

بررسی ویژگی‌های نوری و گرمایی نانوجندسازهای زیست‌تخریب‌پذیر نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل-نانوآک رس و کربوکسی‌متیل سلولز-پلی‌وینیل‌الکل-نانوآک رس

خدیدجه دیده‌بان^۱، عطیه طالب^۲ و ماهرو خالقی مقدم^{۳*}

- ۱- دانشیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
- ۳- دکتری شیمی آلی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۷، بازنگری: آذر ۱۳۹۷، پذیرش: آذر ۱۳۹۷

چکیده: نشاسته و سلولز از بسپارهای طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیری هستند که معایبی مانند سدگری ضعیف در برابر آب و مقاومت گرمایی پایین دارند. ساخت نانوجندسازها با افزودن نانوآک رس برای بهبود سدگری این فیلم‌ها و هم‌زمان بهبود ویژگی گرمایی، راه‌کار نوینی است. در این پژوهش، ابتدا نانوجندسازهای نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل-نانوآک رس و کربوکسی‌متیل سلولز-پلی‌وینیل‌الکل-نانوآک رس با درصد‌های وزنی متفاوت از پلی‌وینیل‌الکل (PVA) (۱۵، ۳۰ و ۴۵) در دو درصد وزنی (۵ و ۱۰) از نانوآک رس تهیه شد. سپس، فیلم‌های آن‌ها پس از خشک کردن به دست آمد. ویژگی نوری و گرمایی فیلم‌ها به کمک طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) و گرماوزن‌سنجی (TGA/DTG) بررسی شدند. کاف نوار نمونه‌ها با استفاده از رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ و معادله تائوک به دست آمد. نتایج نشان داد، افزودن PVA و نانوآک رس مقاومت گرمایی فیلم‌های نانوجندسازهای تهیه‌شده را افزایش می‌دهند. کاف نوار فیلم‌ها کمتر از ۵ eV بود که نشانگر قابلیت لازم برای به‌کارگیری آن‌ها در ساخت قطعه‌های الکترونیکی مانند دیودهاست.

واژه‌های کلیدی: نانوجندساز، نشاسته، کربوکسی‌متیل سلولز، پلی‌وینیل‌الکل، ویژگی نوری و گرمایی

مقدمه

موجب می‌شود تا این فیلم‌ها برای کاربردهای بسته‌بندی نامطلوب باشند [۱ تا ۳]. این نقطه‌ضعف را می‌توان با آمیخته‌سازی نشاسته با سایر بسپارهای تهیه‌شده یا طبیعی و مواد چندساز به‌بهره داد. با توجه به ویژگی بسیار قطبی نشاسته، پژوهش‌های بسیاری برای آمیخته‌سازی آن با پلی‌وینیل‌الکل (PVA) انجام شده است [۴ و

نشاسته یکی از بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر است. این ماده دسترس‌پذیر، ارزان، فراوان در طبیعت است و قابلیت ایجاد زمینه پیوسته دارد. اما فیلم‌های نشاسته سدگری ضعیف در برابر آب (یا مشخصه آب‌دوستی شدید) و ویژگی گرمایی ضعیف دارند که

۵]. پلی‌وینیل الکل که بیش‌ترین تولید را در جهان به‌عنوان بسیار انحلال‌پذیر در آب و زیست‌تخریب‌پذیر دارد، از ویژگی گرمایی خوب، مقاومت زیاد در برابر نفوذ حلال‌های آلی و روغن‌ها برخوردار است که باعث می‌شود تا به‌عنوان سدگر خوبی در برابر اکسیژن و مواد آروماتیک بشمار رود [۱]. پلی‌وینیل الکل را می‌توان برای ساخت چندسازه با نشاسته به‌کار برد. زیرا هر دو بسیار سازگار بوده و به‌آسانی ایجاد پیوندهای هیدروژنی می‌کنند [۶ تا ۸].

فیلم‌های آمیخته بسیارهای طبیعی مانند نشاسته -PVA، نه‌تنها ویژگی گرمایی بهبودیافته نسبت به نشاسته نشان می‌دهند، بلکه زیست‌تخریب‌پذیر نیز هستند [۸ تا ۱۰]. PVA مانند نشاسته سدگر ضعیفی در برابر رطوبت و به‌نسبت گران‌قیمت است. بیشتر بودن مقدار نشاسته در فیلم چندسازه نشاسته -PVA قیمت را کاهش می‌دهد، اما درعین‌حال ویژگی گرمایی و سدگری آن را تضعیف می‌کند. بنابراین، واضح است که فیلم‌های این نوع چندسازه نیاز به بهبود بیشتری دارند [۱۱ و ۱۲]. پژوهش‌های متعددی نشان دادند، استفاده از PVA در فیلم‌های نشاسته به‌طور قابل‌توجهی ویژگی فیزیکی و مکانیکی نشاسته ژلاتینی را بهبود می‌دهد [۱]. برای مثال، در مطالعاتی نشاسته پرشده با PVA استحکام کششی بهبودیافته نشان داد [۱۳ و ۱۴]. سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین بسیار طبیعی، تجدیدپذیر بوده و دارای مزایای بسیاری مانند قیمت منطقی، زیست‌تخریب‌پذیری، دسترس‌پذیری، سفتی قابل‌توجه، توانایی بازیافت گرمایی با روش سوزاندن و ویژگی مکانیکی مطلوب است [۱۵]. از این‌رو، به جای استفاده رایج از لیاف شیشه یا لیاف تهیه‌شده به‌عنوان اجزای تقویت‌کننده در مواد چندسازه‌ای، سلولز را می‌توان با توجه به مزایای بسیار پیش‌گفته به‌کار برد. کربوکی‌متیل سلولز (CMC)، سلولز اتری است که در گرما ژل شده و فیلم‌های آلی تشکیل می‌دهد. به‌علت ساختار بسیاری و وزن مولکولی زیاد آن می‌توان از آن به‌عنوان پرکننده در تولید فیلم‌های چندسازه‌ای زیستی استفاده کرد. کربوکی‌متیل سلولز می‌تواند ویژگی مکانیکی و سدگری فیلم‌های تهیه‌شده را بهبود بخشد [۱۶ تا ۱۸]. این چندسازه‌ها را می‌توان در بسته‌بندی که ویژگی گرمایی و سدگری خوب، لازم است، به‌کار برد [۱۵ و ۱۶].

راهکاری نوین برای بهبود ویژگی گرمایی و سدگری فیلم‌های بسیاری، ساخت نانوجندسازهایی با افزودن نانوذره‌ها است. مواد رسی طبقه متنوعی از سیلیکات‌های لایه‌ای هستند که برای ساخت نانوجندسازهای بسیاری به‌کار می‌روند. رس‌های اسمکتیت، زیرگروهی است که در این نوع نانوجندسازها به دلیل ویژگی توری و ظرفیت پذیرش آب و سایر مولکول‌های آلی در میان لایه‌های آن به‌طور رایج به‌کار گرفته می‌شود [۱۹ و ۲۰]. این رس‌ها دارای ظرفیت تبادل کاتیون، مساحت سطح و نسبت منظر (نسبت طول به ضخامت) زیادی هستند. مونت‌موریلونیت (MMT) نوعی رس اسمکتیت است که از دو لایه سیلیکاتی چهاروجهی ورقه‌ای و ورقه آلومینیم هشت‌وجهی داخلی تشکیل شده است. اتم‌های آلومینیم می‌توانند با منیزیم جایگزین شده و تفاوت ظرفیت و توزیع بار منفی در ورقه‌ها به‌وجود آورند. این بارها با یون‌های بار مثبت مانند Na^+ موازنه می‌شوند. آب‌دارشدن این یون‌های سدیم موجب تورم خاک رس شده و قابلیت پذیرش زنجیرهای بسیار میان لایه‌ها را فراهم می‌کند. این کار با نیروهای جاذب مانند پیوندهای هیدروژنی آسان می‌شود [۲۰ و ۲۱]. هنگامی که Na-MMT با بسیار مخلوط می‌شود، سه نوع ساختار چندسازه مشخص به‌وجود می‌آید. اگر بسیار با خاک رس امتزاج‌ناپذیر باشد، در دو فاز جداگانه باقی می‌ماند و هیچ‌گونه تغییر ساختاری در ورقه‌ها به‌وجود نمی‌آید، به این نوع چندسازه، میکروچندسازه گفته می‌شود. اگر بسیار بدون تخریب ساختار لایه‌ای وارد ناحیه‌های میان‌لایه‌ای خاک رس شود، چندسازه به‌دست آمده را نانوجندسازه میان‌لایه‌ای گویند. در نوع سوم ساختار چندسازه خاک رس درزمینه بسیار همراه با تخریب ساختار لایه‌ای پراکنده می‌شود که به آن نانوجندسازه ورقه‌ای شده گفته می‌شود [۲۰ و ۲۲]. نشاسته با Na-MMT به دلیل برهم‌کنش‌های میان گروه‌های هیدروکسیل قطبی آن و یون‌های Na^+ نانوخاک رس سازگار است. این موضوع باعث ایجاد نانوجندسازه‌های میان‌لایه‌ای یا ورقه‌ای شده که به بهبود ویژگی گرمایی و سدگری فیلم‌های نشاسته منجر می‌شود [۲۳ تا ۲۶]. PVA نیز با سدیم مونت‌موریلونیت بسیار سازگار بوده و فیلم‌های تهیه‌شده از این نوع نانوجندسازه‌ها ویژگی سدگری و گرمایی بهتری

شدند.

دستگاه‌ها

ریخت‌شناسی فیلم‌های نانوجندسازه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. پویش از نمونه‌ها در ولتاژ ۱۵kV تهیه شد. برای بررسی سطح شکست فیلم نانوجندسازه، تصاویر عمود بر سطح شکست در ولتاژ ۵kV تهیه شد. برای بررسی ویژگی گرمایی نمونه‌ها از دستگاه تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA) مدل STA 449 F1 Jupiter[®] شرکت NETZSC واقع در پژوهشگاه بسیار و پتروشیمی ایران استفاده شد. همچنین، دستگاه طیف نورسنج UV-Vis ساخت Perkin Elmer واقع در دانشگاه علم و صنعت ایران برای بررسی کاف نوار به کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه فیلم‌های نمونه‌ها

برای تهیه فیلم نانوجندسازه نشاسته-PVA-نانوآکسید رس حاوی ۵ درصد وزنی نانوآکسید رس و ۱۵ درصد وزنی PVA (SPC5-1)، ابتدا ۰/۸ گرم نشاسته توزین شده مطابق جدول ۱، در آب حل شد. سپس، ۰/۱۵ گرم از پلی‌وینیل الکل و ۰/۰۵ گرم نانوآکسید رس، مطابق جدول ۱ به آن افزوده شد. مخلوط آماده‌شده در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و تقطیر شد. ابتدا دما تا ۷۰°C بالا برده شده و به مدت ۱ ساعت در این دما نگه‌داشته شد. سپس، گرم‌کن خاموش و اجازه داده شد تا نمونه به آرامی به ۳۵°C برسد. تعلیق به دست‌آمده در یک پتری‌دیش ریخته شود. سپس، اجازه داده شد تا فیلم به‌طور کامل خشک شود. پس از خشک شدن، فیلم تهیه‌شده از سطح پتری‌دیش جدا شد. به این ترتیب یک فیلم نانوجندسازه (SPC5-1) که حاوی ۵ درصد از نانوذره خاک رس بود، به ضخامت تقریبی فیلم ۲۰ میکرومتر تهیه شد. سایر فیلم‌های نانوجندسازه‌ای تهیه‌شده SPC5-2، SPC5-3، SPC10-1، SPC10-2 و SPC10-3 با روش مشابه

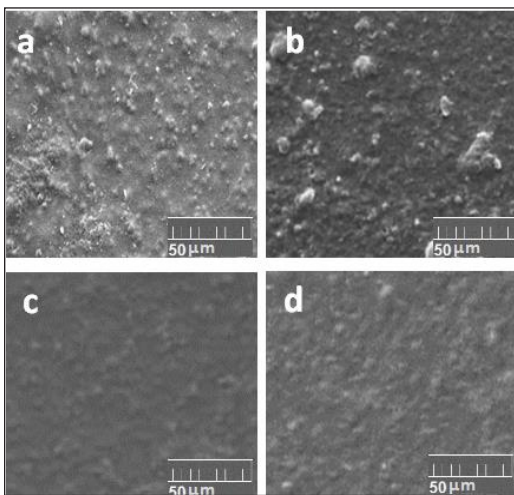
نسبت به PVA تنها دارد. بر همین اساس منطقی به نظر می‌رسد که سدیم مونت‌موریلونیت با چندسازه نشاسته-پلی‌وینیل الکل سازگار باشد و بتواند نانوجندسازه‌های چندجزئی با ویژگی فیزیکی افزایش یافته تشکیل دهد. به تازگی نانوجندسازه‌های بر پایه نشاسته-PVA- Na-MMT بسیار بررسی شدند [۲۷ تا ۳۰]. هرچند هنوز درباره برهم‌کنش‌ها در این گونه سامانه‌های چندجزئی اطلاعات کمی وجود دارد. هدف از این پژوهش، تهیه نانوجندسازه‌های نشاسته-PVA- نانوآکسید رس (SPC) و PVA-CMC-نانوآکسید رس (MPC) و بررسی ویژگی نوری و گرمایی آن‌هاست. این هدف با توجه به پایداری گرمایی بالای نانوذره‌های خاک رس برگزیده شد تا بتواند بر ویژگی‌های نانوجندسازه‌های تولیدشده با آن، اثرگذار باشد و موجب تغییرات محسوسی در افزایش مقاومت دمایی شود. بدین منظور، از طیف‌سنجی UV-Vis و تجزیه‌های گرماوزن‌سنجی (TGA) و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) استفاده شد. همچنین، کاف نوار برای این فیلم‌ها با استفاده از معادله تائوک و طیف‌های UV-Vis و رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ در برابر $h\nu$ به دست آمد. تاکنون بررسی‌های اندکی در این زمینه انجام گرفته است، نتایج فیلم‌های دارای کاف نوار حدود کمتر از ۵ eV نشانگر قابلیت لازم برای به‌کارگیری آن‌ها در ساخت قطعه‌های الکترونیکی مانند دیودها است. از طرفی ویژگی نوری مناسب در کنار شفافیت کافی این فیلم‌ها را مستعد استفاده برای اهداف بسته‌بندی می‌کند.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش، نشاسته سیب‌زمینی با انحلال‌پذیری ۵۰ g/l در ۹۰ °C و pH برابر با ۶/۰ تا ۷/۵ (۲۵ °C، ۲۰ g/L) تهیه‌شده از شرکت مرک، کربوکسی‌متیل سلولز (CAS No.: 9004-32-4) تهیه‌شده از شرکت سیگما-آلدریج، پلی‌وینیل الکل با وزن مولکولی ۸۹,۰۰۰ تا ۹۸,۰۰۰ تهیه‌شده از شرکت سیگما-آلدریج و پودر سفیدرنگ سدیم مونت‌موریلونیت (Nanomer PGV) از شرکت نانوکرا آلمان تهیه شدند و بدون خالص‌سازی بیشتر به کار گرفته

نانوآک رس (SPC5-3) در شکل ۱-ا و (SPC10-3) در شکل ۱-ب نشان داده شده است. در این تصویر سطح مشاهده شده به نسبت یکنواخت است. همچنین، پراکنش مطلوب و یکنواخت نانوذره‌ها در زمینه مخلوط دو بسیار نشاسته و PVA مشاهده می‌شود؛ این تصاویر صرف نظر از انبوه‌های اندک در برخی نقاط، نشان‌دهنده سازگاری مناسب بین نانوذره‌ها و مخلوط دو بسیار نشاسته و PVA است. فیلم نانوجندساز CMC-PVA-نانوآک رس (SPC5-3) در شکل ۱-ب و (MPC10-3) در شکل ۱-د نشان داده شده است. در این تصویر سطح مشاهده شده یکنواخت به نظر می‌رسد. همچنین، پراکنش مطلوب و یکنواخت نانوذره‌ها در زمینه مخلوط دو بسیار CMC و PLA دیده می‌شود. این تصاویر نشان‌دهنده سازگاری کامل بین نانوذره‌های اصلاح شده و بسیار PVA است. پخش شدن یکنواخت نشاسته یا سلولز در زمینه PLA به دلیل حضور گروه‌های عاملی قطبی هیدروکسیل بر سطح نشاسته و هیدروکسیل و کربوکسیل در CMC و همچنین، گروه‌های هیدروکسیل خاک رس است. این گروه‌ها افزون‌بر این که به نفوذ و پراکنش زنجیره‌های این دو نوع بسپارهای زیستی با خاک رس کمک می‌کند؛ برهم‌کنش‌های قطبی-قطبی جدیدی با زنجیره‌های PVA ایجاد کرده و باعث پخش شدن بهتر آن‌ها در زمینه بسپاری می‌شود.



شکل ۱ تصاویر SEM نانوجندسازهای 3-SPC5 (a)، 3-MPC5 (b)، 3-SPC10 (c) و 3-MPC10 (d)

و مقادیر جدول ۱، تهیه شدند. برای تهیه ۶ فیلم نانوجندساز کربوکسی‌متیل سلولز-پلی‌وینیل الکل-نانوآک رس (MPC) با درصد‌های متفاوت MPC5-1، MPC5-2، MPC5-3، MPC10-1، MPC10-2 و MPC10-3 پس از انحلال مقدار لازم CMC مطابق جدول ۱، مراحل روش تهیه تا دست‌یابی به فیلم خشک مشابه با روش تهیه نانوجندساز SPC ادامه یافت.

در تهیه طیف UV-Vis از نمونه‌های جامد استفاده شد. اندازه‌گیری در گستره نور مرئی (۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر) انجام شد. تجزیه گرم‌وزن‌سنجی و گرماسنجی پویایی تفاضلی در دمای ۲۵ تا ۶۰۰ °C با سرعت گرمادهی ۱۰ °C/min انجام گرفت.

جدول ۱ مقدار اجزای تشکیل‌دهنده نانوجندسازهای تهیه شده

نمونه	مقدار اجزای تشکیل‌دهنده (گرم)		
	نشاسته (S)	کربوکسی‌متیل سلولوز (M)	پلی‌وینیل الکل (P) نانوآک رس (C)
SPC5-1	۰.۸۰	-	۰.۱۵
MPC5-1	-	۰.۸۰	۰.۱۵
SPC5-2	۰.۶۵	-	۰.۳
MPC5-2	-	۰.۶۵	۰.۳
SPC5-3	۰.۵۰	-	۰.۴۵
MPC5-3	-	۰.۵۰	۰.۴۵
SPC10-1	۰.۷۵	-	۰.۴۵
MPC10-1	-	۰.۷۵	۰.۴۵
SPC10-2	۰.۶۰	-	۰.۳۰
MPC10-2	-	۰.۶۰	۰.۳۰
SPC10-3	۰.۴۵	-	۰.۴۵
MPC10-3	-	۰.۴۵	۰.۴۵

نتیجه‌ها و بحث

بررسی تصاویر SEM فیلم‌های اصلاح شده

ریخت‌شناسی فیلم‌های اصلاح شده SPC و MPC با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر نمونه‌های یادشده در شکل ۱ (a تا d) آورده شده است. تصاویر SEM فیلم نانوجندساز نشاسته-PVA-

بررسی ویژگی نوری

نوری برای این فیلم‌ها به دست آمد. مقادیر کاف نوار نوری به دست آمده برای هر نمونه به طور مشابه رسم و برون‌یابی شده و نتایج در جدول ۲ درج شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مقدار کاف نوار برای تمام نانوجندسازها از ۵ eV کمتر است و می‌توان از آن‌ها در ساخت قطعه‌های الکترونیکی مانند دیودها استفاده کرد [۳۱]. در مواد نیم‌بلورین، ضریب جذب α ، نزدیک به انرژی لبه، وابسته به انرژی فوتون $h\nu$ براساس مدل اورباخ بیان می‌شود؛ که به آن انرژی اورباخ (معادله ۲) گفته می‌شود.

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_g) \quad (2)$$

در این معادله α_0 یک ثابت، E_g انرژی اورباخ است که از نمودار $(\ln \alpha)$ نسبت به $h\nu$ به دست می‌آید (شکل ۳) [۳۶].

در شکل ۲ شیب قسمت خطی منحنی در انرژی‌های تحریک پایین‌تر، مقدار انرژی اورباخ را نشان می‌دهد که این مقدار برای تمام نمونه‌ها به طور مشابه محاسبه و در جدول ۲، این مقادیر فهرست شده است. انرژی لبه، برای مشخص کردن درجه بی‌نظمی (معیاری از تاریخچه گرمایی ماده) در مواد نیم‌بلوری کاربرد دارد، تمایل به تشکیل پیوندهای ضعیف و نقایص در مواد با انرژی لبه بالاتر، بیشتر می‌شود. این معیار مرتبط با انرژی اورباخ است. با مشاهده مقدار انرژی اورباخ نمونه‌ها مشاهده می‌شود که لبه نوار جذب در نمونه‌های SPC نسبت به یکدیگر و همچنین، گروه MPC باهم تفاوت محسوسی در مقدار این انرژی نشان نمی‌دهند که نشان‌دهنده این نکته است که پراکنش مناسب و به نسبت مشابهی با تشکیل پیوندهای مناسب در زمینه بسیار دارند.

به طور کلی، شفافیت نوری نانوجندسازها را باید با پراکندگی صفحه‌های غیرآلی در زمینه بسیار مرتبط دانست. پراکنش خوب در مقیاس نانو به ورقه‌ای شدن چندسازها با شفافیت نوری بسیار منجر می‌شود. به طور رایج عوامل تقویت‌کننده در مقیاس میکرومتر نور را پراکنده می‌کنند و بنابراین، مقدار عبور نور و شفافیت نوری چندسازها را کاهش می‌دهند. همین اثر هنگامی مشاهده می‌شود که انبوهه‌های نانو خاک رس تشکیل می‌شوند. انبوهه‌های نانو خاک رس با توجه به اندازه آن‌ها (۲۰۰ تا ۸۰۰ میکرومتر) سبب پراکندگی

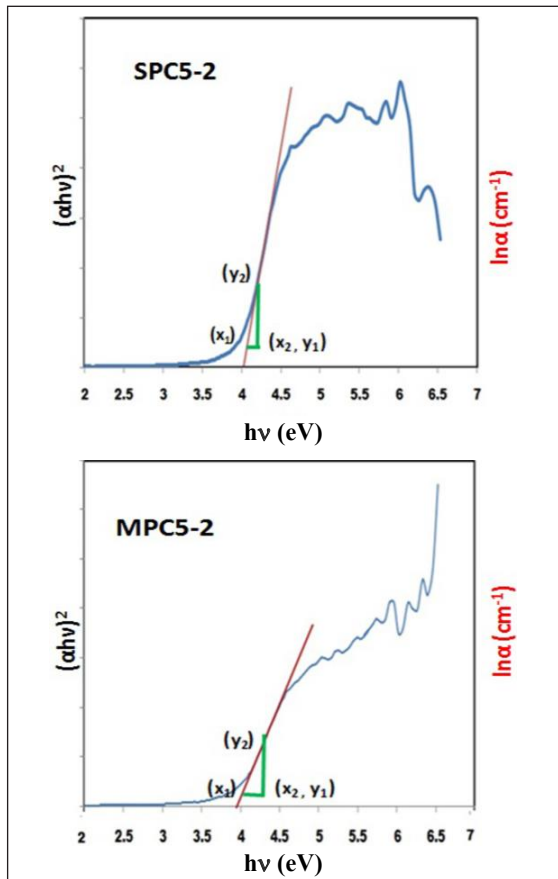
در این پژوهش، برای بررسی ویژگی نوری فیلم‌های تهیه شده از معادله تائوک استفاده شد. با تعیین عامل‌های آن با طیف UV-Vis براساس جذب یا ضریب عبور، مقدار کاف نوار نوری این مواد به دست می‌آید که راهی برای بررسی ویژگی‌های نوری ماده موردسنجش است. ترازهای انرژی الکترون در جسم جامد تشکیل نوارهایی می‌دهند. هر نوار شامل تعداد بسیار زیادی ترازهای گسسته است که بسیار نزدیک به هم هستند. بالاترین نوار پر را نوار ظرفیت و پایین‌ترین نوار خالی را نوار رسانش و به فاصله بین این دو نوار ناحیه کاف نوار می‌گویند. در این ناحیه هیچ تراز انرژی وجود ندارد. مقدار کاف نوار نقش تعیین‌کننده‌ای در ویژگی نیم‌رساناها دارد. ویژگی‌های نوری مواد به چگونگی پرشدن این نوارها با الکترون‌ها، بستگی دارد. از نظر رسانایی الکتریکی، برحسب پرشدن این نوارها سه گروه اصلی مواد فلزات، نارساناها و نیم‌رساناها هستند. از ویژگی‌های نیم‌رساناها که آن‌ها را از فلزات و نارساناها متمایز می‌کند، کاف نوار است. این ویژگی تعیین‌کننده طول موج‌هایی است که به وسیله نیم‌رساناها جذب یا گسیل می‌شوند.

کاف نوار نوری با استفاده از معادله تائوک (معادله ۱) محاسبه می‌شود.

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

که در این معادله α ضریب جذب، B ثابت جذب، $h\nu$ انرژی تحریک، E_g کاف نوار نوری و n برای حالت گذار مستقیم ۱ و برای گذار غیرمستقیم ۲ است [۳۵].

شکل ۲ نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ در برابر $h\nu$ برای درصدهای متفاوت فیلم‌های نانوجندسازهای SPC و MPC با نسبت‌های وزنی متفاوت را نشان می‌دهد و مقدار کاف نوار برای هر نمونه رسم و برون‌یابی شد. همچنین، طیف مقایسه‌ای UV-Vis فیلم‌های نانوجندسازهای SPC و MPC با نسبت‌های وزنی متفاوت و با ضخامت تقریبی ۲۰ میکرومتر براساس جذب در طول موج ۸۰۰ تا ۱۹۰۰ نانومتر در شکل ۳ نشان داده شده است. با این طیف‌ها و رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ در برابر $h\nu$ (eV) و برون‌یابی آن، کاف نوار



شکل ۲ نمودارهای $(\alpha hv)^2$ در برابر ah برای فیلم‌های SPC5-2 و MPC5-2

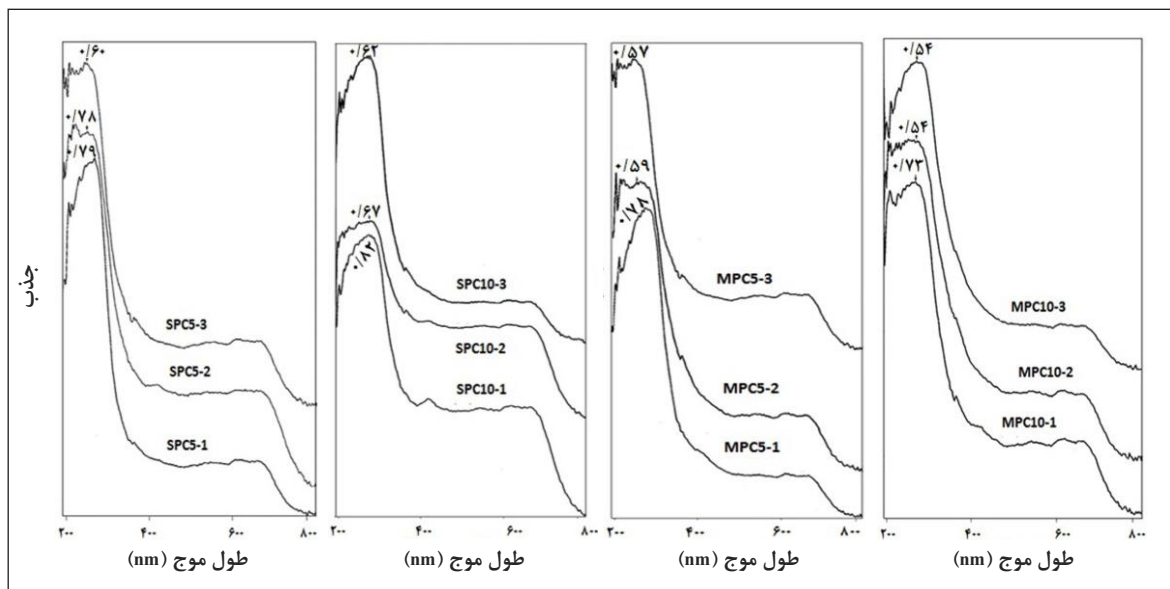
جدول ۲ مقدار کاف نوار نوری فیلم‌ها

ردیف	فیلم	کاف نوار نوری (eV)	انرژی اورباخ (eV)	γ (nm)
۱	SPC5-1	۴	۰٫۹۷	۲۸۸
۲	SPC5-2	۴	۰٫۹۷	۲۵۵
۳	SPC5-3	۳٫۹	۱٫۰۱	۲۴۵
۴	SPC10-1	۳٫۶	۰٫۹۶	۲۷۵
۵	SPC10-2	۳٫۶	۰٫۹۹	۲۷۰
۶	SPC10-3	۳٫۶	۱٫۰۰	۲۶۳
۷	MPC5-1	۳٫۶	۰٫۹۷	۲۷۸
۸	MPC5-2	۳٫۷	۱٫۰۱	۲۵۲
۹	MPC5-3	۳٫۹	۱٫۰۲	۲۴۹
۱۰	MPC10-1	۳٫۷	۰٫۹۸	۲۷۷
۱۱	MPC10-2	۳٫۶	۱٫۰۲	۲۷۰
۱۲	MPC10-3	۳٫۶	۱٫۰۲	۲۶۵

یا جذب نور می‌شوند که به عبور بسیار کم‌نور UV-Vis منجر می‌شود. به عبارت دیگر، پراکنش مؤثر در نانومقیاس، باعث برهم‌کنش‌های بین‌سطحی بسیار-ذره شده و مانع از پراکنش نور می‌شود و اجازه تهیه فیلم‌ها، پوشش‌ها و غشاهای شفاف را می‌دهد [۳۲ و ۳۳]. شیب زیاد در طیف‌های جذب UV-Vis نشانگر این است که تعداد بیشتری از ذره‌ها، طول موج خاص را جذب کرده‌اند. با توجه به این که هر ذره با اندازه خاص، طول موج مربوط به خود را جذب می‌کند، این مطلب بیانگر یکنواختی توزیع اندازه نانوذره‌ها است همان‌گونه که در تصاویر SEM نمونه‌ها مشخص است. از آنجاکه تابش UV ویژگی اکسایشی قوی داشته و اثر مخربی بر فرآورده‌های غذایی دارد، مهار کردن آن نقش مهمی در بسته‌بندی مواد غذایی دارد. استفاده از موادی چون نانوخاک رس می‌تواند مقدار عبور تابش UV را کاهش داده و به محافظت از ماده غذایی بسته‌بندی‌شده کمک کند [۵]. شکل ۳ نشان می‌دهد، در نانوجندسازهای SPC و MPC، افزایش نانوخاک رس در ۵ و ۱۰ درصد وزنی اثر کمی بر شفافیت فیلم‌ها می‌گذارد. اما، افزایش PVA مقدار جذب را در طیف‌ها کاهش می‌دهد که نشانگر شفافیت بیشتر با افزایش PVA است. در شکل ۳ (نانوجندسازهای SPC) مشاهده می‌شود، مقدار جذب در سه‌نقطه متقارن در پیک اوج جذب سه نمودار با افزایش مقدار درصد وزنی PVA به ۴۵ در مقادیر ثابت نشاسته و نانوخاک رس، از ۰٫۷۹ به ۰٫۶ کاهش یافته است.

همچنین، در شکل ۳ هنگامی که مقدار نانوخاک رس به ۱۰ درصد افزایش یافته است، باز هم اثر مقدار بیشتر PVA بر شفافیت فیلم‌ها به‌طور کامل محسوس است. به‌طوری که با افزایش مقدار درصد PVA از ۱۵ به ۴۵ مقدار جذب در اوج پیک از ۰٫۸۲ به ۰٫۶۲ می‌رسد. این مسئله درباره نانوجندسازهای MPC نیز صادق است. به‌طوری که در شکل ۳ دیده می‌شود، با افزایش مقدار PVA شفافیت فیلم‌ها افزایش می‌یابد [۳۴].

در مجموع بررسی نتایج نشان می‌دهد، مقدار کاف نوار برای تمام نانوجندسازها از ۵ eV کمتر است (جدول ۲) و می‌توان از آن‌ها در ساخت قطعه‌های الکترونیکی مانند دیودها استفاده کرد [۳۱].



شکل ۳ طیف‌های UV-Vis مقایسه‌ای نانوجندسازهای SPC و MPC

می‌توان به تخریب زنجیرهای گلیکوزیدی و پیکره PVA نسبت داد. مشاهده می‌شود که در نمونه MPC5-2 پایداری گرمایی ناشی از حضور PVA با کمک نانوخاک رس در این گستره دمایی (حدود 250°C) بهتر از MPC5-1 است. در این دما، MPC5-3 کمترین پایداری گرمایی را نشان می‌دهد. شیب آخر در گستره دمایی 350°C تا 400°C ، مربوط به تخریب کربوکسی‌متیل سلولز است که در این گستره نیز MPC5-2 و MPC5-3 پایداری بهتری نسبت به MPC5-1 داشته‌اند. مقدار کاهش وزن ناشی از تخریب گرمایی در این دما برای MPC5-2، ۶۰ درصد، برای MPC5-3، حدود ۵۵ درصد و برای MPC5-1 حدود ۷۵ درصد است [۵]. در حضور ۱۰ درصد وزنی نانوخاک رس برای نانوجندسازهای MPC در شکل ۴ (c و d)؛ با توجه به کاهش وزن مشاهده شده در دمای 250°C ، روند پایداری گرمایی نمونه‌ها به ترتیب MPC10-2، MPC10-3، MPC10-1 و بیشترین پایداری گرمایی متعلق به MPC5-3 است. در گستره دمایی 350°C تا 400°C ، مربوط به تخریب کربوکسی‌متیل سلولز است که در این گستره نیز MPC10-2 و MPC10-3 پایداری بهتری نسبت به MPC10-1 داشته‌اند. مقدار کاهش وزن ناشی از تخریب گرمایی

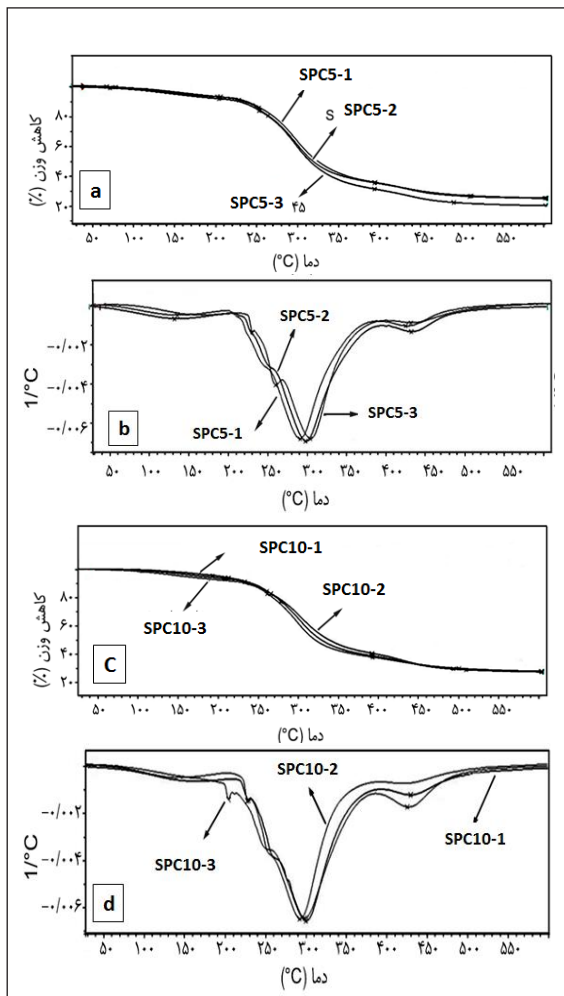
بررسی ویژگی گرمایی

گرمایزن سنجی

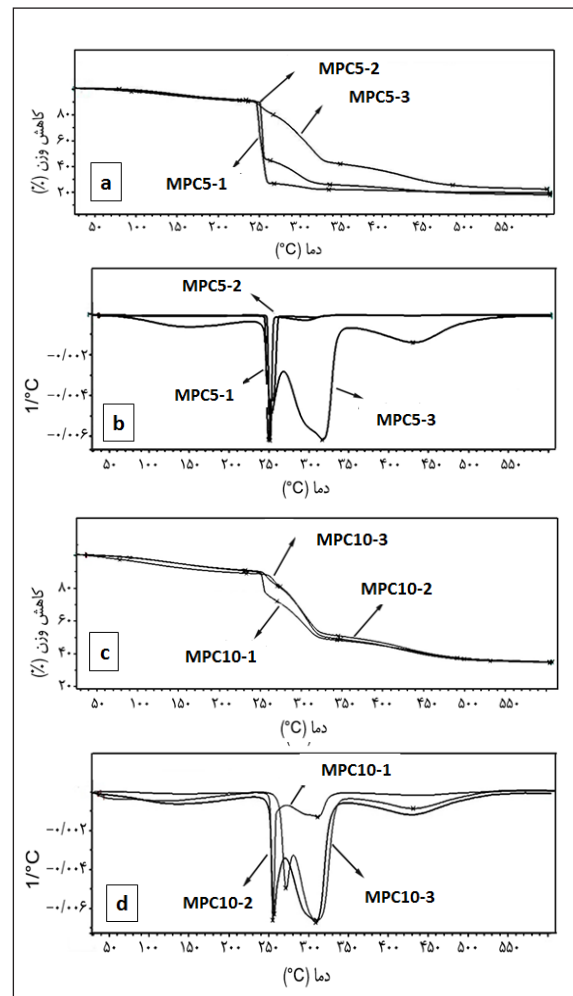
پایداری گرمایی نمونه‌ها با روش گرمایزن سنجی TGA و DTG تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد. فیلم‌های نمونه‌ها تحت جریان گاز نیتروژن با سرعت حجمی $100\text{ cm}^3/\text{min}$ در گستره دمایی 25°C تا 600°C قرار گرفتند. در شکل‌های ۴ و ۵ منحنی‌های TGA/DTG مربوط به نانوجندسازهای SPC و MPC نشان داده شده‌اند. تمام نانوجندسازها سه مرحله تخریب دارند. با توجه به نمودارهای TGA به دست آمده، با افزایش دما وزن همه نمونه‌ها شروع به کاهش می‌کند. در ابتدا این کاهش وزن با شیب کم اتفاق می‌افتد که مربوط به از دست دادن رطوبت است. پس از دمای مشخصی، که برای هر نمونه متفاوت است، شیب نمودار شدت بیشتری پیدا می‌کند. این موضوع نشانگر کاهش شدید وزن در نتیجه تجزیه نمونه مدنظر است. همان‌طور که در شکل ۴ (a,b) دیده می‌شود، در حضور ۵ درصد وزنی نانوخاک رس برای نانوجندسازهای MPC، در دمای 100°C کاهش وزن ۳ درصدی داشته که مربوط به از دست دادن محتوای آب نمونه است [۵ و ۲۰]. در دمای حدود 250°C کاهش وزن را

پیکره PVA در دمای حدود 250°C ، همچنان مشاهده می‌شود به صورتی که برای سه نمونه نانوجندساز SPC5-1، SPC5-2 و SPC5-3 تفاوت محسوسی ندارد، ولی در دمای 350°C تا 400°C ، مربوط به تخریب نشاسته SPC5-2 و SPC5-1 پایداری بهتری نسبت به SPC5-3 داشته‌اند. مقدار کاهش وزن ناشی از تخریب گرمایی در این دما برای SPC5-2 ۶۰ درصد، برای SPC5-1 حدود ۵۵ درصد و برای SPC5-3 حدود ۸۰ درصد است [۵]. در حضور ۱۰ درصد وزنی نانوخاک رس برای نانوجندسازهای

در این دما برای MPC10-2 حدود ۴۰ درصد، برای MPC10-3 حدود ۵۰ درصد و برای MPC10-1 حدود ۵۵ درصد است [۵]. مجموع نتایج برای نانوجندسازهای MPC؛ نشان می‌دهد که حضور ۱۰ درصد وزنی نانوخاک رس می‌تواند در حضور مقدار بهینه PVA تا ۳۰ درصد وزنی در پایداری گرمایی زیست‌بسیار کربوکسی‌متیل سلولز بهتر عمل کند. در حضور ۵ درصد وزنی نانوخاک رس برای نانوجندسازهای SPC؛ در شکل ۵ (a و b) کاهش وزن ناشی از تخریب زنجیرهای گلیکوزیدی متناسب به



شکل ۵ نمودار TGA/DTG مقایسه‌ای برای فیلم‌های SPC با درصدهای متفاوت از نانوخاک رس ۵ درصد وزنی (a و b) و ۱۰ درصد وزنی (c و d)



شکل ۴ نمودار TGA/DTG مقایسه‌ای برای فیلم‌های MPC با درصدهای متفاوت از نانوخاک رس ۵ درصد وزنی (a و b) و ۱۰ درصد وزنی (c و d)

نشاسته و کربوکسی‌متیل سلولز با درصدهای وزنی متفاوت (۱۵، ۳۰ و ۴۵) و دو درصد وزنی (۵ و ۱۰) از نانوخاک رس تهیه شد. ویژگی نوری و گرمایی فیلم‌ها به کمک UV-Vis و TGA/DTG بررسی شدند. کاف نوار به کمک طیف‌های UV-Vis و رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ و با استفاده از معادله تائوک محاسبه شد. مقدار کاف نوار برای نمونه‌ها کمتر از ۵ eV به دست آمد که نشانگر وجود قابلیت چشم‌گیر به کارگیری این نانوچندسازه‌ها در مصارف الکترونیکی است. نتایج نشان داد، افزودن نانوخاک رس بر شفافیت فیلم‌های نانوچندسازه‌ها اثرگذار است. همچنین، افزودن PVA و نانوخاک رس دمای تخریب زمینه بسیار را افزایش داده، موجب افزایش مقاومت گرمایی نانوچندسازه می‌شوند. به‌طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که این فیلم‌ها پتانسیل استفاده در قطعه‌های الکترونیکی و فیلم‌های بسته‌بندی را دارند.

SPC در شکل ۵ (c و d)؛ با توجه به کاهش وزن مشاهده‌شده در گستره دمایی ۳۵۰ تا ۴۰۰°C، SPC10-2 و SPC10-1 پایداری بهتری نسبت به SPC10-3 داشته‌اند. مقدار کاهش وزن ناشی از تخریب گرمایی در این دما برای SPC10-2 حدود ۵۶ درصد، برای SPC5-3 حدود ۷۰ درصد و برای SPC5-1 حدود ۶۳ درصد است [۵]. مجموع نتایج برای نانوچندسازه‌های SPC؛ نشان می‌دهد که حضور ۱۰ درصد وزنی نانوخاک رس می‌تواند در حضور مقدار بهینه PVA تا ۳۰ درصد وزنی در پایداری گرمایی زیست‌بسیار نشاسته بهتر عمل کند. بررسی‌ها نشان داد، اصلاح بسپارهای طبیعی با نانوخاک رس و PVA باعث پایداری گرمایی نانوچندسازه‌های به‌دست آمده شده است [۵، ۲۰ و ۳۳].

نتیجه‌گیری

فیلم‌های دو نوع نانوچندسازه بر پایه بسپارهای طبیعی

مراجع

- [1] Noshirvani, N.; Hong, W.; Ghanbarzadeh, B.; Fasihi, H.; Montazami, R.; Int. J. Biol. Macromol. 107, 2065-2074, 2017.
- [2] Spinella, S.; LoRe, G.; Liu, B.; Dorgan, J.; Habibi, Y.; Leclere, P.; Raquez, J.M.; Dubois, P.; Gross, R.A.; Polymer 65, 9-17, 2015.
- [3] Oleyaei, S.A.; Almasi, H.; Ghanbarzadeh, B.; Moayedi, A.A.; Carbohydr. Polym. 152, 253-262, 2016.
- [4] Cinelli, P.; Chiellini, E.; Gordon, S.H.; Imam, S.H.; Macromol. Symp. 197, 143-155, 2003.
- [5] Fasihi, H.; Fazilati, M.; Hashemi, M.; Noshirvani, N.; Carbohydr. Polym. 167, 79-89, 2017.
- [6] Tang, X.; Alavi, S.; Carbohydr. Polym. 85, 7-16, 2011.
- [7] Zhou, X.Y.; Cui, Y.F.; Jia, D.M.; Xie, D.; Polym. Plast. Technol. Eng. 48, 489-495, 2009.
- [8] Russo, M.A.L.; O'Sullivan, C.; Rounsefell, B.; Halley, P.J.; Truss, R.; Clarke, W.P.; Bioresour. Technol. 100, 1705-1710, 2009.
- [9] Mao, L.J.; Imam, S.; Gordon, S.; Cinelli, P.; Chiellini, E.; J. Polym. Environ. 8, 205-211, 2000.
- [10] Follain, N.; Joly, C.; Dole, P.; Bliard, C.; Carbohydr. Polym. 60, 185-192, 2005.
- [11] Yang, S.Y.; Huang, C.Y.; J. Appl. Polym. Sci. 109, 2452-2459, 2008.
- [12] Ramaraj, B.; J. Appl. Polym. Sci. 103, 1127-1132, 2007.
- [13] Siddaramaiah, J.; Raj, B.; Somashekar, R.; J. Appl. Polym. Sci. 91, 630-635, 2004.
- [14] Mao, L.; Imam, S.; Gordon, S.; Cinelli, P.; Chiellini, E.; J. Appl. Polym. Sci. 8, 205-216, 2000.
- [15] Taghizadeh, M.T.; Sabouri, N.; Inter. Nano Lett. 3, 51-58, 2013.

- [16] Taghizadeh, M.T.; Sabouri, N.; Ghanbarzadeh, B.; SpringerPlus 2(1), 376: 1-8, 2013.
- [17] Ma, X.; Chang, P.R.; Yu, J.; Carbohydr. Polym. 72, 369–375, 2008.
- [18] Tajeddin, B.; Ramedani, N.; Iran. J. Chem. Chem. Eng. 35, 9-15, 2016.
- [19] Tang, X.Z.; Kumar, P.; Alavi, S.; Sandeep, K.P.; Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 52, 426-442, 2012.
- [20] Paul, D.R.; Robeson, L.M.; Polymer 49, 3187–3204, 2008.
- [21] Chen, B.; Evans, J.R.G.; Greenwell, H.C.; Boulet, P.; Coveney, P.V.; Bowden, A.A.; Whiting, A.; Chem. Soc. Rev. 37, 568–594, 2008.
- [22] Alexandre, M.; Dubois, P.; Mater. Sci. Eng. 28, 1–63, 2000.
- [23] Tang, X.; Alavi, S.; Herald, T.J.; Cereal Chem. 85, 433–439, 2008.
- [24] Tang, X.; Alavi, S.; Herald, T.J.; Carbohydr. Polym. 74, 552–558, 2008.
- [25] Dean, K.; Yu, L.; Wu, D.Y.; Compos. Sci. Technol. 67, 413–421, 2007.
- [26] Avella, M.; De Vlieger, J.J.; Errico, M.E.; Fischer, S.; Vacca, P.; Volpe, M.G.; Food Chem. 93, 467–474, 2005.
- [27] Dean, K.M.; Do, M.D.; Petinakis, E.; Yu, L.; Compos. Sci. Technol. 68, 1453–1462, 2008.
- [28] Spiridon, I.; Popescu, M.C.; Bodarlan, R.; Vasile, C.; Polym. Degrad. Stab. 93, 1884–1890, 2008.
- [29] Dimonie, D.; Constantin, R.; Vasilievici, G.; Popescu, M.C.; Garea, S; J. Nanomater. 24, 1-7, 2008.
- [30] Vasile, C.; Stoleriu, A.; Popescu, M.C.; Duncianu, C.; Kelnar, I.; Dimonie, D.; Cellul. Chem. Technol. 42, 549–568, 2008.
- [31] Tadjarodi, A.; Cheshmekhavar, A.; Imani, M.; Elsevier. 263, 449-456, 2012
- [32] Sapalidis, A.A.; Katsaros, F.K.; Kanellopoulos, N.K.; Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods, Cuppoletti J. (Ed.), InTech, 2011.
- [33] Yu, Y.H.; Lin, C.Y.; Yeh, J.M.; Li, W.H.; Polymer 44, 3553-3560, 2003.
- [34] Sadhu, S.D.; Soni, A.; Garg, M.; J. Nano-medic. Nanotechnol. S7, 2015.
- [35] Tumuluri, A.; Lakshun Naidu, K.; James Raju, K.C.; Int. J. Chem. Tech. Res 6(6), 3353-3356, 2014.
- [36] Sagheer, R.; Rafique, M.S.; Saleemi, F.; Arif, S.; Naab, F.; Toader, O.; Hussain, I.; Materials Science-Poland 34(2), 468-478, 2016.

Starch-Polyvinyl alcohol-Clay and Carboxymethyl Cellulose-Polyvinyl alcohol-Clay bioanocomposites - Investigation of Optical and Thermal Properties

Atiyeh Taleb², Mahroo khaleghi^{3,*}, Khadijeh Didehban¹

1. Associate Prof. of Organic Chemistry Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.

2. MSc Student of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.

3. Ph.D. of Organic Chemistry, Department of chemistry & Petrochemical Engineering, Standard Research Institute(SRI), Karaj, Iran.

Received: May 2017, Revised: November 2018, Accepted: November 2018

Abstract: Starch and cellulose are naturally abundant biodegradable polymers. Starch has disadvantages such as weak barrier properties against water and poor thermal properties. Polyvinyl alcohol (PVA) is anticipated to be a good candidate for incorporation into these natural polymers. Also PVA shows high resistance to solvents and good barrier properties to oxygen. Because of their weak barrier properties of Starch or carboxymethyl cellulose and PVA polymeric blend other approach is needed. Making nanocomposites by adding nanoclay to improve barrier properties of these films is a new way. In this research, nanocomposites of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol/clay and starch/polyvinyl alcohol/clay at three different weight percentage of PVA (15, 30, and 45) and two nanoclay level (5 and 10) were prepared and their films were made after drying. Optical and thermal properties of the nanocomposites were investigated using UV-Vis spectrophotometry, thermogravimetry analysis (TGA/DTG). The energy gap of the samples was calculated using the graph $(\alpha h\nu)^2$ against $h\nu$ and tauc equation. The results showed that addition of PVA and nanoclay increased the thermal resistance of nanocomposite. The energy gap of the nanocomposites films is obtained less than the 5 eV, indicating that these nanocomposites has the potential to use in electronic components such as diodes.

Keywords: nanocomposite, starch, carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, optical and thermal properties