن مداوم گرم شد. 10% درصد CMC (0.5 g) در 40 mL آب در ظرفی جداگانه حل شد و در 75°C به مدت 10 min گرم داده شد.

مقادیر مختلف $1, 3, 5, 7$ درصد مونت موریلونیت ($0.05, 0.15, 0.25$ و 0.35 g) در ظرفی حاوی 20 mL آب پراکنده شد و به مدت 10 min با امواج فراصوت عمل آوری شد. محلول نشاسته ژلاتینی شده و پراکنش مونت موریلونیت با یک دیگر مخلوط و در 75°C به مدت 10 min همراه با هم زدن نگره داری شد. سپس، محلول CMC به آن اضافه شد و هم زدن به مدت 30 min در دمای محیط ادامه یافت. در نهایت، پس از خنک شدن و افزودن 2 mL گلیسرول (40% درصد وزن نشاسته) به عنوان نرم کننده، حدود 50 mL از محلول، داخل سینی نجسب تفلونی ریخته شد تا پس از خشک شدن، فیلمی با ضخامت حدود $0.1 \pm 0.08 \text{ mm}$

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} \times X \quad (1)$$

در این معادله X ضخامت فیلم (m)، P فشار بخار آب خالص در 25°C (Pa)، R_1 رطوبت نسبی در خشکانه (۹۷ درصد) و R_2 درصد رطوبت نسبی در داخل ظرف شیشه ای است. این آزمون برای هر یک از نمونه ها سه مرتبه تکرار شد.

اندازه گیری خواص مکانیکی

استحکام کششی نهایی و کرنش تا شکست فیلم ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی و طبق استاندارد ASTM D882-91 [۱۲] اندازه گیری شد. ابتدا نمونه ها به مدت ۲۴ h در رطوبت نسبی ۵۵ درصد شرایط دهی شدند. سپس، سه نمونه از هر یک از فیلم ها به شکل دمبل با ابعاد $8 \times 0.5 \text{ cm}$ بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب 50 mm/min و 5 mm/min تعیین و داده ها به کمک رایانه ثبت شد.

اندازه گیری خواص گرمایی

خواص گرمایی نمونه ها به وسیله گرماسنج پوششی تفاضلی اندازه گیری شد. کالیبره کردن دستگاه با ایندیم و نقره انجام شد. از ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع و جو نیتروژن استفاده شد. نمونه با وزن تقریبی 0.3 g با سرعت 10°C/min در گستره دمایی 30 تا 250°C پویش شدند. از روی دمانگاشت به دست آمده، دماهای ذوب و انتقال شیشه ای معین شد. دمای انتقال شیشه ای به عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

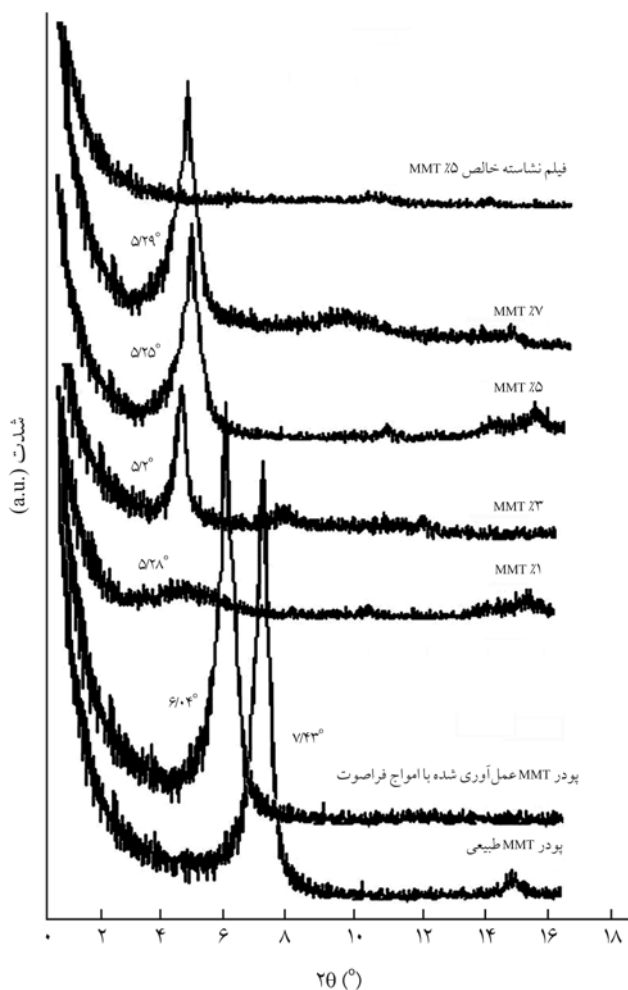
تحلیل آماری

تمام آزمون ها سه مرتبه تکرار و در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی G.L.M و نرم افزار آماری SPSS 11.5 در سطح احتمال ۵ درصد ($p < 0.05$) و آزمون چنددامنه ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین ها انجام شد.

نتایج و بحث

آزمون پراش پرتو X

به منظور مطالعه نحوه پراکنش خاک رس در ساختار فیلم نشاسته، از آزمون XRD استفاده شد. شکل ۱ منحنی های XRD نمونه های مختلف



شکل ۱ - منحنی های الگوی پراش پرتو X نمونه های پودر خاک رس و فیلم های زیست نانوکامپوزیت.

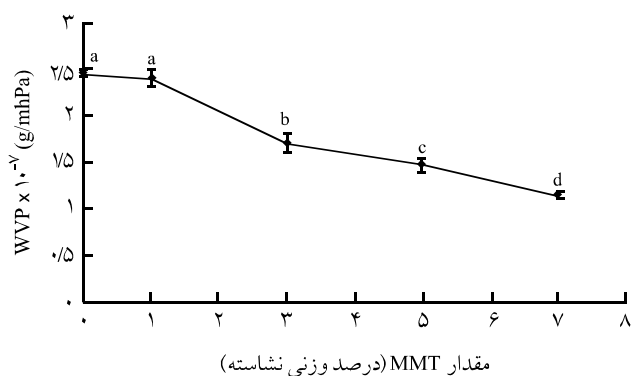
را نشان می دهد. هنگامی که خاک رس با امواج فراصوت عمل آوری می شود، پیک پراش (۰۰۱) از $7/43$ به $6/04$ منتقل می شود. طبق قانون براگ ($2d \sin \theta = \lambda$) فاصله بین لایه ها در خاک رس طبیعی و خاک رس عمل آوری شده با امواج فراصوت، به ترتیب 718 و 746 nm است. این امر نشان می دهد، عمل آوری با امواج فراصوت، در افزایش فاصله بین لایه های خاک رس مفید است و بدین ترتیب می تواند به نفوذ سریع تر و راحت تر زنجیره های نشاسته در فضای بین این لایه ها کمک کند. در فیلم های زیست نانوکامپوزیت، پیک پراش MMT در زوایای کمتری ظاهر شده است و چنان که مشاهده می شود، در همه غلظت های MMT، این کاهش تقریباً به یک اندازه بوده است. در همه فیلم های زیست نانوکامپوزیت، در حدود $5/25$ پیکی ظاهر می شود که برابر با فاصله 769 nm است. این نتایج نشان می دهد که زنجیره های هر دو زیست پلیمر نشاسته و CMC می توانند وارد فضای بین لایه های

را داشته باشند تا از تبادل رطوبت بین محیط و ماده غذایی ممانعت شود. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، با افزایش مقدار خاک رس، نفوذپذیری فیلم های زیست نانوکامپوزیت کاهش می یابد. نفوذپذیری برای نمونه شاهد (فیلم بدون MMT)، $7 \times 10^{-7} \text{ g/mhPa}$ بود که در فیلم های دارای ۱ و ۳ درصد MMT، به ترتیب به $2/39 \times 10^{-7} \text{ g/mhPa}$ و $7/69 \times 10^{-7} \text{ g/mhPa}$ کاهش یافت. در غلظت ۷ درصد MMT، فیلم های زیست نانوکامپوزیت، کمترین نفوذپذیری را نشان دادند ($7/13 \times 10^{-7} \text{ g/mhPa}$). کاهش نفوذپذیری با افزایش مقدار MMT، با نتایج مطالعات سایر پژوهشگران، در باره اثر خاک رس روی نفوذپذیری فیلم نانوکامپوزیت نشاسته مطابقت دارد [۲۱، ۱۴].

نتایج مشابهی درباره اثر خاک رس روی نفوذپذیری فیلم پلی لاکتیک اسید [۲۲]، پلی استیرن [۲۳]، فیلم ایزوله پروتئین آب پنیر [۲۴] و فیلم های نانوکامپوزیت حاصل از پکتین [۲۵] و کیتوسان [۲۶] گزارش شده است. اثر خاک رس در کاهش نفوذپذیری فیلم نشاسته را می توان به این ترتیب توجیه کرد که وجود لایه های خاک رس در ساختار زیست پلیمر، باعث ایجاد مسیرهای زیگزاگ و پریچ و خمی برای نفوذ مولکول های بخار آب می شود. در واقع با وجود خاک رس، مولکول های بخار آب برای عبور از فیلم، باید مسیر طولانی تر و پیچیده تری را طی کنند و همین مسئله باعث کاهش سرعت انتقال و نفوذ مولکول های بخار آب می شود [۲۷].

خواص مکانیکی

شکل ۳ اثر مقدار MMT را روی استحکام کششی نهایی و کرنش تا شکست فیلم های زیست نانوکامپوزیت نشان می دهد. با افزودن ۳ و ۷ درصد MMT، به ترتیب دو و سه برابر افزایش در مقدار استحکام کششی نهایی مشاهده شد. با افزایش غلظت MMT از صفر به ۷،



شکل ۲ - اثر مقدار خاک رس روی نفوذپذیری بخار آب در فیلم زیست نانوکامپوزیت نشاسته - کربوکسی متیل سلولوز - خاک رس (حروف نامشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵ درصد است).

خاک رس شوند، اما نحوه پراکنش، به شکل بین لایه ای شدن است و اختلاط ورقه ای شده حاصل نمی شود.

نحوه اختلاط خاک رس و پلیمر، به عوامل زیادی بستگی دارد. مهم ترین عوامل وزن مولکولی پلیمر و برهم کنش های بین خاک رس و زنجیرهای پلیمر [۱۳] است.

برهم کنش های قوی بین گروه های هیدروکسیل نشاسته، گروه های هیدروکسیل و کربوکسیل CMC و گروه های هیدروکسیل خاک رس، به نفوذ و پراکنش زنجیرهای این دو زیست پلیمر در بین لایه های خاک رس کمک می کند [۱۴]. اما چنین به نظر می رسد، وزن مولکولی زیاد زیست پلیمر، مانع از پراکنش کامل و ورقه ای شدن خاک رس شده است. زنجیرهای واحد نشاسته، حالت خطی دارند و اندازه مونومرهای آن حدود ۵۵۵ nm است [۱۵]. این اندازه، تقریباً برابر با اختلاف فاصله بین لایه ها در خاک رس طبیعی و فیلم های زیست نانوکامپوزیت است. در نتیجه، این احتمال وجود دارد، تنها بخش هایی از زیست پلیمر که از زنجیری واحد تشکیل شده اند، به فضای بین لایه ها نفوذ کنند. هر چند که برای ساختار فیلم های نانوکامپوزیت حاصل از نشاسته خالص و خاک رس، پراکنش بین لایه ای نیز گزارش شده است [۹، ۱۶]. اما، برخی از پژوهشگران اشاره کرده اند، در حالت وجود سازگاری بین نشاسته و خاک رس انتخاب شده، پراکنش ورقه ای امکان پذیر است [۲۰-۱۷]. بنابراین، دلیل ایجاد حالت بین لایه ای در این پژوهش را می توان به وجود سیتریک اسید و CMC نسبت داد.

ایجاد اتصالات عرضی به وسیله سیتریک اسید و تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی تر و بیشتر در بین زنجیرهای نشاسته در اثر وجود سیتریک اسید و CMC، پیوستگی و یک پارچگی بین زنجیرهای نشاسته را افزایش می دهد و با کاهش آزادی و تحرک این زنجیرها، مانع از نفوذ کامل آنها در بین لایه های خاک رس و در نتیجه پراکنش ورقه ای این لایه ها می شود. برای تأیید این فرضیه، فیلم نانوکامپوزیتی مرکب از نشاسته و خاک رس تولید شد که در آن از سیتریک اسید و CMC استفاده نشده بود.

همان طور که در شکل ۱ مشخص است (نشاسته خالص، ۵ درصد MMT)، در الگوی پراش این فیلم، هیچ نوع پیکی مشاهده نمی شود. عدم ظهور پیک، نشان دهنده این نکته است که اختلاط نشاسته و خاک رس در این نوع فیلم، از نوع ورقه ای بوده است. سیتریک اسید با ایجاد اتصالات عرضی و CMC با برقراری پیوندهای هیدروژنی قوی، از نفوذ آزادانه و پراکنش کامل و یکنواخت زنجیرهای نشاسته در بین لایه های خاک رس و ایجاد حالت پراکنش مطلوب ورقه ای ممانعت می کنند.

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

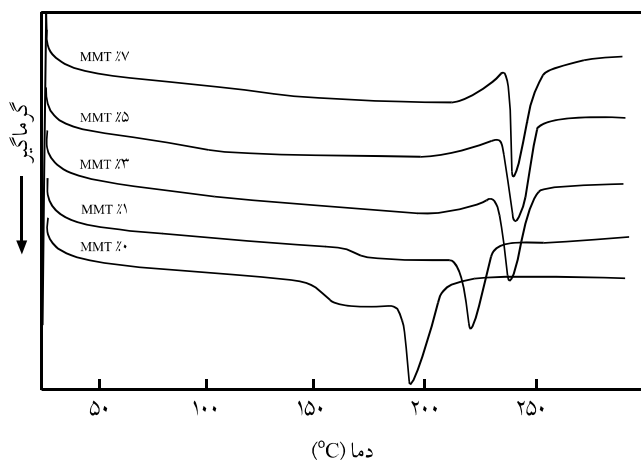
مواد بسته بندی باید تا حد امکان، حداقل نفوذپذیری نسبت به بخار آب

چنین پیوندهای هیدروژنی قوی در سطح وسیع، باعث افزایش مقاومت مکانیکی و کاهش انعطاف پذیری فیلم های زیست نانوکامپوزیت می شود. به عبارت دیگر، لایه های خاک رس به عنوان ماده استحکام دهنده مکانیکی عمل کرده و با افزایش اتصالات و در نتیجه افزایش پیوستگی بین زنجیرهای زیست پلیمر، استحکام کششی را افزایش و کرنش یا انعطاف پذیری را کاهش می دهند.

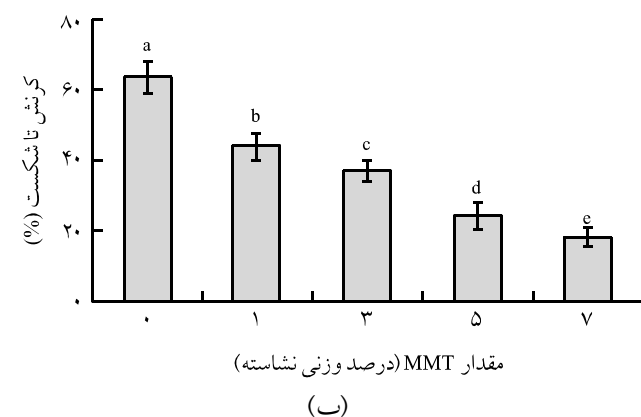
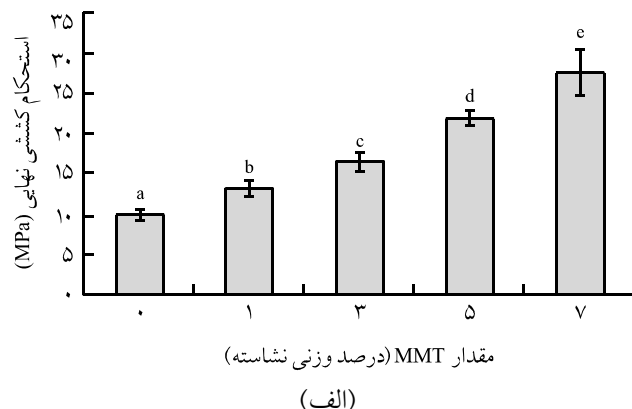
خواص گرمایی

معمولاً در دمانگاشت DSC پلیمرهای نیمه بلوری نظیر نشاسته، دو نوع انتقال فاز مشاهده می شود: انتقال فاز مرتبه اول یا ظهور پیک گرماگیر که مربوط به ذوب نواحی بلوری است و انتقال فاز مرتبه دوم یا انتقال شیشه ای که مربوط به انتقال شیشه ای نواحی بی شکل است.

شکل ۴ منحنی های DSC فیلم های زیست نانوکامپوزیت را نشان می دهد. فیلم نشاسته دارای ۱۰ درصد CMC و ۱۰ درصد سیتریک اسید، یک پیک ذوب در دمای 197°C نشان می دهد که مربوط به ذوب نواحی بلوری تشکیل شده طی پدیده برگشت است. اما همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، با افزودن MMT، دمای ذوب فیلم های زیست نانوکامپوزیت افزایش می یابد. با افزودن مقدار خاک رس از ۱ به ۷ درصد، پیک ذوب فیلم ها از 227.5°C به 243.7°C منتقل می شود. افزایش دمای ذوب فیلم ها نشان می دهد که افزودن خاک رس به تشکیل نواحی بلوری بیشتر منجر شده و تحرک زنجیرهای آمیلوپکتین را کاهش می دهد. دمای انتقال شیشه ای (T_g) فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC، در حدود 162.1°C بود. با افزودن ۱ درصد MMT، T_g به 169.7°C افزایش یافت. اما، وسعت محدوده انتقال شیشه ای کمتر از فیلم فاقد MMT بود.



شکل ۴ - منحنی های DSC فیلم های زیست نانوکامپوزیت حاوی درصد های مختلف خاک رس.



شکل ۳ - اثر مقدار خاک رس بر استحکام کششی نهایی و کرنش تا شکست فیلم زیست نانوکامپوزیت نشاسته - کربوکسی متیل سلولوز - خاک رس (حروف نامشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵ درصد است).

استحکام کششی نهایی به طور معنی داری از 9.83 به 27.55 MPa افزایش یافت و کرنش تا شکست از 63.52 به 17.25 درصد رسید. پژوهش گران دیگری نیز نتایج مشابهی را در باره افزایش استحکام کششی فیلم نانوکامپوزیت نشاسته در اثر افزایش مقادیر خاک رس گزارش کرده اند [۹، ۱۶، ۱۸، ۲۰، ۲۸]. هم چنین، در باره اثر خاک رس روی خواص مکانیکی فیلم های زیست تخریب پذیر پکتین [۲۵]، کیتوسان [۲۶] و آگارز [۲۹] نیز نتایج مشابهی گزارش شده است. مهم ترین دلیل برای تقویت مقاومت مکانیکی در اثر افزودن خاک رس، برقراری پیوندهای بین سطحی قوی تر و بیشتر بین زنجیرهای نشاسته، CMC و لایه های پراکنده خاک رس است.

در طول فرایند تولید و خشک کردن فیلم ها، پیوندهای هیدروژنی اولیه بین مولکول های نشاسته با پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده بین گروه های هیدروکسیل نشاسته، گروه های هیدروکسیل و کربوکسیل CMC و گروه های هیدروکسیل خاک رس جایگزین شده و تشکیل

نتیجه گیری

فیلم زیست نانوکامپوزیت جدید از ترکیب نشاسته اصلاح شده -CMC- خاک رس تولید شد و اثر مقدار خاک رس بر ویژگی های ساختاری و خواص فیزیکی این فیلم، مطالعه شد. آزمون XRD نشان داد که پراکنش خاک رس در فیلم های زیست نانوکامپوزیت، به شکل بین لایه ای است. درحالی که در فیلم نانوکامپوزیت نشاسته (در حالت عدم استفاده از سیتریک اسید و CMC)، لایه های خاک رس به شکل کامل و به حالت ورقه ای در زمینه زیست پلیمر نشاسته پراکنده می شوند. افزایش مقدار خاک رس، نفوذپذیری فیلم نشاسته -CMC نسبت به بخار آب را نیز کاهش داد. نفوذپذیری نسبت به بخار برای نمونه شاهد (فیلم بدون MMT) $7/44 \times 10^{-7}$ g/mhPa بود که در فیلم حاوی ۷ درصد MMT، به $1/13 \times 10^{-7}$ g/mhPa کاهش یافت. هم چنین، غلظت خاک رس اثر معنی داری روی خواص مکانیکی فیلم نشاسته داشت. با افزودن ۳ و ۷ درصد MMT، به ترتیب دو و سه برابر افزایش در مقدار استحکام کششی نهایی مشاهده شد و انعطاف پذیری فیلم ها نیز به طور معنی داری کاهش یافت. با افزایش مقدار خاک رس، دمای ذوب فیلم ها افزایش یافت و محدوده انتقال شیشه ای، کمتر شد. این نتایج نشان داد که برهم کنش لایه های خاک رس با زنجیره های نشاسته، در نواحی بی شکل رخ داده و به گسترش نواحی بلوری منجر می شود.

مراجع

- Larotonda F.D.S., Matsui K.N., Sobral P.J.A., and Laurindo J.B., Hygroscopicity and Water Vapor Permeability of Kraft Paper Impregnated with Starch Acetate, *J. Food Eng.*, **71**, 394-402, 2005.
- Mariniello L., Giosafatto C.V.L., Moschetti G., Aponte M., Masi P., Sorrentino A., and Porta R., Fennel Waste-based Films Suitable for Protecting Cultivations, *Biomacromolecules*, **8**, 3008-3014, 2007.
- Mali S., Sakanaka L.S., Yamashita F., and Grossmann M.V.E., Water Sorption and Mechanical Properties of Cassava Starch Films and their Relation to Plasticizing Effect, *Carbohydr. Polym.*, **60**, 283-289, 2005.
- Averous L. and Boquillon N., Biocomposites Based on Plasticized Starch: Thermal and Mechanical Behaviours, *Carbohydr. Polym.*, **56**, 111-122, 2004.
- Shi R., Zhang Z.Z., Liu Q.Y., Han Y.M., Zhang L.Q., and Chen D.F., Characterization of Citric Acid/Glycerol Co-plasticized Thermoplastic Starch Prepared by Melt Blending, *Carbohydr. Polym.*, **69**, 748-755, 2007.
- Ma X., Chang P.R., and Yu J., Properties of Biodegradable Thermoplastic Pea Starch/Carboxymethyl Cellulose and Pea Starch/Microcrystalline Cellulose Composites, *Carbohydr. Polym.*, **72**, 369-375, 2008.
- Alexandre M. and Dubois P., Polymer-Layered Silicate Nanocomposites Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1-11, 2000.
- Ray S.S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1544, 2003.
- Huang M., Yu J., Ma X. and Peng J., High Performance Biodegradable Thermoplastic Starch-EMMT Nanoplastics, *Polymer*, **46**, 3157-3164, 2005.

10. Pukanszky B., Muller P., and Bagdi K., Thermoplastic Starch/Layered Silicate Composites: Structure, Interaction, Properties, *Compos. Int.*, **13**, 1-17, 2006.
11. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material, *Annual Book of ASTM Standard*, 05.11, E96-95, 1995.
12. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, *Annual Book of ASTM Standard*, 02. 08, D882-91, 1996.
13. Vaia R.A. and Giannelis E.P., Liquid Crystal Polymer Nanocomposites: Direct Intercalation of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers into Layered Silicates, *Polymer*, **42**, 1281-1285, 2001.
14. Park H., Li X., Jin C., Park C., Cho W., and Ha C., Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 553-558, 2002.
15. Buleon A., Colonna P., Planchot V., and Ball S., Starch Granules: Structure and Biosynthesis, Mini Review, *Int. J. Biol. Macromol.*, **23**, 85-112, 1998.
16. Cyras V.P., Manfredi L.B., Ton-That M., and Vazquez A., Physical and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposite Films, *Carbohydr. Polym.*, **73**, 55-63, 2008.
17. Zhang Q., Yu Z., Xie X., Naito K., and Kagawa Y., Preparation and Crystalline Morphology of Biodegradable Starch/Clay Nanocomposites, *Polymer*, **48**, 7193-7200, 2007.
18. Chen B. and Evans J.R.G., Thermoplastic Starch-Clay Nanocomposites and their Characteristics, *Carbohydr. Polym.*, **61**, 455-463, 2005.
19. Chiou B., Wood D., Yee E., Imam S.H., Glenn G.M., and Orts W.J., Extruded Starch-Nanoclay Nanocomposites: Effects of Glycerol and Nanoclay Concentration, *Polym. Eng. Sci.*, **1002**, 1898-1904, 2007.
20. Huang M., Yu J., and Ma X., High Mechanical Performance MMT-Urea and Formamide-Plasticized Thermoplastic Corn Starch Biodegradable Nanocomposites, *Carbohydr. Polym.*, **63**, 393-399, 2006.
21. Wilhelm H.M., Sierakowski M.R., Souza G.P., and Wypych F., Starch Films Reinforced with Mineral Clay, *Carbohydr. Polym.*, **52**, 101-110, 2003.
22. Rhim J.W., Hong S., and Ha C., Tensile, Water Vapor Barrier and Antimicrobial Properties of PLA/Nanoclay Composite Films, *LWT - Food Sci. Technol.*, **42**, 612-617, 2009.
23. Giannakas A., Spanos C.G., Kourkoumelis N., Vaimakis T. and Ladavos A., Preparation, Characterization and Water Barrier Properties of PS/Organo-montmorillonite Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **44**, 3915-3921, 2008.
24. Sothornvit R., Rhim J.W., and Hong S.I., Effect of Nano-Clay Type on the Physical and Antimicrobial Properties of Whey Protein Isolate/Clay Composite Films, *J. Food Eng.*, **91**, 468-473, 2009.
25. Mangiacapra P., Gorrasi G., Sorrentino A., and Vittoria V., Biodegradable Nanocomposites Obtained by Ball Milling of Pectin and Montmorillonites, *Carbohydr. Polym.*, **64**, 516-523, 2006.
26. Casariego A., Souza B.W.S., Cerqueira M.A., Teixeira J.A., Cruz L., Diaz R., and Vicente A.A., Chitosan/Clay Films' Properties as Affected by Biopolymer and Clay Micro/Nanoparticles' Concentrations, *Food Hydrocoll.*, **23**, 1895-1902, 2009.
27. Yano K., Usuki A., and Okada A.J., Synthesis and Properties of Polyimideclay Hybrid Films, *Polym. Sci.*, **35**, 89-94, 1997.
28. Huang M., Yu J.G., and Ma X.F., Studies on the Properties of Montmorillonite-Reinforced Thermoplastic Starch Composites, *Polymer*, **45**, 7017-7023, 2004.
29. Li X., Gao H., Scrivens W., Fei D., Thakur V., Sutton I M., Reynolds A., and Myrick M., Structural and Mechanical Characterization of Nanoclay-Reinforced Agarose Nanocomposites, *Nanotechnology*, **16**, 2020-2029, 2005.
30. Chaudhary D.S., Understanding Amylose Crystallinity in Starch-Clay Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 979-987, 2008.