

تهیه و آنالیز دینامیکی حرارتی نانوجندسازهای زئین، کیتوزان و نانوسلولز

چکیده

یکی از مشکلات صنعت پلاستیک انباشت زیاد مواد و پلیمرهای سنتزی در محیط زیست است که می‌تواند به‌عنوان آلاینده مدت زیادی در طبیعت باقی بماند. در این تحقیق پلیمرهای طبیعی با تولید نیمه‌صنعتی جایگزین پلیمرهای سنتزی می‌شوند. ابتدا مستریج زئین، نانوسلولز و کیتوزان به نسبت ۳:۲:۵ تهیه شد. محلولی از کیتوزان و زئین تهیه گردید. سپس به سوسپانسیون نانوسلولز افزوده شد تا مخلوط سه‌جزئی چندسازه تهیه شود. پس از خشک کردن و آسیاب مستریج با افزودن ماتریس زئین با ۱ و ۳ و ۵ درصد نانوسلولز و ۱/۵ و ۴/۵ و ۷/۵ درصد کیتوزان در اکسترودر و پرس فیلم تهیه گردید. با آزمون ارزیابی دینامیکی حرارتی DMA / DMTA مدول ذخیره و اتلاف و ضریب اتلاف تیمارها بررسی شد. مشاهده گردید که با افزایش نانوسلولز و کیتوزان تا ۳ و ۴/۵ درصد ویژگی‌های حرارتی بهتر شده است. دمای انتقال شیشه‌ای در این تیمار ۸۸/۳ درجه سانتی‌گراد بوده و در مقایسه با تیمارهای ۱ و ۵ درصد نانوسلولز و زئین خالص به ترتیب ۸۵/۶، ۷۹/۰۱ و ۶۴/۹ سانتی‌گراد بالاتر است. پیک ضریب اتلاف یا دمای انتقال شیشه‌ای چندسازه‌ها به توزیع و پراکندگی نانوسلولز و برهم‌کنش بهتر نانوسلولز و کیتوزان و ماتریس زئین وابسته است. دمای انتقال شیشه‌ای در بیشتر و کمتر از ۳ درصد نانوسلولز کاهش یافت که ویژگی‌های حرارتی کمتر آن را نشان می‌دهد.

واژگان کلیدی: بسته‌بندی، چندسازه، زئین، کیتوزان، نانوسلولز.

قاسم جوادزاده مقتدر^۱

مهدی فائزی پور^۲

یحیی همزه^{۳*}

مهدی جنوبی^۴

^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۲ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۳ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۴ استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

hamzeh@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۳/۱۴

رویکردهای جدیدی در مباحث استفاده از پلیمرهای سنتزی ارائه نمایند [۴].

زئین به‌عنوان پروتئین و یک پلیمر طبیعی فراوان و ارزان‌قیمت و با فرایندهای استخراج راحت می‌تواند قابلیت‌های مهم و کاربردی زیادی در تولید فراورده‌های مختلف پلیمری و چندسازه‌ها داشته باشد. این پلیمر با نقطه ذوب ۲۶۰ تا ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان یک ماتریس طبیعی در ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد به بالا تغییرات ساختاری زیادی پیدا می‌کند. تغییر رنگ پلیمر از دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، تشکیل پیوندهای عرضی بین

مقدمه

پلیمرهای سنتزی به‌عنوان مواد اولیه تجزیه‌ناپذیر یا دیرتجزیه پذیر همواره دغدغه صنعتگران و طرفداران محیط‌زیست می‌باشند [۱]. اگرچه جایگزینی کامل پلیمرهای سنتزی با مواد زیست‌تخریب‌پذیر تقریباً غیرممکن است، ولی می‌توان از پلیمرهای طبیعی به‌عنوان یک محصول مشابه و جایگزین تا حدودی استفاده نمود [۲، ۳]. مشکلات آلاینده‌گی پلاستیک‌ها و پلیمرهای سنتزی باعث شده تا محققان و دانشمندان مختلف

افتاده و ماندگاری آن‌ها با کاهش تغییر رنگ و نرم شدن افزایش می‌یابد [۴].

فیلم‌های ساده زئین و اکثر پلیمرهای طبیعی بسیار شکننده و فسادپذیر می‌باشند. به همین دلیل برای افزایش ویژگی‌های کاربردی و بالا بردن عمر قفسه‌ای، تجزیه‌پذیری و کارآمدی نسبی، سبب شده که به‌عنوان جایگزین فیلم‌های سنتزی به‌طور وسیع مورد مطالعه، پژوهش و کاربرد قرار گیرند. این کارایی بر پایه پلیمرهای طبیعی به شاخص‌های کیفی ناشی از جنس پلیمر و روش تولید آن‌ها مربوط می‌شود. کیتوزان تنها پلی ساکاریدی است که برخلاف سایر پلی ساکاریدها با بار منفی یا خنثی به دلیل گروه آمینی NH_2 بار مثبت دارد. فرمول شیمیایی آن شبیه سلولز است با این تفاوت که به‌جای OH کربن شماره دو NH_2 داشته و انحلال کمتری نسبت به سلولز دارد. اگرچه امروزه خواص فیلم‌های حاصل از ترکیب یا لامینه کردن فیلم‌های کیتوزانی با پلیمرهای دیگر مورد بررسی قرار گرفته است و استحکام کششی بیشتر آن نسبت به فیلم‌های ساده کیتوزانی تأیید شده است اما در بررسی‌های متعددی این پلیمر طبیعی به‌عنوان ماتریس و افزودنی نانوذره استفاده شده است که عمدتاً در فرایندهای پوششی و افزودنی به‌عنوان یک عامل ضدویروسی و ضد باکتری در فیلم ساده یا دوجزئی لامینه بکار گرفته شده است [۶].

علاوه بر مزیت‌های کاربردی و زیست‌محیطی، مزیت دیگر پلیمرهای طبیعی به هزینه‌های تمام‌شده آن‌ها برمی‌گردد، زئین هم به‌عنوان یک پلیمر طبیعی با هزینه‌های تولید کمتری نسبت به سایر پلیمرهای طبیعی استخراج می‌شود [۷]. بسته‌بندی مواد با بر پایه پلیمرهای طبیعی تجزیه‌پذیر باعث کاهش آلودگی محیط‌زیست، ارزش غذایی بالاتر، مانع آلودگی و پلاستیسیته^۲ در طی انبارداری، مانعی بدبافتی^۳ حاصل از تبلور قندها، بدرنگی و کلوخه شدن^۴ پودرها، باعث استحکام و یکپارچگی بافت مواد غذایی، مانع واکنش‌های اکسایش و قهوه‌ای شدن، دارای افزودنی ضد میکروبی^۵ و ضد اکسایش^۱ در

۱۲۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و کاهش خواص کششی از ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود [۵].

در بین محصولات زراعی، ذرت از لحاظ سطح زیر کشت، مقام سوم در دنیا را دارا است و در سال جاری در ایران به میزان یک و نیم میلیون تن تولید شده است. ۱۲-۶ درصد دانه ذرت و ۷۵ درصد جوانه ذرت را زئین تشکیل می‌دهد. پودر تجارتي آن زردرنگ است که به دلیل وجود اسیدهای آمینه غیر قطبی و تشکیل پیوند هیدروژنی بین زنجیره‌ای و گلوتامین بالا در آب نامحلول است، اما در حلال‌های قطبی مانند پروپیلن گلیکول و اسید آلی اسیداستیک و اتانول آبی ۶۰ درصد محلول است. به دلیل پیوندهای کووالانسی بین مولکولی کم، اتصالات عرضی بسیار کمتری دارد و می‌تواند در روش‌های ترمومکانیکی مانند قالب‌گیری حرارتی (پرس داغ)، اکستروژن، غلتک زنی گرم و غیره به فیلم و سایر اشکال بسته‌بندی تبدیل شود. در سطح تجارتي معمولاً از آرد گلوتمن ذرت^۱ (حاوی ۷۰ درصد پروتئین و ۶۰ درصد زئین) استفاده می‌شود که یک محصول فرعی در فرایندهای آسیاب مرطوب است، به همین دلیل تولید زئین از گلوتمن ذرت به‌مراتب اقتصادی‌تر است [۴].

یکی از قابلیت‌های مهم زئین امکان بازیافت و خصوصیات کاربردی و مکانیکی آن است. بر طبق شواهد موجود، زئین تا ۷ بار اکسترودهم می‌تواند برخی از خصوصیات خود را حفظ نماید [۵]. زئین دارای اسیدهای آمینه غیر قطبی زیاد مانند لوسین، آلانین، پرولین و میزان بالای گلوتامین است که باعث ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره‌ای می‌شود، همین مسئله در بسیاری از مواقع می‌تواند شبکه‌های منظم و به‌هم‌پیوسته‌ای را در چندسازه‌ها ایجاد نماید. امروزه عمده کاربرد پلیمر زئین به‌صورت فیلم‌های ساده شکننده و کم مقاومت و به‌صورت پوشش‌های ۱۴ تا ۲۰ درصد جهت جلای میوه‌هایی مانند سیب به‌عنوان جایگزین لاک شیشه‌ای به کار می‌روند. سفتی و میزان افت وزنی در میوه‌های پوشش داده‌شده با زئین زیاد تغییر نمی‌کند اما با تجمع اتیلن در داخل محصول، پیری میوه‌ها به تعویق

² Faint

³ Off texture

⁴ Granules

⁵ Antimicrobial

¹ Corn Gluten Meal

مواد و روش‌ها

مواد مورد نیاز

مواد اولیه به کاررفته در جهت تولید نانوجندسازه های شامل پلیمر زئین، کیتوزان و گلیسرول بودند که از نمایندگی شرکت سیگما آلدریج و مرک تهیه شدند. اسید استیک یک درصد و اتانول از پارس شیمی و نانوفیبرسلولز از شرکت نانو نوین پلیمر خریداری شدند. پلیمر زئین به رنگ سفید، بی بو، با وزن مولکولی ۲۱۰۰۰ تا ۲۵۰۰۰ گرم بر مول و جرم مخصوص ۱/۲۵ گرم بر سانتیمتر مکعب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و غیر قطبی است که دارای اسیدهای آمینه مختلفی است. کیتوزان نیز با وزن مولکولی ۶۰۰ تا ۱۸۰۰ گرم بر مول و زرد کم رنگ و بدون بو و سمیت است. ساختار شیمیایی آن شبیه سلولز است و به دلیل وجود NH_2 در کربن شماره دو قطبی است. نانوسلولز مصرفی به صورت ژل بوده و توزیع اندازه ذرات با محدوده قطر ۱۰-۲۰ نانومتر و وزن متوسط مولکولی حدود ۱۰۰۰۰ گرم بر مول است.

ترکیب نانوجندسازه ساخته شده

برای ساخت نانوجندسازه های طبیعی ابتدا یک ترکیب پایه^۲ که در این تحقیق مستریج نامیده می شود از زئین، نانوفیبرسلولز و کیتوزان^۳ Z-CNFs-CHT به ترتیب با نسبت وزنی ۳:۲:۵ تهیه شد. مستریج به عنوان یک ترکیب حد واسط نقش مهمی در توزیع و پراکنش بهتر ترکیبات سه جزء و برهم کنش و آمیختگی ماتریس و افزودنی های موجود خواهد داشت.

طعم دهنده ها و رنگها و مانع سبز شدن سطحی یا تغییر رنگ در برابر نور می شوند [۱]. امروزه با رشد فزاینده ابعاد مختلف زندگی بشر، آخرین تحولات در تولید انواع فیلم بر پایه پلیمرهای طبیعی سلولز، کیتوزان، پکتین و ... مورد بررسی قرار گرفته است. برنامه های کاربردی از این فیلمها در حفاظت محصولات منجر به عمر مفید و طولانی، کاهش رشد میکروبی و حفظ ویژگی های مربوط طعم و مزه یا خصوصیات حسی مواد غذایی شده است [۸].

نانوسلولز هم به عنوان یکی از پلیمر طبیعی جدید با قابلیت های بالا همچون پایداری مناسب، منشأ گیاهان چوبی یا غیر چوبی، دارای مزایای کاربردی مختلفی از جمله زیست تخریب پذیری، تجدید پذیری، داشتن خواص مکانیکی خوب در مقایسه با نانوالیاف مصنوعی است و به عنوان تقویت کننده در ماتریس پلیمری استفاده می شود. با این حال، در حلال غیر قطبی و سازگاری با ماتریس آب گریز ضعیف است. اهمیت این دست از مواد از دیدگاه علمی به دلیل کاربرد مواد خام تجدید پذیر و دوستدار محیط زیست است که باعث توسعه نانوسلولزها در صنایع غذایی، نانوجندسازه ها و تجهیزات پزشکی شده است [۹]. هدف از این تحقیق استفاده از پلیمرهای طبیعی زئین به جای پلیمرهای سنتزی در انواع چندسازه هاست که علاوه بر کاربردهای مشابه و مناسب به محیط زیست آسیبی نرساند و از درجه تجزیه پذیری بالاتری برخوردار باشد و ضمناً بتواند هزینه های تهیه و تولید کمتری ایجاد نماید.

جدول ۱- ترکیبات چندسازه Z-CNFs-CH

تیمار	مواد تشکیل دهنده	نانوفیبرسلولز	کیتوزان	زئین
۱	زئین خالص	۰	۰	۱۰۰
۲	مستریج + ۹۵ گرم زئین	۱	۱/۵	۹۷/۵
۳	مستریج + ۸۵ گرم زئین	۳	۴/۵	۹۲/۵
۴	مستریج + ۷۵ گرم زئین	۵	۷/۵	۸۷/۵

^۲ Masterbatch

^۳ Zein-cellulose nanofiber- chitosan

^۱ Antioxidants

پلیمر چندسازه ایجاد شود. برای جلوگیری از تردی و شکنندگی پلیمر ژئین، از نرم‌کننده گلیسرول به مقدار ۴۰ درصد وزنی مجموع پلیمر استفاده شد. بعد از این مرحله برای تهیه فیلم‌های چندسازه‌ای در دستگاه پرس با ابعاد قالب ۲۰ در ۲۰ سانتی مترمربع مدل WCH شرکت سازنده Toyoseike کارگاه پلاستیک در موسسه پلیمر و پتروشیمی ایران با فشار ۲۵ کیلوپاسکال در مدت زمان پرس ۵ دقیقه و دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد فیلم در ضخامت یک میلی‌متر تولید شد. با اختلاط مقدار مشخصی از این مستریج با ماتریس ژئین در دستگاه پرس با مشخصات فوق، چندسازه‌ها تهیه شدند (جدول شماره ۱).

بررسی‌های آماری

در آزمون DMA برای تحلیل آماری از رابطه رگرسیونی بین متغیرهای وابسته و مستقل استفاده شد که نرمال بودن و معناداری تأثیر متغیرها در آن کاملاً مشاهده شد. با توجه به جدول تجزیه و تحلیل واریانس در تیمارهای مختلف، معنادار بودن مدل رگرسیون پذیرفته می‌شود.

بر اساس جدول ۲ مدل تابع برای هر یک از مدول‌های ذخیره و افت بر اساس تغییرات درجه حرارت از ۷۰- تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد با نرم‌افزار SPSS تعیین شد. در تمامی متغیرها و تیمارها تابع درجه دوم آن دارای ضرایب اصلاح‌شده بالای ۰/۹ برای مدول ذخیره و بالای ۰/۸۵ و نزدیک ۰/۹ برای مدول افت به دست آمد. اختلاف معناداری هم در بین تمامی متغیرهای مدول افت و مدول ذخیره بر اساس تغییرات درجه حرارت از ۷۰- تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده گردید که این مسئله به اثرگذاری درجه حرارت بر ویژگی‌ها و خصوصیات حرارتی و تحلیل ارزیابی دینامیکی موضوع دلالت دارد.

برای تهیه مستریج ابتدا محلول ژئین و کیتوزان تهیه شد. برای تهیه محلول یک درصد کیتوزان با روش تحقیق Cheng و همکاران (۲۰۱۵)، سه گرم اسید استیک با ۲۹۴ گرم آب مقطر دیونیزه با ۳ گرم پودر خشک کیتوزان در داخل یک بشر آزمایشگاهی روی همزن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰۰ دور در دقیقه به مدت ۴ ساعت در درجه حرارت ۷۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد [۱۰]. در مرحله بعد برای تهیه سوسپانسیون یک درصد نانوسولوز ۸۰ گرم ژل نانوفیبرسولوز ۲/۵ درصد وزنی (دارای ۲ گرم نانوسولوز خشک) با ۱۶۰ گرم اتانول ۹۶ درصد بر روی همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه قرارداده شد. محلول رقیق ژئین نیز با انحلال پنج گرم پودر ژئین با ۵۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۶ درصد به مدت پنج دقیقه در حرارت ۸۰ درجه سانتی‌گراد بر روی همزن مغناطیسی تهیه شد و سپس در شرایط دمای اتاق سرد و خنک شد. بعد از این مرحله دو محلول و یک سوسپانسیون تهیه‌شده به نسبت ۳:۲:۵ ژئین و نانوسولوز و کیتوزان باهم آمیخته شد. برای تهیه یک ترکیب سه‌جزئی مستریج ابتدا محلول یک درصد کیتوزان به سوسپانسیون نانوسولوز اضافه شد و برای یکنواخت‌سازی بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه و حرارت ملایم ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه قرارداده شد. سپس برای افزودن جزء سوم، محلول ژئین به آرامی به سوسپانسیون کیتوزان و نانوسولوز اضافه شد و بر روی همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت تا در نهایت ترکیب همگن سه‌جزئی ژئین و نانوسولوز و کیتوزان به نسبت ۳:۲:۵ ایجاد شود. برای حذف کامل آب و اتانول و تهیه ترکیب پایه خشک، ترکیب حاصل در آون تحت خلأ صفر تا ۰/۱ مگاپاسکال و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا کاملاً خشک شود و سپس با آسیاب معمولی به پودر خشک تبدیل شد. پس از تهیه مستریج، برای تهیه تیمارهای مختلف با افزودنی‌های موردنظر از اکسترودر آزمایشگاهی دو ماردون ناهم‌سو مدل TSE20 شرکت سازنده Barbender به‌منظور پراکنش بهتر و آمیزه سازی در ظرفیت‌های ۵۰ گرمی با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان ۵ تا ۷ دقیقه و سرعت ۶۰ دور در دقیقه استفاده شد تا ترکیب حد واسط همگن و یکسانی از

جدول ۲- مدل‌های رگرسیونی و مقادیر ضریب تبیین اصلاح‌شده مدول ذخیره و افت در تیمارهای CNFs-CH-Z

شماره تیمار	شاخص	مدل رگرسیونی	ضریب تبیین اصلاح‌شده
۱	E'	$Y=0/11x^2-21/955x+987/49$	۰/۹۵۵
	E''	$Y=-0/1x^2+98/303x-1/997$	۰/۸۰۶
۲	E'	$Y=0/09x^2-17/482x-17/482$	۰/۹۴۵
	E''	$Y=0/009x^2-1/778x+78/194$	۰/۸۷۶
۳	E'	$Y=0/101x^2-17/458x+634/47$	۰/۹۳۰
	E''	$Y=0/011x^2-2/002x+78/473$	۰/۸۹۳
۴	E'	$Y=0/098x^2-17/319x+660/42$	۰/۹۴۹
	E''	$Y=0/011x^2-1/964x+78/945$	۰/۹۱۴

جدول ۳- جدول آنالیز واریانس متغیرهای مدول ذخیره و افت در تیمارهای نانوکامپوزیت CNF-c-CHT-Z

منبع تغییرات	درجه آزادی	متغیر وابسته	میانگین مربعات		
			تیمار ۱	تیمار ۲	تیمار ۳
رگرسیون	۲	E'	۱/۰۹۴E۸	۶/۱۵۷E۷	۷/۹۷۷E۷
		E''	۹۳۳۴۳۸/۹۸	۶۴۴۰۴۸/۴۰	۱۰۶۷۷۳۱/۵۰
مانده‌ها	۳۰۸	E'	۳۳۱۲۲/۹	۲۳۶۴۳/۲۹	۳۸۸۴۱/۲۳
		E''	۱۴۶۳/۵۶	۵۹۹/۲۶	۸۲۶/۱۵
کل	۳۱۰				

** اختلاف معنی‌دار در سطح ۰/۰۱

آزمون ارزیابی دینامیکی مکانیکی چندسازه‌ها

اساس تحلیل دینامیکی یا نوسانی بر اساس ایجاد کرنش یا تنش سینوسی کوچک در نمونه‌ها است. معمولاً در اکثر اندازه‌گیری‌ها کرنش سینوسی ایجاد شده و در اثر تغییرات کرنش، تنش حاصله اندازه‌گیری می‌گردد. در این آزمون‌ها از کرنش‌های کوچک ۱ تا ۳ درصد استفاده شد تا اطمینان حاصل شود که آزمایش‌ها در محدوده ویسکو الاستیک خطی صورت می‌گیرد. در DMA نمونه‌ها در اندازه‌های معین به صورت نوار بریده شده و در دستگاه قرار داده می‌شوند و در محدوده‌های الاستیک خطی با کرنش کمتر از ۰/۱ و فرکانس‌های ثابت یک هرتز و محدوده دمایی مشخص، مدول‌های ذخیره و افت یا فاکتور اتلاف اندازه‌گیری می‌شوند. مدول ذخیره یا مدول برشی (E') میزان رفتار الاستیک و مقدار انرژی بازیابی شده در واحد حجم در هر سیکل موج کرنش را نشان می‌دهد؛ اما مدول افت برشی یا مدول ویسکوز (E'') میزان رفتار جریان‌ی و مقدار انرژی به هدررفته در واحد حجم در هر سیکل کامل موج کرنش را نمایش می‌دهد. نسبت مدول افت به مدول

ذخیره به ضریب اتلاف \tan یا فاکتور اتلاف نامیده می‌شود. این شاخص در برآورد میزان دمای انتقال شیشه‌ای بکار برده می‌شود.

در ارزیابی دینامیکی هرچقدر ماده رفتار شبه مایع داشته باشد \tan بالاتری را از خود نشان می‌دهد. هنگامی که ماده به دمای انتقال شیشه‌ای خود می‌رسد مدول E' به سرعت کاهش می‌یابد. این کاهش در پلیمرهای طبیعی در حدود یک درصد پلیمرهای سنتزی است. در دمای شیشه‌ای مدول افت E'' و تانژانت افت \tan به بالاترین مقدار خود می‌رسد. انتقال‌های حرارتی در پلیمرها توسط تغییراتی در حجم آزاد آن‌ها ایجاد می‌شود. در دماهای خیلی پایین مولکول‌ها فشرده می‌شوند و وقتی که گرم می‌شوند در اثر انبساط حجم آن‌ها افزایش می‌یابد که حرکت زنجیره‌های اصلی نیز شروع می‌شود که به آن انتقال γ می‌گویند. با افزایش دما حجم آزاد بیشتر شده و در زنجیره‌های جانبی و گروه‌های انتهایی حرکت چرخشی و لرزشی رخ می‌دهد که به آن انتقال β می‌گویند. با ادامه حرارت انتقال شیشه‌ای ایجاد می‌شود

دوم نیز یک افت محسوس تر در ۷۰ تا ۸۵ درجه سانتی گراد دیده می‌شود. این افت‌ها در شکل شماره ۳ برای مدول اتلاف در سطحی پایین‌تر هم دیده می‌شود. تحلیل کاهش در مدول ذخیره و افت به دلیل ساختار پروتئینی زئین و اسیدهای آمینه غیرقطبی است. انتقال در دماهای پایین در منحنی DMA می‌تواند بخشی مربوط به نرم‌کننده‌های موجود در ساختار چندسازه باشد. در نتیجه ناحیه‌ای از زنجیره‌های پلیمر که خاصیت پلاستیک بیشتری دارد می‌تواند در جریان انتقال قرار گیرد. برای جبران این موضوع امتزاج پلیمر طبیعی زئین و نانوسلولز و کیتوزان در اکسترودرهای دوماردون انجام شد تا اختلاط کامل و برهم‌کنش لازم نیز به‌خوبی صورت پذیرد.

مطابق شکل‌های شماره ۲ و ۳ در تمامی تیمارها انتقال در دمای ۵۰- درجه سانتی گراد به علت وجود ترکیبات فوق در زئین و حرکت زنجیره‌های این مواد است. انتقال دوم نیز در همه تیمارها در دماهای ۷۰ درجه سانتی گراد به بالا دیده می‌شود. کاهش مدول ذخیره در نمونه زئین خالص به علت شروع حرکت انتقالی زنجیره‌های زئین بوده و از نوع انتقال آلفا است. مدول ذخیره نمونه‌ها با کاهش زئین در دماهای پایین‌تر کاسته می‌شود ولی در دماهای بالا با کاهش زئین بعد از دمای انتقال شیشه‌ای تغییراتی را نشان می‌دهد. مطابق شکل شماره ۱ نمونه حاوی ۳ درصد نانوسلولز به دلیل پراکندگی بهتر نانوسلولز در ماتریس، مدول ذخیره بالاتری نسبت به نمونه با ۵ درصد نانوسلولز نشان می‌دهد. در نمونه حاوی ۵ درصد کاهش مدول ذخیره ناشی از عدم پراکندگی بالای نانوسلولز در ماتریس زمینه و تجمع نانوسلولز و ایجاد نقاط تجمع و تمرکز تنش و در نهایت افت مدول ذخیره را به همراه داشته است (T4 در شکل شماره ۱). در حقیقت این مسئله نشان می‌دهد که با افزایش نانوسلولز در حدود ۳ درصد به دلیل توزیع مناسب و برهم‌کنش بهتر ماتریس و نانوسلولز ضمن ایجاد اتصالات مناسب‌تر شبکه‌های منظم و به‌هم‌پیوسته‌تری ایجاد می‌شود (T3 در شکل شماره ۱). مدول ذخیره در شکل ۲ دارای افت نزدیک به هم است که با افزایش نانوسلولز و کیتوزان قابل‌رؤیت است. این کاهش مدول افت در تیمارهای مختلف با شدت بیشتری اتفاق می‌افتد.

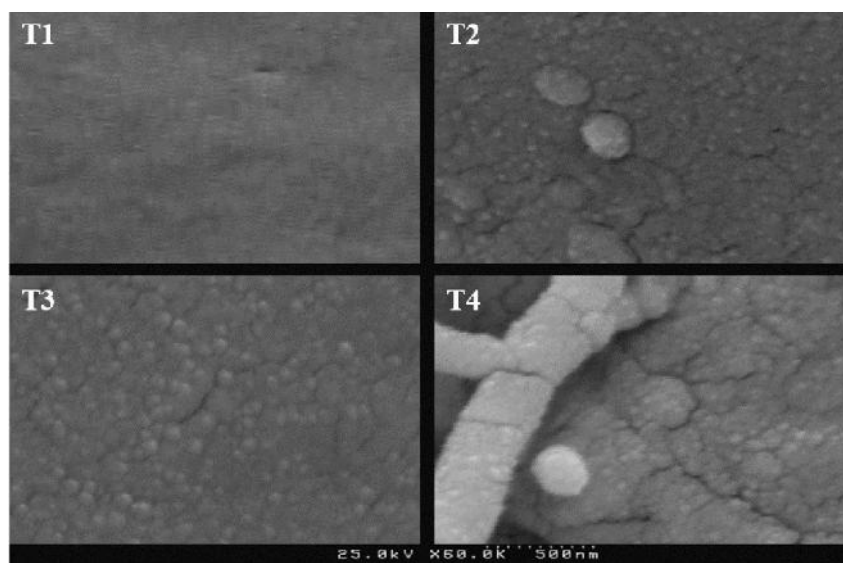
که در آن زنجیره‌های اصلی در ناحیه آمورف به حرکت درمی‌آیند که انتقال α نامیده می‌شود. اگر دما همچنان افزایش یابد پلیمرهای ترموپلاستیک به جریان درمی‌آید. بر روی یک منحنی DMA روش‌های مختلفی برای تعیین دمای شیشه‌ای وجود دارد از جمله دمای متناظر با شروع به کاهش مدول E'، دمای متناظر با مدول ذخیره‌ای که نصف مقدار اولیه است، دمای متناظر با تقاطع شیب‌خط مماس بر مدول اولیه و شیب‌خطی که تندترین شیب را دارد، دمای متناظر با پیک مدول E'' و دمای متناظر با پیک تانژانت افت از روش‌های رایج در تعیین دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها است که دو روش آخر متداول‌تر است. در این پژوهش بر اساس پیک منحنی دمای متناظر با آن به‌عنوان دمای انتقال شیشه‌ای تعیین شده است که در جدول ۴ مشاهده می‌شود.

این آزمون بر اساس استاندارد ASTM-2013 E1640 و به‌وسیله دستگاه DMA1.mettler Toledo.co موسسه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام گردید. ابعاد نمونه $8 \times 35 \times 1/15$ میلی‌متر که در دامنه دمایی ۷۰- درجه سانتی گراد تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد و سرعت گرمایش ۳ درجه سانتی گراد در دقیقه با موجی به فرکانس یک هرتز در شرایط رطوبت نسبی ۵۵ درصد انجام شد.

نتایج و بحث

در شکل ۱، تصاویر FESEM نمونه‌های ساخته شده ارائه شده است. منحنی DMA برای یک چندسازه می‌تواند نشان‌دهنده امتزاج‌پذیری، برهم‌کنش یا سازگاری آن‌ها باشد. یک انتقال α در منحنی DMA نشان‌دهنده این سازگاری است که در نزدیکی دمای انتقال شیشه‌ای بر شبیه بودن رفتار حرارتی آن‌ها دلالت دارد. از این خاصیت می‌توان در جهت بهبود خواص و ویژگی‌های چندسازه استفاده کرد.

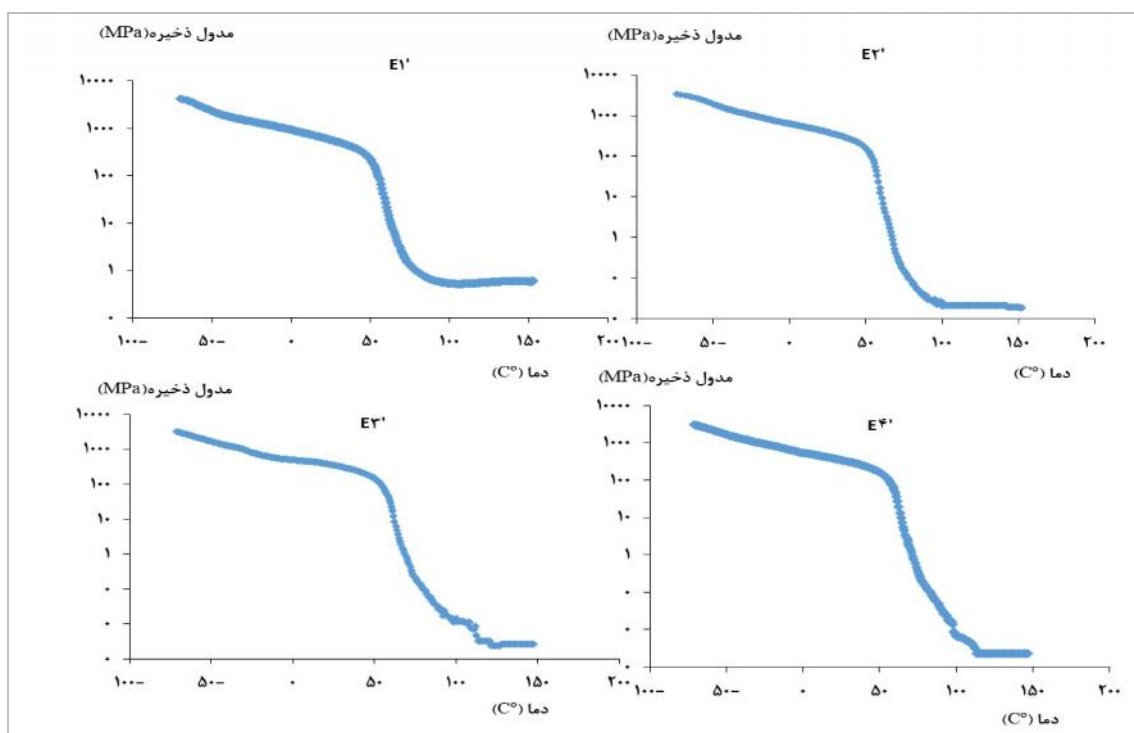
در چندسازه‌های ساخته‌شده تا زیر دمای انتقال شیشه‌ای تفاوت عمده‌ای بین مدول ذخیره نمونه‌ها دیده نمی‌شود. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش دما مدول ذخیره کاهش می‌یابد. دو کاهش عمده و محسوس در ۵۰- درجه سانتی گراد برای اولین بار و بار



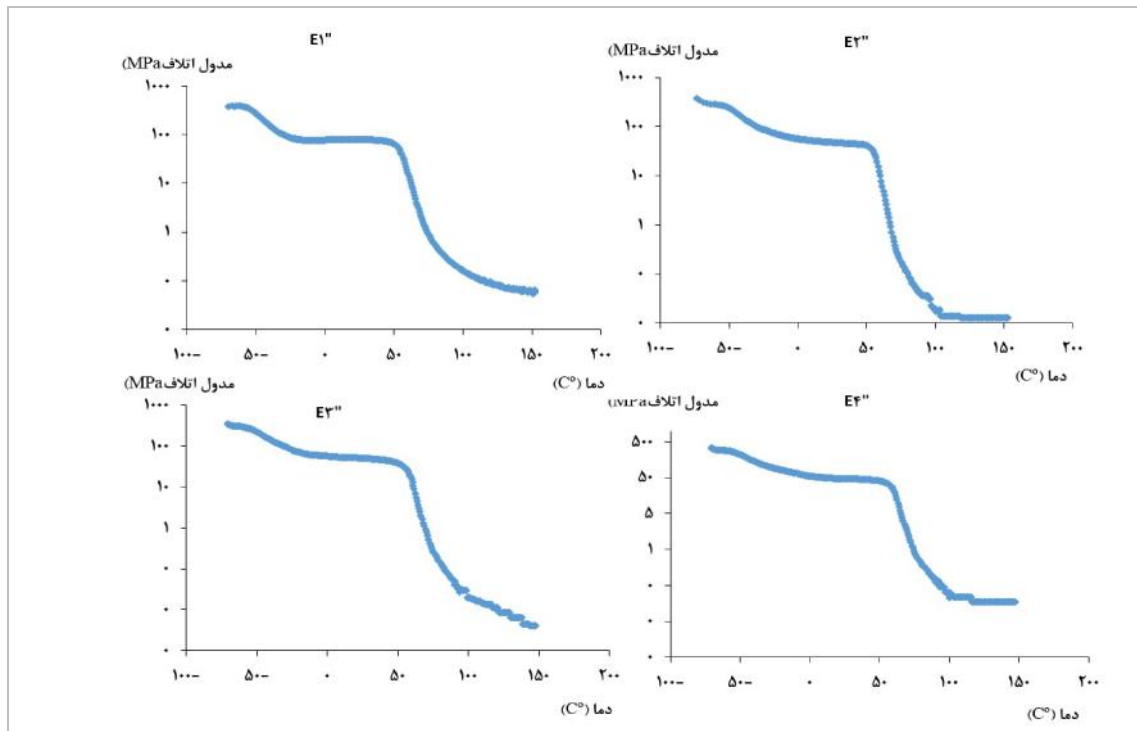
شکل ۱- تصاویر FESEM نانوالیاف در تیمارهای مختلف چندسازه‌های ساخته‌شده (T1: زئین خالص، T2: ۱ درصد نانوسلولز، T3: ۳ درصد نانوسلولز، T4: ۵ درصد نانوسلولز)

۰/۸۶، ۱/۲۶، ۱/۵۹ و ۱/۵۲ به دست آمده است. مشاهده می‌شود که تیمار ۳ درصد نانوسلولز دارای دمای انتقال شیشه‌ای بالاتر (در محدوده ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) نسبت به بقیه موارد است.

آنچه می‌تواند در تعیین میزان دمای انتقال شیشه‌ای مؤثر باشد ضریب اتلاف یا نسبت مدول افت به مدول ذخیره است که مطابق جدول ۴ برای تیمارهای زئین خالص، تیمار با نانوسلولز ۱ و ۳ و ۵ درصد به ترتیب



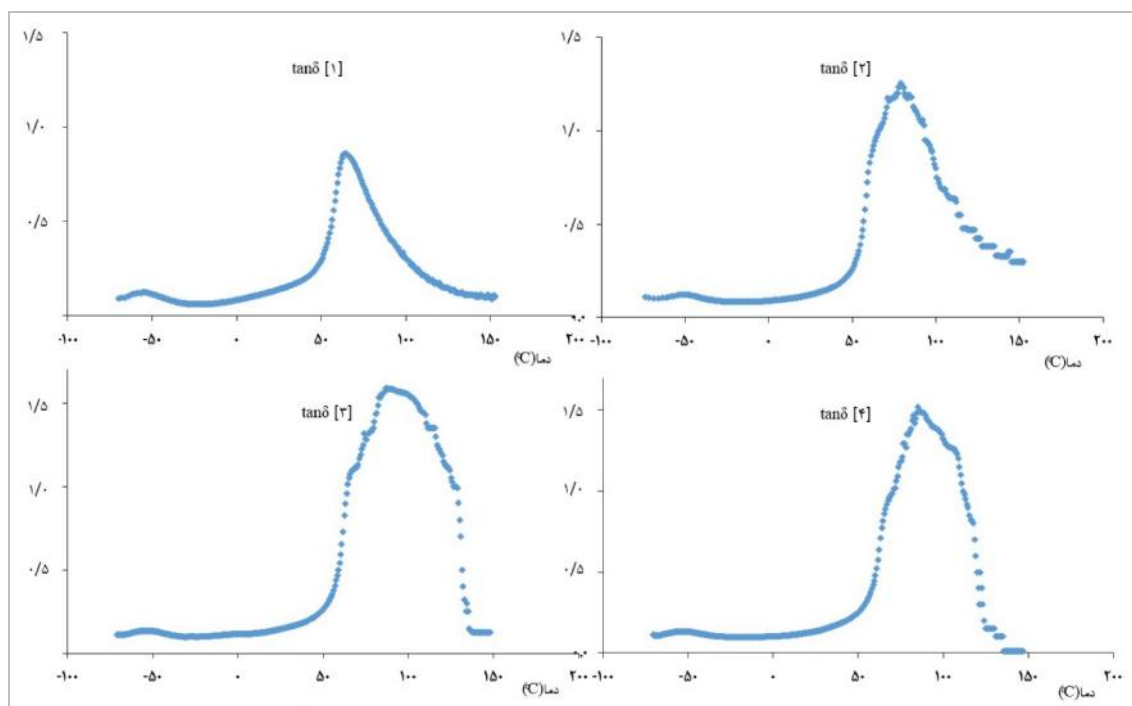
شکل ۲- تغییرات مدول ذخیره با افزایش درجه حرارت چندسازه‌های Z-CNFc-CHT : (E1' تیمار ۱، E2' تیمار ۲، E3' تیمار ۳، E4' تیمار ۴)



شکل ۳- تغییرات مدول ذخیره با افزایش درجه حرارت چندسازهای Z-CNFc-CHT :
(E1'' تیمار ۱، E2'' تیمار ۲، E3'' تیمار ۳، E4'' تیمار ۴)

گراد افزایش نشان می‌دهد. علت اصلی افزایش پیک اتلاف در دمای ۵۰- درجه سانتی گراد کاهش درصد ماتریس زمینه و افزایش دمای متناظر با ماکزیمم نمودار به دلیل توزیع مناسب نانوسلولز و افزایش درصد نسبی فاز کیتوزان است (T4 در شکل شماره ۱). همچنین اتلاف بعدی در دماهای ۷۰ تا ۸۵ درجه سانتی گراد دیده می‌شود. بر اساس شکل ۴ اتلاف نمونه‌ها با کاهش درصد ماتریس افزایش نشان می‌دهد ولی در دماهای بالا دمای متناظر ب این ماکزیمم در دمای انتقال شیشه‌ای تغییرات بیشتری را نشان می‌دهد.

در شکل ۴ تغییرات فاکتور اتلاف با دما مشاهده می‌شود. نمونه‌ها دو پیک اتلافی در دماهای ۵۰- و محدوده ۷۰ تا ۸۵ درجه سانتی گراد دارند. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود این انتقال‌ها در تمام نمونه‌ها تکرار شده است. می‌توان پیک موجود در دمای ۵۰- درجه سانتی گراد را به وجود ترکیبات اسیدآمینه ساختار زئین و برهم‌کنش اجزای چندسازه و اتلاف ناشی از جذب نیرو جهت حرکت زنجیره‌های این مواد مرتبط دانست. با کاهش درصد زئین و افزایش درصد سلولز ماکزیمم پیک زیاد می‌شود و دمای آن نیز بین ۳ تا ۵ درجه سانتی



شکل ۴- تغییرات مدول ذخیره با افزایش درجه حرارت چندسازه‌های Z-CNFc-CHT

(1) تیمار tan [1]، (2) تیمار tan [2]، (3) تیمار tan [3]، (4) تیمار tan [4]

می‌توان به افزایش درصد فاز کیتوزان برای همه نمونه‌ها و افزایش درصد نانوسلولز مرتبط دانست (T3 در شکل شماره ۱).

مطابق شکل ۴ میزان قله پیک فاکتور اتلاف نمونه حاوی ۳ درصد نانو سلولز به دلیل پراکندگی بالا در ماتریس زمینه نسبت به نمونه با ۵ درصد نانوسلولز بالاتر می‌باشد. از طرفی افزایش دمای متناظر با این قله را

جدول ۴- فاکتور اتلاف و دمای شیشه‌ای چندسازه‌های Z-CNFc-CHT

تیمار	مواد تشکیل‌دهنده	فاکتور اتلاف	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)
۱	زئین خالص	۰/۸۶	۶۴/۹
۲	مسترچ + ۹۵ گرم زئین	۱/۲۶	۷۹/۰۱
۳	مسترچ + ۸۵ گرم زئین	۱/۵۹	۸۸/۳
۴	مسترچ + ۷۵ گرم زئین	۱/۵۲	۸۵/۶

انتقال شیشه‌ای با افزودن نانوسلولز بیشتر می‌شود و بالاترین درجه آن به چندسازه‌های دارای ۳ درصد نانوسلولز است. می‌توان دمای متناظر به ماکزیمم دمپینگ را به‌عنوان دمای انتقال شیشه‌ای معرفی نمود که این افزایش دما در تیمار ۳ درصد نانوسلولز نسبت به بقیه به دلیل ممانعت در حرکت توسط نانو سلولز کاملاً پخش شده در ماتریس و وجود جزء مناسب‌تر کیتوزان از مابقی نمونه‌ها بیشتر بوده و ۸۸/۳ درجه سانتی‌گراد است. در تیمار حاوی ۵ درصد نانوسلولز کاهش فاکتور اتلاف

نتیجه‌گیری

بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزایش نانوسلولز در حدود ۳ درصد به دلیل توزیع مناسب و برهم‌کنش بهتر ماتریس و نانوسلولز ضمن ایجاد اتصالات مناسب‌تر دمای انتقال شیشه‌ای را افزایش داده و ویژگی‌های حرارتی بهتر می‌شود. اثر کیتوزان تا ۴/۵ درصد نیز همین ویژگی را ایجاد می‌کند. نانوسلولز از ۳ درصد به بالاتر اثر بهبودشوندگی بر چندسازه‌ها را کاهش می‌دهد اما نسبت به چندسازه‌های زئین خالص هنوز مناسب‌تر است. دمای

اثر برهم‌کنش ماتریس و نانوسلولز در چندسازه کاهش یافته و دمای شیشه‌ای پایین‌تری را نشان می‌دهد اما بازهم از تیمار با ۱ درصد نانوسلولز و ۱/۵ درصد کیتوزان و حتی نمونه‌های شاهد ژئین خالص بهتر خواهد بود.

سپاسگزاری

نویسندگان از همکاری کلیه دوستان، اساتید و کارکنان دانشگاه‌های تهران و گیلان، موسسه بیوتکنولوژی شمال کشور و موسسه پلیمر و پتروشیمی ایران که در طول انجام این پژوهش همکاری داشته‌اند صمیمانه سپاسگزاری می‌کنند. راهنمایی و مشاوره بسیاری از دوستان عزیز فراموش ناشدنی است.

می‌تواند ناشی از عدم پراکندگی مناسب در ماتریس زمینه و جمع شدگی نانوسلولز و ممانعت در حرکت زنجیره پلیمر زمینه و در نتیجه کاهش ماکزیمم \tan باشد. به همین دلیل دمای متناظر با این پیک در نمودار مربوطه کمتر از تیمار ۳ درصد نانوسلولز در حدود ۸۵/۶ درجه سانتی‌گراد و بیشتر از تیمار حاوی ۱ درصد نانوسلولز و تیمار شاهد ژئین خالص است. علت این اختلاف در توزیع مناسب فاز نانوسلولز در چندسازه‌های مربوطه است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزایش تا ۳ درصد نانوسلولز و ۴/۵ درصد کیتوزان دارای بهترین شرایط حرارتی و دمای انتقال شیشه‌ای است. بعدازاین مقادیر در تیمار شماره ۴ با ۵ درصد نانوسلولز و ۷/۵ درصد کیتوزان

منابع

- [1] Javadzadeh, Gh., 2010. Paper and paperboard packaging, 1 ed., Daneshpazir publications, Tehran, Iran, 285 pp. (In Persian).
- [2] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. and Dalla Rosa, M., 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19(12): 634-643.
- [3] Rhim, J.W., 2007. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4): 411-433.
- [4] Jonoobi, M., Rahamin, H. and Rrafieyan, F., 2015. Cellulose nanocrystal properties and their applications. *Iranian Journal of wood and paper industries*, 6(1):167-192. (In Persian).
- [5] Gordon, W.S. and Kelly, D.U., 2013. Effect of multiple extrusion passes on zein. *Polymer Degradation and Stability*, 98(1):184-189.
- [6] Mortazavian, S.A.M., Azizi, M.H. and Sohrabvandi, S., 2010. Edible films: indicators of quality and production methods. *Journal of Food Science and Technology*, 7(4), 117-107. (In Persian).
- [7] Reddy, N. and Yang, Y., 2011. Novel green composites using zein as matrix and jute fibers as reinforcement. *Biomass and Bio Energy*, 35(1):3496-3503.
- [8] Zhang, Y., Rempel, C. and McLaren, D., 2014. *Edible Coating and Film Materials: Carbohydrates. Innovations in Food Packaging (Second Edition)*. Elsevier: London, UK, pp. 305-323.
- [9] Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzeh, Y. and Davoodi, R., 2015. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. *Cellulose*, 22(2):935-969.
- [10] Cheng, S.Y., B.J. Wang. and Weng, Y.M., 2015. Antioxidant and antimicrobial edible zein/chitosan composite films fabricated by incorporation of phenolic compounds and dicarboxylic acids. *LWT - Food Science and Technology*, 63(1), 115-121.

Preparation and dynamic thermal analysis of zein, chitosan and nanocellulose nanocomposites

Abstract

The vast accumulation of materials and synthetic polymers, which can remain as contaminants in the environment and cannot be decomposed for a long time, is one of the problems in the plastic industry. The present study shows how synthetic polymers are replaced by natural ones through semi-industrial production method. Firstly, a masterbatch was prepared by mixing zein, nanocellulose and chitosan in a ratio of 3: 2: 5. A solution of chitosan and zein was prepared. Then, nanocellulose was added to the suspension and the ternary mixture and composite was prepared. The masterbatch was dried and grinded and films were prepared by adding zein matrix in 1, 3 and 5 percent nanocellulose to 1.5 and 4.5 and 7.5 percent of chitosan by extruding and pressing. Storage and loss modulus and loss factor of the treatments were assessed by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) / Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA). It was observed that thermal properties were improved by increasing nanocellulose and chitosan to 3 and 4.5 percent, respectively. The glass transition temperature in this treatment was 88.3 °C. It was higher, in comparison with 5 and 1 percent nanocellulose and pure zein treatments, which were 85.6, 79.01 and 64.9, respectively. The peak of loss factor or the glass transition temperature of composites depends on the distribution of nanocellulose and a better interaction of nanocellulose and chitosan and zein matrix. The glass transition temperature decreased in more and less than 3 percent nanocellulose which shows its lower thermal properties.

Keywords: chitosan, composite, packaging, nanocellulose, zein.

Gh. Javadzadeh Moghtader¹
M. Faezipour²
Y. Hamzeh^{3*}
M. Jonoobi⁴

¹ Ph.D student., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

² Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

³ Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

⁴ Assistant Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:
Hamzeh@ut.ac.ir

Received: 2017/02/26
Accepted: 2017/06/04