

Potato Starch/Montmorillonite-Based Nanocomposites: Water Sensitivity, Mechanical and Thermal Properties and XRD Profile Study

Ronak Gholami, Babak Ghanbarzadeh*, and Jalal Dehghannia

Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz,
Postal Code: 51666-16471, Tabriz, Iran

Received 1 July 2012, accepted 21 May 2013

ABSTRACT

Studies were carried out on the effect of adding different percentages of montmorillonite (3, 5, 7 and 9% of starch weight) on the physical properties of potato starch-MMT nanocomposites. Heat resistance and mechanical properties of films were measured by differential scanning calorimetry (DSC) and tensile test. Nanoparticles distribution in polymer matrix was investigated using X-ray diffraction test (XRD). For investigation of water vapor resistance of film samples, moisture sorption and water vapor permeability (WVP) were measured. The results showed that the distribution of nanoparticles in the polymer matrix was exfoliated. WVP in pure starch films was 2.62×10^{-7} g/mhPa and with the addition of 9% MMT it was reduced to 1.43×10^{-7} g/mhPa. With the addition of nanoclay from zero to 9%, the ultimate tensile strength of nanocomposite samples was increased from 5.9 to 6.63 MPa and strain-to-break was decreased from 34.82 to 26.83%. But the rising trend was not significant for nanocomposite samples containing low concentrations of nanoclay (0-7%). The main reasons for the enhancement of mechanical properties due to the addition of nanoclay were to establish hydrogen bonding between polymer chains and clay layers, filling the empty spaces and increase the crystalline domains. Investigation of thermal resistance of nanocomposite samples showed that they have higher thermal resistance and melting point in comparison with pure starch films. With the addition of nanoclay from zero to 9%, the melting point of film samples was increased from 218 to 232.1°C. With the addition of nanoclay, probably the mobility of amylopectin chains decreased and crystalline domains increased. Also, with increasing nanoclay content, the glass transition temperature of nanocomposite samples was increased. This result corresponded to shrinkage in free volume and thus reduction in the polymer chains mobility in amorphous regions.

Keywords:

nanocomposite,
starch,
montmorillonite,
mechanical properties,
nanoclay

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته سیب‌زمینی - مونت‌موریلونیت (MMT): حساسیت به آب، خواص مکانیکی و گرمایی و الگوی پراش پرتو X

روناک غلامی، بابک قنبرزاده*، جلال دهقان‌نیا

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی، کد پستی ۵۱۶۶۶-۱۶۴۷۱

دریافت: ۹۱/۴/۱۱، پذیرش: ۹۲/۲/۳۱

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و ششم، شماره ۲،
صفحه ۱۰۰-۹۱، ۱۳۹۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

هدف از این پژوهش، مطالعه اثر افزودن مقادیر مختلف مونت‌موریلونیت (۳، ۵، ۷ و ۹٪ وزن نشاسته)، بر خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌های نشاسته سیب‌زمینی-MMT است. مقاومت گرمایی و خواص مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیت به ترتیب به وسیله آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی و آزمون کشش و نحوه پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمر با استفاده از آزمون پراش پرتو X بررسی شد. برای مطالعه اثر افزودن نانوذرات بر مقدار بازدارندگی فیلم‌های حاصل در برابر رطوبت، مقدار جذب رطوبت و تراوایی نسبت به بخار آب (WVP) اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد، نحوه پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمر به شکل ورقه‌ای است. مقدار WVP برای نمونه شاهد، $2/6 \times 10^{-7} \text{ g/m h Pa}$ است که با افزایش غلظت نانوخاکرس تا ۹٪، به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد و به $1/43 \times 10^{-7} \text{ g/m h Pa}$ می‌رسد. همچنین، با افزودن نانوخاکرس از صفر تا ۹٪، استحکام کششی نهایی نمونه‌های فیلم از ۵/۹ MPa تا ۶/۶۳ MPa افزایش و کرنش تا پارگی از ۳۴/۸۲٪ به ۲۶/۸۳٪ کاهش یافت. اما، روند افزایشی استحکام کششی در فیلم‌های حاوی غلظت‌های کم نانوخاکرس (۰-۷٪)، معنی‌دار نبود. مهم‌ترین دلیل برای تقویت مقاومت مکانیکی در اثر افزودن نانوخاکرس، برقراری پیوندهای بین‌سطحی قوی‌تر و بیشتر بین زنجیرهای نشاسته و لایه‌های نانوخاکرس، پرکردن فضاهای خالی و افزایش نواحی بلوری است. بررسی مقاومت گرمایی نمونه‌ها نشان داد، فیلم‌های نانوکامپوزیت نسبت به فیلم نشاسته خالص مقاومت گرمایی و دمای ذوب بیشتری دارند. با افزایش محتوای نانوخاکرس از صفر تا ۹٪، دمای ذوب نمونه‌های نانوکامپوزیت از 218°C تا $222/1^{\circ}\text{C}$ افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش محتوای نانوخاکرس، دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد. این افزایش مربوط به کاهش حجم آزاد، کاهش تحرک قطعه‌ای و در نتیجه تشکیل ساختار منسجم‌تر به وسیله نانوخاکرس در نواحی بی‌شکل است.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،
نشاسته،
مونت‌موریلونیت،
خواص مکانیکی،
نانوخاک رس

مقدمه

در سال‌های اخیر با توجه به کمبود منابع نفتی و آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از پلیمرهای سنتزی، تمایل برای استفاده از بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر افزایش یافته است [۱،۲]. نشاسته زیست‌پلیمری پلی‌ساکاریدی است که شامل بخش خطی آمیلوز و بخش شاخه‌ای آمیلوپکتین است. این زیست‌پلیمر به سبب فراوانی و ارزانی، در تهیه فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر کاربرد گسترده‌ای دارد. به دلیل ماهیت آبدوست نشاسته، فیلم‌های حاصل از آن بازدارندگی کمی در برابر بخار آب دارند. از طرفی، این فیلم‌ها خواص مکانیکی در حد پلیمرهای سنتزی ندارند. از روش‌های اصلاح فیلم‌های حاصل از نشاسته، استفاده از نانوپرکننده‌ها و تولید نانوکامپوزیت‌هاست [۳-۵]. نانوپرکننده‌های زیادی برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها به کار گرفته می‌شوند که از جمله می‌توان به سیلیکات‌های لایه‌ای (نانو خاک رس)، نانولوله‌های کربنی، نانوتیتانیم دی‌اکسید و نانوذرات آلی مانند نانوبلورهای سلولوز و نشاسته اشاره کرد [۶].

این دسته از نانومواد ویژگی‌های منحصر به فردی دارند که باعث گسترش استفاده از آنها در تولید نانوکامپوزیت‌ها شده است. از جمله این خواص، می‌توان به سطح ویژه زیاد و قابلیت آنها در اختلاط با پلیمرهای آبدوست اشاره کرد. مونت‌موریلونیت یکی از انواع سیلیکات‌های لایه‌ای است که به دلیل داشتن سطح ویژه (۵۰-۱۰۰۰) و مدول کشسانی زیاد (۱۷۸ GPa)، مورد توجه بسیار زیادی قرار دارد [۷،۸]. کارایی نانوکامپوزیت‌ها تا حد زیادی به نحوه پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمر وابسته است. از این نظر، پراکنش ذرات به شکل ورقه‌ای، مناسب‌ترین شکل پراکنش نانوذرات در ساختار پلیمر به‌شمار می‌آید. از سوی دیگر، نانوذرات استفاده شده از نظر قطبیت و خواص سطحی باید به اندازه کافی با ماتریس پلیمر سازگار و اختلاط‌پذیر باشند [۹،۱۰].

در سال‌های اخیر پژوهش‌هایی درباره خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌های نشاسته- MMT انجام شده است. الماسی و همکاران [۱۱]، در پژوهش انجام شده روی فیلم‌های حاصل از نشاسته ذرت نشان دادند، اضافه کردن نانو خاک رس به فیلم نشاسته، موجب افزایش مقاومت گرمایی و بهبود خواص مکانیکی فیلم‌های حاصل از آن می‌شود. همچنین، بررسی خواص فیزیکی فیلم‌های نشاسته - پلی‌وینیل‌الکل - MMT نشان داد، پراکنش نانوذرات در ماتریس نشاسته به خوبی انجام شده و خواص مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌های حاصل با افزایش غلظت نانوذرات بهبود می‌یابد. بروز این خواص به ویژگی‌های ساختاری و سازگاری نانو خاک رس با پلیمر نشاسته نسبت داده شد [۱۲]. همچنین، پژوهش‌های انجام شده نشان داد،

افزودن غلظت‌های بیشتر از MMT به فیلم نشاسته، می‌تواند عامل تضعیف خواص مکانیکی فیلم‌های حاصل باشد، علت این مسئله به کلوخه شدن نانوذرات نسبت داده شد [۱۳].

اثر مونت‌موریلونیت بر فیلم نشاسته در برخی از منابع بررسی شده است، ولی با توجه به تنوع ساختار نشاسته‌های با منابع مختلف و تفاوت در نتایج حاصل، در این پژوهش، از مونت‌موریلونیت برای اصلاح فیلم‌های حاصل از نشاسته سیب‌زمینی استفاده شد و نحوه اختلاط پلیمر و نانوذرات و خواص فیزیکی فیلم‌های حاصل بررسی شد. همچنین، برای بررسی اثر غلظت‌های نانو خاک رس بر فیلم نشاسته، از غلظت‌های زیاد نانوذرات در ساختار نانوکامپوزیت استفاده شد.

تجربی

مواد

نشاسته سیب‌زمینی استفاده شده در این پژوهش، از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. این نشاسته دارای ناخالصی پروتئین حدود ۰/۶-۰/۳۵، چربی حدود ۰/۵٪ و رطوبت حدود ۱۲٪ است. سدیم مونت‌موریلونیت یا مونت‌موریلونیت اصلاح نشده، پودری سفیدرنگ است که از شرکت Nanocore آلمان خریداری شد. گلیسرول با درجه خلوص ۹۹/۵٪ و کلسیم نیتريت از شرکت Merck خریداری شد. همچنین، برای اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب، کلسیم سولفات و پتاسیم سولفات از همین شرکت خریداری شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه فیلم

محلول نشاسته (W/V) ۴٪ با پراکنش نشاسته در آب مقطر تهیه و در دمای ۹۰°C به مدت ۵ min ژلاتینی شد. درصد‌های مختلف نانو خاک رس (۰، ۳، ۵، ۷ و ۹٪ وزن نشاسته) در آب مقطر حل و پس از عمل‌آوری با فراصوت به نشاسته ژلاتینی شده افزوده شد. سپس، گلیسرول به عنوان نرم‌کننده اضافه شد (به مقدار ۰/۴ g به ازای هر گرم نشاسته). در نهایت، محلول برای تهیه فیلم روی سطوح پلی‌استیرنی پخش شده و فیلم‌های حاصل به مدت ۲۴ h در گرم‌خانه با دمای ۴۰°C خشک شدند.

آزمون پراش پرتو X

برای انجام آزمون پراش پرتو X، از پراش‌سنج Bruker D5000 Advance ساخت Siemens آلمان استفاده شد. مولد پرتو X در

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

سرعت انتقال بخار آب به وسیله فیلم‌ها بر اساس روش وزن‌سنجی اندازه‌گیری شد [۱۵]. نمونه‌های فیلم تا رسیدن به وزن ثابت در محفظه حاوی کلسیم سولفات قرار گرفتند (رطوبت نسبی ۰٪). سپس، روی درب ویال‌های حاوی کلسیم سولفات قرار گرفته و در داخل محفظه حاوی محلول اشباع پتاسیم سولفات (رطوبت نسبی ۹۹٪) قرار گرفتند. وزن ویال‌ها در فواصل زمانی ۶ h اندازه‌گیری شد. نمودار تغییرات وزن ویال برحسب زمان رسم و شیب آن محاسبه شد. مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب (water vapor permeability, WVP) با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد:

$$WVP = \frac{\Delta w}{A \Delta t (p_2 - p_1)} \quad (2)$$

که Δw وزن آب جذب شده به وسیله ویال‌ها (g)، Δt مدت زمان تغییرات وزن (h)، A سطح فیلم (m^2)، y ضخامت فیلم (m) و $p_2 - p_1$ تفاوت فشار بخار آب در دو طرف فیلم (Pa) است.

انحلال‌پذیری در آب

انحلال‌پذیری در آب عبارت از درصد ماده خشک فیلم است که پس از ۲۴ h غوطه‌وری در آب، به حالت محلول درمی‌آید [۱۶]. نمونه‌های فیلم به مدت ۲۴ h در خشکانه حاوی کلسیم سولفات قرار گرفتند. سپس، ۵۰۰ mg از نمونه‌ها در ۵۰ mL آب مقطر غوطه‌ور شده و درحالی‌که به‌طور مقطعی هم‌زده می‌شد، به مدت ۲۴ h در دمای ۲۳°C قرار گرفتند. پس از آن، فیلم‌ها از داخل آب خارج و دوباره به خشکانه حاوی کلسیم سولفات منتقل شدند تا به وزن ثابت برسند. با توزین دوباره نمونه‌ها، وزن خشک نهایی به دست آمد. درصد کل ماده محلول در آب (TSM٪) با استفاده از معادله (۳) محاسبه شد:

$$TSM\% = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (3)$$

که W_1 وزن خشک اولیه و W_2 وزن خشک نهایی نمونه است.

تحلیل آماری

همه آزمون‌ها با سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS 20 در سطح احتمال ۵٪ ($p > 0.05$) و آزمون چنددامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام شد.

۴۰ kV و ۳۰ mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج ۵۴/۱ nm قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه ۲۰ برابر ۱-۲۰° جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. سرعت انجام آزمون ۱°/min و اندازه گام‌ها ۰/۰۵° بود.

آزمون DSC

برای اندازه‌گیری خواص گرمایی، از گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل Netzsch 200 F3، ساخت آلمان استفاده شد. کالیبره کردن دستگاه با ایندیم و نقره انجام شد. ظرف آلومینیمی خالی به عنوان مرجع و جو نیتروژن به کار گرفته شد. نمونه‌های فیلم کاملاً خشک شده و با وزن تقریبی ۳ mg با سرعت ۱۰°C/min در گستره دمایی ۳۰°C تا ۲۵۰°C پویش شدند. از روی دمانگاشت به دست آمده، دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) معین شد. Tg به عنوان نقطه میانی بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

استحکام کششی نهایی و کرنش تا پارگی فیلم‌ها، با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی Zwick/Roell مدل FR010 ساخت کشور آلمان اندازه‌گیری شد. استحکام کششی نهایی و کرنش تا پارگی فیلم‌ها طبق استاندارد ASTM D882-91 [۱۴] معین شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ h در رطوبت نسبی ۵۵٪ شرایط دهی شدند. سپس، هر یک از فیلم‌ها به شکل دمبل با ابعاد ۸ × ۰/۵ cm بریده شده و میان دو فک دستگاه قرار گرفتند. داده‌های مربوط به تنش و کرنش به وسیله رایانه ثبت شد.

جذب رطوبت

نمونه‌های فیلم برای رسیدن به وزن ثابت، در دمای ۴۰°C به مدت ۳ روز نگهداری شدند. سپس، نمونه‌ها در محفظه با رطوبت نسبی ۷۵٪ و دمای ۲۳°C قرار داده شدند و در فواصل زمانی منظم از محفظه خارج و با استفاده از ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ g وزن شدند. محتوای رطوبتی فیلم‌ها در هر زمان با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$M_t = (W_t - W_0 / W_0) \times 100 \quad (1)$$

که M_t محتوای رطوبتی نمونه‌ها بر اساس وزن خشک در زمان t ، W_0 وزن اولیه نمونه‌ها و W_t وزن نمونه‌ها در زمان t است.

نتایج و بحث

انحلال‌پذیری در آب

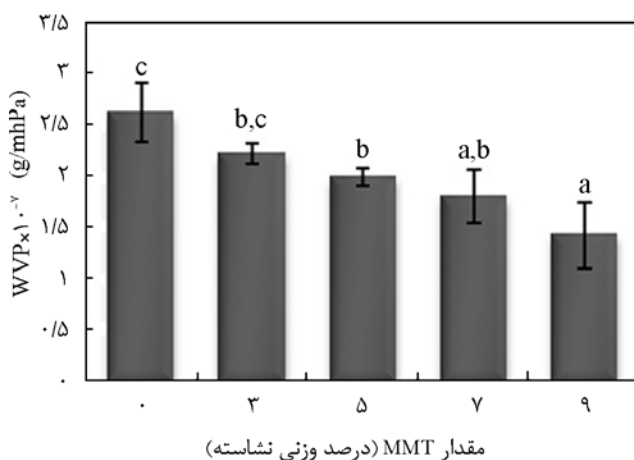
شکل ۱، اثر افزودن درصدهای مختلف MMT روی مقدار انحلال‌پذیری فیلم نشاسته را در آب نشان می‌دهد. درصد کل ماده محلول در آب (TSM/%) برای نمونه شاهد (فاقد نانوخاک‌رس)، ۲۸/۴٪ است که با افزودن نانوخاک‌رس تا ۹٪، به طور معنی‌داری کاهش یافت و به ۱۶/۵٪ رسید. علت این موضوع را می‌توان به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های MMT با گروه‌های هیدروکسیل نشاسته نسبت داد که بدین ترتیب باعث کاهش گروه‌های OH آزاد و تمایل زیست‌کامپوزیت به واکنش با مولکول‌های آب می‌شود. در اثر افزایش این برهم‌کنش‌ها، انحلال‌پذیری در آب کاهش می‌یابد. نوشیروانی و همکاران [۱۲] نیز در پژوهش انجام‌شده روی فیلم‌های نشاسته - پلی‌وینیل‌الکل - نانوخاک‌رس بیان کردند، با افزایش محتوای نانوخاک‌رس از صفر تا ۷٪، مقدار انحلال‌پذیری فیلم‌های حاصل در آب، از ۲۳/۸۹٪ تا ۱۱/۷۵٪ کاهش می‌یابد. بروز این خواص به برقراری پیوندهای هیدروژنی میان نانوخاک‌رس و زنجیرهای پلیمری نسبت داده شد.

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

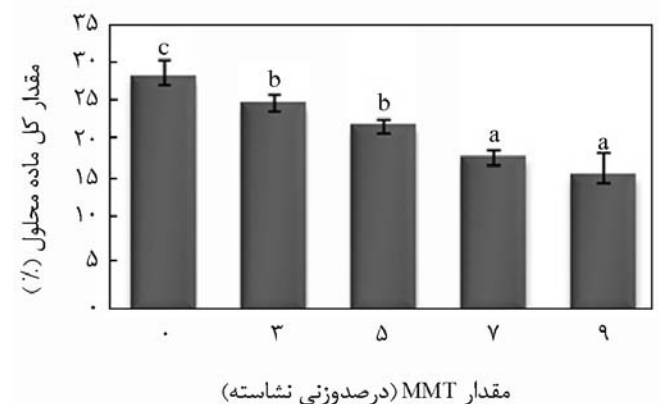
شکل ۲، مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) را در فیلم نشاسته خالص و نانوکامپوزیت‌های نشاسته-MMT نشان می‌دهد. WVP برای نمونه شاهد (فیلم فاقد نانوخاک‌رس)، $2/6 \times 10^{-7} \text{ g/mhPa}$ است که با افزایش غلظت نانوخاک‌رس تا ۹٪، به طور معنی‌داری کاهش

یافته و به $1/43 \times 10^{-7} \text{ g/m h Pa}$ می‌رسد. این اثر نانوخاک‌رس بر مقدار WVP با مطالعات انجام شده روی فیلم‌های حاصل از پروتئین آب پنیر [۱۷]، پلی‌استیرن [۱۸]، پکتین [۱۹] و کیتوسان [۲۰] مطابقت دارد. سایر پژوهشگران نیز با انجام مطالعاتی روی فیلم‌های نشاسته حاوی نانوخاک‌رس بیان کردند، با افزایش محتوای نانوخاک‌رس از صفر تا ۷٪، مقدار انحلال‌پذیری فیلم‌های حاصل در آب، از $7/41 \times 10^{-7} \text{ g/m h Pa}$ تا $6/19 \times 10^{-7} \text{ g/m h Pa}$ کاهش می‌یابد. بروز این خواص به ویژگی‌های ساختاری نانوخاک‌رس و سازگاری آن با نشاسته نسبت داده شد [۱۲]. کمترین مقدار WVP زمانی حاصل می‌شود که پراکنش نانوخاک‌رس در ساختار فیلم به شکل ورقه‌ای باشد [۱۱]. به طور کلی، مقدار WVP به دو پارامتر ضریب انتشار مؤثر رطوبت و ضریب انحلال‌پذیری وابسته است. بنابراین، کاهش WVP در نتیجه افزودن نانوخاک‌رس ناشی از کاهش ضریب انحلال‌پذیری، ضریب انتشار یا هر دو آنهاست. وجود نانوخاک‌رس در ماتریس پلیمر می‌تواند بالقوه باعث ایجاد مسیر پرپیچ و خم برای نفوذ مولکول‌های بخار آب شود. در این حالت، مولکول‌های نفوذکننده برای عبور از فیلم باید مسیر طولانی‌تری را طی کنند که بدین ترتیب آهنگ انتقال و نفوذ کاهش می‌یابد [۲۱].

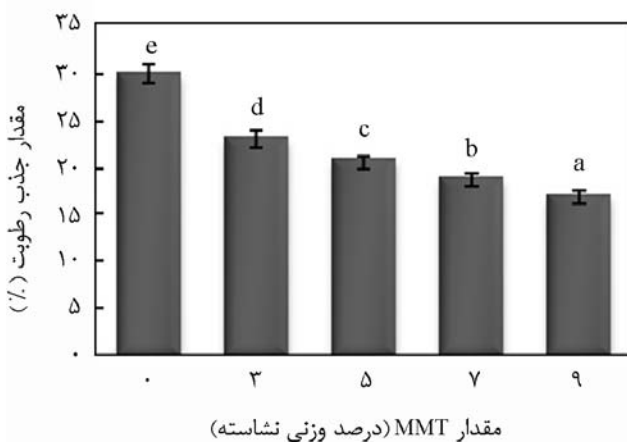
مطالعات انجام شده توسط مؤلفان روی نانوکامپوزیت‌های نشاسته - MMT نشان داد، افزودن این نانوذرات به فیلم نشاسته، ضریب انتشار رطوبت را افزایش می‌دهد [۲۲]. اما، مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب با افزایش غلظت نانوذرات کاهش می‌یابد (جدول ۱). کاهش مشاهده شده در تراوایی نسبت به بخار آب که بر خلاف روند تغییرات ضریب انتشار است، نشان‌دهنده این موضوع است که



شکل ۲ - اثر نانوخاک‌رس بر WVP فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - MMT (حروف متفاوت، تفاوت معنی‌داری را در سطح ۵٪ در آزمون دانکن نشان می‌دهند).



شکل ۱ - اثر نانوخاک‌رس بر انحلال‌پذیری فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - MMT در آب (حروف متفاوت، تفاوت معنی‌داری را در سطح ۵٪ در آزمون دانکن نشان می‌دهند).



شکل ۳- اثر نانوخاک‌رس بر مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- MMT (حروف متفاوت، تفاوت معنی‌داری را در سطح ۵٪ در آزمون دانکن نشان می‌دهند).

انتشار مؤثر رطوبت (D) افزایش می‌یابد (جدول ۱). این مسئله را می‌توان به پرکردن نامناسب فضاهای خالی در ماتریس پلیمر و حتی ایجاد فضاهای خالی در ناحیه بی‌شکل نسبت داد که این مسئله نفوذ رطوبت را به ساختار پلیمر تسهیل می‌کند. البته باید توجه داشت، وجود نرم‌کننده در ساختار نانوکامپوزیت می‌تواند عامل مهمی در بروز این مسئله باشد. این احتمال وجود دارد که نرم‌کننده با اشغال فضاهای خالی، از ورود نانوخاک‌رس به این فضاها جلوگیری کرده باشد [۲۸]. بنابراین، کاهش مشاهده شده در مقدار جذب رطوبت را تنها می‌توان به کاهش آبدوستی پلیمر در اثر کاهش گروه‌های آبدوست در ساختار نانوکامپوزیت نسبت داد.

خواص گرمایی

معمولاً در منحنی گرمایشی DSC پلیمرهای نیمه‌بلوری نظیر نشاسته، دو نوع انتقال فاز مشاهده می‌شود: انتقال فاز مرتبه اول یا ظهور پیک گرمایی که مربوط به ذوب نواحی بلوری است و انتقال فاز مرتبه دوم یا انتقال شیشه‌ای که مربوط به انتقال شیشه‌ای نواحی بی‌شکل است. در منحنی گرمایشی فیلم نشاسته خالص، انتقال شیشه‌ای چندان واضح نیست و اغلب تعیین دمای انتقال شیشه‌ای فیلم‌های کربوهیدراتی حاوی نرم‌کننده با دستگاه DSC، به سختی امکان‌پذیر است. زیرا، تغییرات ظرفیت گرمایی طی انتقال شیشه‌ای این زیست‌پلیمرها بسیار کم است.

شکل ۴، منحنی‌های DSC فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- MMT را نشان می‌دهد. نمونه‌های نانوکامپوزیت نسبت به نشاسته خالص مقاومت گرمایی و دمای ذوب بیشتری دارند. با افزایش مقدار

ضریب انحلال‌پذیری بیشترین اثر را روی تراوایی نسبت به بخار آب دارد. Muller و همکاران نیز در مطالعه انتقال بخار آب در فیلم‌های حاصل از نشاسته کاساوا، مشاهده کردند، با تغییر رطوبت نسبی و غلظت نرم‌کننده، ضریب انتشار بخار آب تغییرات چندانی ندارد، اما مقدار WVP و انحلال‌پذیری تغییرات هم‌جهت را نشان می‌دهند [۲۳].

جذب رطوبت

شکل ۳، مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- MMT را در رطوبت نسبی ۷۵٪ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- MMT کمتر از فیلم نشاسته خالص است. با افزایش مقدار نانوخاک‌رس از صفر تا ۹٪، مقدار جذب رطوبت فیلم‌ها از ۳۰/۳٪ تا ۱۷/۳۹٪ کاهش می‌یابد. جذب رطوبت یک فیلم، در درجه اول به ویژگی آبدوستی پلیمر یا زیست‌پلیمر و سپس به وجود حفره‌ها و فضاهای خالی میان زنجیرها بستگی دارد. وجود نانوخاک‌رس و برقراری پیوند هیدروژنی با رشته‌های زیست‌پلیمر، بالقوه می‌تواند به کاهش گروه‌های OH آزاد منجر شود. فرض‌هایی هم مبنی بر قرارگیری زنجیرهای زیست‌پلیمر در بین لایه‌های نانوخاک‌رس، برقراری پیوند با آنها و کاهش فضاهای آزاد بین زنجیرها وجود دارد که در این حالت، دیگر فضایی برای جذب و نفوذ مولکول‌های بخار آب باقی نمی‌ماند [۲۷-۲۴].

با افزودن نانوذرات به فیلم نشاسته، درحالت کاهش فضاهای خالی موجود برای نفوذ مولکول‌های آب، نفوذ رطوبت به ماتریس پلیمر کاهش می‌یابد. این اثر در حالتی مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات به فیلم نشاسته، ضریب انتشار رطوبت را در نمونه‌های نانوکامپوزیت کاهش دهد. مطالعات پیشین مؤلفان روی انتقال جرم در نانوکامپوزیت‌های نشاسته- MMT [۲۲] نشان داد، با افزایش غلظت نانوذرات در فیلم‌های نشاسته نرم‌شده با گلیسرول، ضریب

جدول ۱- ضریب انتشار مؤثر رطوبت برای فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- MMT.

فیلم	$D \times 10^{13} (m^2/s)$	R^2
نشاسته	۰/۲۹۳ a	۰/۹۸
نشاسته- MMT ۳٪	۰/۳۴۸ b	۰/۹۵
نشاسته- MMT ۵٪	۰/۴۵۴ c	۰/۹۶
نشاسته- MMT ۷٪	۰/۵۴۷ d	۰/۹۷
نشاسته- MMT ۹٪	۰/۵۸۴ e	۰/۹۸

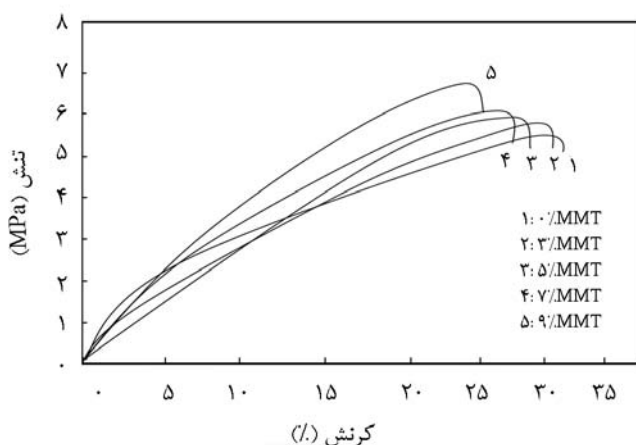
حروف متفاوت، تفاوت معنی‌داری را در سطح ۵٪ در آزمون دانکن نشان می‌دهند.

بررسی مقاومت گرمایی فیلم‌ها باید در شرایط کاملاً خشک انجام شود و اگر فیلم‌ها مرطوب باشند، بروز اثر نرم‌کنندگی آب و رقابت میان نانوذرات و مولکول‌های آب در برقراری پیوندهای هیدروژنی با زنجیرهای پلیمر، می‌تواند موجب بروز ویژگی‌های متفاوت در ساختار کامپوزیت شود.

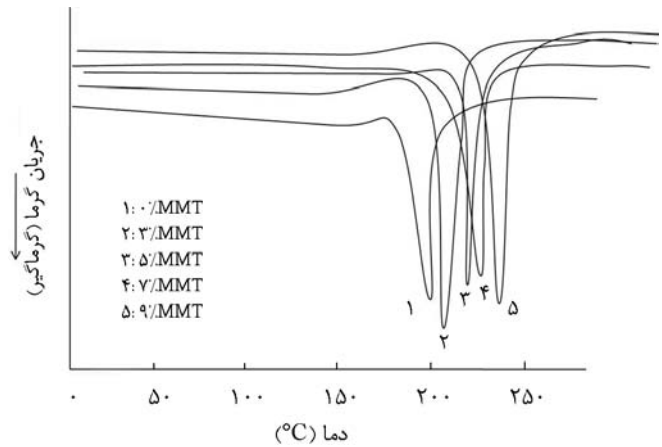
خواص مکانیکی

شکل‌های ۵ و ۶، اثر افزودن غلظت‌های مختلف نانوخاک‌رس بر استحکام کششی نهایی (UTS) و کرنش تا پارگی (SB) را در فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - MMT نشان می‌دهند. دیده می‌شود، با افزودن نانوخاک‌رس از صفر تا ۹٪، مقدار UTS از ۵/۹ MPa تا ۶/۶۳ MPa افزایش و SB از ۳۴/۸۲٪ به ۲۶/۸۳٪ کاهش می‌یابد. اما، روند افزایشی UTS در فیلم‌های حاوی غلظت‌های کم نانوخاک‌رس (۷٪ - ۰)، معنی‌دار نیست. پژوهش‌های انجام شده روی نانوکامپوزیت‌های نشاسته - نانوخاک‌رس نشان داد، نانوخاک‌رس در ماتریس فیلم نشاسته به عنوان یک استحکام‌بخش مکانیکی عمل می‌کند و باعث کاهش انعطاف‌پذیری می‌شود. مهم‌ترین دلیل برای تقویت مقاومت مکانیکی در اثر افزودن نانوخاک‌رس، برقراری پیوندهای بین‌سطحی قوی‌تر و بیشتر بین زنجیرهای نشاسته و لایه‌های پخش‌شده نانوخاک‌رس، پرکردن فضاهای خالی و افزایش نواحی بلوری است [۲۴، ۲۵].

سایر پژوهشگران نیز با مطالعه روی خواص فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته-CMC-نانوخاک‌رس بیان کردند، با افزایش غلظت نانوخاک‌رس از صفر تا ۹٪، استحکام کششی نهایی فیلم‌ها از ۹/۸۳ MPa تا ۲۷/۵۵ MPa افزایش می‌یابد [۱۱]. در طول فرایند تولید و خشک‌کردن فیلم‌ها، پیوندهای هیدروژنی



شکل ۵ - منحنی‌های تنش - کرنش فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - MMT



شکل ۴ - منحنی‌های DSC فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته-MMT.

نانوخاک‌رس از صفر تا ۹٪، دمای ذوب نمونه‌های نانوکامپوزیت از ۲۱۸°C تا ۲۳۲/۱°C افزایش می‌یابد (جدول ۲). با افزودن نانوخاک‌رس، احتمالاً تحرک زنجیرهای آمیلوپکتین کاهش یافته و نواحی بلوری افزایش می‌یابد یا بلورهای کامل‌تری ایجاد می‌شود. قرارگرفتن لایه‌های نانوخاک‌رس میان زنجیرهای نشاسته و برقراری پیوند با آنها، باعث افزایش نظم و گسترش بخش‌های بلوری می‌شود و درجه بلورینگی و در نتیجه دمای ذوب فیلم‌ها افزایش می‌یابد. همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، هرچه نظم‌یافتگی در بین زنجیرهای یک پلیمر بیشتر باشد، نواحی بلوری وسیع‌تر شده و فشردگی زنجیرها در این نواحی بیشتر می‌شود. نانوخاک‌رس قابلیت افزایش نظم‌یافتگی را در بین زنجیرهای نشاسته دارد. همچنین، با ازدیاد مقدار نانوخاک‌رس، دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد. این افزایش مربوط به کاهش حجم آزاد و در نتیجه کاهش تحرک قطعه‌ای و تشکیل ساختار منسجم‌تر به وسیله نانوخاک‌رس در نواحی بی‌شکل است [۲۹-۳۴]. نانوذرات نیز با افزایش بلورینگی می‌توانند موجب افزایش اتصالات در بخش‌های مرزی نواحی بلوری و بی‌شکل شده و دمای انتقال شیشه‌ای را افزایش می‌دهند. البته باید توجه شود،

جدول ۲ - دمای ذوب و انتقال شیشه‌ای فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته، حاوی درصدهای مختلف نانوخاک‌رس.

MMT (%)	دمای ذوب (°C)	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)
صفر	۲۱۸/۲	-
۳	۲۱۵/۶	۱۰۹/۸
۵	۲۳۷/۱	۱۰۵/۵
۷	۲۲۵/۲	۱۶۱/۳
۹	۲۳۲/۱	۱۶۶/۸

آزمون XRD

آزمون XRD برای بررسی نحوه پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمر استفاده می‌شود. همان‌طور که بیان شد، در فیلم نانوکامپوزیت دو حالت مختلف از اختلاط نانوخاک‌رس و پلیمر ممکن است، مشاهده شود:

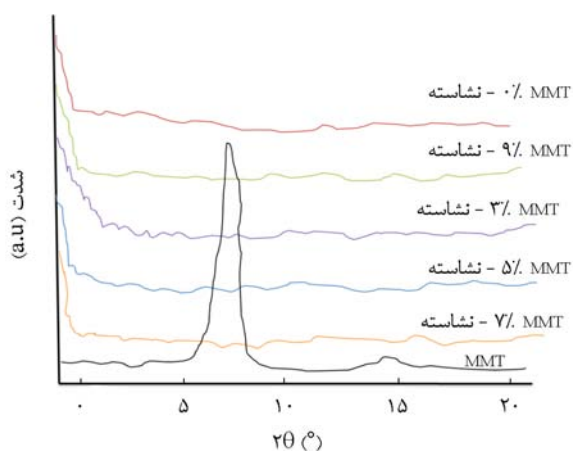
۱- پراکنش به حالت مجتمع که در این حالت زنجیرهای پلیمر به فضای بین لایه‌های نانوخاک‌رس نفوذ می‌کند، اما لایه‌های نانوخاک‌رس آرایش طبیعی خود را حفظ می‌کنند و فقط فاصله این لایه‌ها افزایش می‌یابد (آرایش میان‌لایه‌ای).

۲- پراکنش به شکل لایه‌های مجزا و پراکنده که در این حالت لایه‌های رس کاملاً از هم جدا شده و در جهت‌های مختلف در ماتریس پلیمر پخش می‌شوند (آرایش ورقه‌ای).

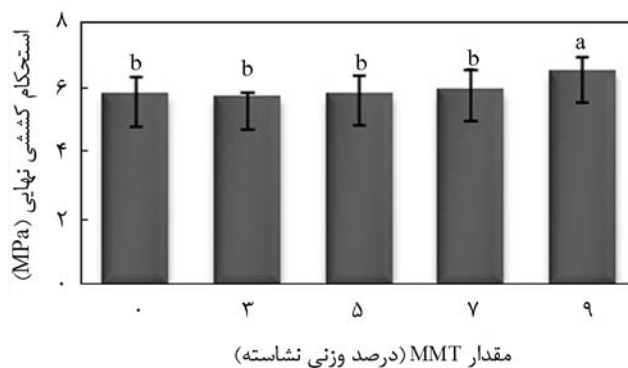
پژوهش‌های متعدد نشان داده است، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانوکامپوزیت‌ها بستگی زیادی به نوع اختلاط پلیمر و نانوخاک‌رس دارد. پراکنش به شکل ورقه‌ای، بهترین حالت اختلاط محسوب می‌شود. در این حالت، اولاً همگنی و یکنواختی مخلوط زیاد است و احتمال توده‌ای شدن و افزایش تراکم لایه‌های نانوخاک‌رس در بخش‌هایی از ماتریس کاهش می‌یابد. ثانیاً با پخش لایه‌های نانوخاک‌رس، لایه‌هایی که می‌توانند به عنوان مانع در برابر نفوذ مولکول‌های گاز و بخار آب عمل کنند، افزایش یافته و بدین ترتیب خواص بازدارندگی فیلم‌ها بهبود می‌یابد.

از سوی دیگر، در این حالت احتمال تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین لایه‌های نانوخاک‌رس و پلیمر افزایش می‌یابد که بدین ترتیب خواص مکانیکی فیلم‌ها تقویت می‌شود.

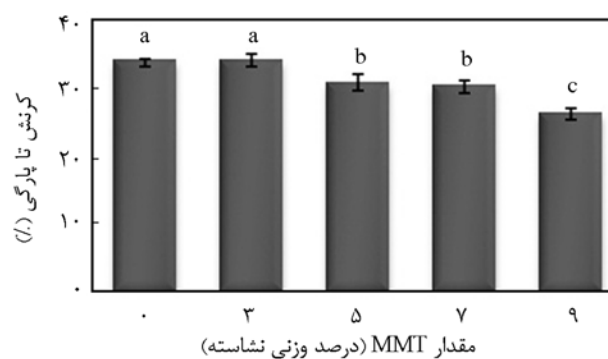
شکل ۷، الگوی پراش پرتو X را برای فیلم نشاسته نرم‌شده با



شکل ۷- الگوهای XRD فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- MMT.



(الف)



(ب)

شکل ۶- اثر نانوخاک‌رس بر: (الف) استحکام کششی نهایی و (ب) کرنش تا پارگی فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته-نانوخاک‌رس (حروف متفاوت، تفاوت معنی‌داری را در سطح ۵٪ در آزمون دانکن نشان می‌دهند).

اولیه بین مولکول‌های نشاسته با پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده میان گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و گروه‌های هیدروکسیل نانوخاک‌رس جایگزین می‌شود. تشکیل چنین پیوندهای هیدروژنی قوی در سطح گسترده، باعث افزایش مقاومت مکانیکی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت می‌شود.

مسلم است، هر چه مولکول‌های نانوخاک‌رس، سطح بیشتری را در معرض تماس با درشت‌مولکول‌های نشاسته قرار دهند، تعداد بیشتری از این نوع پیوندها تشکیل شده و همچنین فضاهای خالی بیشتری پر می‌شود. اثر نانوخاک‌رس بر افزایش مقاومت مکانیکی نیز بیشتر می‌شود. بنابراین، نوع پراکنش نانوخاک‌رس روی خواص مکانیکی فیلم اثرگذار است و مسلماً در حالت ورقه‌ای، امکان تشکیل پیوند بین لایه‌های نانوخاک‌رس و زنجیرهای زیست‌پلیمر بیشتر می‌شود [۳۷-۳۵، ۲۶].

نتیجه‌گیری

بررسی خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌های نشاسته- MMT نشان داد، افزودن نانوذرات به فیلم نشاسته باعث افزایش بازدارندگی آن در برابر بخار آب می‌شود که علت این مسئله، کاهش گروه‌های آبدوست نشاسته در اثر برقراری پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و نانوخاک‌رس است. همچنین با افزودن نانوخاک‌رس، مقاومت مکانیکی و خواص گرمایی فیلم‌های حاصل بهبود می‌یابد. علت بروز این خواص پراکنش ورقه‌ای نانوخاک‌رس در ساختار پلیمر و برهم‌کنش بین این نانوذرات و زنجیرهای نشاسته است.

قدردانی

از همکاری و راهنمایی‌های مدیر محترم پژوهشکده پلیمر، جناب آقای دکتر فرهنگ عباسی و سایر همکاران ایشان در گروه مهندسی پلیمر دانشگاه صنعتی سهند، تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Guilbert S., *Food Packaging and Preservation*, Mathlouthi M. (Ed.), Elsevier Applied Science, London, UK, 371-394.
- Kester J.J. and Fennema O., Edible Films and Coatings: A Review, *Food Technol.*, **40**, 47-59, 1986.
- Ma J., Xu H., Ren J.H., Yu Z.Z., and Mali Y.W., A New Approach to Polymer/Montmorillonite Nanocomposites, *Polymer*, **44**, 4619-4624, 2003.
- Zheng H., Zhang Y., Peng Z.L., and Zhang Y.X., Influence of Clay Modification on the Structure and Mechanical Properties of EPDM/Montmorillonite Nanocomposites, *Polymer*, **23**, 217-223, 2004.
- Kim T.J., Oh T.S., and Lee D.H., Preparation and Characteristics of Nitrite Rubber (NBR) Nanocomposites Based on Organophilic Layer Clay, *Polymer*, **52**, 1058-1063, 2003.
- Okamoto M., *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications*, ACS, USA, **1**, 1-45, 2005.
- Whan Rhim J., Natural Biopolymer Based Nanocomposite Films for Packaging Applications, *Food Sci. Nutr.*, **47**, 411-433, 2007.
- Kumar P., *Development of Bionanocomposite Films with Enhanced Mechanical and Barrier Properties Using Extrusion Processing*, PhD Thesis, Faculty of North Carolina State University, 2009.
- Chiou B.S., Yee E., Glenn G.M., and Orts W.J., Rheology of Starch-Clay Nanocomposites, *Carbohydr. Polym.*, **59**, 467-475, 2005.
- Park H.M., Lee W.K., Park C.Y., Cho W.J., and Ha C.S., Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Thermoplastic Starch/Clay Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **38**, 909-915, 2003.
- Almasi H., Ghanbarzadeh B., and Entezami A.A., Preparation and Study of Starch-CMC Biodegradable Composite Films Containing Montmorillonite Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **3**, 225-232, 2009.
- Nooshirvani N., Ghanbarzadeh B., and Entezami A.A., Comparison of Tensile, Permeability and Colour Properties of Starch-Based Bionanocomposites Containing Two Types of Fillers: Sodium Montmorillonite and Cellulose Crystal, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 391-402, 2011.
- Tiam-Ting T., Tin Sin L., Gobianth R., Soo Tuen B., Hui D., Rahmat A.R., Kong L., and Kinghong F., Investigation of Nano-Size Montmorillonite on Enhancing Polyvinyl Alcohol-Starch Blends Prepared via Solution Cast Approach, *Composites*, **47**,

- 238-247, 2013.
14. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, Annual Book of ASTM Standard, D882, 1996.
 15. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material, Annual Book of ASTM Standard, E96-95, 1995.
 16. Gontard N., Duchez C., Cuq B., and Guilbert S., Edible Composite Films of Wheat Gluten and Lipids: Water Vapor Permeability and Other Physical Properties, *Food Sci. Technol.*, **29**, 39-50, 1994.
 17. 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.
 18. 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.
 19. 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.
 20. 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/Nanoparticle's Concentrations, *Food Hydrocolloids*, **22**, 1452-1459, 2008.
 21. Yano K., Usuki A., and Okada A.J., Synthesis and Properties of Polyimide Clay Hybrid Films, *Polym. Sci.*, **35**, 89-94, 1997.
 22. Gholami R., Dehghannya J., Ghanbarzadeh B., and Entezami A.A., Modeling Moisture Sorption and Water Vapor Permeability in Starch-MMT Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Press)*, **26**, 2013.
 23. Muller M.O., Yamashita F., and Laurindo J.B., Evaluation of the Effect of Glycerol and Sorbitol Concentration and Water Activity on the Water Barrier Properties of Cassava Starch Films through a Solubility Approach, *Carbohydr. Polym.*, **72**, 82-87, 2008.
 24. Cyrus 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.
 25. Huang M., Yu J.G., and Ma X.F., Studies on the Properties of Montmorillonite Reinforced Thermoplastic Starch Composites, *Polymer*, **45**, 7017-7023, 2004.
 26. Huang M., Yu J., Ma X., and Jin P., High Performance Biodegradable Thermoplastic Starch-MMT Nanoplastics, *Polymer*, **46**, 3157-3162, 2005.
 27. Carvalho A.J.F., De Curvelo A.A.S., and Agnelli J.A.M., A First Insight on Composite of Thermoplastic Starch and Kaolin, *Carbohydr. Polym.*, **45**, 189-194, 2001.
 28. Grinstead R.A., Clark L., and Koening J.L., Study of Cyclic Sorption-Desorption into Poly(methyl methacrylate) Rods Using NMR Imaging, *Macromolecules*, **25**, 1235-1241, 1992.
 29. Swinkels J.J.M., Composition and Properties of Commercial Native Starches, *Starch*, **37**, 1-7, 1985.
 30. Jenkins P.J. and Donald A.M., The Influence of Amylase on Starch Granule Structure, *Int. J. Biol. Macromol.*, **17**, 315-321, 1995.
 31. Gueguen J., Viroben G., Noireaux P., and Subirade M., Influence of Plasticizers on the Properties of Films from Pea Proteins, *Ind. Crop. Prod.*, **7**, 149-157, 1998.
 32. De Baere H., Starch Policy in the European Community, *Starch*, **51**, 189-193, 2005.
 33. Tzankova Dintcheva N. and La Mantia F.P., Durability of a Starch-Based Biodegradable Polymer, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 630-634, 2007.
 34. Blanshard J.M.V., *Starch: Properties and Potential*, Galliard T. (Ed.), Chichester, John Wiley and Sons, 16-54, 1987.
 35. Avella M., Vlieger J.D., Errico M.E., Fischer S., Vacca P., and Volpe M.G., Biodegradable Starch/Clay Nanocomposite Films for Food Packaging Applications, *Food Chem.*, **93**, 467-474, 2005.
 36. Chen B. and Evans J.R.G., Thermoplastic Starch/Clay Nanocomposites and Their Characteristics, *Carbohydr. Polym.*, **61**, 455-463, 2005.
 37. 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.
 38. 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.
 39. 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.