

Experimental Study of Poly(vinyl acetate)/ Diamond Nanocomposites

Esmail Motazedian, Nadia Esfandiari*

*Department of Chemical Engineering, Marvdasht Branch, Islamic
Azad University, Marvasht, Iran

Abstract

Research subject: Nanocomposites are a new class of materials that at least one of their main constituents is in the range of 1 to 100 nanometers at least in one dimension. Typically, nanocomposites have different distinguished and superior properties in terms of mechanical and physical properties than conventional composites.

Research approach: In this study, poly(vinyl acetate) was prepared by emulsion polymerization for being used as polymer matrix. Then the diamond nanoparticles were modified with silane coupling agent. Finally, poly(vinyl acetate)/diamond nanocomposite was prepared and analyzed with 1.5, 1, 0.5 and 2 wt% of modified diamond nanoparticles. To determine the properties and structure of the nanocomposites, FTIR, TGA, RMS, FESEM, contact angle measurements, and oxygen permeation analysis were used.

Main results: FTIR analysis revealed that modification of the diamond nanoparticles with the silane coupling agent was well performed. FESEM images showed that homogeneous nanocomposites were obtained. Oxygen permeability in poly(vinyl acetate)/diamond nanocomposite film decreased with increasing the percentage of modified nanoparticles in the nanocomposite, proposing the potential applicability of the nanocomposite as a fruit preservative coating. Water contact angle measurement of poly(vinyl acetate)/diamond nanocomposite showed that by increasing the amount of the modified diamond nanoparticles from 0.5 to 2 wt. %, hydrophobicity of the nanocomposite film increased. Increasing the amount of nanoparticles to an optimum level in the nanocomposite, increased the efficiency of the nanocomposite through enhanced properties such as heat resistance and tensile strength.

key words

Poly(vinyl acetate)
Diamond Nanoparticle
Composite
Contact Angle
Permeability

*To whom correspondence should be addressed:
esfandiari_n@miau.ac.ir

پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

مطالعه تجربی نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیل استات) / الماس

اسماعیل معتضدیان، نادیا اسفندیاری*

گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای

سال چهارم، شماره ۱، نسخه ۱

بهار ۱۳۹۹، صفحه ۱۱۸-۱۰۹

چکیده

نانوکامپوزیت‌ها گروه جدیدی از مواد هستند که اندازه حداقل یک جزء از اجزای اصلی تشکیل‌دهنده آنها دست‌کم در یک بعد، بین یک تا صد نانومتر باشد. به طور معمول، نانوکامپوزیت‌ها ویژگی‌هایی متفاوت و برتر از نظر خواص مکانیکی و فیزیکی نسبت به کامپوزیت‌های متعارف دارند. در این پژوهش، پلی(وینیل استات) به روش پلیمریزاسیون امولسیون به عنوان زمینه پلیمری تهیه شد. سپس نانوذرات الماس با عامل سیلانی اصلاح شد. در نهایت نانوکامپوزیت پلی(وینیل استات)/الماس حاوی ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد نانوذره الماس اصلاح‌شده تهیه و مورد تحلیل قرار گرفت. به منظور تعیین مشخصات و بررسی ساختار نانوکامپوزیت تشکیل‌شده از تحلیل‌های FTIR، TGA، RMS، FESEM، اندازه‌گیری میزان نفوذ اکسیژن در فیلم‌های تولیدی و اندازه‌گیری زاویه تماس استفاده شد. تحلیل FTIR مشخص کرد که اصلاح نانوذرات الماس با عامل سیلانی به خوبی صورت گرفت. تصاویر FESEM نشان داد که نانوکامپوزیت همگن ایجاد شده است. با افزایش درصد نانوذره الماس اصلاح‌شده در نانوکامپوزیت میزان نفوذپذیری اکسیژن در فیلم نانوکامپوزیت پلی(وینیل استات)/الماس کاهش یافت که می‌تواند بیانگر قابلیت استفاده از این نانوکامپوزیت به عنوان پوشش نگهدارنده میوه‌ها باشد. اندازه‌گیری زاویه تماس نانوکامپوزیت پلی(وینیل استات)/الماس نشان داد که با افزایش میزان نانوذرات الماس اصلاح‌شده از ۰/۵ به ۲ درصد وزنی، خاصیت آب‌گریزی فیلم نانوکامپوزیت افزایش یافت. با افزایش نانوذرات در زمینه پلیمری تا میزان مشخص، خواص نانوکامپوزیت از جمله مقاومت گرمایی و استحکام کششی افزایش یافت که به معنای افزایش کارایی آن بود.

کلمات کلیدی

پلی(وینیل استات)

نانوذرات الماس

کامپوزیت

زاویه تماس

نفوذپذیری

*عهده دار مکاتبات:

esfandiari_n@miau.ac.ir

۱ مقدمه

پلیمرها به دلیل دارا بودن مزایایی از قبیل وزن سبک، شکل‌پذیری مناسب، شفافیت و غیره، به طور گسترده به صورت قطعه و پوشش مورد استفاده قرار گیرند. با بهبود ویژگی‌های دیگر پلیمرها از جمله خواص مکانیکی و حرارتی، یا تغییر خاصیت آب‌گریزی و نفوذپذیری کارایی آن‌ها افزایش می‌یابد. دستیابی همزمان به این خواص بهبودیافته بسیار مورد توجه است.

کاهش عمده در کیفیت و کمیت میوه‌های تازه در بازه زمانی بین برداشت و مصرف رخ می‌دهد. پوشش‌های خوراکی روی میوه‌های تازه یک روش نگهداری آن‌ها می‌باشد. این پوشش‌ها لایه‌های نازکی از مواد هستند که سدی در مقابل رطوبت ایجاد می‌کنند و مهمترین خاصیت آن‌ها غیرسمی بودن و قابل خوراک بودن آن‌هاست. هدف از بسته‌بندی را می‌توان افزایش زمان نگهداری مواد غذایی، حفاظت از عوامل فساد درونی، بیرونی و اکسایش و حفظ ویژگی‌های فیزیکی ماده غذایی بیان کرد. بسته‌بندی‌های پلیمری معمول در محیط زیست، تخریب‌ناپذیر هستند. یک راه جلوگیری از مشکل تجمع پلاستیک‌ها در طبیعت استفاده از پلیمرهای تخریب‌پذیر است. از مخلوط شدن زیست‌پلیمرها با نانوذرات، نانوکامپوزیت‌های زیستی تولید می‌شوند که خواص ممانعتی بهتری نسبت به پلیمر خالص دارند. همچنین بعد از اتمام عمر مفید می‌توانند پوسال (Compost) شوند و به چرخه مواد برگردند [۱]. در تجارت‌هایی که نسبت به هزینه حساس هستند، مواد گرمانرم (Thermoplastic) بصورت گسترده در بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شوند [۲].

نانوکامپوزیت‌ها گروه جدیدی از مواد هستند که اندازه حداقل یک جزء از اجزای اصلی تشکیل‌دهنده آنها دست‌کم در یک بعد، در بازه یک تا صد نانومتر باشد. نانوذرات بیشترین کاربرد را به عنوان ماده تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها دارند. اضافه کردن ذراتی همچون نانوالیاف سلولز و نیز برخی ذرات آلی و غیرآلی دیگر به زمینه، باعث افزایش و بهبود استحکام کششی و مدول کشسانی کامپوزیت نهایی می‌شود. با کاهش اندازه ذرات موجود در نانوکامپوزیت‌های پلیمری تا حد ابعاد نانومتر، خواص فیزیکی و مکانیکی آن‌ها تغییر می‌کند [۳ و ۴]. از پی‌وی‌سی نرم حاوی نرم‌کننده، به صورت فیلم، برای بسته‌بندی ماهی، گوشت، میوه، سبزیجات و دیگر محصولات غذایی تازه استفاده می‌شود [۵ و ۶]. دلیما (De lima) و همکاران [۳] در سال ۲۰۱۰ با استفاده از نانوذرات کیتوسان (Chitosan) در سه اندازه ۶۰، ۸۲ و ۱۱۱ نانومتر در پلی (متاکریلیک اسید) (Poly(methacrylic acid)) فیلمی برای بسته‌بندی مواد

غذایی تولید کردند.

موچالین (Mochalin) و همکاران [۷] در سال ۲۰۱۱ بیان نمودند که نانوذرات الماس دارای خواص مکانیکی و نوری عالی، سطح ویژه بالا و ریختار قابل تنظیم هستند. کاربرد این‌گونه نانوذرات به دلیل غیرسمی بودن در صنایع غذایی و زیست‌پزشکی توجیه دارد. آن (An) و همکاران [۸] در سال ۲۰۱۵ به بررسی تأثیر نانوذرات نقره به همراه PVP به منظور پوشش مارچوبه در دمای ۲ و ۱۰ درجه سانتی‌گراد پرداختند. نتایج نشان داد که توسط پوشش نانوذرات نقره، رشد ریزاندامگان‌ها (Microorganisms) به طور قابل توجهی کاهش یافت و مارچوبه برای ۲۵ روز در دمای ۲ درجه سانتی‌گراد و ۲۰ روز در دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد با کیفیت بالا نگهداری شد.

یحیوی و همکاران [۹] در سال ۲۰۱۵ به بررسی خواص نانوکامپوزیت هیبریدی پلی (وینیل الکل) - نانوالیاف سلولز - هیدروکسی‌آپاتیت پرداختند. نتایج نشان داد با افزایش درصد نانوالیاف سلولز، زمان فراصوت‌دهی و غلظت پلیمر، خواص کششی و فیزیکی فیلم‌ها افزایش می‌یابد. هنگ (Hong) و همکاران [۱۰] فیلمی از نشاسته ذرت به همراه نانوذرات الماس تولید کردند و خواص آن را مورد بررسی قرار دادند. داور و همکاران [۱۱] نانوذرات زیرکونیا را از گیاه رزماری استخراج کردند و فیلمی از نانوکامپوزیت زیرکونیا و پلی (وینیل الکل) تهیه کردند. از ترکیب نانولیف سلولزی با پلی (وینیل الکل) فیلمی از نانوکامپوزیت تهیه شد. با افزایش میزان نانولیف خواص نانوکامپوزیت بهبود یافت [۱۲]. نانوکامپوزیت نقره - کیتوسان به عنوان پوشش نگهدارنده خربزه تهیه و بهره‌برداری شد [۱۳]. تصاویر SEM نانوکامپوزیت اکسید تیتانیوم - کیتوسان نشان داد که نانوذرات به صورت یکنواخت در زمینه قرار گرفتند [۱۴]. فیلمی از نانوکامپوزیت کاراگینان - اکسید روی (Carrageenan-ZnO) به منظور پوشش انبه ساخته شد [۱۵].

در این پژوهش از پلی (وینیل استات) (Poly(vinyl acetate)) تهیه‌شده به روش پلیمریزاسیون امولسیون به عنوان زمینه پلیمری نانوکامپوزیت استفاده شد. با استفاده از عامل سیلانی، نانوذرات الماس عامل‌دار شدند و در نهایت نانوکامپوزیت پلی (وینیل استات) / الماس ساخته شد. خواص نمونه‌ها با استفاده از آزمون‌های FTIR، TGA، RMS، FESEM، اندازه‌گیری میزان نفوذ اکسیژن در فیلم‌های تولیدی، اندازه‌گیری زاویه تماس آب و آزمون کشش مورد بررسی قرار گرفت.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد

نانوذرات الماس به صورت پودری از شرکت شارلا (Scharlau) با متوسط اندازه ذرات ۲ تا ۶ نانومتر

۲-۴ تحلیل طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

آزمون FTIR روش مناسب جهت شناسایی مواد اولیه و تعیین گروه‌های عاملی موجود در سامانه است. نتایج تحلیل FTIR اطلاعاتی در رابطه با پیوندهای شیمیایی و ساختار مولکولی ماده فراهم می‌نماید. با توجه به اینکه طیف FTIR هر نمونه مانند اثر انگشت مخصوص آن نمونه است، می‌توان با استفاده از این آزمون از تشکیل ساختار مورد نظر مطمئن شد. تحلیل FTIR با طیف‌سنج ABB Bomem MB-100 بر نانوذرات اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده انجام شد.

۲-۵ تحلیل گرماوزن‌سنجی نانوذرات (TGA)

تحلیل گرماوزن‌سنجی با استفاده از دستگاه Mettler Toledo TGA/DSC1 ساخت کشور سوئیس در محدوده دمایی ۲۵ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و با نرخ گرمادهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه بر نانوالماس اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با عامل سیلانی انجام شد.

۲-۶ آزمون طیف‌سنجی رنومکانیکی (RMS)

به منظور تعیین خواص رئولوژیکی و بررسی تأثیر اصلاح سطح بر این خواص از سه نمونه خام و سه نمونه حاوی ۲ درصد نانوذره اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده، تحلیل رئولوژیکی با رنومتر Anton Paar Physica MCR 301 انجام شد. اندازه‌گیری‌ها بر حسب روبش بسامد در دمای ۲۵ °C با استفاده از هندسه مخروط و صفحه انجام شد.

۲-۷ آزمون تعیین ریختار سطح (FESEM)

توزیع مناسب نانوذره در زمینه پلیمری یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار به منظور بهبود خواص مکانیکی و چسبندگی نانوکامپوزیت‌ها است. به همین علت، به منظور بررسی چگونگی توزیع نانوذرات الماس در زمینه پلی(وینیل استات) از تصاویر FESEM با دستگاه مدل TESCAN-MIRA3 ساخت کشور چک استفاده شد.

۲-۸ آزمون نفوذپذیری فیلم‌ها

دستگاه آزمون نفوذپذیری شامل دو صفحه بالا و پایین از جنس فولاد زنگ‌نزن (Stainless Steel) ۳۱۶ با قابلیت تحمل فشار تا ۵ بار است. فیلم نانوکامپوزیتی، با ایفای نقش صفحه مشبک فلزی زیرین به عنوان نگهدارنده، در آن قرار می‌گیرد. قسمت زیرین به مسیری منتهی به دبی‌سنج حبابی متصل بوده و مسیر ورود گاز به سطح، در قسمت بالایی چیدمان قرار دارد. همچنین دستگاه مجهز به فشارسنج برای اندازه‌گیری فشار وارد بر فیلم است. برای اندازه‌گیری ضریب نفوذپذیری از معادله (۱) استفاده می‌شود. در این رابطه P ضریب نفوذپذیری، L ضخامت فیلم، N دبی گاز عبوری در واحد سطح و ΔP اختلاف فشار در دو طرف فیلم است.

$$P=(N \times L)/\Delta P \quad (1)$$

خریداری شد. اتانول با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد، عامل سیلانی تری‌متوکسی(وینیل)سیلان، اسید استیک با خلوص بالاتر از ۹۶ درصد و کلروفرم با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد از شرکت مرک خریداری شد.

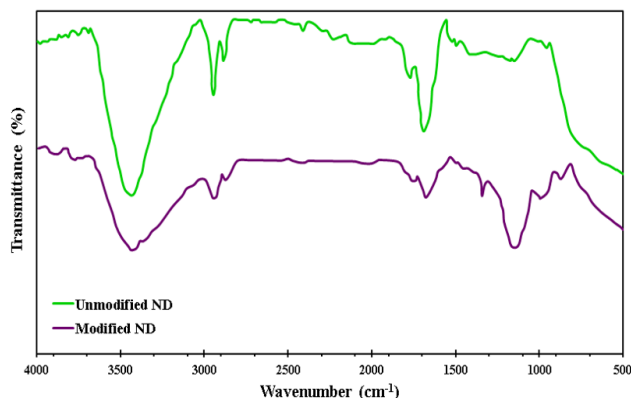
۲-۲ اصلاح سطح نانوذرات الماس

برای اصلاح سطح نانوذرات الماس ابتدا ۹۵ میلی‌لیتر محلول آبی آب و اتانول (نسبت حجمی ۱:۲۰) تهیه شد. سپس ۵ میلی‌لیتر عامل سیلانی تری‌متوکسی(وینیل) سیلان به آن اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه هم زده و pH محلول با استیک اسید به حدود ۵ رسانده شد. پس از آن ۰/۵ گرم نانوالماس به مخلوط اضافه شد و به مدت ۲ ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. در نهایت ذرات نانوالماس توسط سانتریفیوژ از مخلوط جداسازی شد و با آب مقطر در ۳ مرحله شست‌وشو داده شد و در پایان در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد [۱۶].

۲-۳ آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیل استات) و نانوالماس

برای تهیه پلی(وینیل استات)، در یک بالن سه دهانه ۹۵ میلی‌لیتر آب مقطر و ۳ گرم پلی(وینیل الکل) ریخته و هم زده شد. سپس، آن را در حمام آب قرار داده و دما به ۹۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد. پس از انحلال پلی(وینیل الکل) در آب و از بین رفتن کف روی آن، محلول سطح‌فعال آماده شد. ۰/۲ گرم پرسولفات آمونیوم و ۰/۱ گرم استات سدیم در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و درون قیف چکاننده روی دهانه بالن قرار داده شد. ۲۵ میلی‌لیتر وینیل استات در قیف چکاننده دیگر بر روی دهانه بالن قرار داده شد. بالن را در حمام قرار داده و دما به ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد. دو محلول قطره قطره به درون بالن تزریق شد. بعد از تمام شدن مونومر ۱۵ دقیقه امولسیون هم زده شده و سپس سرد شد.

برای ساخت نانوکامپوزیت، ابتدا ۰/۱ گرم نانوالماس در ۱۰۰ سی‌سی حلال کلروفرم با استفاده از دستگاه فراصوت با شدت توان ۲۰۰ وات و مدت زمان ۱۰ دقیقه به خوبی پخش شد، سپس ۱۰ گرم پلی(وینیل استات) به محلول اضافه شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در یک ظرف دربسته هم زده شد. سپس محلول به صورت فیلم شکل‌دهی و پس از خشک شدن در دمای محیط، فیلم حاصل به درون دستگاه تزریق انتقال یافت و مجدداً ذوب و شکل‌دهی شد. این مرحله صرفاً به خاطر اختلاط بهتر نانوذرات و زمینه پلیمری صورت گرفت. به منظور راحتی کار در ادامه نمونه‌های حاوی صفر، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد نانوذره الماس اصلاح‌شده به ترتیب با کدهای PVAND-0، PVAND-0.5، PVAND-1، PVAND-1.5، PVAND-2 نام‌گذاری می‌شود [۱۶].



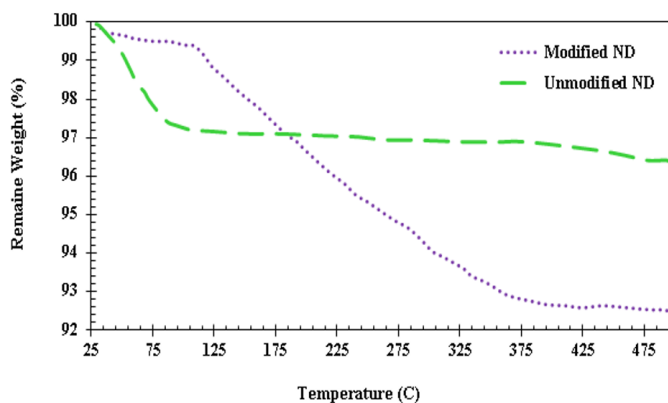
شکل ۱. تحلیل FTIR نانوذرات الماس اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده

Figure 1. FTIR analysis of the modified and unmodified diamond nanoparticles

قله‌ای قوی در طول موج 1135 cm^{-1} ظاهر شد که به دلیل شکل‌گیری پیوند Si-O-Si و دلیلی بر اثبات ادعای انجام اصلاح سطح توسط عامل سیلانی بود. همچنین وجود قله در محدوده 2800 و 2900 cm^{-1} نشان‌دهنده صحت اصلاح سطح بود. در محدوده 1640 تا 1780 cm^{-1} قله‌های به‌دست‌آمده مربوط به CH_2 ، COOH ، و همچنین C=O بود. قله پهن با شدت کم در 3394 cm^{-1} دیده شد که مطابق با ارتعاش

۲-۹ آزمون زاویه تماس

برای بررسی و کمی‌سازی تأثیر ترکیب سیلانی و همچنین نانوذره بر خواص ترشوندگی زمینه پلی (وینیل استات) از آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس آب بر سطح نانوکامپوزیت‌ها استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری زاویه تماس، پس از چکاندن قطره آب بر سطح و گذشت زمان تعادل، با عکس‌برداری از قطره، زاویه تماس آب با سطح با دقت بالایی اندازه‌گیری شد.



شکل ۲. تحلیل TGA نانوذرات الماس اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده

Figure 2. TGA analysis of the modified and unmodified diamond nanoparticles

گروه $\text{OH-H}_2\text{O}$ بود. در نمونه اصلاح سطح‌شده، شدت کمتر این قله بیان‌کننده ممانعت عامل سیلانی از ورود رطوبت محیط به نمونه بود و در نتیجه باعث بهبود خواص ضدخوردگی این نوع نانوذرات در مقایسه با نانوذره اصلاح‌نشده بود [۶، ۱۶ و ۱۷].

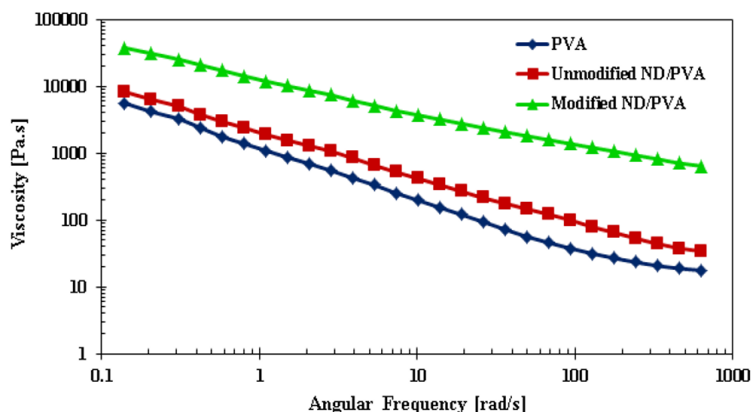
نتایج تحلیل گرماوزن‌سنجی در شکل ۲ نشان داده شده است. هر دو نمونه اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده تا دمای 115 درجه سانتی‌گراد مقدار ناچیزی کاهش وزن داشتند که مربوط به تبخیر آب جذب‌شده بر روی سطح ذرات الماس بود. اختلاف وزن مابین نمونه‌ها از دمای 190 درجه سانتی‌گراد شدت گرفت. نانوذره اصلاح‌شده، کاهش وزن بیشتری را از خود نشان داد که به دلیل

۲-۱۰ آزمون کشش

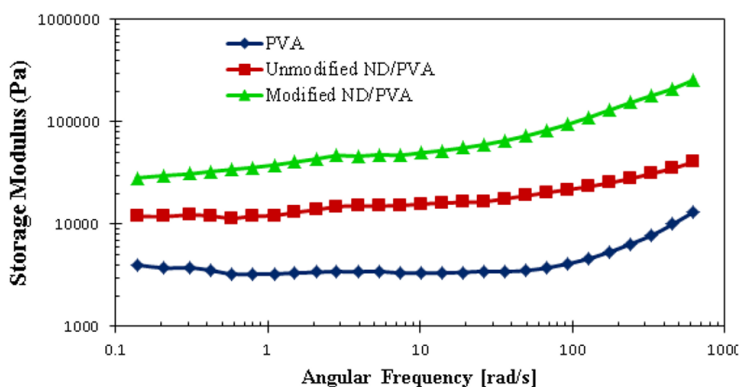
تأثیر اصلاح سطح نانوذرات الماس بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلی (وینیل استات) و الماس به وسیله آزمون تنش-کرنش و بررسی مشخصه‌های مدول یانگ، تنش تسلیم، استحکام نهایی (تنش در نقطه شکست) و ازدیاد طول نهایی مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور از استاندارد ASTM D882-02 برای انجام آزمون کشش با دستگاه Hounsfield مدل H10KS ساخت آمریکا استفاده شد. سرعت کشش 1 mm/min و فاصله اولیه دو فک از یکدیگر 6 mm بود.

۳ نتایج و بحث

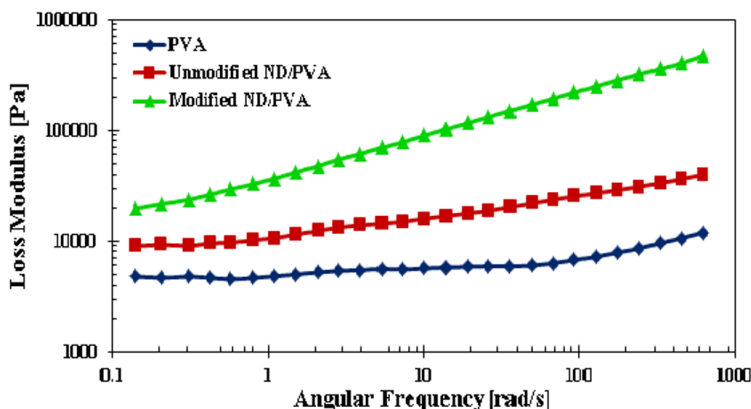
در طیف FTIR، با انجام اصلاح سطح نانوذرات الماس،



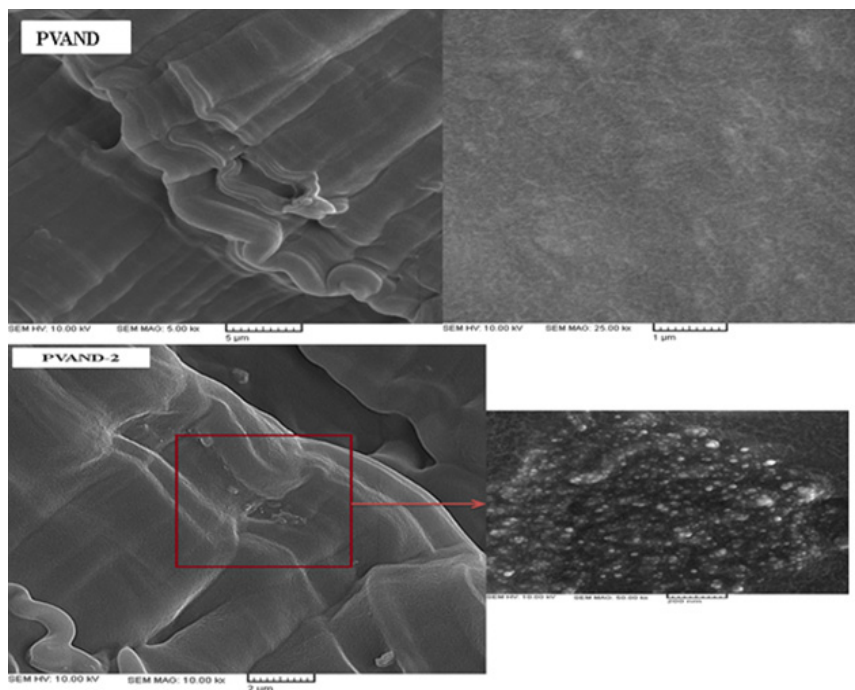
شکل ۳. تغییرات گرانروی پلی (وینیل استات)، پلی (وینیل استات)/نانوذرات الماس اصلاح نشده و پلی (وینیل استات)/نانوذرات الماس اصلاح شده
 Figure ۳. Changes in viscosity of poly(vinyl acetate), poly(vinyl acetate)/unmodified diamond nanoparticles, and poly(vinyl acetate)/modified diamond nanoparticles



شکل ۴. نمودار مدول ذخیره پلی (وینیل استات)، پلی (وینیل استات)/نانوذرات الماس اصلاح نشده و پلی (وینیل استات)/نانوذرات الماس اصلاح شده
 Figure 4. Storage modulus versus frequency for poly(vinyl acetate), poly(vinyl acetate)/unmodified diamond nanoparticles, and poly(vinyl acetate)/modified nanoparticles



شکل ۵. نمودار مدول اتلاف پلی (وینیل استات)، پلی (وینیل استات)/نانوذرات الماس اصلاح نشده و پلی (وینیل استات)/نانوذرات الماس اصلاح شده
 Figure 5. Loss modulus versus frequency for poly(vinyl acetate), poly(vinyl acetate)/unmodified diamond nanoparticles, and poly(vinyl acetate)/modified diamond nanoparticles



شکل ۶. تصاویر FESEM مربوط به پلی(وینیل استات) خالص و حاوی ۲ درصد وزنی نانوذرات الماس اصلاح سطح شده
Figure 6. FESEM images of pure poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate) containing 2 wt% modified diamond nanoparticles

در نتایج می‌توان به خوبی اثر اصلاح سطح در بهبود هر کدام از پارامترهای مذکور را دید به نحوی که این بهبود خواص بسیار بیشتر از نانوذره اصلاح سطح نشده بود [۱۷ و ۱۸].

در شکل ۶، تصاویر FESEM مربوط به پلی(وینیل استات) خالص و پلی(وینیل استات) حاوی نانوذرات الماس اصلاح سطح شده با ۲ درصد وزنی نشان داده شده است. تصاویر SEM ارائه شده بیانگر پراکنش قابل قبول نانوذرات در سطح و انباشتگی کم نانوذرات در زمینه بود. به علاوه، سطوح صاف و هموار بود که نشان‌دهنده چسبندگی بالای تقویت‌کننده و زمینه بود. تصاویر مؤید ایجاد نانوکامپوزیت همگن به دلیل اختلاط بهتر زمینه و نانوذره در نتیجه اصلاح سطح الماس بود. در نانوکامپوزیت الماس و نشاسته ذرت نیز توزیع مناسب نانوذرات الماس دیده شده است [۱۰]. نتایج نفوذپذیری گاز اکسیژن برای فیلم‌های تولید شده با زمینه پلی(وینیل استات) و نانوالماس مطابق با رابطه بالا در جدول ۱ آورده شده است. در تمام نمونه‌های نانوکامپوزیتی میزان نفوذپذیری اکسیژن نسبت به فیلم بدون نانوذره کمتر و دلیل آن انسداد مسیر گاز عبوری در نتیجه افزودن نانوالماس بود. این امر را می‌توان به پراکنش مناسب و یکنواخت نانوذره در زمینه پلی(وینیل استات) نیز نسبت داد که منجر به نفوذناپذیری کل سطح فیلم به یک نسبت شده است. یکی از کاربردهای فراوان این فیلم‌ها، بسته‌بندی صنایع غذایی است و در صورتی که تنها عامل فاسد

تخریب گونه‌های آلی به وجود آمده در اثر اصلاح سطح و نشان‌دهنده اصلاح سطح انجام شده بر روی نانوذرات الماس بود [۶ و ۹].

نتایج مربوط به مطالعه گرانشی پلی(وینیل استات)، پلی(وینیل استات) به همراه نانوذرات اصلاح نشده و پلی(وینیل استات) به همراه نانوذرات اصلاح شده در شکل ۳ آورده شده است. با توجه به شکل ۳، رفتار روان‌شوندگی برشی (Shear thinning) نمونه‌ها یعنی کاهش گرانشی با افزایش نرخ برش، مشاهده شد. با دقت در نمودار گرانشی بر حسب بسامد می‌توان دریافت که با افزودن نانوذره، گرانشی برشی در بسامدهای پایین و نزدیک صفر افزایش می‌یابد. این مسئله حاکی از آن است که در نرخ برش کم برهم‌کنش قوی بین و زنجیرهای پلیمری وجود دارد. رفتار شبه‌پلاستیکی نمونه‌ها با افزودن نانوذره به ویژه اصلاح شده، شدت گرفت. دلیل این امر آرایش یافتگی زنجیرها تحت برش و کاهش میزان گره‌خوردگی آن‌ها بود که با کاهش این برهم‌کنش‌های فیزیکی در ساختار، گرانشی کم شد [۳ و ۹]. شکل‌های ۴ و ۵، مدول ذخیره و مدول اتلافی را برای نمونه‌ها نشان می‌دهد. با دقت در شکل می‌توان دریافت که با افزودن نانوذره میزان هر دو مدول افزایش یافت که دلیل آن وجود جسم سخت در زمینه نرم بود. افزایش مدول اتلافی به دلیل کاهش فضای خالی در اثر وجود نانوذره در زمینه بود و همین امر باعث سرخوردگی زنجیرها روی هم و افزایش مدول اتلافی شد. با دقت

جدول ۱. میزان نفوذپذیری اکسیژن در مقادیر متفاوت نانوذرات الماس
Table 1. The oxygen permeability at different contents of diamond nanoparticles

The nanoparticles content (wt. %)	Oxygen permeability Coefficient (Barr)
0	25.17
0.5	18.24
1	12.74
1.5	8.11
2	3.47

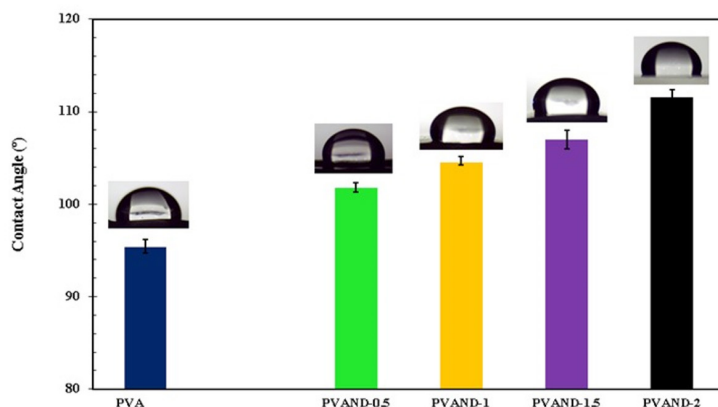
می‌تواند به دلیل امکان باز شدن راحت زنجیره‌های پلی(وینیل استات) بر اثر اعمال تنش باشد؛ ولی در نانوکامپوزیت‌ها طول ناحیه پلاستیکی کاهش یافت. در واقع با افزایش درصد نانوذره طول ناحیه پلاستیکی کاهش بیشتری یافت که می‌تواند به دلیل کاهش آزادی حرکت زنجیرها در نتیجه حضور نانوذرات باشد. در واقع نانوذره با قرارگیری در لابه لای زنجیره‌های پلیمری و اتصال به آنها مانع از باز شدن راحت زنجیرها در اثر اعمال تنش شد.

با افزایش درصد نانوذرات مدول یانگ و تنش تسلیم و استحکام نهایی افزایش و از طرف دیگر ازدیاد طول نهایی نمونه‌ها کاهش یافت. در مورد تنش تسلیم و استحکام نهایی هم رفتارهای مشابهی دیده شد و با افزودن نانوذره به زمینه پلیمری، تنش تسلیم و استحکام نهایی نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر خالص افزایش پیدا کرد. افزودن نانوذره ازدیاد طول نهایی را نسبت به پلیمر خالص کاهش داد. این بهبود خواص مکانیکی را می‌توان به توزیع و برهم‌کنش قوی بین نانوذرات الماس اصلاح‌شده و زمینه پلیمری و در نتیجه انتقال مناسب تنش از زمینه به نانوذره مرتبط دانست. اصلاح سطح نیز به دلیل تمایل نانوذرات الماس به کلوخگی صورت گرفت تا با افزایش سازگاری سبب پراکنش بهتر نانوذرات در زمینه شود و به همین دلیل

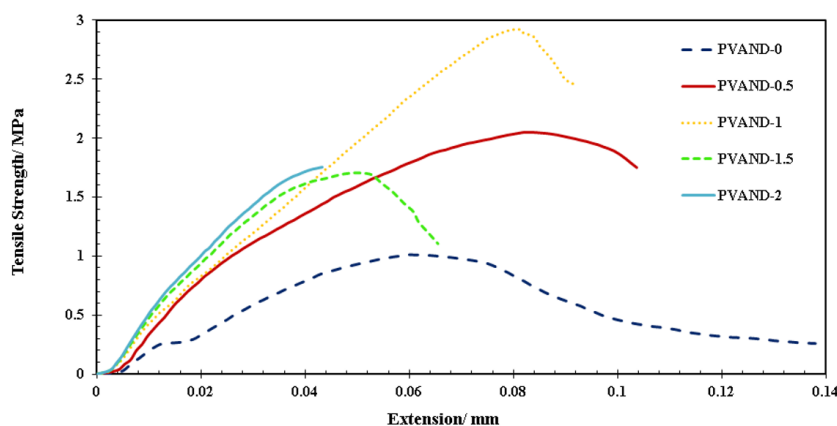
شدن مواد غذایی باکتری‌های هوازی باشند به کمک این فیلم‌های نانوکامپوزیتی می‌توان تاریخ انقضای محصول مورد نظر را به تأخیر انداخت [۳].

میزان آب‌گریزی یا آب‌دوستی سطوح تأثیر به‌سزایی در نحوه عملکرد و کاربرد آن‌ها دارد. از آنجایی که در کار حاضر هدف ساخت نانوکامپوزیت‌هایی به منظور کاربرد در صنایع بسته‌بندی است، بررسی این پارامتر از اهمیت زیادی برخوردار است. تصاویر زاویه تماس برای نمونه‌های ساخته‌شده در شکل ۷ دیده می‌شود. با افزایش نانوذره به زمینه، میزان زاویه تماس افزایش یافت که این امر به خاصیت آب‌گریزی سطح کمک می‌کند و یکی از مهم‌ترین اهداف در کاربرد مذکور است. افزودن نانوذره اصلاح سطح‌شده با عامل سیلانی سبب کاهش انرژی سطح و افزایش زاویه تعادلی قطره آب و سبب کاهش اختلاف انرژی سطحی نانوکامپوزیت‌ها و بهبود برهم‌کنش و استحکام چسبندگی در فصل مشترک زمینه و نانوذرات شد [۳] و [۱۹].

نمودار تنش-کرنش به‌دست‌آمده از پلی(وینیل استات) و نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده با درصدهای مختلف نانوالماس اصلاح‌شده در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود برای پلی(وینیل استات) خالص ناحیه پلاستیکی بسیار طولانی بود که



شکل ۷. زاویه تماس در پلی(وینیل استات) با درصدهای ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی از نانوذرات اصلاح‌شده
Figure 7. Water contact angle of poly(vinyl acetate) nanocomposites containing 1.5, 1, 0.5, and 2 wt.% modified diamond nanoparticles



شکل ۸. نمودار تنش- کرنش پلی(وینیل استات) و نانوکامپوزیت های حاوی درصد های مختلف نانوالماس اصلاح شده
Figure 8. Stress-strain behavior of poly(vinyl acetate) and its nanocomposites containing different amounts of modified diamond nanoparticles

نانوالماس نشان داد که در تمام نمونه‌های نانوکامپوزیتی میزان نفوذپذیری اکسیژن نسبت به فیلم خالص کمتر بود. این میزان کاهش به انسداد مسیر گاز عبوری در نتیجه افزودن نانوالماس نسبت داده شد که می‌توانست مؤید پراکندگی مناسب و یکنواخت نانوذرات در زمینه نیز باشد. بررسی نتایج آزمون اندازه گیری زاویه تماس نشان داد با افزایش نانوذره به زمینه، میزان زاویه تماس افزایش یافت که این امر با بهبود خاصیت آب‌گریزی سطح، یکی از مهمترین اهداف در کاربرد مورد بحث بود. در ادامه این پژوهش می‌توان پوشش ایجاد شده بر روی میوه‌های مختلف را مورد بررسی قرار داد و نتایج ماندگاری آن‌ها را با هم مقایسه کرد.

از سیلان وینیل‌دار سازگار با گروه‌های وینیلی استفاده شد. بهبود خواص مکانیکی دلیلی بر سازگاری بهتر نانوذرات و زمینه در اثر اصلاح سطح بود [۲۰]. هنگ و همکاران [۱۰] نیز با افزودن مقدار کمی از نانوذرات الماس به نشاسته خواص مکانیکی آن را به میزان قابل توجهی بهبود دادند. خواص مکانیکی فیلم نانوکامپوزیت پلی(وینیل الکل) و یک درصد وزنی نانوذرات زیرکونیا نیز ۵/۵ برابر قوی‌تر از فیلم پلی(وینیل الکل) خالص بود [۱۱]. روند مشابهی از بهبود خواص مکانیکی با افزودن نانوذرات اکسید تیتانیوم به کیتوسان گزارش شده است [۱۴].

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش ابتدا نانوذرات الماس با عامل سیلانی اصلاح شد و سپس نانوکامپوزیت پلی(وینیل استات)/ الماس با درصد های مختلف از نانوذرات تهیه شد. تحلیل‌هایی به منظور بررسی نانوکامپوزیت صورت گرفت. در پژوهش‌های پیشین ترکیب مشابهی از این مواد در کنار یکدیگر استفاده نشده است. نتایج نشان داد که عامل سیلانی تا حدودی مانع از ورود رطوبت محیط به نمونه می‌شود. کاهش وزن الماس پس از اصلاح سطح به دلیل تخریب گونه‌های آلی به وجود آمد و نشان دهنده اصلاح سطح کامل و قابل قبول نانوذرات بود. همچنین بررسی خواص رئولوژیکی و تأثیر اصلاح سطح بر خواص رئولوژیکی سامانه بر سه نمونه خام و دو نمونه حاوی ۲ درصد نانوذره اصلاح شده و نشده افزایش گرانیروی برشی در بسامد های پایین و نزدیک به صفر را نشان داد. رفتار شبه پلاستیکی نمونه ها با افزودن نانوذرات افزایش یافت. تصاویر SEM بیانگر پراکنش قابل قبول نانوالماس در توده زمینه بود. تصاویر مؤید ایجاد نانوکامپوزیت همگن به دلیل اختلاط بهتر زمینه و نانوذره در اثر اصلاح سطح الماس بود. نتایج و مشخصات مورد نظر در آزمون نفوذپذیری گاز اکسیژن برای فیلم‌های تولید شده با زمینه PVA و

مراجع

- [1] Tharanathan R.N., Biodegradable Films and Composite Coatings: Past, Present and Future, *Trend in Food Science & Technology*, 14, 71-78, 2003.
- [2] Chronakis I.S., Novel Nanocomposites and Nanoceramics Based on Polymer Nanofiber-sususing Electrospinning Process-A Review, *Journal of Materials Processing Technology*, 167, 283-293, 2005.
- [3] De lima R., Feitosa L., Santo Pereira A.E., de Moura M.R., Aouada F.A., Mattoso L.H.C. and Fraceto L.F., Evaluation of the Genotoxicity of Chitosan Nanoparticles for Use in Food Packaging Films, *Journal of Food Science*, 75, 89-96, 2010.
- [4] Vasile C., Polymeric Nanocomposites and Nanocoating for Food Packing: A review, *Materials*, 11, 1-49, 2018.
- [5] Liu Y., Gu Z., Margrave J.L. and Khabashesku V.N., Functionalization of Nanoscale Diamond Powder: Fluoro-, Alkyle-, and Amino Acid- Nanodiamond Derivatives, *Chemistry of Materials*, 16, 3924-3930, 2004.
- [6] Portet C., Yushin G. and Gogotsi Y., Electrochemical Performance of Carbon Onions, Nanodiamonds, Carbon Black and Multiwalled Nanotubes in Electrical Double Layer Capacitors, *Carbon*, 45, 2511-2518, 2007.
- [7] Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D. and Gogotsi Y., The Properties and Applications of Nanodiamonds, *Nature Nanotechnology*, 1-13, 2011.
- [8] An J., Zhang M., Wang S. and Tang J., Physical, Chemical, and Microbiological Changes in Stored Green Asparagus Spears as Affected by Coating of Silver Nanoparticles-PVP, *LWT-Food Science and Technology*, 41, 1100-1107, 2008.
- [9] Yahyavi M., Khazaeian A. and Mashkour M., Studying the Properties of Polyvinyl Alcohol/Cellulose Nanofiber/Hydroxyapatite Hybrid Nanocomposite., *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 28, 91-99, 2015.
- [10] Hong P., Dan X., Qin L., Huiqing R. and Min Z., Preparation and Characterization of Corn Strach-Nanodiamond Composite Films, *Applied Mechanics and Materials*, 469, 156-161, 2014.
- [11] Davar F, Majedi A., and Mirzaee A., Polyvinyl Alcohol Thin Film Reinforced by Green Synthesized Zirconia Nanoparticles, *Ceramics International*, 44, 19377-19382, 2018.
- [12] Kassab Z., Boujemauui A., Youcef H.B., Hajlane A., Hannache H., Achaby M.E., Production of Cellulose Nanofibrils from Alfa Fibers and Its Nanoreinforcement Potential in Polymer Nanocomposites, *Cellulose*, 26, 9567-9581, 2019.
- [13] Ortiz-Duarte G., Perez-Cabrera L.E., Artes-Hernandez F., Maktinez-Hernandez G.B., Ag-Chitosan Nanocomposite in Edible Affect the Quality of Fresh-Cut Melon, *Postharvest Biology and Technology*, 147, 174-184, 2019.
- [14] Zhang X., Xiao G., Wang Y., Zhao Y., Su H., Tan T., Preparation of Chitosan-TiO₂ Composite Film with Efficient Antimicrobial Activities under Visible Light for Food Packaging Application, *Carbohydrate Polymers*, 169, 101-107, 2017.
- [15] Meindrawan B., Suyatma N.E., Wardana A.A., Pamela V.Y., Nanocomposite Coating Based on Carrageenan and ZnO Nanoparticles to Maintain the Storage Quality of Mango, *Food Packing and Shelf Life*, 18, 140-146, 2018.
- [16] Kuila T., Khanra P., Mishra A.K., Kim N.H. and Le J.H., Functionalized-Graphene/Ethylene Vinyl Acetate Co-Polymer Composites for Improved Mechanical and Thermal Properties, *Polymer Testing*, 31, 282-289, 2012.
- [17] Agarwal S., Greiner A. and Wendorff J.H., Functional Materials by Electrospinning of Polymers, *Progress in Polymer Science*, 38, 963-991, 2013.
- [18] de Moura M.R., Mattoso L.H.C. and Zucolotto V., Development of Cellulose-Based Bactericidal Nanocomposites Containing Silvernanoparticles and Their Use as Active Food Packaging, *Journal of Food Engineering*, 109, 520-524, 2012.
- [19] Robertson G.L., *Food Packaging: Principles and Practice*, Third Edition, CRC Press, Boca Raton, 2012.
- [20] Aghjeh M.R., Asadi V. Mehdijabbar P., Khonakdar H.A. and Jafari S.H., Application of Linear Rheology in Determination of Nanoclay Localization in PLA/EVA/Clay Nanocomposites: Correlation with Microstructure and Thermal Properties, *Composites Part B: Engineering*, 86, 273-284, 2016.