

تولید و بررسی نانوساختار و خواص فیزیکوشیمیایی فیلم زیست‌کامپوزیت نشاسته حاوی نانو ذرات TiO_2

سید امیر اولیایی^۱، بابک قنبرزاده^{۲*}، علی‌اکبر مؤیدی^۳، پریسا پورثانی^۴، معصومه خاتمیان^۵

۱. دانشجوی دکتری، مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲. استاد، علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۳. استادیار، مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی خراسان رضوی

۴. دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۵. استاد، شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

(تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۱۵، تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۲/۱۸)

چکیده

در این پژوهش، فیلم‌های نانوزیست کامپوزیت نشاسته سیب‌زمینی، حاوی نرم‌کننده گلیسرول و چهار سطح نانو ذره TiO_2 (۰، ۰/۵، ۱ و ۲٪ وزنی-وزنی نشاسته) به روش قالب‌ریزی تهیه شدند. بررسی ریزساختار فیلم‌های نانوزیست کامپوزیتی توسط آزمون‌های میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR)، به‌ترتیب پخش یکنواخت نانو ذرات TiO_2 در ماتریس نشاسته، ایجاد پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین آن‌ها را نشان داد. از تصاویر AFM برای ارزیابی توپوگرافی و زبری سطح فیلم‌ها استفاده شد. فیلم نشاسته خالص نرم‌شده (PS) در ابعاد $10 \times 10 \mu\text{m}$ دارای سطح صاف به‌ترتیب دارای حداقل متوسط زبری (R_a) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده (R_q) برابر با ۳۲/۴ و ۳۹/۹ نانومتر بود، که افزودن TiO_2 موجب افزایش متوسط زبری سطحی (R_a) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده (R_q) به‌ترتیب به ۱۰۰ و ۱۲۲ نانومتر شد. گرماسنج پویایی تفاضلی (DSC)، افزایش دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای و بهبود خواص حرارتی نانوزیست کامپوزیت در اثر افزودن TiO_2 را تایید نمود. افزایش ۱٪ نانو ذره TiO_2 سبب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای به میزان $11/5^\circ\text{C}$ و دمای ذوب به میزان $8/4^\circ\text{C}$ نسبت به فیلم نشاسته‌ای خالص نرم‌شده گردید. آزمون‌های رنگ‌سنجی و طیف‌سنجی UV-Vis، برای مطالعه اثر حفاظتی فیلم‌های نانو کامپوزیتی PS- TiO_2 در مقابل پرتوهای نور UV و مرئی مورد استفاده قرار گرفتند. روشنایی (L^*)، سرخی-سبزی (a^*) و زردی-آبی (b^*) فیلم نشاسته خالص نرم‌شده به‌ترتیب ۲۸/۳۵، ۰/۰۸ و ۰/۲۹- بود و حضور ۰/۵ درصد TiO_2 در ماتریس فیلم سبب افزایش معنی‌دار L^* به ۴۳/۵۱ و کاهش a^* و b^* به‌ترتیب به ۱/۰۰- و ۸۰/۹- گردید. با افزایش میزان نانو ذرات TiO_2 از صفر به ۲ درصد، اختلاف رنگ کلی و شاخص رنگ سفید به‌طور معنی‌داری به‌ترتیب ۵۵/۹٪ و ۵۳/۶٪ افزایش یافتند. متناسب با افزایش غلظت TiO_2 ، میزان عبور پرتوهای نور مرئی، فرابنفش نوع A، B و C از فیلم به‌صورت تابع نمایی مرتبه اول کاهش یافتند.

واژه‌های کلیدی: نشاسته، TiO_2 ، زیست‌تخریب‌پذیر، خواص حرارتی و رنگ‌سنجی.

۱- مقدمه

است. اندازه خیلی کوچک‌تر ذرات در مقیاس نانو، باعث ازدیاد تعداد اتم‌های سطحی و افزایش نسبت سطح به حجم می‌شود. طبیعی است که در این حالت، میزان فصل مشترک و ناحیه بین‌سطحی بیش‌تری وجود دارد. بنابراین سازگاری بین بیوپلیمر و پرکننده به‌دلیل برهمکنش‌های بیش‌تر بین آن‌ها افزایش می‌یابد که موجب بهبود خواص کاربردی فیلم مانند بازدارندگی در مقابل گازها، مقاومت حرارتی، سختی و چقرمگی می‌شود [۱۰، ۱۱]. تعداد زیادی از نانو ذرات دارای اشکال هندسی مختلف در تولید نانو کامپوزیت‌ها به‌کار برده می‌شوند. نانورس‌ها یا سیلیکات‌های لایه‌ای به‌دلیل قیمت ارزان، دسترسی آسان، سازگاری و فرایندپذیری به‌نسبت ساده پرکاربردترین ترکیباتی هستند که تاکنون در تولید نانو کامپوزیت‌های پلیمری استفاده شده‌اند. در سال‌های اخیر، توجه محققین به نانو پرکننده‌های لوله‌ای و رشته‌ای مانند نانو لوله کربن و نانو ویسکر^۱ سلولز و نانوپودرهای کروی مانند نانو ذرات سیلیکا (SiO_2) و نانو ذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید (TiO_2) معطوف شده است [۱۴-۱۲].

تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) ماده‌ای خنثی، غیرسمی و ارزان قیمت است که به‌دلیل داشتن خاصیت فوتوکاتالیستی دارای توانایی نابودی دامنه گسترده‌ای از میکروب‌های مختلف می‌باشد. با افزودن نانو ذرات TiO_2 به ماتریس‌های پلیمری، مواد بسته‌بندی قادر به حفاظت محتویات خود در برابر فساد، میکروارگانیزم‌های بیماری‌زا، ترکیبات بدبو و آلرژی‌زا و لکه‌های رنگی در حضور تابش پرتوهای نوری دارای طول موج کوتاه نزدیک به ناحیه فرابنفش خواهد بود. در دامنه مقدار مجاز مصرفی، TiO_2 به میزان ۱٪ وزنی ماده خوراکی، به‌طور گسترده‌ای جهت ایجاد رنگ سفید و ممانعت از عبور پرتوهای نوری در صنایع بسته‌بندی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۵، ۱۶]. نیمه‌رساناهایی مانند TiO_2 دارای دو لایه انرژی هستند، لایه ظرفیت کم انرژی و دیگری لایه رسانای (خالی) پرانرژی. وجود این دو لایه باعث ایجاد یک فاصله انرژی بین آن‌ها می‌شود، که فاصله پیوندی نامیده می‌شود. از آنجایی که TiO_2 دارای انرژی پیوندی به‌نسبت بالایی (۳/۲ eV) می‌باشد، نانو ذرات آن فقط توسط انرژی پرتو UV، دارای طول موج کم‌تر از ۳۸۵ nm تحریک می‌شوند.

نانو ذره TiO_2 به‌دلیل داشتن گروه‌های دارای بار مثبت

بیش از ۴۲ درصد از کل مواد پلاستیکی جهان در صنایع بسته‌بندی مصرف می‌شود. بخش بسته‌بندی مواد غذایی با به‌کارگیری حدود ۴۷٪ از این مواد، بزرگ‌ترین مصرف‌کننده مواد پلاستیکی به‌شمار می‌آید [۱]. ترکیبات پلاستیکی سنتزی حاصل از مشتقات نفتی، به‌دلیل داشتن ماهیت غیرقطبی، زیست‌تخریب‌پذیر نمی‌باشند. بنابراین مشکلات زیست‌محیطی جدی را به‌وجود می‌آورند که در اصطلاح به آن آلودگی سفید می‌گویند [۲، ۳]. لذا جایگزین کردن پلاستیک‌های سنتزی با فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر و قابل کامپوست که از منابع تجدیدپذیر کشاورزی حاصل می‌شوند، امری ضروری به‌نظر می‌رسد که مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۴]. طی سال‌های اخیر، استفاده از بیوپلیمرهای طبیعی مانند پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها، چربی‌ها و یا مخلوط آن‌ها برای تولید پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر، گسترش زیادی یافته است. نشاسته یکی از مهم‌ترین پلی‌ساکاریدهایی است که به‌دلیل داشتن قابلیت فیلم‌سازی خوب، سهولت تولید، تجدیدپذیری منابع و قیمت پایین در تولید فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵]. با این وجود، نشاسته به‌دلیل داشتن برخی معایب نمی‌تواند به تنهایی فیلم مطلوبی تولید نماید. مقاومت ضعیف فیلم نشاسته در برابر رطوبت به‌علت خاصیت آبدوستی شدید، شکنندگی فیلم نشاسته در صورت عدم افزودن نرم‌کننده‌های مناسب و داشتن ماهیتی ضعیف در حضور آن‌ها و پایین بودن مقاومت مکانیکی و حرارتی فیلم‌ها به‌ویژه در شرایط رطوبت نسبی بالا سبب ایجاد محدودیت در استفاده از نشاسته برای تولید مواد بسته‌بندی به‌صورت صنعتی شده است [۶، ۷]. برای بهبود ویژگی‌های کاربردی فیلم نشاسته و افزایش قدرت رقابت آن با پلیمرهای سنتزی در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی راه‌کارهای مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است.

یکی از پیشرفته‌ترین روش‌ها، وارد نمودن نانو ذرات به فرمولاسیون و تولید فیلم نانوزیست کامپوزیتی می‌باشد. نانوزیست کامپوزیت پلیمری، هیبرید حاوی ماتریس بیوپلیمری و پرکننده‌های تقویت‌کننده دارای ابعاد نانو بین ۱۰۰-۱ nm می‌باشد [۸، ۹]. ناحیه بین‌سطحی یکی از اجزاء مهم ساختار نانو کامپوزیت‌ها می‌باشد که مسؤل ارتباط بین ماتریس و پرکننده

1. Nano whisker

۶۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت عمل آوری شد. ۴ گرم نشاسته در ۸۰ ml آب مقطر حل و به مدت ۱۵ دقیقه در حمام آبی دارای دمای 80°C همراه با همزدن ملایم ژلاتینه شد. درصدهای مختلف صفر، ۵/۰، ۱ و ۲٪ نانو ذرات TiO_2 (وزنی/ وزنی نشاسته) به محلول اضافه شد. به منظور پخش مناسب نانو ذرات در ژل نشاسته و ممانعت از تجمع و کلوخه شدن آن‌ها، اضافه نمودن TiO_2 به صورت قطره قطره و همراه با همزدن شدید دارای سرعت ۱۰۰۰ rpm انجام شد. به منظور مؤثر واقع شدن فرایند بعدی، حباب‌های هوای موجود در ژل توسط پمپ خلا خارج گردید. سپس این محلول به مدت ۳۰ دقیقه، دوباره توسط امواج فراصوت تیمار شد. ۲ ml گلیسرول (۵۰ ml به ازای ۱۰۰ g نشاسته) به عنوان نرم کننده به محلول اضافه و به مدت ۶۰ ثانیه توسط همزن مغناطیسی دارای سرعت ۵۰۰ rpm همزده شد. هواگیری نهایی توسط پمپ خلا انجام شد. به منظور تولید فیلم‌های دارای ضخامت یکسان، ۲۳ گرم از محلول تشکیل دهنده فیلم در داخل ظرف پلی استایرنی ریخته شد و به مدت ۱۵ ساعت در آون دارای دمای 45°C خشک گردید.

۲-۳- ضخامت فیلم

ضخامت فیلم‌ها با استفاده از میکرومتر Alton ساخت (کشور چین) با دقت ۰/۰۱ mm تعیین شد. اندازه گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام گرفت و سپس میانگین نتایج گزارش گردید.

۲-۴- آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) دارای پروب پویشی (SPM) مدل Dualscope/RasterscopeC26, DME ساخت کشور دانمارک برای مشاهده ریزساختار نانوزیست کامپوزیت و تعیین اندازه ذرات استفاده شد. در این آزمون تصاویر در پنج Scan size مختلف 10×10 ، 5×5 ، 3×3 میکرومتر و 500×500 نانومتر تهیه شدند. ثبت تصاویر توسط کاونده STM با پایه مستطیلی شکل (MikromaschCSC12) و نوک مخروطی دارای پوشش پلاتین با نیروی ثابت ۱/۵-۰/۱۵ N/m انجام گردید. متوسط زبری (R_a) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده

روی سطح، ماهیت قطبی دارد و با ماتریس‌های بیوپلیمری سازگار است [۱۷]. گزارش‌های زیادی درباره افزودن TiO_2 به پلیمرهای سنتزی به منظور بهبود خصوصیات فیزیکوشیمیایی و افزایش زیست-تخریب پذیری آن‌ها وجود دارد [۱۸]. درحالی که مطالعات اندکی درخصوص تاثیر TiO_2 بر ساختار فیزیکوشیمیایی و خواص کاربردی نانوزیست کامپوزیت‌های زیست تخریب پذیر مانند پروتئین‌های ایزوله آب پنیر (WPI) به وسیله پژوهشگران انجام شده است. نتایج این مطالعات، پخش همگن TiO_2 در ماتریس پلیمری فیلم و ایجاد پیوند بین عوامل شیمیایی آن‌ها را نشان داده است. نانوزیست کامپوزیت‌های ذکر شده دارای خواص مکانیکی، بازدارندگی، جذب و انحلال پذیری بهتری نسبت به فیلم پلیمر خالص بودند. ایجاد رنگ سفید، کاهش شفافیت و کاهش عبور پرتوهای نواحی مختلف UV و نور مرئی فیلم WPI در اثر افزودن TiO_2 نیز گزارش شده است [۱۵، ۱۶]. تاکنون مطالعه مشخص و معتبری درباره تاثیر نانو ذرات TiO_2 روی ساختار خواص فیزیکی، مکانیکی و کاربردی فیلم نشاسته گزارش نشده است. بر اساس مطالعات و دانسته‌های مولفان، در این پژوهش برای اولین بار فیلم زیست-پلیمری نشاسته حاوی نانو ذرات TiO_2 تولید و اثر آن بر ساختار و برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی این فیلم بررسی شده است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

نشاسته سیب زمینی (رطوبت ۱۲٪، گرانیروی ۴۱۰ cP و وزن ملکولی ۱۰۶ Da) از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. از گلیسرول محصول شرکت Merk آلمان استفاده و نانو ذرات TiO_2 (دگوسا P۲۵) حاوی ۸۰٪ فرم بلوری آنتاز و ۲۰٪ فرم روتایل، دارای متوسط اندازه نانو ذرات ۲۱ nm و مساحت سطح واکنش $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{gr}$ از شرکت Degussa Evonika GmbH خریداری گردید.

۲-۲- تهیه فیلم نانو کامپوزیتی نشاسته

برای تولید فیلم نشاسته نرم شده حاوی TiO_2 ابتدا محلول مادر نانو ذرات TiO_2 تهیه و به مدت ۶ ساعت توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۸۰۰ rpm هم زده شد. سپس به مدت

مرجع و جو نیتروژن مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۳ میلی‌گرم با سرعت ۱۰ °C/min در گستره دمایی ۳۰ تا ۳۲۰ °C پویش شدند. از روی دمانگاشت ثبت‌شده، دماهای ذوب و انتقال شیشه‌ای تعیین شدند. T_g به عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

۷-۲- خصوصیات رنگی

رنگ نمونه‌ها به وسیله دستگاه رنگ‌سنج Lovibond مدل RT-300 دارای منبع نوری ۱۰۰/۶۵D ساخت کشور آلمان مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان رنگ، با استفاده از پارامترهای هانتر برحسب روشنایی (L^*)، سرخی-سبزی (a^*) و زردی-آبی (b^*) بیان گردید. دستگاه توسط صفحات سفید و سیاه استاندارد کالیبره شد. صفحه سیاه استاندارد دارای پارامترهای رنگی ($b^* = -0.61$ ، $a^* = 0.03$ و $L^* = 1.35$) به عنوان پس‌زمینه اندازه‌گیری رنگ مورد استفاده قرار گرفت. داده‌ها در طی پنج اندازه‌گیری از نقاط مختلف فیلمها (یکی در مرکز و چهار عدد در پیرامون) به دست آمد و از آن‌ها میانگین گرفته شد. اختلاف رنگ کلی (ΔE)، اندیس زردی (YI) و اندیس سفیدی (WI) نیز به صورت زیر و با استفاده از روابط ۱ تا ۳ محاسبه شدند:

$$\Delta E = [(L_{standard} - L_{sample})^2 + (a_{standard} - a_{sample})^2 + (b_{standard} - b_{sample})^2]^{0.5} \quad (1)$$

$$YI = \frac{142/86 b}{L} \quad (2)$$

$$WI = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{0.5} \quad (3)$$

دو شعاعی UV-Vis مدل UV-1700Shimadzu قرار داده شد. در سل دیگر، هوا به عنوان مرجع در نظر گرفته شد. مقدار جذب نور فیلم در دامنه ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و نمودار میزان عبور نور آن رسم گردید. برای محاسبه میزان کدورت فیلمها [۲۱] از رابطه ۴ استفاده شد:

$$Opacity = \frac{Abs_{600}}{\text{ضخامت (mm)}} \quad (4)$$

(R_q) رایج‌ترین پارامترهای کمی برای تعیین زبری سطحی نمونه می‌باشند، که با استفاده از نرم‌افزار مربوط به این دستگاه محاسبه شدند.

۵-۲- طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه (FT-IR)

دستگاه اسپکتروفتومتر FT-IR مدل Tensor27 ساخت شرکت Bruker انگلستان برای نمایش پیوند بین گروه‌های عملگر شیمیایی ماتریس پلیمری و نانو ذرات افزوده شده به کار گرفته شد. برای تعیین طیف FT-IR فیلمها از روش پرز متئوس و همکاران [۱۹] استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم با قطر ۱ cm و ضخامت ۲۰ μm تهیه و در بین دو قرص KBr فشرده شدند. قرص‌های حاوی نمونه داخل سل دستگاه قرار گرفتند. طیف فروسرخ در حالت عبور فیلمها در گستره $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ و با تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} ثبت گردید.

۶-۲- ویژگی‌های حرارتی

برای یافتن دمای ذوب (T_m) و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) فیلمها، از گرماسنج پویشی تفاضلی مدل Netzsch DSC 200F3 ساخت کشور آلمان استفاده شد. کالیبره کردن دستگاه توسط ایندیوم و نقره صورت گرفت. ظرف خالی آلومینیومی به عنوان

۸-۲- میزان عبور نور و کدورت فیلمها

برای بررسی میزان عبور نور و کدورت فیلمها از اسپکتروفتومتر دو شعاعی UV-Vis مدل UV-1700Shimadzu ساخت کشور ژاپن استفاده گردید. میزان عبور نور فیلمها طبق روش استاندارد ASTM D1746 شرح داده شده توسط ستورنویت و همکاران [۲۰] تعیین شد. نمونه‌های فیلمها در ابعاد ۳×۲ cm بریده و به مدت ۲۴ ساعت در ۵۵٪ RH واجد شرایط گردیدند. نمونه بر روی یکی از سل‌های اسپکتروفتومتر

۹-۲- تحلیل آماری

می‌گیرند. در شکل ۱ تصاویر توپوگرافی و سه‌بعدی فیلم‌های نشاسته خالص نرم‌شده و نانوزیست کامپوزیت PS-TiO₂ آورده شده است. فیلم نشاسته دارای سطح به نسبت صاف و پیوسته همراه با پستی و بلندهای کمی بود، که یکنواختی تقریبی ساختار ماتریس آن را نشان می‌دهد. وجود این فراز و نشیب‌ها ناشی از ساختار انشعابی آمیلوپکتین می‌باشد، که رشته‌های آن قادرند در جهات مختلف با هم پیوند تشکیل دهند (شکل ۱-ا). همان‌طور که در شکل (۱-ب) نشان داده شده، افزودن نانو ذرات TiO₂ به ماتریس نشاسته نرم‌شده، باعث افزایش پستی و بلندی‌ها و کاهش یکنواختی سطح فیلم شده است. در این تصویر نواحی پر رنگ که به صورت دره و فرورفتگی دیده می‌شوند، نواحی غنی از نشاسته هستند و نواحی با رنگ روشن‌تر که به صورت تپه درآمده‌اند، بخش‌های حاوی TiO₂ می‌باشند. دلیل این امر، پخش تصادفی نانو ذرات TiO₂ در شبکه پلیمری زنجیرهای نشاسته و قرار گرفتن نانو ذرات TiO₂ به هم چسبیده در سطح فیلم است. لذا نواحی دارای TiO₂ به صورت قسمت‌های مرتفع‌تر از نواحی بدون TiO₂ مشاهده شدند [۲۲].

آزمون‌های کمی سه مرتبه تکرار و در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی G.L.M، نرم‌افزار آماری SPSS 19 در سطح احتمال ۵٪ و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تایید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

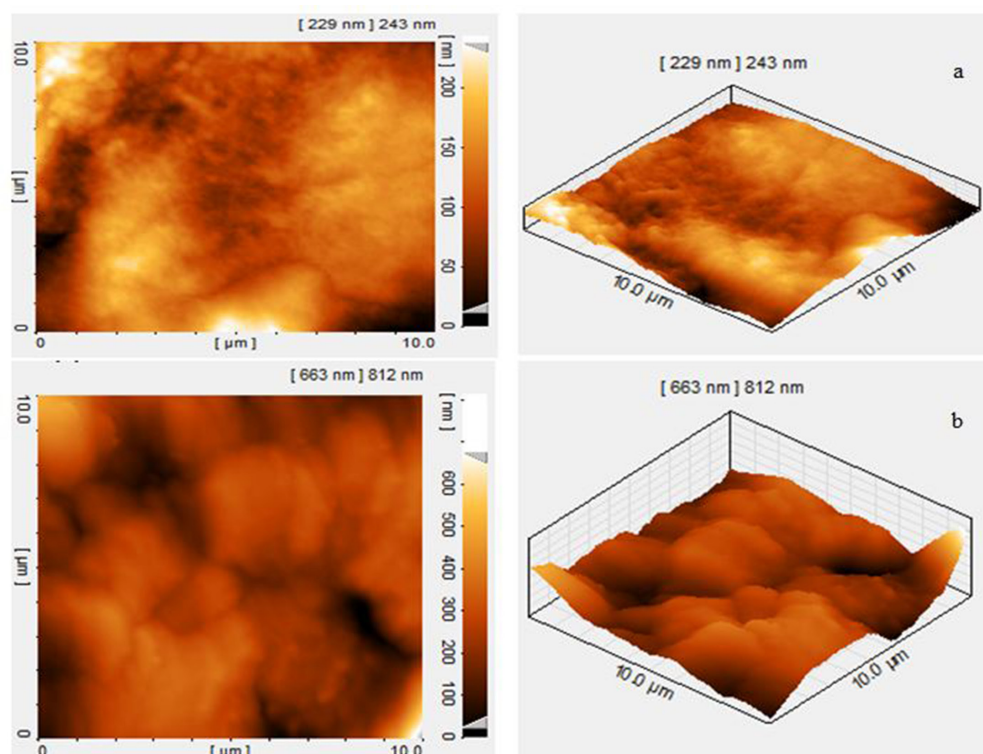
۳- نتایج و بحث

۳-۱- ضخامت

فیلم‌های تهیه شده پس از خشک شدن به آرامی از سطح پتری‌دیش جدا شدند و ضخامت آن‌ها در نقاط مختلف ارزیابی گردید. فیلم‌های تهیه شده حاوی سطوح مختلف TiO₂ یکنواخت بوده و میانگین ضخامت آن‌ها 0.2 ± 0.02 mm بود.

۳-۲- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

تصاویر توپوگرافی ثبت شده توسط کاونده پوششی AFM، به‌منظور بررسی خصوصیات سطح فیلم مورد استفاده قرار

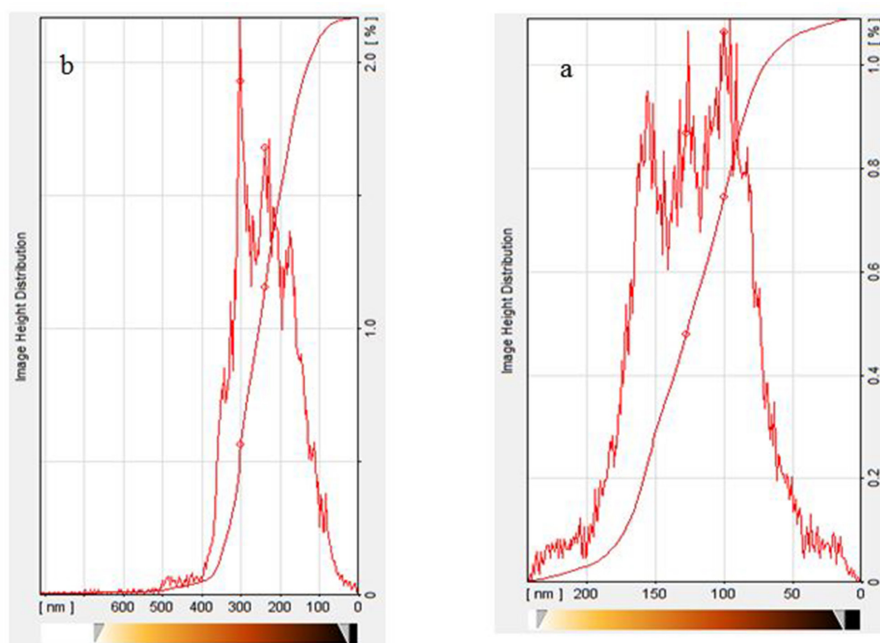


شکل (۱) تصاویر توپوگرافی AFM: (a) فیلم نشاسته خالص نرم‌شده و (b) نشاسته نرم‌شده حاوی ۱ درصد TiO₂

جدول ۱ مقادیر پارامترهای متوسط زبری (R_a) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده (R_q) فیلم‌های PS و PS-TiO₂ در تمام ابعاد پویشی را نشان می‌دهد. مشاهده گردید که به دلیل تشکیل پیوند بین ملکول‌های PS و TiO₂، نانو ذرات TiO₂ در سطح فیلم قرار گرفته‌اند. پارامترهای زبری را تایید نمود.

جدول (۱) پارامترهای زبری سطح فیلم PS و نانو کامپوزیت حاوی TiO₂ در Scan size های مختلف

نمونه	Scan size	R_q (nm)	R_a (nm)
PS	۱۰×۱۰ μ m	۳۲/۴	۳۹/۹
	۵×۵ μ m	۷/۸۱	۱۰/۲
	۳×۳ μ m	۴/۷۸	۶/۰۸
	۱×۱ μ m	۱/۹۵	۲/۵۳
	۵۰۰×۵۰۰ nm	۱/۰۰	۱/۲۸
PS-1% TiO ₂	۱۰×۱۰ μ m	۶۲/۵	۸۲/۵
	۵×۵ μ m	۲۸/۹	۳۶/۳
	۳×۳ μ m	۲۲/۸	۲۹/۱
	۱×۱ μ m	۳/۶۹	۴/۴۸
	۵۰۰×۵۰۰ nm	۲/۱۴	۲/۴۴



شکل (۲) منحنی‌های توزیع فراوانی ارتفاع نقاط (a) فیلم نشاسته نرم شده و (b) نشاسته نرم شده حاوی ۱ درصد TiO₂

مقایسه طیف‌های IR به دست آمده، کاهش شدت جذب گروه‌های OH نانوزیست کامپوزیت PS-TiO₂ نسبت به نشاسته نرم شده را نشان داد. این پدیده، به وجود پیوند هیدروژنی بین عوامل هیدروکسیل PS و نانوذرات TiO₂ و ایجاد برهمکنش‌های الکترواستاتیک O...Ti احتمالی بین گروه‌های OH زنجیره‌های نشاسته و Ti²⁺ نسبت داده می‌شود. همچنین، تغییر محل پیک‌های مربوط به پیوندهای خمشی C-H از ۱۴۶۱ cm⁻¹ و پیوند C-O-H از ۱۱۵۴ cm⁻¹ در طیف PS به ترتیب به ۱۴۴۷ و ۱۱۵۱ cm⁻¹ در طیف PS-TiO₂ را نیز می‌توان به عنوان تایید وجود برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین زنجیره‌های نشاسته و TiO₂ در نظر گرفت [۲۲]. افزودن TiO₂ به فیلم نشاسته نرم شده موجب ظاهر شدن یک پیک جدید به نسبت پهن در ناحیه ۴۰۰-۸۰۰ cm⁻¹ طیف IR نانوزیست کامپوزیت گردید، که ناشی از ارتعاش پیوندهای کششی Ti-O-Ti می‌باشد. پیوندهای موجود بین TiO₂ و گروه‌های عاملی زنجیره‌های نشاسته باعث بهبود پخش نانوذرات در درون ماتریس پلیمری و اثر تقویت‌کنندگی آن بر ویژگی‌های فیلم حاصل گردید.

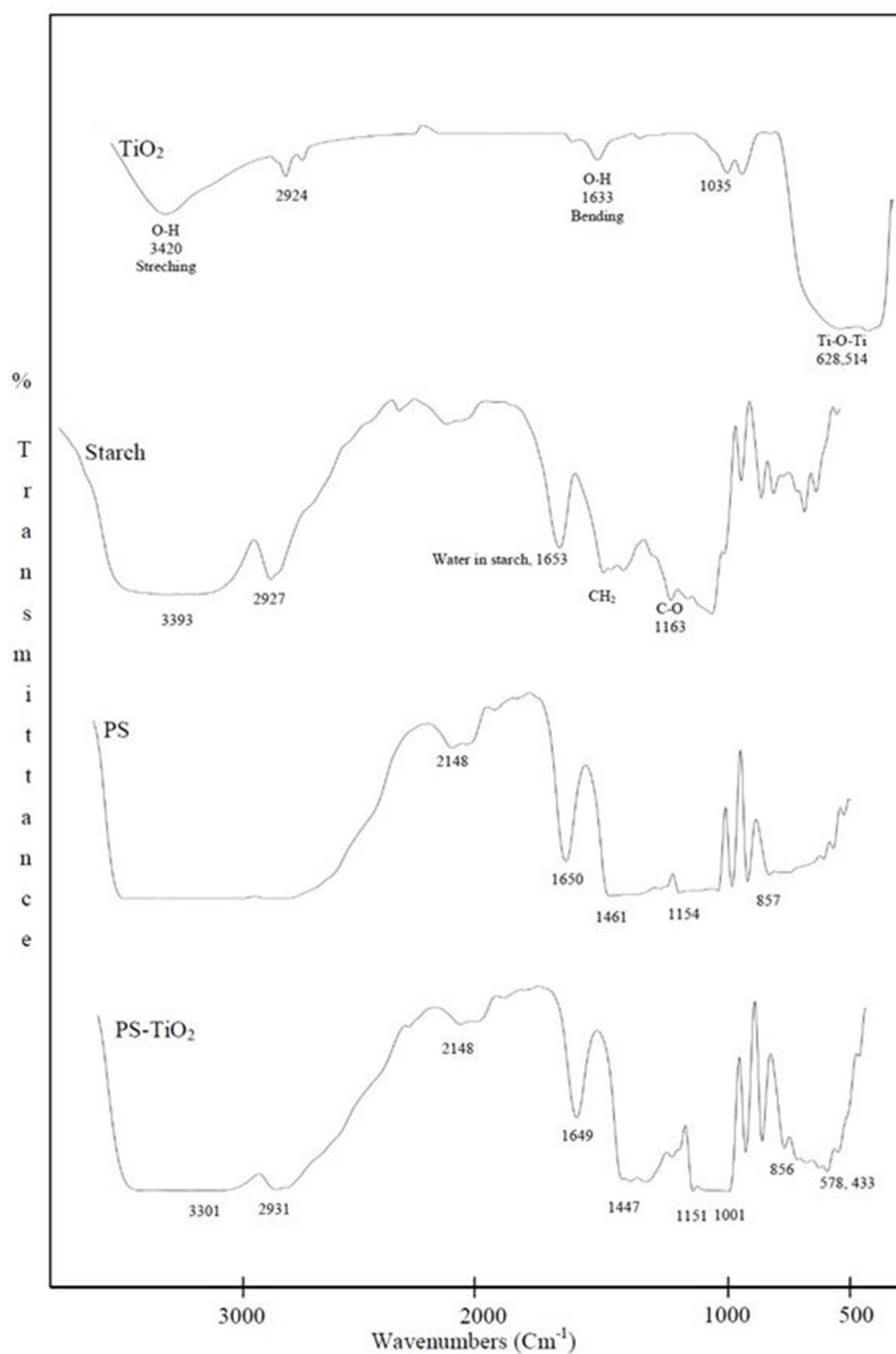
۳-۴- خواص حرارتی

خواص حرارتی نقش مهمی در شرایط فراوری و کاربردهای تکنولوژیکی نانو کامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی برعهده دارد. در شکل ۴ منحنی‌های DSC فیلم‌های نشاسته حاوی سطوح مختلف TiO₂ آورده شده است. فیلم نشاسته نرم شده دارای پیک ذوب در دمای ۲۸۲/۹ است که مربوط به نواحی کریستالی به وجود آمده طی پدیده برگشت و آماده‌سازی محلول تشکیل‌دهنده فیلم نشاسته می‌باشد. افزودن TiO₂ موجب افزایش دمای ذوب فیلم‌های نانوزیست کامپوزیتی گردید. با افزایش میزان TiO₂ از ۰/۵ به ۱ درصد، دمای ذوب فیلم‌ها از ۲۸۹/۸ به ۲۹۱/۳ °C افزایش یافت. افزایش دمای ذوب فیلم‌ها به نفوذ نانوذرات TiO₂ به فضاهای خالی شبکه ملکول‌های نشاسته، ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین آن‌ها و افزایش نواحی بلوری ماتریس بیوپلیمری نسبت داده می‌شود. افزایش محتوی TiO₂ به ۲٪ در ماتریس بیوپلیمری، موجب کاهش دمای ذوب به ۲۸۶/۵ °C شد. بروز این رفتار به

در فیلم PS، شکل ۲-a، اغلب نقاط ارتفاعی در حدود ۱۵۰-۱۰۰ nm دارند در حالی که در فیلم نانو زیست کامپوزیتی PS-TiO₂، شکل ۲-b، این ارتفاع به ۲۵۰-۳۰۰ nm افزایش یافته است، که این امر حضور نانوذرات TiO₂ در سطح فیلم نانو کامپوزیتی را تایید نمود. مطالعه ریزساختار فیلم نانو کامپوزیتی پروتئین آب پنیر حاوی نانوذرات TiO₂ توسط ژو و همکاران [۱۵] با استفاده از AFM نشان داده است که با افزایش غلظت نانو ذره، زبری سطح فیلم افزایش و از یکنواختی آن کاسته شده است. در این پژوهش ارتفاع پیک‌ها و میانگین زبری سطح فیلم WPI-TiO₂ به ترتیب ۵۰ nm و ۱۰۰ nm گزارش شده است؛ که کمتر از مقادیر به دست آمده برای فیلم نشاسته حاوی TiO₂ بود. این اختلاف به تفاوت ساختار پروتئین‌های آب پنیر و نشاسته که دارای زنجیره‌های انشعابی آمیلوپکتین است، نسبت داده می‌شود.

۳-۳- طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR)

گروه‌های عاملی و پیوندهای مختلف موجود در ساختار شیمیایی نمونه‌ها، فرکانس‌های مشخصی از پرتو از IR را جذب می‌کنند. اسپکتروسکوپی فروسرخ ابزاری مناسب در مطالعه تغییرات ساختاری نانو کامپوزیت‌ها است. طیف FT-IR نانوذرات TiO₂، پودر نشاسته، فیلم‌های نشاسته نرم شده (PS) و PS-TiO₂ در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های مشخصه فیلم PS در اعداد موجی پایین‌تری نسبت به پودر نشاسته ظاهر شده‌اند. گلیسرول موجب کاهش اعداد موجی پیک مربوط به باندهای هیدروژنی از ۳۳۸۹ به ۳۰۸۵ cm⁻¹ و پیک مربوط به پیوند C-O-H از ۱۱۶۳ cm⁻¹ در نشاسته به ۱۱۵۴ cm⁻¹ در فیلم PS شده است. این امر به دلیل توانایی پلاستی‌سایزر گلیسرول در ایجاد پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های OH ملکول نشاسته و جابه‌جا نمودن محل پیک‌ها در طیف FT-IR می‌باشد [۲۳]. ظهور پیک‌های جذبی در طیف فروسرخ TiO₂، در ۳۴۲۰ و ۱۶۳۳ cm⁻¹ ناشی از ارتعاش کششی گروه‌های OH آزاد موجود در سطح نانوذرات TiO₂ یا پیوندهای هیدروژنی بین آن‌ها بوده است. پیک‌های موجود در ۶۲۸ و ۵۱۴ cm⁻¹ مربوط به پیوند کششی Ti-O است [۲۴].



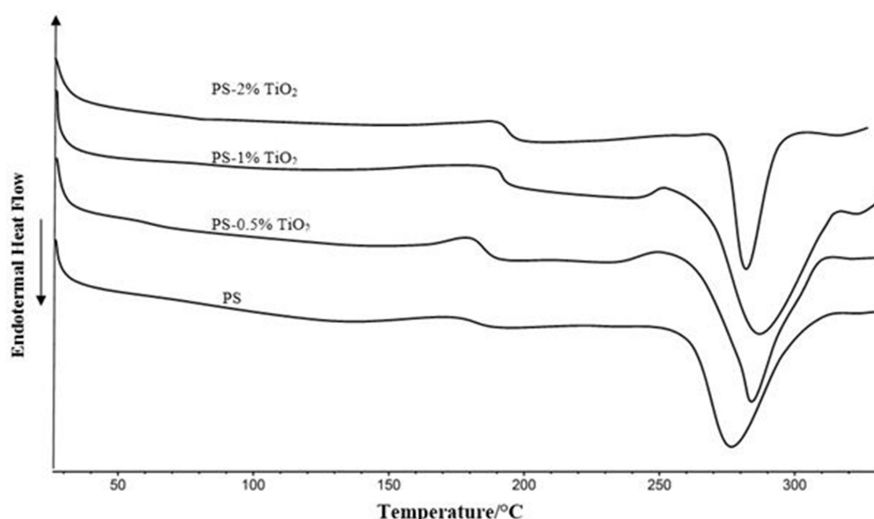
شکل (۳) الگوی طیف فروسرخ پودر نانو ذرات TiO_2 ، پودر نشاسته (Starch)، فیلم نشاسته نرم شده (PS) و نشاسته حاوی ۱ درصد TiO_2

فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید مطابقت داشت. این محققین بیان نمودند که با افزایش غلظت نانو ذرات TiO_2 از صفر به ۱٪ در ساختار فیلم، دمای ذوب از ۳۱۰ به ۳۲۷ °C و دمای انتقال شیشه‌ای از ۴۸/۵ به ۵۴/۵ °C افزایش یافته است.

لی و همکاران [۲۷] نیز دریافتند که با افزایش غلظت TiO_2 از صفر به ۲٪ در ماتریس پلی‌لاکتیک‌اسید، دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد؛ اما برخلاف نتایج به‌دست آمده در این پژوهش، آن‌ها نشان دادند که به‌علت عدم رشد مناسب و منظم بلورهای پلیمر دمای ذوب کاهش یافته است. آن‌ها دلیل این پدیده را با استفاده از مطالعات شبیه‌سازی‌های دینامیک ملکولی به کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری قرار گرفته در مجاورت سطح نانو ذرات نسبت دادند. همچنین، افزودن نانو ذرات TiO_2 به اتیلن وینیل الکل تاثیر معنی‌داری بر دمای ذوب و انتقال شیشه‌ای پلیمر نداشت و با افزودن ۱۳-۰ درصد TiO_2 به اتیلن وینیل الکل، دمای انتقال شیشه‌ای در ۴۷ °C و دمای ذوب در ۱۹۰-۱۸۸ °C ثابت ماند [۱۷]. زلفی و همکاران [۲۸] نیز گزارش نمودند که با افزودن ۵-۱ درصد TiO_2 به فیلم بیوپلیمری کفیران به‌دلیل عدم تشکیل ساختار کریستالی منظم و افزایش فاصله بین زنجیرهای پلیمر؛ دمای ذوب از ۸۲/۳۳ به ۷۸/۱۴ °C و دمای انتقال شیشه‌ای از ۱۲/۵- به ۱۴/۰۱ °C کاهش یافته است.

احتمال زیاد به‌دلیل انبوه شدن و توزیع غیریکنواخت نانو ذرات در مقادیر زیاد بوده است. در این حالت به‌علت کاهش نسبت ابعادی، نانو ذره TiO_2 قادر به ایفای مناسب نقش هسته‌زایی، اصلاح جهت‌گیری و افزایش انسجام زنجیرهای نشاسته نبوده است. دلیل قابل ذکر دیگر، کاهش تحرک و توانایی زنجیرها در انتقال به سطح بلورها است که سبب رشد بلورهای کوچک با ساختار نامنظم و دارای دمای ذوب کم‌تر شده است [۲۵].

با افزودن نانو ذرات TiO_2 به فیلم نشاسته، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) دچار تغییر شده و از ۱۸۵/۶ °C در فیلم نشاسته نرم‌شده به‌ترتیب به ۱۹۶/۱ و ۱۹۸/۴ °C در مورد فیلم‌های حاوی ۱ و ۲٪ نانو ذره TiO_2 افزایش یافت. افزایش T_g وجود پیوندهای قوی بین TiO_2 و زنجیرهای نشاسته در نواحی آمورف را تایید نمود. افزایش T_g به‌دلیل کاهش تحرک زنجیرهای آمیلوپکتین قرار گرفته در مجاورت سطح TiO_2 است. کاهش تحرک زنجیرها، به احتمال زیاد به‌علت انسجام و نظم‌یافتگی موضعی زنجیرها در سطح مشترک آن‌ها با نانو ذرات و همچنین کاهش انتروپی پیکربندی بخش‌های قرار گرفته در مجاورت نانو ذرات TiO_2 می‌باشد. نتایج به‌دست آمده در این پژوهش، با گزارشات ارائه شده توسط ژوانگ و همکاران [۲۶] درباره اثر نانو ذرات TiO_2 بر خواص حرارتی



شکل (۴) منحنی‌های DSC فیلم‌های نانوزیست کامپوزیت نشاسته نرم‌شده حاوی سطوح مختلف TiO_2

جدول (۲) پارامترها و شاخص‌های رنگی فیلم‌های نانو کامپوزیتی نشاسته نرم‌شده حاوی سطوح مختلف TiO_2

WI	YI	EA	b^*	a^*	L^*	ترکیب فیلم
$28/34 \pm 0/44^a$	$-1/47 \pm 0/20^a$	$27/00 \pm 0/44^a$	$-0/29 \pm 0/a041$	$-0/08 \pm 0/008^a$	$28/35 \pm 0/44^a$	PS
$42/65 \pm 0/58^b$	$-32/2 \pm 0/41^d$	$43/16 \pm 0/16^b$	$-9/80 \pm 0/c007$	$-1/00 \pm 0/06^b$	$43/51 \pm 0/60^b$	PS-0.5% TiO_2
$50/06 \pm 0/115^c$	$-28/22 \pm 0/35^c$	$50/73 \pm 0/47^c$	$-10/14 \pm 0/d005$	$-1/87 \pm 0/06^c$	$51/14 \pm 0/49^c$	PS-1% TiO_2
$61/14 \pm 0/115^d$	$-19/17 \pm 0/22^b$	$61/3 \pm 0/03^d$	$-8/32 \pm 0/b38$	$-2/32 \pm 0/016^d$	$62/11 \pm 0/09^d$	PS-2% TiO_2

مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، حروف غیر یکسان در هر ستون علامت اختلاف معنادار است.

۳-۵- رنگ‌سنجی

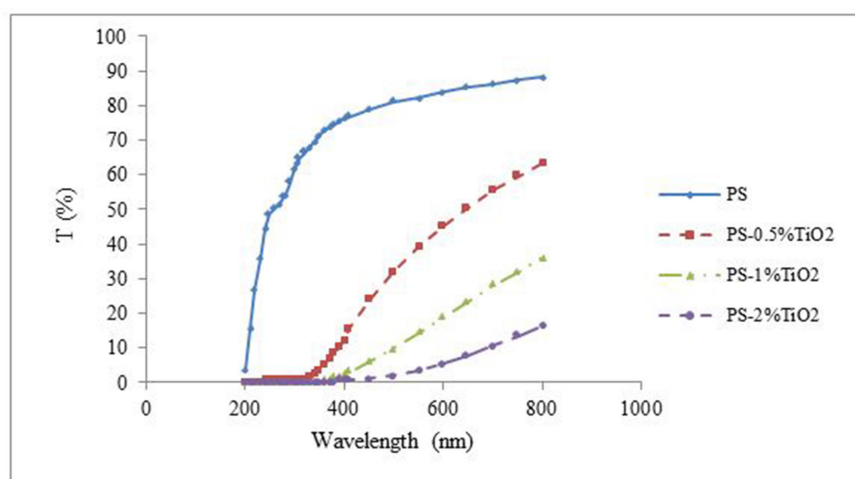
شده برای یک نمونه کم‌تر باشد، نشان دهنده شفافیت زیاد آن فیلم است. در این حالت پارامترهای رنگی ثبت شده فیلم به پارامترهای رنگی صفحه استاندارد نزدیک‌تر هستند. با توجه به جدول ۲، افزودن TiO_2 به فرمولاسیون تولید فیلم، موجب تغییر معنی‌دار ΔE فیلم‌های نانوزیست کامپوزیتی در مقایسه با فیلم شاهد شد. افزایش غلظت TiO_2 از صفر به ۲ درصد، سبب افزایش میزان ΔE از $27/0$ در فیلم PS به $61/3$ در فیلم PS-TiO_2 شده است؛ که نمایانگر تاثیر شدید TiO_2 بر شفافیت و وضوح فیلم‌ها بود.

از جمله فاکتورهای توصیفی دیگر، می‌توان به شاخص سفیدی و زردی اشاره نمود. شاخص سفیدی نیز دارای روند تغییر مشابه ΔE در اثر افزودن TiO_2 به ماتریس فیلم نشاسته بود. حضور ۲ درصد TiO_2 در فرمولاسیون تولید فیلم موجب افزایش ۱۱۵ درصدی در شاخص سفیدی نسبت به فیلم شاهد گردید. شاخص زردی فیلم‌ها نیز با افزودن TiO_2 به‌طور معنی‌دار کاهش یافته است. اما میزان کاهش آن با افزایش غلظت نانو ذره دارای روند مشخصی نبود.

نکته قابل توجه، تفاوت چشمگیر پارامترها و شاخص‌های رنگی بین نمونه حاوی ۰/۵ درصد TiO_2 و فیلم شاهد در مقایسه با اثر افزودن مقادیر بیش‌تر نانو ذره بر ویژگی‌های رنگی فیلم‌ها بود. به‌طوری که با افزودن ۰/۵ درصد TiO_2 به فیلم نشاسته نرم‌شده پارامترهای L^* ، ΔE و WI به‌ترتیب $1/53$ ، $1/59$ و $1/50$ برابر افزایش یافتند؛ اما با دو برابر نمودن سطح نانو ذرات TiO_2 ، همه مقادیر پارامترهای L^* ، ΔE و WI نسبت به فیلم PS-1% TiO_2 ، ۱/۱۷ برابر شدند. این اختلاف

رنگ و ظاهر پلیمر به‌کار رفته در بسته‌بندی مواد غذایی، عاملی مهم و مؤثر در انتخاب و پذیرش فراورده توسط مصرف‌کننده می‌باشد. اغلب فیلم‌های بسته‌بندی مواد خوراکی شفاف و بدون رنگ هستند؛ اما در برخی از موارد به دلیل حساسیت فراورده غذایی به نور و از بین رفتن ترکیبات مغذی آن در اثر اکسیداسیون نوری و همچنین تطابق رنگی محتویات با ماده بسته‌بندی به‌منظور جلب نظر مصرف‌کننده، استفاده از ترکیبات بازدارنده عبور نور و ایجادکننده رنگ در ماتریس مواد بسته‌بندی ضروری به‌نظر می‌رسد [۲۲]. همان‌گونه که ذکر گردید، TiO_2 به‌طور گسترده‌ای جهت ایجاد رنگ سفید و ممانعت از عبور پرتوهای نوری در صنایع بسته‌بندی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

پارامترهای رنگی هانتر، L^* ، a^* و b^* ، اختلاف رنگ کلی، ΔE ، اندیس زردی، YI، و اندیس سفیدی، WI، فیلم‌های نشاسته حاوی درصد‌های مختلف TiO_2 در جدول ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که افزودن TiO_2 موجب تغییر معنی‌دار پارامترها و شاخص‌های رنگی فیلم نانوزیست کامپوزیت شده است. با افزایش TiO_2 ، میزان روشنایی و سفیدی فیلم‌ها (L^*) افزایش یافته و از میزان سرخی و زردی (a^* و b^*) آن‌ها کاسته شده است. برای توصیف بهتر تغییرات رنگی در اثر افزودن TiO_2 از شاخص‌های دیگر استفاده شد. مهم‌ترین این شاخص‌ها، اختلاف رنگ کلی یا ΔE است. ΔE میزان تفاوت رنگی بین نمونه و صفحه استاندارد را نشان می‌دهد و معیاری برای ارزیابی شفافیت فیلم‌ها می‌باشد. هرچه ΔE محاسبه



شکل (۵) منحنی‌های DSC فیلم‌های نانوزیست کامپوزیت نشاسته نرم‌شده حاوی سطوح مختلف TiO_2

نشاسته حاوی سطوح مختلف TiO_2 در دامنه طول موج ۸۰۰-۲۰۰ nm را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حضور و افزایش غلظت TiO_2 در ماتریس نانوزیست کامپوزیتی موجب کاهش کلی عبور نور از فیلم‌ها شده است. به‌منظور بررسی دقیق‌تر و مقایسه اثرات TiO_2 بر میزان عبور پرتوهای نواحی مختلف نوری، طول موج‌های ۲۴۰، ۳۰۰، ۳۶۰ و ۶۰۰ nm به‌ترتیب به عنوان شاخص طول موج‌های نواحی UV-C، UV-B، UV-A و ۳۲۰-۴۰۰ nm و نور مرئی، ۴۰۰-۸۰۰ nm در نظر گرفته و نتایج مربوط به میزان عبور نور آن‌ها و کدورت فیلم‌ها در جدول ۳ آورده شده است. فیلم PS به‌ترتیب دارای قابلیت عبور ۴۴/۵۴، ۶۱/۹، ۷۲/۷۱ و ۸۴/۰۶ درصد پرتوهای نواحی UV-A، UV-B، UV-C و مرئی بود. به عبارت دیگر، این فیلم شفافیت زیادی نسبت به عبور دامنه وسیعی از طول موج پرتوهای نور فرابنفش و مرئی دارد. آمیختن نانو ذرات TiO_2 با ماتریس پلیمری، سبب بروز اثر حفاظتی قوی نانوزیست کامپوزیت حاصل در برابر پرتوهای مضر UV گردید. به‌طوری‌که با افزودن ۰/۵ درصد TiO_2 ، به‌ترتیب ۹۸/۷، ۹۸/۷ و ۹۰ درصد کاهش در عبور پرتوهای UV نواحی C، B و A مشاهده شد. عدم عبور پرتوهای UV از فیلم‌های نانوزیست کامپوزیتی، به‌دلیل جذب شدید یا تفرق این پرتوها توسط نانو ذرات TiO_2 است.

قابل ملاحظه، نشان‌دهنده ویژگی سفیدکنندگی بسیار قوی TiO_2 در مقادیر بسیار کم است. دلیل تغییرات ایجاد شده در خصوصیات رنگی فیلم‌های نانوزیست کامپوزیتی تولید شده، به شاخص پراکندگی نور زیاد، بیش‌تر از ۲/۵، نانو ذرات TiO_2 و پوشاندن مؤثر رنگ‌های سرخ و زرد توسط رنگ سفید آن نسبت داده می‌شود [۲۸]. زلفی و همکاران [۲۹] نیز افزایش پارامتر L^* و شاخص سفیدی و کاهش سرخی، زردی و اختلاف رنگ کلی را در فیلم‌های مرکب کفیران-پروتئین‌های آب پنیر حاوی ۱-۵٪ نانو ذره TiO_2 را گزارش کرده‌اند.

۳-۶- میزان عبور نور و کدورت فیلم‌ها

تابش نور یکی از مهم‌ترین عوامل فساد مواد غذایی می‌باشد. برخی از محصولات به‌حدی نسبت به نور حساسند که رنگ، بو و طعم آن‌ها با حداقل اکسیداسیون حاصل از تأثیرات نور، دچار تغییرات شدیدی می‌شود. چالش عمده برای چنین محصولاتی، محافظت از محتویات بسته در برابر ورود نور از منابع مختلف می‌باشد. TiO_2 بازدارنده‌ای قوی در برابر اثرات پرتوهای مضر نور فرابنفش می‌باشد. بنابراین، می‌توان TiO_2 را در ترکیب پلیمرهای بسته‌بندی مواد خوراکی به‌عنوان پرده نوری به‌کار برد و محتویات بسته را در برابر اکسیداسیون نوری محافظت نمود.

شکل ۵ تغییرات درصد نور تابشی عبوری از فیلم‌های

درصدهای مختلف TiO_2 در شکل ۶ نشان داده شده است. فیلم شاهد بدون رنگ و به‌طور کامل شفاف است؛ اما فیلم دارای ۰/۵٪ TiO_2 نیمه مات و فیلم دارای ۲٪ نانو ذره به‌طور کامل مات و دارای رنگ سفید بود. مشاهده می‌شود که داده‌های مربوط به کدورت فیلم‌ها، نتایج اختلاف رنگ کلی در آزمون رنگ‌سنجی را تایید نموده است. از دیگر کاربردهای آزمون جذب و عبور پرتوهای نوری، بررسی چگونگی پخش نانو ذرات در فیلم‌های نانو کامپوزیتی می‌باشد. بنابراین، افزایش شدید در میزان اختلاف عبور پرتوهای طیف مرئی از فیلم PS حاوی ۲ و ۱ درصد TiO_2 نسبت به میزان همین اختلاف بین سطوح پایین‌تر نانو ذره را می‌توان به عنوان دلیلی بر تجمع نانو ذرات در غلظت‌های زیاد در نظر گرفت. سایر محققین نیز کاهش شفافیت فیلم‌های نانوزیست کامپوزیتی کفیران-پروتئین‌های آب پنیر [۲۹] و پروتئین آب پنیر [۱۶، ۱۵] در اثر افزودن نانو ذرات TiO_2 را گزارش نموده‌اند.

مکانیزم جذب پرتوهای UV توسط TiO_2 ، استفاده از فوتون‌های پرنرژی نوری دارای طول موج کم‌تر از ۳۵۰ nm برای افزایش تحرک الکترون‌های لایه ظرفیت و انتقال آن‌ها به لایه پیوندی می‌باشد. رابطه معکوسی بین میزان عبور پرتوهای ناحیه UV از ماتریس فیلم نانو کامپوزیتی و افزایش غلظت TiO_2 وجود داشت [۲۴]. نتایج مشابهی توسط ژو و همکاران [۱۵] و لی و همکاران [۱۶] درباره فیلم‌های WPI- TiO_2 گزارش شده است. کاهش میزان عبور نور مرئی از فیلم‌های نانوزیست کامپوزیتی، توانایی نانو ذرات TiO_2 در جذب و تفرق بخش زیادی از پرتوهای این طیف را نشان داد. کاهش شدت عبور نور به احتمال زیاد به دلیل عدم حلالیت نانو ذرات معدنی در ماتریس آلی فیلم و مقادیر بالای ضریب شکست نور نانو ذرات TiO_2 بوده است [۳۰]. به‌منظور سهولت درک نتایج به‌دست آمده، تصاویر فیلم نشاسته خالص نرم‌شده و نانوزیست کامپوزیت‌های حاوی

جدول (۳) میزان عبور پرتوهای طیف‌های مختلف نوری و کدورت فیلم‌های PS حاوی مقادیر مختلف TiO_2

Opacity	Visible (600 nm) T (%)	UVA (360 nm) T (%)	UVB (300 nm) T (%)	UVA (360 nm) T (%)	ترکیب فیلم
۰/۳۲±۰/۱۱ ^a	۸۴/۰۶±۱/۵۸ ^a	۷۲/۷۱±۱/۶۰ ^a	۶۱/۹±۱/۸۰ ^a	۴۴/۵۴±۱/۶۷ ^a	PS
۱/۷۸±۰/۰۹ ^b	۴۵/۳۰±۱/۱۶ ^b	۷/۲۳±۰/۵۱ ^b	۰/۷۵±۰/۱۴ ^b	۰/۵۶±۰/۰۹ ^b	PS-0.5% TiO_2
۳/۶۱±۰/۰۶ ^c	۱۹/۱۲±۳/۳۱ ^c	۰/۶۶±۰/۲۸ ^c	۰/۰۲±۰/۰۰ ^b	۰/۰۲±۰/۰۰ ^b	PS-1% TiO_2
۶/۷۰±۰/۲۵ ^d	۵/۶۱±۰/۶۱ ^d	۰/۰۲±۰/۰۰ ^c	۰/۰۲±۰/۰۰ ^b	۰/۰۲±۰/۰۰ ^b	PS-2% TiO_2

مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، حروف غیر یکسان در هر ستون علامت اختلاف معنادار است.



شکل (۶) ظاهر فیلم‌های نانو کامپوزیتی نشاسته‌ای: (a) PS، (b) PS-0.5% TiO_2 ، (c) PS-1% TiO_2 و (d) PS-2% TiO_2

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از روش قالب گیری (کاستینگ)، نانوزیست کامپوزیت جدید نشاسته- TiO_2 تهیه شد و تاثیر مقادیر مختلف TiO_2 بر خصوصیات ساختاری و ویژگی های نوری فیلم بررسی گردید. نتایج نشان داد که خصوصیات ساختاری و فیزیکوشیمیایی فیلم به محتوی نانو ذرات و نحوه توزیع آن ها در ماتریس پلیمری بستگی دارد. مطالعه ساختار ملکولی نانوزیست کامپوزیت توسط FT-IR، برقراری برهمکنش های هیدروژنی و الکترواستاتیک بین ترکیب غیر آلی TiO_2 و گروه های عاملی ماتریس آلی پلیمری را نشان داد. در تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، پخش مناسب و دارای ابعاد نانو پرکننده TiO_2 در درون شبکه پلیمری مشاهده شد. افزایش پارامترهای زبری سطحی، فرضیه احتمال بهبود خاصیت کاربردی فیلم ها در کاهش نفوذپذیری نسبت به گازها و بخار آب را تقویت نمود. با توجه به نتایج آزمون خواص حرارتی، فیلم PS-TiO_2 دارای دمای ذوب و دمای انتقال شیشه ای بیش تری نسبت به فیلم نشاسته خالص نرم شده بود. فیلم نانوزیست کامپوزیتی تولید شده در این پژوهش، توانایی لازم جهت ممانعت از نفوذ پرتوهای نوری مضر به درون بسته های محتوی مواد خوراکی را دارد، به طوری که پلیمر دارای ۱٪ نانو ذره TiO_2 ، حداکثر مقدار توصیه شده FDA در مواد غذایی، قادر به بلوکه نمودن ۷۷/۲٪ پرتوهای نور مرئی و بیش از ۹۹٪ امواج فرابنفش بود.

تشکر و قدردانی

از ستاد ویژه فناوری نانو برای تقبل بخشی از هزینه های این پژوهش سپاس گذاری می شود. مولفان کمال تشکر از شرکت مهارفن ابرار (تهران) و پژوهشگاه پلیمر دانشگاه صنعتی سهند تبریز به ترتیب برای انجام آزمایش های AFM و DSC را دارند.

منابع

- [1] Ray, S.S., Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Prog. Mater. Sci.*, 50, 962-1079.
- [2] Shan, G., Surampalli, R.Y., Tyagi, R.D., Zhang, T.C. (2009). Nanomaterials for environmental burden reduction, waste treatment, and nonpoint source pollution control. *Front. Environ. Sci. Eng. China*, 3(3), 249-264.
- [3] Davis, G., Song, J. H. (2006). Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Ind. Crop. Prod.*, 23, 147-161.
- [4] Park, S.K., Hettiarachy, N.S., Were L. (2000). Degradation behavior of soy protein-wheat gluten films in simulated soil conditions. *J. Agr. Food Chem.*, 48, 60-68.
- [5] Rhim J.W., NG P.K.W., (2007). Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications. *Crit. Rev. Food Sci.*, 47, 411-433.
- [6] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Entezami, A.A. (2010). Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *Int. J. Biol. Macromol.*, 46(1), 1-5.
- [7] Averous, L., Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydr. Polym.*, 56, 111-122.
- [8] Rhim, J.W. (2007). Potential use of biopolymer-based nanocomposite in food packaging applications. *Food Sci. Biotechnol.*, 16(5), 691-709.
- [9] deAzeredo, H.M.C. (2009). Nanocomposites for food packaging applications. *Food Res. In.*, 42, 1240-1253.
- [10] Gacitua W.E., Ballerini A.A., Zhang J. (2005).

- [20] Sothornvit, R., Rhim, J.W., Hong, S.I. (2009). Effect of nano-clay type on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite films. *J. Food Eng.*, 91, 468–473.
- [21] Tunç, S., Duman, O. (2011). Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release. *LWT-Food Sci. Technol.*, 44, 465-472.
- [22] Diaz-Visurraga, J., Mele'ndrez, M.F., Garcia, A., Paulraj, M., Cardenas, G. (2010). Semitransparent chitosan-TiO₂ nanotubes composite film for food package applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 3503–3515.
- [23] Majdzadeh-Ardakani, K., Navarchian, A.H., Sadeghi, F. (2010). Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* 19, 547–554.
- [24] Mallakpour, S. Barati, A. (2011). Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly (vinylalcohol) and silane coupling agent modified TiO₂ nanoparticles. *Prog. Org. Coat.*, 71, 391–398.
- [25] Liao, H.T., Wu, C.S. (2007). New biodegradable blends prepared from polylactide, titanium tetraisopropylate, and starch. *J. Appl. Polym. Sci.*, 108, 2280–2289.
- [26] Zhuang, W., Liu, J., Zhang, J.H., Hu, B.X., Shen, J. (2009). Preparation, characterization, and properties of TiO₂/PLA nanocomposites by in situ polymerization. *Polym. Composite.*, 1074-1080.
- [27] Li, Y., Chen, C., Li, J., Sun, X.S. (2011). Synthesis and characterization of bionanocomposites of poly (lactic acid) and TiO₂ nanowires by in situ polymerization. *Polymer*, 52, 2367-2375.
- [28] Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M. Hashemi, M. (2014). Development and characterization of the Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a Review. *Cien. Tech.*, 7, 59-178.
- [11] Dufresne A., Belgacem M.N. (2010). Cellulose Reinforced Composites: from Micro to Nanoscale, Overview, Polimeros. *Cien.Tech.*, 9, 1-10.
- [12] Svagan A.J., Hedenqvist M.S., Berglund L. (2009). Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Compos. Sci. Technol.*, 69, 500-506.
- [13] Kreyling, W.G., Semmler-Behnke, M., Chaudhry, Q. (2010). A complementary definition of nanomaterial. *Nano Today*, 5, 165-168.
- [14] Kumar, A.P., Depan, D., Tomer, N.S., Singh, R.P. (2009). Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization: Trends and future perspectives. *Prog. Polym. Sci.*, 34, 479-515.
- [15] Zhou, J.J., Wang, S.Y., Gunasekaran, S. (2009). Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO₂ nanoparticles. *J. Food Sci.*, 74(7), 50-56.
- [16] Li, Y., Jiang, Y., Liu, F., Ren, F., Zhao, G., Leng, X. (2011). Fabrication and characterization of TiO₂/whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloids*, 25(6), 1-7.
- [17] Cerrada, M.L., Serrano, C., Chaves, M.S., Garcia, M.F., Martin, F.F., Andres, A., Rioboo, R.J.J., Kubacka, A., Ferrer, M., Garcia, M.F. (2008). Self-sterilized EVOH-TiO₂ nanocomposites: Interface effectson biocidal properties. *Adv. Funct.Mater.*, 18, 1949–1960.
- [18] Polizos, G., Tuncer, E., Sauers, I., More, K.L. (2010). Physical properties of epoxyresin/titanium dioxide nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, 102, 87-93.
- [19] Perez-Mateos, M., Montero, P., Gomez-Guillen, M.C. (2009). Formulation and stability of biodegradable films made from cod gelatin and sunflower oil blends. *Food Hydrocolloids*, 23, 53–61.

kefiran-whey protein isolate-TiO₂ nanocomposite films.

Int. J. Biol. Macromol., 65, 340–345.

[29] Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M., Hashemi, M. (2014). The characteristics improvement of biodegradable films made from kefiran-whey protein by nanoparticles incorporation, *Carbohydr. Polym.*, 109, 118-125.

[30] Taskaya, L., Chen, Y.C., Jaczynski, J., (2010). Color improvement by titanium dioxide and its effect on gelation and texture of proteins recovered from whole fish using isoelectric solubilization/precipitation. *LWT-Food Sci. Technol.*, 43, 401–408.