

# استفاده از نانوذرات سیلیکایی مونت موریلونیت (MMT) در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی

هدا جعفری‌زاده مالگیری<sup>۱\*</sup>، محمد علی قازجهانیان<sup>۲</sup>

تاریخ دریافت مقاله: اسفند ماه ۱۳۹۱

تاریخ پذیرش مقاله: اردیبهشت ماه ۱۳۹۲

## چکیده

مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی، سیلیکات‌های لایه‌ای از نوع مونت موریلونیت می‌باشد. مونت‌موریلونیت<sup>۶</sup> به عنوان یکی از ارزان‌ترین و در دسترس‌ترین نوع سیلیکای<sup>۷</sup> لایه‌ای در کنار هکتروریت<sup>۸</sup> و ساپونیت<sup>۹</sup> این توانایی را دارد که در ابعاد نانو به کار رفته و علاوه بر امتزاج با پلی‌مرهای هیدروکربنی<sup>۱۰</sup> با بیوپلی‌مرها و پلی‌مرهای زیست تخریب‌پذیر ترکیب شده و با ارتقاء خواص مکانیکی، حرارتی، الاستیسیته<sup>۱۱</sup> و مقاومت نفوذی این پلی‌مرها، محدودیت به کارگیری آن‌ها را در کاربردهای بسته‌بندی مرتفع ساخته و به لحاظ صنعتی نیز جایگزین مناسبی برای پلاستیک‌های موجود باشد.

## واژه‌های کلیدی

بسته‌بندی مواد غذایی، نانوکامپوزیت، مونت موریلونیت، پلی‌مر زیست تخریب‌پذیر و پلاستیک.

## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر با رویکرد گسترده جهان به فناوری نانو، استفاده از کامپوزیت‌های حاوی نانو ذرات، مشخصاً نانوذرات سیلیکایی در صنعت بسته‌بندی نیز با

فناوری نانو به عنوان علم پیش روی بشر در کمتر از یک دهه گذشته پیشرفت‌های قابل توجهی داشته است. به خصوص در زمینه صنایع غذایی و بسته‌بندی جایگزینی فناوری نانو به جای کاربردهای سنتی هر روز توسعه بیشتری از خود نشان می‌دهد. در صنعت بسته‌بندی استفاده از نانو کامپوزیت‌ها<sup>۳</sup> به دلیل خواص بسیار مطلوب و مناسب در حفظ کیفیت و سلامت ماده غذایی و نیز افزایش زمان ماندگاری مورد توجه محققان و صنعتگران قرار گرفته است. در صورتی که در ساختمان نانو کامپوزیت از پلی‌مرهای<sup>۴</sup> زیست سازگار با منشأ تجدیدپذیر مانند نشاسته، پروتئین، پلی‌ساکارید<sup>۵</sup> یا پلی‌مرهای زیست سازگار با منشأ پتروشیمیایی استفاده شود، می‌توان از حجم فزاینده انباشت مواد پلاستیکی، آلودگی محیط زیست و تکثیر گاز CO<sub>2</sub> ناشی از سوزاندن آن‌ها در طبیعت جلوگیری به عمل آورد. نانو کامپوزیت‌ها موادی هستند که از ترکیب نانو ذرات تهیه می‌گردند. پرکاربردترین تقویت‌کننده‌های نانو اندازه در پلی‌مرهای

۱- گروه مهندسی صنایع غذایی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵، تبریز، ایران.

(\* نویسنده مسئول: h\_jafarizadeh@sut.ac.ir;

hodajafarizadeh@yahoo.com)

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵، تبریز، ایران.

3- Nanocomposite

4- Polymers

5- Polysaccharide

6- Montmorillonite

7- Silica

8- Hectorite

9- Saponite

10- Hydrocarboni

11- Elasticity

نقش تقویت‌کنندگی دارد. ماتریس می‌تواند پلی‌مری، سرامیکی و یا فلزی باشد. از فیلرهایی<sup>۲</sup> که دارای یک بعد در ابعاد نانومتر هستند می‌توان به فیلرهای خاک رس یا سیلیکات‌های لایه‌ای اشاره نمود.

## ۲- کاربرد نانوکامپوزیت‌ها در بسته‌بندی مواد غذایی

شاخه‌های استفاده از نانوکامپوزیت‌ها در صنعت بسته‌بندی به طور کلی عبارتند از: بسته‌بندی حاوی نانو ذرات، بسته‌بندی هوشمند یا فعال، نانوکامپوزیت‌های زیست تخریب‌پذیر یا نانوبیوکامپوزیت‌ها<sup>[۵]</sup>.

### ۲-۱- بسته‌بندی مجهز به نانو ذرات

بالا بودن نسبت سطح به حجم نانو ذرات به طور فزاینده عملکرد مکانیکی ماده را بالا می‌برد مانند انعطاف‌پذیری، کاهش نفوذپذیری در برابر گازها، پایداری در برابر دما، رطوبت، اشعه فرابنفش و مقاومت در برابر اشتعال؛ همچنین استفاده از آن‌ها جرم مورد نیاز بسته‌بندی را حدود ۵٪ وزنی کاهش می‌دهد<sup>[۴]</sup>.

نانوکامپوزیت‌ها ابتدا از پلی‌مر و نانوذرات مونت موریلونیت (MMT) در سال ۲۰۰۱ ساخته شدند که دارای مقاومت حرارتی بالایی هستند<sup>[۶]</sup>. کامپوزیت‌های ساخته شده از پلی‌لاکتیک اسید<sup>۳</sup> (PLA) و نانوذرات MMT توانست مقاومت در برابر اشتعال را نیز تقویت کند<sup>[۷]</sup>. کامپوزیت‌های پلی‌اتیلن<sup>۴</sup> (PE) و اکسید سیلیکون<sup>۵</sup> (SiO<sub>2</sub>) نیز دوام بسته‌بندی را بهبود بخشید<sup>[۸]</sup>. همچنین جهت ایجاد مقاومت بسته‌بندی از نفوذ نور و اشعه از پلی‌وینیل کلراید<sup>۱</sup> (PVC) و MMT استفاده شد<sup>[۹]</sup>. به این ترتیب پلی‌مرهای ترکیب شده با نانو ذرات مورد توجه

حساسیت‌های خاصی به خصوص بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی در حال توسعه است. هدف اصلی از بسته‌بندی مواد غذایی حفظ ایمنی آن‌ها از عوامل فساد مانند نور، حرارت، رطوبت، اکسیژن، میکروارگانیسم‌ها و آلودگی‌هاست، فناوری نانو به طراحان اجازه تغییر در ساختار مواد در سطح مولکولی را می‌دهد به این صورت که با افزایش نسبت سطح به حجم، مواد با خصوصیات مطلوب‌تری تولید می‌شود<sup>[۱]</sup>. به طور اختصاصی، فناوری نانو در صنعت بسته‌بندی برای اهدافی از قبیل شناسایی باکتری‌های موجود در بسته‌بندی و از بین بردن آن‌ها، علائم نشان‌دهنده فساد و آلودگی و همچنین جهت بهبود خواص محافظتی بسته‌بندی به کار می‌رود<sup>[۲ و ۳]</sup>. در طول یک دهه گذشته توسعه در زمینه مواد زیست تخریب‌پذیر از منابع تجدیدپذیر با خواص مکانیکی و محافظتی بالا به عنوان یکی از تحقیقات مهم در صنعت پلاستیک در آمده است. مصرف سالانه پلاستیک در جهان از حدود ۵ میلیون تن در سال ۱۹۵۰ به حدود ۱۰۰ میلیون تن تا به امروز رسیده است. اغلب پلاستیک‌هایی که امروزه جهت بسته‌بندی یا سایر کاربردها به مصارف گوناگون می‌رسد؛ از منابع تجدیدناپذیر نفتی تولید می‌شوند و به طور کلی قابل تجزیه نیستند؛ از این میان تنها ۷/۵٪ پلاستیک‌ها مورد بازیابی و استفاده مجدد قرار می‌گیرند و ۳/۹۴٪ آن‌ها در طبیعت انباشته می‌شوند<sup>[۴]</sup>. یکی از عمده‌ترین مشکلات استفاده از بیوپلی‌مرها در صنایع بسته‌بندی، محدودیت آن‌ها در زمینه خواص مکانیکی، حرارتی و قدرت بازاریابی ضعیف آن‌هاست. با افزودن ترکیبات تقویت‌کننده به ساختمان این پلی‌مرها و تولید محصول به شکل کامپوزیت می‌توان بر محدودیت‌های مذکور فائق آمده و هرچه سریع‌تر در کاهش تولیدات پلاستیکی در جهان، گام برداشت. واژه نانو کامپوزیت به گروهی از مواد شامل دو فاز، که یکی از فازها دارای حداقل یک بعد در ابعاد نانومتری باشد، اطلاق می‌شود. از این دو فاز، یکی فاز پایه یا ماتریس<sup>۱</sup> است که قسمت اعظم وزن نانوکامپوزیت را تشکیل می‌دهد و دیگری فاز پرکننده که

### 1- Matrix

- 2- Filler
- 3- Poly Lactic Acid (PLA)
- 4- Polyethelene
- 5- Silicon oxide
- 6- Polyvinyl chloride

پژوهشگران قرار گرفته و در حال توسعه می‌باشد. جدای از بالا بردن خواص مکانیکی بسته‌بندی، استفاده از نانو ذرات می‌تواند اثرات مفید دیگری مانند خواص آنتی‌باکتریال<sup>۱</sup> داشته باشد؛ مثلاً نانو ذرات نقره در بسته‌بندی و یا در خود ماده غذایی باعث می‌شود تا عمر مفید ماده غذایی به دلیل عدم رشد میکروارگانیسم‌ها، افزایش یابد که البته پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه به دلیل واکنش بدن انسان به این نانو ذرات و احتمال به خطر افتادن سلامت وی هنوز با حساسیت بیشتری دنبال می‌گردد [۱۰].

## ۲-۲- بسته‌بندی فعال و هوشمند

بسته‌بندی فعال نوع جدیدی از بسته‌بندی مواد غذایی است که با روش‌های سنتی مقایسه می‌شود. در بسته‌بندی؛ واژه فعال به خود بسته‌بندی اطلاق می‌شود که قادر است طعم و بوی نامطلوب را از بین ببرد و رنگ و بوی محصول را بهبود بخشد. به عنوان مثال نانوذرات کربن و<sup>۲</sup> MWNT در پلی‌مر بسته‌بندی قادر است بوی انتشار یافته‌ی درون بسته را به خود جذب کند. [۱۱] در حال حاضر، بسته‌بندی هوشمند کاربردهای گسترده‌تری نسبت به بسته‌بندی فعال دارد. به طور کلی جنبه‌ی هوشمند بسته‌بندی مواد غذایی به اطلاعات نشان داده شده در مورد کیفیت ماده غذایی درون بسته‌بندی بر می‌گردد. به عنوان مثال بسته‌بندی مواد به همراه نانو سنسورها<sup>۳</sup> یا نانوکپسول‌ها می‌تواند فساد ناشی از میکروارگانیسم‌ها را با تغییر رنگ مشخص کند؛ یا در مواقع مورد نیاز با آزاد کردن مواد نگه‌دارنده از فساد محصول جلوگیری کند [۵].

امروزه شرکت‌ها افشانه تشخیص‌دهنده نانوبیولوژیست‌ها را ساخته که شامل پروتئین لومینسانس<sup>۴</sup> است. در این طرح افشانه سطح میکروب‌هایی مانند:

سالمینلا<sup>۵</sup> و ایکولی<sup>۶</sup> را پوشانده و از خود نوری ساطع می‌کند و با این روش، فساد مواد غذایی تشخیص داده می‌شود. این شرکت محصول خود را با نام بیومارک<sup>۷</sup> وارد بازار کرده است. در حال حاضر شرکت‌ها در حال ساخت افشانه‌هایی با روش‌های جدید است تا بتواند از آن‌ها در حمل‌ونقل دریایی استفاده کند. بعدها شرکت‌ها فیلم‌های بسته‌بندی را با نانوذرات تولید می‌کردند که سنسورهای<sup>۸</sup> هوشمندی موسوم به زبان الکترونیکی در آن‌ها تعبیه شده بود که می‌توانند میزان بسیار کم پاتوژن‌ها<sup>۹</sup> را تشخیص داده و تغییر رنگی را در بسته‌بندی ایجاد نمایند تا مصرف‌کنندگان را از فساد مواد غذایی داخل بسته آگاه کنند. همچنین امروزه سامانه‌های بسته‌بندی فعال را برای مصارف مواد غذایی مانند سبزیجات و میوه‌ها تولید شده است. انواع فیلم‌های بسته‌بندی فعال این شرکت با مشخصه‌های متفاوتی از جمله مهار اکسیژن، تولید دی‌اکسید کربن، حذف بخار آب، حذف اتیلن<sup>۱۰</sup> و انتشار اتانول<sup>۱۱</sup> تولید می‌شوند که عوامل فساد مواد غذایی را در بسته‌بندی کنترل می‌کنند [۲ و ۱۰].

## ۲-۳- نانو کامپوزیت‌های زیست تخریب‌پذیر

نانوکامپوزیت‌های زیست تخریب‌پذیر به موادی اطلاق می‌شوند که ساختمان پلی‌مری آن‌ها توسط میکروارگانیسم‌های موجود در طبیعت شکسته شده و در نهایت به مواد معدنی تبدیل می‌شوند. در چند سال اخیر، مورد توجه بسیاری از کشورهای پیشرفته قرار گرفته است. به منظور جلوگیری از بحران ناشی از پلاستیک‌های تجزیه‌ناپذیر در طبیعت، استفاده از این مواد رونق چشمگیری داشته است. به طور کلی، کامپوزیت‌های

5- Salminella

6- E. coli

7- Biomark

8- Sensor

9- Pathogenic

10- Ethylene

11- Etanol

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

1- Antibacterial

2- Multiwall carbon nanotube

3- Nansensor

4- Nano bio-luminescens

۸۰٪ جعبه‌های شکلاتی موجود در بازار را پوشش می‌دهد [۱۲].

یکی از شرکت‌های آسیایی گروه نانوپلی‌مر کامپوزیت<sup>۳</sup> روی مواد کامپوزیتی رس - نایلون با خواص نفوذناپذیری جهت استفاده در بسته‌بندی‌های غذایی و کاربردهای خودرو متمرکز است. شرکت وریدران<sup>۴</sup> از ترکیبات<sup>۵</sup> نانو کامپوزیت‌ها در ساخت بطری‌های پلاستیکی نوشیدنی‌ها استفاده کرده است. ایم‌پرن<sup>۶</sup> نوعی پلاستیک است که با نانوذرات خاک رس آمیخته و پلاستیک‌هایی به سختی شیشه ولی محکم‌تر را به وجود آورده است که نسبت به شیشه شکنندگی کمتری دارند. لایه نانو ذرات به گونه‌ای طراحی شده که فرار مولکول‌های دی‌اکسید کربن از نوشیدنی و از نفوذ مولکول‌های اکسیژن به درون آن جلوگیری کرده و در نتیجه باعث حفظ تازگی و افزایش زمان ماندگاری محصول می‌شود. شرکت‌های آلمانی کیسه پلاستیکی با نام دورتن<sup>۷</sup> ku2-2601 تولید کرده‌اند که از محصولات موجود در بازار سبک‌تر و محکم‌تر است، همچنین مقاومت بیشتری در برابر گرما از خود نشان می‌دهد. هدف اولیه از تولید پلاستیک‌های بسته‌بندی مواد غذایی، جلوگیری از خشک شدن محتویات آن‌ها و محافظت در مقابل رطوبت و اکسیژن است. پوشش جدید غنی از نانوذرات سیلیکات است. این نانوذرات تا حد زیادی از نفوذ اکسیژن، گازهای دیگر و رطوبت جلوگیری می‌کنند و فساد مواد غذایی را به تعویق می‌اندازند. شرکت‌های ژاپنی نانوذرات رسی تحت نام ایمپرن<sup>۸</sup> تولید می‌کند. بطری‌های PET، فیلم‌ها و ظروف شکل‌دهی حرارتی شده از دیگر محصولات این شرکت هستند که در آن‌ها از نانوذرات رس استفاده می‌شود.

همچنین در آمریکا از لاینزهای ممانعت‌کننده نانویی برای تولید درب بطری استفاده می‌کند. شرکت‌های

تخریب‌پذیر از پلی‌لاکتیک اسید<sup>۱</sup> (PLA) و نانوذرات سیلیکاتی مونت موریلونیت ساخته می‌شوند. مونت موریلونیت ماده‌ای است که در طبیعت به طور گسترده از خاک‌های رس موجود در اطراف مناطق آتشفشانی قابل استحصال است. وجود ساختمان لایه لایه در نانوکامپوزیت ساخته شده از آن، قدرت بالایی در برابر نفوذ گازها از خود نشان می‌دهد. این خاصیت به هنگام استفاده از هر دو ماده مونت موریلونیت و پلی‌لاکتیک اسید قوی‌تر شده و باعث شده است که نانوکامپوزیت PLA و نانوذرات سیلیکاتی مونت موریلونیت پتانسیل بیشتری در کاربرد بسته‌بندی مواد غذایی به خصوص گوشت، پنیر و غلات از خود نشان دهد [۵].

### ۳- کاربرد نانوکامپوزیت‌های تخریب‌پذیر در صنعت

با توسعه به کارگیری از فناوری جدید بسته‌بندی و وضع قوانین بین‌المللی به تدریج سرمایه‌های صنعتگران به این قسمت روان شده است به طوری که بیش از ۳۵ مؤسسه تحقیقاتی بین‌المللی با مشارکت حدود ۱۳ کشور اروپایی فعالیت‌های تحقیق و صنعتی‌سازی بیوپلی‌مرهای نانوکامپوزیت بر پایه نانو رس را جهت مقاوم‌سازی و ضد آب نمودن مواد بسته‌بندی آغاز کرده‌اند. سازمان تحقیقات علمی و صنعتی استرالیا نیز اقدام به تولید نانوکامپوزیت‌های قابل احتراق و همچنین استفاده مجدد به عنوان مواد مغذی و کود گیاهی نموده است.

امروزه شرکت‌ها اقدام به تولید بیوپلی‌مرهای نانوکامپوزیتی با استفاده از پارالوئید<sup>۲</sup> BPM-500 کرده‌اند که موجب افزایش قدرت پلی‌لاکتیک اسید می‌شود.

همچنین فناوری‌ای به دست آمده که به کمک آن می‌توان اقدام به تولید نانوکامپوزیت‌هایی نمود که در حال حاضر

3- Nanopolymer compisities crop

4- Voridran

5- Impern

6- Impern

7- Durethan

8- Impremn

1- Polylactic acid

2- Paraloid

آمریکایی در حیطه‌های نظامی با دولت‌های مختلف و NASA همکاری دارد. این شرکت‌ها با تولید بسته‌بندی‌های چند لایه از<sup>۲</sup> برای افزایش ماندگاری محصول استفاده می‌کند. شرکت ژاپنی کراری<sup>۳</sup> فیلم‌های pet با پوشش نانوکامپوزیت‌های پلی‌مری تولید می‌کند. این فیلم‌ها شامل لایه ممانعت‌کننده با ضخامت یک میکرون و با قابلیت استریلیزه<sup>۴</sup> شدن است، شفافیت و قابلیت چاپ بسیار بالایی داشته و قابل استفاده در مایکروویو است. از دیگر محصولات این شرکت ژاپنی می‌توان به نانو فیلم‌های نایلونی پوشش داده با نانوکامپوزیت‌ها اشاره کرد. امروزه شرکت محصول تجاری به بازار عرضه کرده است به نام گلاسن<sup>۵</sup> که در آن پوشش‌های اکسیدسیلیس با ظرفیت‌های مختلف و با ضخامت ۴۰ تا ۶۰ نانومتر به عنوان ممانعت‌کننده‌های نانویی در بطری‌های PET نوشیدنی استفاده می‌کند [۱۰ و ۱۲].

#### ۴- خواص و مزایای استفاده از نانوکامپوزیت

نانوییو کامپوزیت، آمیزه‌ای از پلی‌مر به همراه نانوذرات آلی یا غیر آلی با اندازه، شکل، سطح و خواص شیمیایی مخصوص، از پلی‌مرهای طبیعی مانند پروتئین، نشاسته، پکتین و سایر پلی‌ساکاریدها ساخته شده‌اند. ویژگی آبدوستی بالا، یکی از مهم‌ترین مشکلات پلاستیک‌های بسته‌بندی بر پایه بیوپلی‌مرهاست و ترکیب آن‌ها با پلی‌مرهای سنتزی<sup>۶</sup> سازگار با آن‌ها و استفاده از نانوذرات مختلفی به عنوان پرکننده، روش‌های بهبوددهنده‌ای هستند که در سال‌های اخیر مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته‌اند. نانو ذرات غیر آلی وسیعی برای اضافه شدن به این پلی‌مرها شناسایی شده‌اند. پرکننده‌های نانو شامل لایه‌هایی از نانوذرات خاک رس، نانو فیبرهای سنتزی، نانو سلولز رشته‌ای و یا نانو تیوب‌های کربنی هستند. که از بین این‌ها لایه‌های

سیلیکایی (مونت‌موریلونیت) توجه زیادی را در بسته‌بندی به خود معطوف کرده است که به دلیل سهولت دسترسی و ارزان بودن، کیفیت مطلوب و نیز آسانی نسبی فرایند تولید آن می‌باشد [۴]. از مزایای مهم استفاده از نانوکامپوزیت‌ها به عنوان جایگزین پوشش‌های بسته‌بندی فعلی می‌توان به افزایش مقاومت حرارتی و مکانیکی، کاهش وزن، افزایش بازدارندگی در برابر نفوذ اکسیژن، دی اکسید کربن و اشعه فرابنفش اشاره کرد. در کنار این خواص، با افزودن نانو ذرات فلزاتی مثل نقره به ساختمان نانوکامپوزیت می‌توان به نانوکامپوزیت‌ها خاصیت آنتی‌میکروبی نیز بخشید که باعث مهار رشد میکروارگانیسم‌های سمی و فاسدکننده می‌شود [۱۳].

در طراحی ساختمان نانوکامپوزیت‌ها به دلیل ایجاد لایه‌های متخلخل این امکان وجود دارد که اجازه خروج هوا و برخی آنزیم‌های مخل به محیط خارج داده شود ولی از ورود آن‌ها به داخل سامانه جلوگیری به عمل آید، به این ترتیب، عمر ماده خوراکی بدون نیاز به افزودن مواد نگه‌دارنده افزایش می‌یابد. اصولاً میوه‌جات و برخی محصولات کشاورزی با تولید گازهایی چون اتیلن موجب رسیدن سریع‌تر محصول و در نتیجه فساد زودرس می‌شوند، نانوکامپوزیت‌ها این توانایی را دارند که این گازها را تجزیه کرده و باعث افزایش زمان ماندگاری آن‌ها شوند [۱۴].

#### ۵- ساختمان نانوکامپوزیت

در واقع نانو کامپوزیت‌ها مواد نانو ساختار هیبریدی<sup>۷</sup> هستند که از ترکیب یک ماده غیر آلی مانند سیلیکات، کربن، فلزات و یا اکسیدهای فلزی در ابعاد نانو و یک بخش پلی‌مری شامل پلی‌مر ترموپلاستیک<sup>۸</sup> تشکیل شده‌اند که درصد قسمت نانو ذرات ۲٪ الی ۸٪ وزنی ترکیب را شامل می‌شود. در قسمت پلی‌مری می‌توان از بیوپلی‌مرهای

1- National aeronautics and space administration

2- Nanolay

3- Kuraray

4- Sterilization

5- Glaskin

6- Synthetic

7- Hybrid

8- Thermoplastic

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

## ۶- ساختمان و خصوصیات سیلیکای

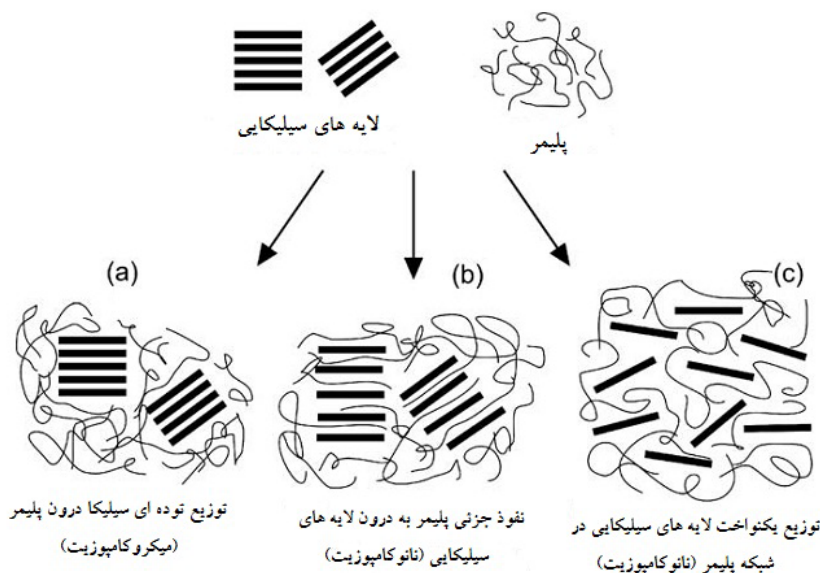
### مونت موریلونیت

در حال حاضر، تمایل صنعت بیشتر به استفاده از جامدات غیر آلی مانند سیلیکا یا خاک رس به عنوان بهترین و پرکاربردترین تقویت‌کننده‌ی ساختمان پلی‌مری معطوف شده است. به طور کلی سیلیکای لایه‌ای دارای ساختمان ورقه مانند است که شامل یک لایه دو بعدی است؛ که حدود 1nm ضخامت داشته و طول آن از 300nm تا چند میکرون می‌باشد و در پلی‌مر باعث افزایش قدرت نفوذ ناپذیری مولکول‌ها می‌گردد.

گسترده‌ترین نوع خاک رس مورد استفاده به عنوان نانو ذرات پرکننده، نانوذرات سیلیکایی مونت موریلونیت می‌باشد که خاک رسی متشکل از لایه‌های سیلیکا/آلومینای هیدراته<sup>۱</sup> است و در آن ورقه‌های هشت ضلعی آلومینیوم هیدروکسید میان دو لایه چهار ضلعی متشکل از اتم‌های سیلیکون قرار گرفته‌اند. در بین این لایه‌های موازی نیروهای ضعیف الکترواستاتیک<sup>۲</sup> برقرار است (شکل ۲).

طبیعی مانند پلی‌لاکتیک اسید یا سلولز استفاده کرد چرا که برای سلامت مصرف‌کنندگان مضر نبوده و زیست تخریب پذیر نیز هستند [۱۵].

تلفیق دو بخش آلی و غیر آلی در ساختمان بسته‌بندی از طرفی موجب افزایش استحکام خود محافظ شده و از طرف دیگر، تجزیه مواد بسته‌بندی را بعد از مصرف تسهیل می‌کند. در کامپوزیت‌های معمولی زنجیرهای پلی‌مر در فضای بین لایه‌ای نفوذ نکرده و ذرات خاک رس به صورت خوشه‌ای در ماتریس پلی‌مر پخش می‌شوند. در این حالت به دلیل برهم کنش ضعیف ماتریس و پرکننده، خواص مطلوبی به دست نمی‌آید و حتی در برخی موارد ذرات خاک رس به عنوان نقص‌های ساختاری عمل می‌کنند. در نانوکامپوزیت‌های خاک رس بسته به میزان برهم کنش سطحی بین ماتریس پلی‌مر و سیلیکات لایه‌ای، سه حالت تولید نانو ذرات سیلیکا در درون پلی‌مر چنانکه در (شکل ۱) نشان داده شده است، حاصل می‌گردد [۱۶].



شکل ۱- ساختمان نانوکامپوزیت (حالت‌های توزیع نانوذرات سیلیکا در درون پلی‌مر) [۱۶]

1- Compressible

2- Electrostatic

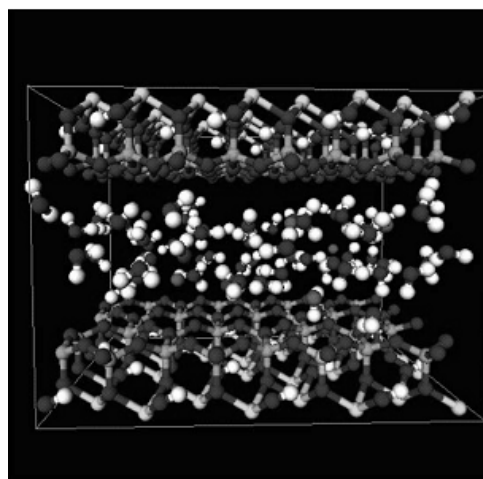
تخریب‌پذیر یا پلی‌مرهای سبز که هم از منابع تجدیدپذیر و هم از منابع نفتی تولید می‌شوند. اغلب پلی‌مرهای سبز با منبع تجدیدپذیر را در این حوزه، پلی‌لاکتیک اسید (PLA)، پلی‌هیدروکسی بوتیرات<sup>۱</sup> (PHB)، نشاسته ترموپلاستیک<sup>۷</sup> (TPS)، سلولز<sup>۸</sup>، ژلاتین<sup>۹</sup> و کیتوسان<sup>۱۰</sup> تشکیل می‌دهند و از پلی‌مرهای زیست‌سازگار با منابع هیدروکربنی نیز می‌توان به پلی‌بوتیلن سوکسینات<sup>۱۱</sup> (PBS)، پلی‌وینیل الکل<sup>۱۲</sup> (PVA)، پلی‌کاپرولاکتون<sup>۱۳</sup> (PCL) و پلی‌مرهای آلیفاتیک<sup>۱۴</sup> اشاره کرد.



شکل ۲- مسیر نفوذ گاز و رطوبت از نانوکامپوزیت رس / پلی‌مر [۱۷]

## ۸- آلی‌سازی مونت موریلونیت جهت سازش‌پذیری با پلی‌مر

توزیع یکنواخت مونت موریلونیت درون بیشتر پلی‌مرهای آلی آسان نیست، زیرا این نانو ذرات دارای سطحی آبدوست هستند، رس ارگانیک<sup>۱۵</sup> یا آلی به محصولی گفته می‌شود که از اندرکنش میان سیلیکا (مونت موریلونیت) با ترکیبات آلی ساخته می‌شود و کاربردهای گسترده‌ای در تولید نانوکامپوزیت دارند. مرحله آلی‌سازی خاک رس، مهم‌ترین گام در ایجاد یک توزیع یکنواخت و متناسب درون پلی‌مر می‌باشد (شکل ۳). در فرایند آلی‌سازی، انرژی سطح سیلیکا که به صورت قطبی است؛ کاهش می‌یابد و برای آمیختگی با پلی‌مرهای آلی مهیا می‌شود. مونت موریلونیت ارگانیک (OMMT) از تعویض یونی کاتیون‌های<sup>۱۶</sup> غیر آلی MMT با کاتیون‌های آلی یون



شکل ۳- تصویر آرایش فضایی ساختمان مونت موریلونیت [۲۰]

## ۷- انواع پلی‌مرهای قابل استفاده در نانوکامپوزیت حاوی مونت موریلونیت

به طور کلی طیف گسترده‌ای از پلی‌مرها این قابلیت را دارند که در کامپوزیت‌های حاوی سیلیکایی به کار گرفته شوند. متداول‌ترین آن‌ها عبارتند از: وینیل پلی‌مرها، پلی‌مرهای قابل چگالش<sup>۱</sup> مانند پلی‌آمید<sup>۲</sup>، پلی‌اولفین‌ها<sup>۳</sup> مثل پلی‌پروپیلن<sup>۴</sup> و پلی‌اتیلن<sup>۵</sup>، همچنین پلی‌مرهای زیست

- 6- Polyhydroxy butyrate
- 7- Thermoplastic starch
- 8- Cellulose
- 9- Gelatin
- 10- Chetosan
- 11- Polybutylene succinate
- 12- Ethylene vinyl alcohol
- 13- Poly capro lactone
- 14- Aliphatic
- 15- Organic
- 16- Cation

- 1- Condensation
- 2- Poly amid
- 3- Polyolefines
- 4- Polypropylene
- 5- Polyethylene



آمیختگی حاصل شود و قسمت غیر قطبی پلی‌مر و قطبی نانو ذرات توسط این محلول در کنار هم توزیع شود. [۱۶] سه روش عمده برای تولید نانویوکامپوزیت در ادامه آمده است.

### ۹-۱- روش انحلال بین لایه‌ای<sup>۴</sup>

این روش بر اساس انحلال و تورم نانو ذرات در درون یک حلال و سپس جایگزینی پلی‌مر در بین شبکه متورم نانوذرات به جای حلال قبلی می‌باشد. برای نانوذرات سیلیکایی مونت موریلونیت، به عنوان یکی از پرکاربردترین مواد در ساخت آن می‌باشد، نانوذرات سیلیکایی مونت موریلونیت ابتدا آن را در درون یک حلال مانند آب، کلروفرم<sup>۵</sup> یا تولوئن<sup>۶</sup> قرار داده تا صفحات سیلیکایی درون حلال متورم شوند و آماس کنند سپس پلی‌مر با قابلیت انحلال‌پذیری در آب مثل پلی‌وینیل الکل (PVA)، پلی‌وینیل پیرولیدون<sup>۷</sup> (PVP) یا پلی‌اتیلن اکسید<sup>۸</sup> (PEO) با محلول موجود آمیخته شده و زنجیره پلی‌مری به فضای بین لایه‌های سیلیکایی نفوذ کرده و جای حلال قبلی را می‌گیرد. سپس حلال قبلی از ساختمان لایه لایه نانوسیلیکات و پلی‌مر زدوده می‌شود. برای چنین فرایندی

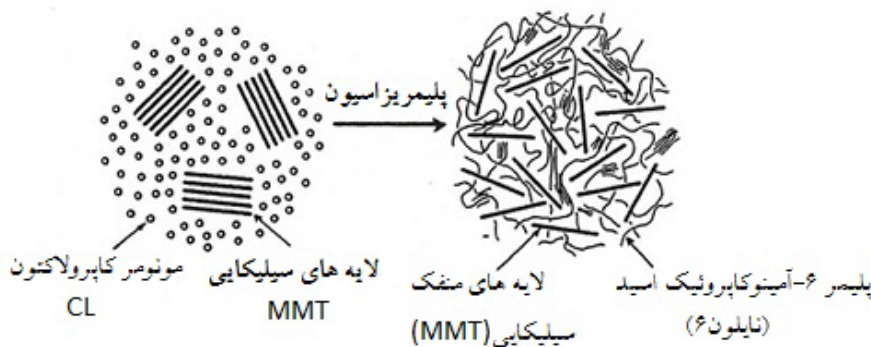
آمونیم<sup>۱</sup> ساخته می‌شود و قدرت سازش‌پذیری بالایی با پلی‌مر آلی دارد.

روش دیگر ایجاد یک نانو کامپوزیت یکنواخت بین سیلیکا و پلی‌مر استفاده از سورفکتنت<sup>۲</sup> می‌باشد. سورفکتنت‌ها قادرند فواصل موجود میان لایه‌های رس را افزایش دهند و توزیع پلی‌مر میان این لایه‌ها را یکنواخت سازند [۱۸].

### ۹- روش‌های تولید نانوذرات سیلیکایی

#### مونت موریلونیت

به طور کلی روش‌های مختلفی برای تولید نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد و در انتخاب هر کدام از این روش‌ها، خواص فیزیکوشیمیایی نانو ذرات و پلی‌مر نقش مهمی ایفا می‌کند. اصول کلی همه روش‌ها به این صورت است که ابتدا نانوذرات به محلول‌های آلی مانند نمک‌های آمونیومی آغشته می‌شوند. این ترکیبات که محلول‌های بین لایه‌ای نام دارند برای دو هدف عمده استفاده می‌شوند؛ اول اینکه از به هم چسبیدن نانوذرات و تشکیل پلاکت<sup>۳</sup> جلوگیری کند و دوم اینکه بین نانو ذرات و پلی‌مر، سازش و



شکل ۴- سنتز نانوکامپوزیت مونت موریلونیت / نایلون ۶ به روش پلیمریزاسیون لایه لایه [۱۹]

- 4- Solution intercalation
- 5- Chloroform
- 6- Toluene
- 7- Polyvinylpyrrolidone
- 8- Polyethylene oxide

- 1- Ammonium
- 2- Surfactant
- 3- Platelets



باید انرژی آزاد گیبس<sup>۱</sup> دارای مقادیر منفی باشد تا نیرو محرکه لازم برای نفوذ پلی‌مر به درون شبکه لایه‌ای مونت‌موریلونیت فراهم گردد تا آنتروپی<sup>۲</sup> سامانه افزایش یافته و مولکول‌های حلال پس زده شوند (شکل ۴).

در این روش باید جفت پلی‌مر و حلال مخصوص متناسبی استفاده شود و همچنین باید پلی‌مرهای ناقطبی یا با قطبیت کم برای تولید شبکه نانوکامپوزیت استفاده گردد [۴].

### ۹-۲- روش پلیمریزاسیون لایه لایه<sup>۳</sup>

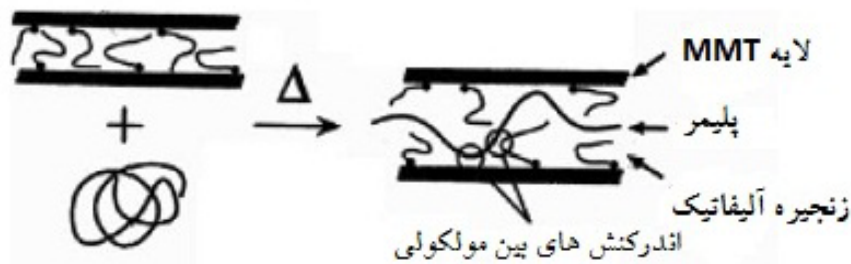
در این روش لایه‌های سیلیکایی در یک مونومر مایع یا محلول حاوی مونومر متورم شده سپس فرایند پلیمریزاسیون با استفاده از یک شروع‌کننده<sup>۴</sup> مناسب برای مخلوط مونومر و نانوذرات توسط حرارت و تابش انجام می‌گیرد [۴].

### ۹-۳- روش شبکه لایه لایه ذوبی

اخیراً روش شبکه لایه‌ای ذوبی<sup>۵</sup> به صورت یک روش استاندارد برای تهیه نانوکامپوزیت‌های متشکل از سیلیکات درآمده است و در مقایسه با دو روش قبلی از مزایای زیادی برخوردار است. برای مثال در این روش، نیازی به استفاده از حلال آلی نیست و با ذوب مستقیم، نانوکامپوزیت تهیه می‌شود، لذا پساب ناشی از حلال آلی وجود نداشته و به لحاظ محیط زیستی اهمیت دارد.

در این فرایند ترکیب پلی‌مر و سیلیکات لایه لایه، در حال ایستا یا تحت تنش، گرم می‌شوند تا دمای مخلوط به بالای دمای نرم شدن پلی‌مر برسد. در طی زمان گرم کردن، زنجیره پلی‌مر، از شبکه پلی‌مری ذوب شده و به میان لایه‌های سیلیکایی مونت موریلونیت ارگانیک (OMMT) نفوذ می‌کند. در نانوکامپوزیت‌های مختلف، ایجاد شبکه پویسته پویسته با این روش به میزان نفوذپذیری شبکه پلی‌مری بستگی دارد. به این ترتیب، کامپوزیت‌هایی که با روش پلی‌مریزاسیون یا به کمک حلال قادر به تولید نبودند با این روش قابل بهره‌برداری هستند. در روش ذوبی با میزان نانوذرات کم، خواص مکانیکی و حرارتی نانوذرات سیلیکایی مونت‌موریلونیت مانند قابلیت انبساط و انقباض و مقاومت حرارتی بالا می‌رود و همزمان دمای شیشه‌ای شدن نانوکامپوزیت به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد [۴].

تصاویر مربوط به SEM<sup>۶</sup> نانوکامپوزیت ساخته شده از OMMT<sup>۷</sup> و پلی‌مر نشاسته ترموپلاستیک<sup>۸</sup> TPS در (شکل ۵) آورده شده است. شکل a مربوط به TPS خالص می‌باشد در حالی که اشکال b, c, d و e مربوط به TPS/OMMT با غلظت‌های ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد وزنی می‌باشند.

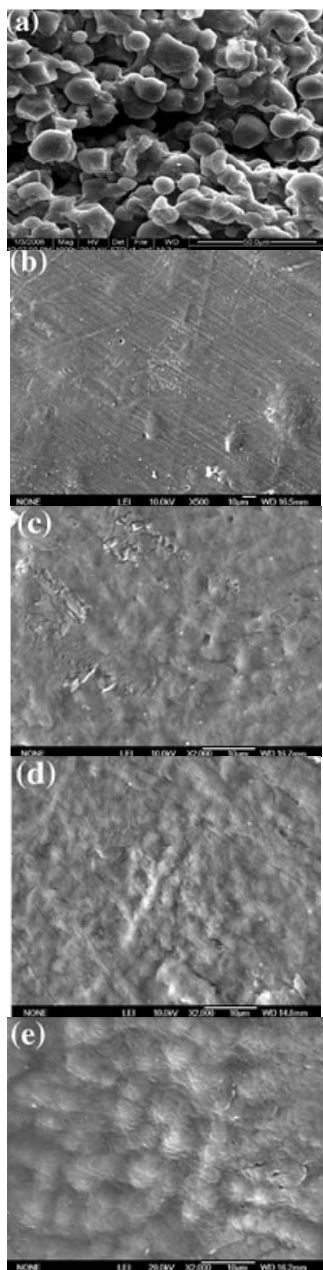


شکل ۵- تولید نانوذرات سیلیکایی مونت موریلونیت / پلی‌مر به روش ذوبی [۱۹]

6- Scanning electron microscope  
7- Organic activated montmorillonite  
8- Thermoplastic starch

1- Gibbs free energy  
2- Entropy  
3- In situ intercalative polymerization  
4- Initiator  
5- Melt intercalation

پلیمریزاسیون<sup>۸</sup> درون فضای بین لایه‌ای خاک رس و در داخل فاز پیوسته پلی مری را مطالعه نمود. با آنالیز گرما وزنی<sup>۹</sup> (TGA)، کاهش وزن یک ماده به صورت تابعی از دما به دست می‌آید. با استفاده از TGA می‌توان موفقیت‌آمیز بودن اصلاح خاک رس با مواد آلی را نانوکامپوزیت‌ها، بررسی پایداری حرارتی آن‌ها می‌باشد،



شکل ۶- تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت [۱۷]

## ۱۰- روش‌های آنالیز نانوکامپوزیت‌ها

روش‌های مختلفی برای آنالیز کمی و کیفی خواص نانوکامپوزیت‌ها و همچنین ساختار میکروسکوپی آن‌ها وجود دارد که هر یک از این روش‌ها متناسب و مختص نانو کامپوزیت‌های گوناگون می‌باشد و در موارد خاص به کار می‌روند. یکی از مهم‌ترین ابزار آنالیز نانوکامپوزیت‌ها، پراش (تفرق، روشی برای مطالعه ساختار مواد بلوری) اشعه ایکس<sup>۱</sup> (XRD) می‌باشد. آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۲</sup> (TEM) یک روش بصری است که به کمک آن می‌توان مورفولوژی<sup>۳</sup> خاک رس را در سطوح نانومتری مشاهده نمود. در صورت تلفیق تصاویر TEM و طیف XRD ساختار واقعی نانوکامپوزیت آشکار می‌گردد. در روش XRD کل نمونه بررسی می‌شود، اما در آنالیز TEM تنها بخش بسیار کوچکی از کل نمونه را می‌توان مطالعه نمود. (شکل ۶) این مسئله اصلی‌ترین محدودیت روش TEM است. در نانوکامپوزیت‌ها، کروماتوگرافی اندازه تدری<sup>۴</sup> (SEC) عمدتاً برای تعیین جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی ماتریس پلیمری به کار می‌رود. بنابراین با استفاده از SEC می‌توان تأثیر خاک رس بر جرم مولکولی و PDI<sup>۵</sup> پلی مر را مطالعه نمود. یکی از اصلی‌ترین مشکلات استفاده از SEC در آنالیز نانوکامپوزیت‌ها، لزوم جدا نمودن زنجیرهای پلی مر از ذرات خاک رس می‌باشد که گاهی اوقات انجام این کار دشوار است. البته در صورت جدا نمودن زنجیرهای پلی مر از ذرات خاک رس، اطلاعات ارزشمندی در مورد اختلاف جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی زنجیرهای آزاد و متصل به ذرات خاک رس به دست می‌آید. از این اطلاعات می‌توان سینتیک<sup>۶</sup>

- 1- X-Ray diffraction
- 2- Transmission electron microscopy
- 3- Morphology
- 4- Nanocomposite
- 5- Size exclusion chromatography
- 6- Polydispersity Index
- 7- Kinetics

- 8- Polymerization
- 9- Thermogravimetric analysis

زنجیره‌های پلی‌مری در ظروف و فیلم‌های بسته‌بندی مواد غذایی باعث کاهش حجم آزاد و محدود گرداندن مهاجرت و حرکت منومرها و زنجیره‌های پلی‌مری به سمت مواد غذایی می‌گردد.

بررسی نمود و میزان یون‌های تعویض شده را به دست آورد، اما کاربرد اصلی TGA در مورد اصولاً به واسطه حضور خاک رس در ساختار نانوکامپوزیت، پایداری حرارتی این مواد بهتر از پلی‌مر خالص است. گفته می‌شود ذرات خاک رس از خروج مواد گازی شکل حاصل از تخریب پلی‌مر جلوگیری می‌کند، در نتیجه کاهش وزن کمتری نسبت به پلی‌مر خالص مشاهده می‌شود.

با آنالیز مکانیکی دینامیکی<sup>۱</sup> (DMA) خواص مکانیکی دینامیکی نانوکامپوزیت به صورت تابعی از دما به دست می‌آید [۲۱ و ۲۲].

## ۱۱- نتیجه گیری

نفوذ اکسیژن مسأله سازترین عامل در فساد محتویات بسته‌بندی است زیرا این عنصر باعث فساد چربی مواد غذایی و همچنین تغییر رنگ آن‌ها می‌شود. در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی، استفاده از خاک مونت مورلونیوم به عنوان جزء افزودنی نانو به انواع پلی‌مرها از جمله پلی‌اتیلن، پلی‌استر، نایلون و نشاسته باعث تولید فیلم‌های پلاستیکی جدید با استفاده از این نانوذرات گردیده و این صنعت را متحول ساخته است. در واقع فیلم‌های بسته‌بندی حاوی نانوذرات سیلیکایی مونت مورلونیوم این قابلیت را دارند که از نفوذ اکسیژن، دی‌اکسید کربن و رطوبت به داخل ظرف جلوگیری کنند. دلیل این موضوع در پلاستیک‌های جدید این است که این نانوذرات به صورت زیگزاگ قرار گرفته‌اند و مانند سدّی از عبور اکسیژن ممانعت می‌کنند. به این ترتیب ظروفی که در ساختار آن‌ها از فیلم‌های نانوکامپوزیت استفاده شده است، باعث افزایش ماندگاری ماده غذایی می‌شوند. همچنین با استفاده از نانوذرات سیلیکایی مونت مورلونیوم می‌توان ظروف نانوکامپوزیت سبک، محکم و مقاوم به حرارت و دارای خاصیت ضد میکروبی جهت بسته‌بندی مواد غذایی تولید نمود. از همه مهم‌تر، برهم‌کنش‌های بسیار قوی در سطح مولکولی بین نانوذرات سیلیکایی مونت مورلونیوم و

## ۱۲- منابع

1. Brody A. "Nano and food packaging technologies converge". *Food Technol.* 60(3):92-94. 2006.
2. Costa C. Nanocomposites to extend the shelf life of ready to use fruit and vegetables. 14th Workshop on the Developments in the Italian PhD Research on Food Science Technology and Biotechnology – University of Sassari, Oristano; Sep 16-18. 2009.
3. De Azeredo HMC. "Nanocomposites for food packaging applications". *Food Res Int.* 42(9):1240-1253. 2009.
4. Zhao R, Torley P and Halley PJ. "Emerging biodegradable materials: starch- and protein-based bio-nanocomposites". *J. Mater Sci.* 43:3058-3071. 2008.
5. Wei H, YanJun Y, NingTao L and LiBing W. Application and safety assessment for nano-composite materials in food packaging. *Chinese Sci. Bull.* 56 (12): 1216-1225. 2011.
6. Kotsilkova R, Petkova V and Pelovski Y. "Thermal analysis of polymersilicate nanocomposites". *J Therm Anal Calorim.* 64: 591-598. 2001.
7. Ray SS, Maiti P, Okamoto M, Yamada K and Ueda k. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties. *Macromolecules.* 35: 3104-3110. 2002.
8. Wang KK, Koo CM and Chung IJ. "Physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite blown films". *J. Appl Polym Sci.* 89:2131-2136. 2003.

## 1- Dynamic mechanical analysis

- to processing. Prog. polym. Sci.2003; 28 1539–1641. 2003.
20. Sinha Ray S and Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites. Progress in materials science 2005; 50 962–1079. 2005.
21. Vaia RA, Ishii H and Giannelis EP. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. Chem. Mater., 5(12): 1694-1696. 1993.
22. Pinnavaia TJ and Beall GW. Polymer-clay nanocomposites. Wiley series in polymer science. Chichester, england; New York: Wiley, 2000.
9. Wan C, Qiao X, Zhang Y and Zhang Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. Polym Test, 22 (4): 453–461. 2003.
10. Timothy VD. “Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors”. J. Colloid interface Sci. 363(1):1-24. 2011.
11. del N M, Cannarsi M, Altieri C, Sinigaglia M and Favia p. “Effect of Ag-containing nano composite active packaging system on survival of alicyclobacillus acidoterrestris”. J Food Sci. 69: 79–E383. 2004.
12. Han W, Yu Y J, Li N T . Application and safety assessment for nano-composite materials in food packaging. Chinese Sci Bull, 56: 1216–1225, doi: 10.1007/s11434 0104326-6. 2011.
13. Sondi I and Salopek-Sondi B. “Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria”. J. Colloid interface Sci. 275:177–182. 2004.
14. Hu AW and Fu ZH. Nano technology and its application in packaging and packaging machinery. Packaging Eng. 24:22–24. 2003.
15. Sorrentino A, Gorrasi G and Vittoria V. “Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications”. Trends food Sci.technol.:18, 84 –95. 2007.
16. Sozer N and Kokini JL. Nanotechnology and its applications in the food sector. Trends biotechnol. 27(2): 82-89. 2009.
17. Ren P, Shen T, Wang F, Wang X, Zhang Z. “Study on Biodegradable Starch/ OMMT Nanocomposites for packaging applications”. J. Polym. environ. 17(3):203-207. 2009.
18. Henriette M.C. de Azeredo. “Nanocomposites for food packaging applications”. Food research international. 42 (2009) 1240–1253. 2009.
19. Sinha Ray S and Okamoto M. Polymer/layered silicate nano composites: a review from preparation

### آدرس نویسنده

تبریز - شهر جدید سهند - پردیس دانشگاه  
صنعتی سهند - ساختمان علامه جعفری -  
دانشکده مهندسی شیمی - کد پستی ۱۹۹۶ -  
۵۱۳۳۵