



اثر مونت‌موریلونیت (MMT) بر مشخصه‌های ساختاری، نوری و حرارتی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی نشاسته سیب‌زمینی تولید شده در ایران

سید امیر اولیایی^{۱*}، علی اکبر مؤیدی^۳، بابک قنبرزاده^۴

۱. پژوهشگر، بخش تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان خراسان رضوی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، مشهد
۲. دانشجوی دکتری، مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
۳. استادیار، بخش تحقیقات اصلاح و تهیه نهال و بذر، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان خراسان رضوی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، مشهد
۴. استاد، شیمی مواد غذایی، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

(تاریخ دریافت: 95/9/27، تاریخ پذیرش: 95/10/29)

چکیده

در این تحقیق با استفاده از روش قالب‌ریزی، فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی نشاسته سیب‌زمینی نرم‌شده با گلیسرول حاوی چهار سطح نانورس مونت‌موریلونیت (0، 1، 3 و 5٪ وزنی-وزنی نشاسته) تولید شدند. نتایج آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC)، افزایش دماهای ذوب و انتقال شیشه‌ای و بهبود خواص حرارتی نانوبیوکامپوزیت در اثر افزودن نانورس را نشان داد. حضور 5 درصد نانورس در ترکیب فیلم نشاسته سبب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و ذوب از 185/6 و 282/9 °C فیلم PS به ترتیب به 203/5 و 304/6 °C شده است. آزمون طیف‌سنجی UV-Vis، برای مطالعه اثر حفاظتی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی PS-MMT در مقابل پرتوهای نور فرابنفش و مرئی مورد استفاده قرار گرفت. افزودن 5 درصد نانورس اثر معنی‌داری بر پارامترهای رنگی (L*, a* و b*)، اختلاف رنگ کلی (ΔE) و اندیس سفیدی نداشت، اما اندیس زردی را به‌طور معنی‌داری کاهش داد. با افزایش غلظت MMT در ساختار فیلم به 5 درصد، تغییر معنی‌داری در میزان عبور پرتوهای نور مرئی و کدورت مشاهده نگردید، اما میزان عبور پرتوهای فرابنفش نواحی UV-C، UV-B و UV-A به ترتیب بیش از 82، 38 و 11 درصد کاهش یافتند. بررسی ساختار شیمیایی، خواص توپوگرافی، زبری و فازی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی توسط آزمون‌های طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) به ترتیب وجود پیوندهای هیدروژنی بین اجزاء تشکیل دهنده فیلم و پخش یکنواخت نانوصفات رس در ماتریس نشاسته را نشان داد. از تصاویر توپوگرافی AFM برای مطالعه مورفولوژی و زبری سطحی استفاده شد. فیلم PS دارای سطحی صاف و حداقل پارامترهای زبری بود. حضور 5 درصد نانورس سبب افزایش متوسط زبری (R_q) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده (R_a) فیلم نشاسته خالص نرم شده از 32/4 و 39/9 نانومتر به ترتیب به 119 و 147 نانومتر گردید. تصاویر فازی AFM توزیع یکنواخت نانورس در ماتریس نشاسته را تأیید نمود.

واژه‌های کلیدی: نشاسته، مونت‌موریلونیت، نانوساختار، خواص حرارتی و نوری، رنگ‌سنجی.

1- مقدمه

برابر رطوبت، شکننده بودن در صورت عدم افزودن نرم‌کننده‌ها، داشتن ماهیتی نرم و ضعیف در حضور نرم‌کننده‌ها و محیط‌های دارای رطوبت نسبی بالا، شفافیت کم و مقاومت حرارتی پایین نمی‌تواند به‌تنهایی فیلم مطلوب تولید کند [6، 9]. هنگامی می‌توان از نشاسته برای تولید مواد بسته‌بندی به‌صورت صنعتی و دارای قدرت رقابت با پلیمرهای سنتزی استفاده نمود که این معایب و محدودیت‌ها رفع گردد. برای گسترش استفاده از نشاسته در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و غلبه بر معایب آن در تولید فیلم و مواد بسته‌بندی، راه‌کارهای متعددی توسط محققان ارائه شده است. یک روش جدید برای بهبود خواص فیلم نشاسته با ورود فناوری نانو (استفاده از ترکیبات دارای ابعاد 1-100 nm و سطح ویژه حجمی¹ بزرگ‌تر از 60 متر مربع بر سانتی‌متر مکعب) در زمینه علم پلیمر معرفی گردیده است. در این روش پرکننده‌های آلی یا غیرآلی دارای ابعاد نانو و اشکال هندسی متفاوت وارد ماتریس بیوپلیمر شده و سیستم دو فازهای تشکیل می‌دهند که در اصطلاح «نانوکامپوزیت‌های بیوپلیمری»² نامیده می‌شود. [10، 11].

نانورس‌ها³ یا سیلیکات‌های لایه‌ای⁴ پرکاربردترین ترکیباتی هستند که در تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند. فیلوسیلیکات‌ها مهم‌ترین خانواده نانورس هستند که دارای ساختار پایه پایروفیلیت⁵ و فرمول شیمیایی $Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$ می‌باشند. مونت‌موریلونیت⁶ (MMT) مهم‌ترین و کاربردی‌ترین فیلوسیلیکات است که به‌دلیل زیست‌سازگاری، دسترسی آسان و قیمت پایین به‌طور گسترده در تولید نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. یک مولکول مونت‌موریلونیت شامل یک لایه هشت وجهی هیدروکسید آلومینیم یا منیزیم است که در بین دو لایه چهار وجهی سیلیکا قرار گرفته است. بین لایه‌های مجاور نیروهای واندروالس وجود دارد. لایه‌های سیلیکاتی دارای ضخامت تقریبی 1 و طول 20 nm تا چندین میکرومتر می‌باشند. افزایش مقاومت حرارتی، ایجاد شفافیت، بهبود خواص ظاهری فیلم و افزایش کارایی فیلم در استفاده به‌عنوان بسته‌بندی فعال از دیگر

یکی از مهم‌ترین چالش‌های جوامع امروزی، آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از انباشته شدن پلاستیک‌های سنتزی غیرقابل تجزیه می‌باشد. صنعت بسته‌بندی مواد غذایی به بزرگ‌ترین مصرف‌کننده مواد پلاستیکی می‌باشد، زیرا مواد پلاستیکی ویژگی‌های مطلوب مورد نظر این صنعت یعنی خواص مکانیکی مناسب و نفوذپذیری کم در مقابل رطوبت، اکسیژن، دی‌اکسیدکربن و ترکیبات معطر را دارند. بنابراین صنایع غذایی نقش زیادی در گسترش آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از مصرف و دفع (دفن، سوزاندن و بازیافت) پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌ناپذیر دارد [1، 2]. در بسته‌بندی‌های پلاستیکی رایج امکان مهاجرت پلاستی‌سایزها، مونومرها و برخی دیگر از اجزاء فرمولاسیون پلیمرهای سنتزی به درون ماده غذایی وجود دارد که سبب ایجاد طعم بد، افت ایمنی و صدمه به سلامت انسان می‌گردد؛ بنابراین نگرانی‌های مصرف‌کنندگان در این باره افزایش یافته است [3] و تلاش برای یافتن جایگزین‌های مناسب آن‌ها که آلودگی زیست‌محیطی بر جای نگذارند و سلامت مصرف‌کنندگان را نیز تضمین نمایند؛ ضروری می‌باشد. در سال‌های گذشته پژوهش‌های زیادی درباره استفاده از بیوپلیمرهای طبیعی حاصل از منابع تجدیدپذیر مانند پروتئین‌ها (گلوتن، پروتئین‌های آب‌پنیر) و کربوهیدرات‌ها (نشاسته، کیتوزان و سلولز) به‌عنوان ماده بسته‌بندی سبز و دوستدار طبیعت انجام شده است [4-6]. بیوپلیمرهای مناسب برای بسته‌بندی مواد غذایی باید دارای ویژگی‌هایی مانند استحکام و انعطاف‌پذیری مناسب، غیرسمی بودن، مقاوم به نفوذ اکسیژن، رطوبت، مواد معطر، مواد اسیدی و پرتوهای فرابنفش (UV)، پایداری حرارتی در یک دامنه دمایی وسیع، شفافیت زیاد و قیمت پایین مواد اولیه و فراوری باشند [7]. یکی از مهم‌ترین پلی‌ساکاریدهایی که در تولید فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر و خوراکی مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ نشاسته است. تولید جهانی نشاسته در سال 2015، حدود 85 میلیون تن تخمین زده شده است [8]. نشاسته به علت داشتن ماهیت پلیمری مناسب، قابلیت فیلم‌سازی خوبی دارد و در بین بیوپلیمرها مقاوم‌ترین فیلم را تولید می‌کند. با وجود این نشاسته به‌دلیل داشتن برخی معایب مانند مقاومت ضعیف در

1. Volume Specific Surface Area (VSSA)

2. Biopolymer based nanocomposite

3. Nanoclays

4. Layered silicates

5. Pyrophyllite

6. Montmorillonite

و از سازگارترین نوع نانورس با بیوپلیمرهای طبیعی مانند نشاسته به‌شمار می‌آید. با توجه به اثر نوع رقم، تغییرات اقلیمی و عملیات‌های مختلف کشاورزی بر ترکیب نشاسته و همچنین تأثیر فرایند استخراج و خالص‌سازی بر خواص کاربردی نشاسته، در این مطالعه از نشاسته حاصل از سیب‌زمینی‌های کشت شده در ایران که توسط صنایع تبدیلی داخلی (شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان) تولید و فرآوری شده بودند؛ استفاده گردید و اثر نانورس بر ساختار، ویژگی‌های توپوگرافی و سطحی، خواص حرارتی، رنگ و عبور نور مورد مطالعه قرار گرفت.

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد

نشاسته سیب زمینی دارای رطوبت 12٪ و گرانیوی 410 cP از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان خریداری شد. گلیسرول از شرکت مرک آلمان تهیه شد. سدیم‌مونت‌موریلونیت (Closite Na^+) یا مونت‌موریلونیت اصلاح نشده دارای درجه خلوص 98-96٪، ظرفیت تعویض کاتیون¹ (CEC) 6/92، نسبت ابعادی یا نسبت قطر به ضخامت 200، فاصله بین لایه‌ها کم‌تر از 3 nm و رطوبت کم‌تر از 3٪ از شرکت Nanocore (Arlington Heights, IL) خریداری گردید. کاتیون‌های قابل تعویض این نوع نانورس یون سدیم می‌باشد.

2-2- تهیه فیلم نانوبیوکامپوزیتی نشاسته-مونت‌موریلونیت (MMT)

برای تولید فیلم نشاسته، ابتدا محلول مادر 1٪ نانورس به مقدار 100 ml تهیه و به مدت 6 ساعت توسط همزن مغناطیسی با سرعت 800 rpm همزده و به مدت 60 دقیقه و توسط امواج فراصوت دستگاه اولتراسوند دارای حمام آبی تیمار شد. 4 گرم نشاسته در 80 ml آب مقطر حل گردید و در حمام آبی به مدت 15 دقیقه در دمای 80 همراه با همزدن حرارت داده شد. در ادامه به ژل تشکیل شده مقدار مناسبی از محلول مادر نانورس (درصدهای مختلف 1، 3 و 5% MMT) و آب مقطر به صورت قطره‌قطره و همراه با همزدن شدید (1000 rpm) اضافه گردید. جهت خروج حباب‌های هوا و مؤثر واقع شدن فرایند بعدی، ژل نشاسته تولید شده توسط

خواص مطلوب ایجاد شده ناشی از استفاده از نانورس به‌عنوان پرکننده در ساختار نشاسته می‌باشد [9]. با توجه به این‌که تمامی تغییرات مطلوب با استفاده از مقادیر بسیار کم نانورس حاصل می‌شود؛ بنابراین به‌کارگیری نانوذره در فرمولاسیون تولید نانوکامپوزیت تأثیر معنی‌داری بر روی هزینه‌های تولید نخواهد داشت. از نظر قانونی نیز هیچ‌گونه محدودیتی برای استفاده از نانورس در تولید مواد بسته‌بندی مواد غذایی ارائه نشده است. مهاجرت نانوذرات رس از فیلم نشاسته به درون ماده غذایی بسیار محدود و مطابق با استانداردها و قوانین اروپا می‌باشد؛ بنابراین از نظر سلامت مصرف‌کننده، استفاده از نانورس در ترکیب فیلم بسته‌بندی در تماس با مواد غذایی خطرناک نمی‌باشد [12]. گزارش‌های متعددی درباره تأثیر انواع مختلف نانورس بر خواص ساختاری و کاربردی فیلم نشاسته حاصل از منابع مختلف ارائه شده است. در پژوهشی قنبرزاده و همکاران تأثیر غلظت‌های مختلف MMT بر خواص کاربردی و توپوگرافی سطح فیلم مرکب نشاسته ذرت-کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) را مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده نمودند که با افزایش غلظت نانورس، زبری سطح و استحکام کششی افزایش و زاویه تماس و نفوذپذیری نسبت به بخار آب به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد [6]. مجدزاده اردکانی و همکاران [13] در مطالعه اثر منبع نشاسته، نوع کاتیون‌های MMT، میزان گلیسرول و روش آماده‌سازی محلول تشکیل دهنده فیلم نشاسته حاوی نانورس بر نحوه توزیع نانوذرات، ساختار شیمیایی، مورفولوژی و خواص مکانیکی فیلم بر پایه نشاسته؛ مشاهده نمودند که توزیع نانوصفحات رس در ماتریس نشاسته به صورت بین لایه‌ای و فیلم حاوی نانورس اصلاح شده با اسید سیتریک دارای بیش‌ترین مدول یانگ بوده است. طیف‌سنجی فرسرخ وجود پیوندهای شیمیایی بین MMT و گروه‌های عاملی نشاسته را تأیید نموده است. نتایج مشابهی توسط صادق‌حسینی و محمدی نافچی [14] درباره اثر نانورس هالوویت¹ بر خواص کاربردی فیلم نشاسته سیب‌زمینی گزارش شده است. کاتیون‌های قابل تعویض این نوع نانورس که در فضای بین لایه‌های آن پخش شده‌اند؛ یون سدیم می‌باشد. به همین دلیل این نوع نانورس دارای ویژگی هیدروفیلی بالایی بوده

1. Cations Exchange Capacity

1. Halloysite nanoclay

توسط نقره و ایندیوم صورت گرفت. جو نیتروژن و ظرف خالی آلومینیومی به‌عنوان مرجع مورد استفاده قرار گرفتند. نمونه‌هایی با وزن تقریبی 5 میلی‌گرم با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در گستره دمایی 30 تا 320°C پوشش شدند. دماهای ذوب و انتقال شیشه‌ای از روی دما نگاشت ثبت شده، تعیین شدند. نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی به‌عنوان دمای انتقال شیشه‌ای در نظر گرفته شد.

2-6- میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

برای مشاهده ریزساختار نانوبیوکامپوزیت فیلم نشاسته و تعیین اندازه ذرات از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) دارای پروب پوششی (SPM) مدل Dualscope/RasterscopeC26, DME ساخت کشور دانمارک استفاده شد. تصاویر در پنج اندازه 10×10 ، 5×5 ، 3×3 میکرومتر و 500×500 نانومتر تهیه شدند. عکس توپوگرافی مشاهده شده توسط AFM، در واقع نقشه‌ای از نیروهای بین نوک پروب و اتم‌های سطح نمونه، در روی هر نقطه از سطح نمونه می‌باشد. ثبت تصاویر توسط کاونده STM با پایه مستطیلی شکل (Mikromasch CSC12) و نوک مخروطی دارای پوشش پلاتین با نیروی ثابت $0/15-1/5 \text{ N/m}$ انجام گردید. انحراف معیار پروبیل ارزیابی شده (R_p) و متوسط زبری (R_a) رایج‌ترین پارامترهای کمی برای تعیین زبری سطحی نمونه می‌باشند، که با استفاده از نرم‌افزار DME مخصوص این دستگاه محاسبه شدند.

2-7- ویژگی‌های رنگی

دستگاه رنگ‌سنج Lovibond مدل RT-300 دارای منبع نوری $10/65^{\circ} \text{D}$ ساخت کشور آلمان برای ارزیابی رنگ نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. میزان رنگ نمونه‌ها توسط پارامترهای هانتر برحسب روشنایی (L^*)، سرخی-سبزی (a^*) و زردی-آبی (b^*) بیان شدند. دستگاه توسط صفحات سفید و سیاه استاندارد کالیبره شد. صفحه سیاه استاندارد دارای پارامترهای رنگی ($b^* = -0/61$ ، $a^* = 0/03$ و $L^* = 1/35$) به‌عنوان پس‌زمینه اندازه‌گیری رنگ مورد استفاده قرار گرفت. اختلاف رنگ کلی (ΔE)، اندیس زردی (YI) و اندیس سفیدی (WI) به صورت زیر و با استفاده از روابط 1-3 محاسبه شدند:

پمپ خلأ هواگیری شد. به‌منظور توزیع بهتر نانوذرات، ژل تشکیل دهنده فیلم به‌مدت 30 دقیقه توسط امواج اولتراسوند، تیمار شد. 2 ml گلیسرول (50٪ وزن نشاسته) به‌عنوان پلاستی‌سایزر به آن اضافه و به مدت 60 ثانیه با سرعت 500 rpm توسط همزن مغناطیسی همزده شد. به منظور تولید فیلم یکنواخت، از پمپ خلأ برای خارج کردن حباب‌های هوا استفاده شد. 23 گرم از ژل تولید شده، داخل پتری‌دیش پلی‌استایرنی ریخته شد تا پس از خشک شدن فیلمی با ضخامت 200 میکرومتر تولید شود. ژل‌های حاوی سطوح مختلف MMT به مدت 15 ساعت در آن 45°C خشک شدند و سپس فیلم خشک شده به آرامی از سطح پتری دیش جدا گردید.

2-3- اندازه‌گیری ضخامت فیلم

اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها در 5 نقطه مختلف با استفاده از میکرومتر Alton ساخت (کشور چین) دارای دقت mm 0/01 انجام گرفت و سپس میانگین نتایج به‌عنوان ضخامت فیلم در نظر گرفته شد.

2-4- طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه (FT-IR)

برای نمایش پیوندهای موجود بین گروه‌های عملگر شیمیایی ماتریس پلیمری نشاسته و نانورس از دستگاه اسپکتروفتومتر FT-IR مدل Tensor27 ساخت شرکت Bruker انگلستان استفاده شد. روش پرز-متئوس و همکاران [15] برای آماده‌سازی و ثبت طیف FT-IR فیلم‌ها به کار گرفته شد. نمونه‌هایی از فیلم با ضخامت $20 \mu\text{m}$ و قطر 1 cm تهیه و در بین دو عدد قرص KBr فشرده شدند. قرص‌های حاوی نمونه داخل سل دستگاه قرار گرفتند و طیف فروسرخ در حالت عبور آن‌ها در گستره $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ و دارای تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} ثبت گردید.

2-5- ارزیابی ویژگی‌های حرارتی

گرماسنج پوششی تفاضلی مدل Netzsch DSC 200 F3 ساخت کشور آلمان برای یافتن دماهای ذوب (T_m) و انتقال شیشه‌ای (T_g) فیلم‌ها استفاده شد. کالیبره کردن دستگاه

پتری‌دیش‌ها جدا و ضخامت آن‌ها در نقاط مختلف اندازه‌گیری شد. فیلم‌های شاهد نشاسته و نانوبیوکامپوزیتی تهیه شده حاوی سطوح مختلف نانورس کاملاً یکنواخت و دارای ضخامت $0/2 \pm 0/02$ mm بودند.

3-2- طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه (FT-IR)

طیف‌های FT-IR پودرهای MMT، نشاسته، فیلم نشاسته نرم‌شده و نانوبیوکامپوزیت حاوی 3٪ نانورس در شکل (1) نشان داده شده است. پیک مشخصه نشاسته خالص در طیف ثبت شده در عدد موجی 3393 cm^{-1} قرار دارد که نشان دهنده وجود پیوند بین گروه‌های H و OH است که موجب بروز ارتعاشات کششی پیچیده وابسته به گروه‌های هیدروکسیلی آزاد داخل ملکولی و برون ملکولی موجود در ساختار بیوپلیمر طبیعی نشاسته شده است [18]. پیک موجود در عدد موجی 2927 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی پیوند C-H، عوامل CH_2 حلقه‌های گلوکز زنجیرهای نشاسته است. پیک‌های ناحیه 1200 - 1500 cm^{-1} به ارتعاش باندهای خمشی گروه‌های C-H و باندهای خمشی گروه‌های الکلی O-H نسبت داده می‌شود [19]. پیک‌های در اعداد موجی 1163 و 1088 cm^{-1} مربوط به کشش پیوند C-O گروه C-O-H و پیک فرکانس 984 cm^{-1} به کشش پیوندهای C-O گروه C-O-C می‌باشد، اما پیک ثبت شده در عدد موجی 1650 cm^{-1} ناشی از حضور آب در نشاسته می‌باشد [20]. مقایسه طیف‌های FT-IR نشاسته خالص و نشاسته نرم‌شده (PS) نشان می‌دهد که پیک‌های مشخصه PS در اعداد موجی پایین‌تری نسبت به پیک‌های نشاسته نرم شده ظاهر شده‌اند. گلیسرول موجب کاهش عدد موجی پیک مربوط به پیوند H-OH از 3393 cm^{-1} به 3085 cm^{-1} و همچنین کاهش عدد موجی پیک مربوط به پیوند C-O-H از 1163 cm^{-1} در نشاسته به عدد موجی 1154 cm^{-1} در فیلم PS شده است. این امر به دلیل توانایی گلیسرول در ایجاد پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های OH مولکول نشاسته و جابه‌جا نمودن محل پیک‌ها در طیف FT-IR می‌باشد [13].

همچنین با افزودن گلیسرول به نشاسته، شدت پیک در عدد موجی 1461 cm^{-1} که مربوط به باندهای خمشی C-H و O-H

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

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

$$WI = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2} \quad (3)$$

داده‌ها با استفاده از اندازه‌گیری رنگ پنج نقطه مختلف فیلمها (یکی در مرکز و چهار عدد در پیرامون) به دست آمد و میانگین آن‌ها گزارش شد.

2-8- بررسی عبور نور و کدورت فیلمها

اسپکتروفتومتر دو شعاعی UV-Vis مدل Shimadzu UV-1700 ساخت کشور ژاپن برای مطالعه میزان عبور نور و کدورت فیلمها استفاده شد. میزان عبور نور فیلمها طبق روش استاندارد ASTM D1746 شرح داده شده توسط سوئورنویت و همکاران [16] تعیین شد. فیلمها در ابعاد 3×2 cm بریده شدند و به مدت 24 ساعت در رطوبت نسبی $\text{RH} = 55\%$ واجد شرایط گردیدند. نمونه بر روی یکی از سل‌های دستگاه قرار داده و در سل دیگر، هوا به‌عنوان مرجع در نظر گرفته شد. مقدار جذب نور فیلمها در دامنه 200 - 800 نانومتر اندازه‌گیری و نمودار میزان عبور نور از آن‌ها رسم گردید. میزان کدورت¹ فیلمها مطابق روش تانش و همکاران [17] و با استفاده از رابطه (4) محاسبه شد:

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

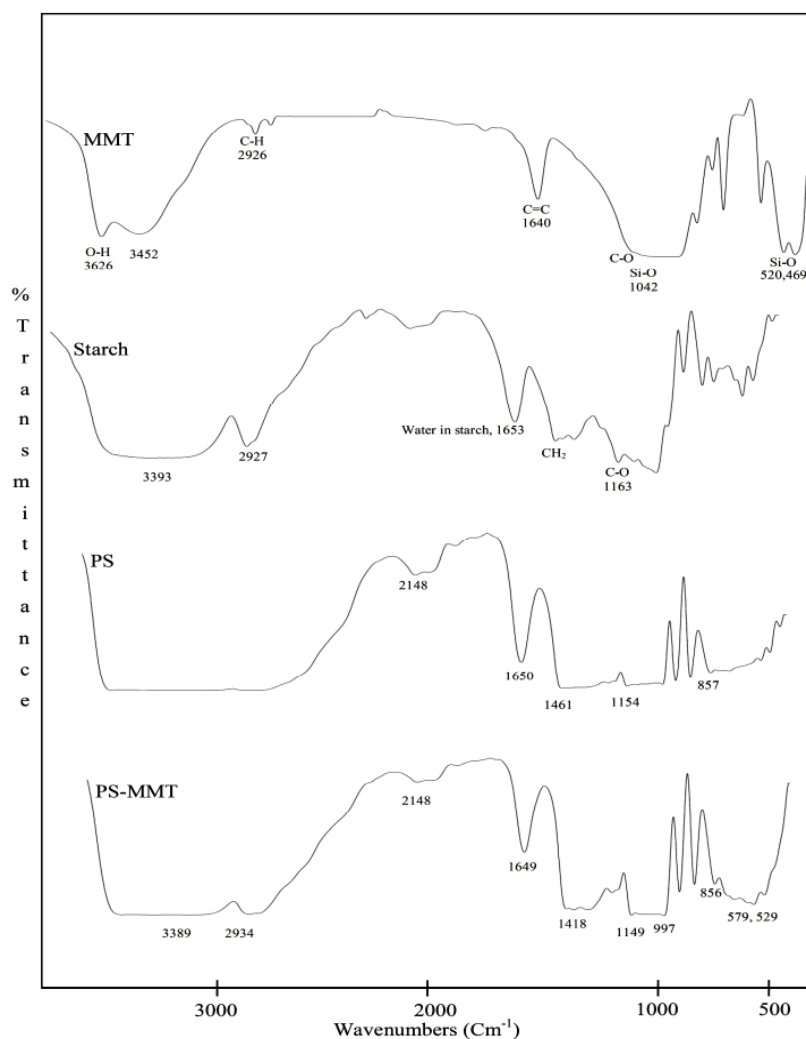
2-9- تحلیل آماری

آزمون‌های کمی در قالب طرح کاملاً تصادفی و با سه مرتبه تکرار انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS 19 در سطح اطمینان 95٪ انجام شد و آزمون چنددامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

3- نتایج و بحث

3-1- ضخامت

پس از خشک شدن فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی به آرامی از سطح



شکل (1) الگوی طیف فرسرخ پودر MMT، پودر نشاسته و پلیمرهای PS و PS-MMT

کششی داخل ملکولی MMT می‌باشد. این گروه‌ها می‌توانند به‌عنوان محل ایجاد پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های عاملی نشاسته عمل نمایند. پیک ظاهرشده در عدد موجی 2926 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش پیوند C-H و پیک ضعیف در 520 cm^{-1} مربوط به ارتعاش باند‌های کششی Al-O و پیک موجود در اعداد موجی 1042 و 469 cm^{-1} مربوط به ارتعاش باند‌های کششی Si-O موجود در ساختار شیمیایی MMT می‌باشد [18].

مقایسه نتایج طیف‌های فرسرخ MMT، فیلم نشاسته نرم‌شده و نانوبیوکامپوزیت حاوی 3% MMT نشان داد که پیک ظاهر شده در عدد موجی 3626 cm^{-1} طیف MMT به عدد

است؛ بدون تغییر محل آن افزایش می‌یابد. نکته قابل تأمل دیگر، قابل تشخیص‌تر شدن و شدت بیشتر امواج IR در ناحیه مربوط به باندهای هیدروژنی در طیف PS نسبت به نشاسته خالص است؛ که نشان‌دهنده ایجاد باندهای هیدروژنی جدید و گسترده و همچنین حضور گروه‌های OH آزاد بیشتر در ساختار PS می‌باشد [21].

طیف به‌دست آمده از MMT دارای پیک مربوط به ارتعاش باند کششی در عدد موجی 3626 cm^{-1} و پیک مربوط به ارتعاش باندهای خمشی در 915 cm^{-1} گروه‌های هیدروکسیل (OH-) موجود در سطح لایه‌های MMT است. پیک ظاهر شده در عدد موجی 3452 cm^{-1} نیز مربوط به پیوندهای هیدروژنی

شیشه‌ای (T_g) نام دارد [23]. T_g دمایی است که در آن مواد از حالت سخت شیشه‌ای به حالت نرم و لاستیکی در می‌آیند. در دماهای کمتر از T_g ، فیلم حالت سخت و شکننده دارد، ولی در دمای بالاتر از آن تحرک زنجیرها افزایش یافته و فیلم انعطاف‌پذیری و قابلیت خمش بیش‌تری دارد. در دمای بالاتر از T_g ، ویژگی‌های بازدارندگی فیلم در مقابل نفوذ گازها و ملکول‌های بخار آب تضعیف می‌شود. بنابراین همواره باید سعی شود از پلیمرهایی برای بسته‌بندی مواد غذایی استفاده گردد که دمای انتقال شیشه‌ای آن بالاتر از دمای محل نگهداری ماده غذایی باشد.

دمانگاشت‌های فیلم نشاسته خالص نرم‌شده (PS) و فیلم‌های نشاسته حاوی سطوح مختلف نانورس در شکل (2) نشان داده شده است. در تمام منحنی‌ها پیک اندوترمیک در محدوده مشخصی قرار دارد. پیک‌های اندوترمیک به نواحی کریستالی مربوط می‌شوند که در حین رتروگراداسیون نشاسته ایجاد شده‌اند. در دمانگاشت فیلم نشاسته خالص نرم‌شده (PS)، محل دمای انتقال شیشه‌ای چندان واضح نمی‌باشد. احاطه شدن نواحی آمورف توسط قسمت‌های کریستالی و در نتیجه عدم بروز رفتار حرارتی نرمال توسط بخش‌های آمورف و پایین بودن تغییرات ظرفیت گرمایی بیوپلیمرهای کربوهیدراتی نرم‌شده در طی اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای توسط روشی که دارای حساسیت پائین است؛ به‌عنوان دلایل این امر ذکر شده‌اند. آئودا و همکاران [24] متفاوت بودن زنجیرهای آمیلوز و آمیلوپکتین نشاسته، نشان دادن فقط یکی از مقادیر T_g «بالا یا پایین» یا هر دوی آن‌ها در یک زمان و تشکیل نواحی غنی از نشاسته یا نواحی غنی از گلیسرول در فیلم بیوکامپوزیتی را به‌عنوان دلایل توضیح بروز این رفتار (عدم ظهور T_g واضح) در دمانگاشت فیلم نشاسته خالص نرم‌شده بیان کردند.

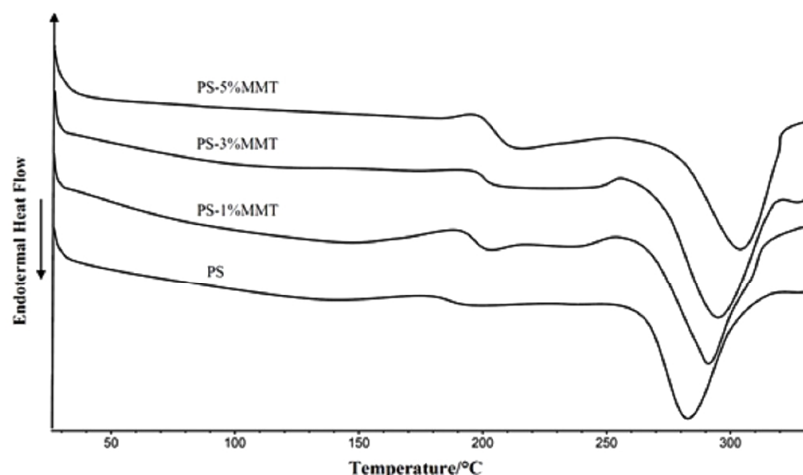
نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش محتوی MMT از صفر تا 5 درصد، دمای ذوب از 282/9 تا 304/6 °C افزایش می‌یابد. دلیل این پدیده به ایجاد پیوندهای (هیدروژنی و یونی-دوقطبی) بین نشاسته و MMT، تشکیل بلورهایی با نظم بیش‌تر، کاهش تحرک زنجیرهای آمیلوپکتین و افزایش انسجام و پیوستگی ساختار ماتریس نشاسته نسبت داده می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) فیلم نشاسته خالص نرم‌شده 185/6 °C

موجی پایین‌تر یعنی 3389 cm^{-1} در طیف PS-MMT منتقل شده است. همچنین حضور نانورس موجب کاهش عدد موجی پیک مربوط به پیوند C-O-H از 1154 cm^{-1} در PS به 1149 cm^{-1} در فیلم PS-MMT شده است و پهنای پیک ناحیه 3000 و 3500 cm^{-1} نسبت به طیف PS نیز کاهش یافته است. این پدیده نشان‌دهنده کاهش تعداد گروه‌های OH آزاد در ساختار نانوبیوکامپوزیت است و به ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل فعال در ساختار نانورس و گروه‌های OH موجود در نشاسته نسبت داده می‌شود. تغییر محل پیوندهای مربوط به پیوندهای خمشی C-H و پیوندهای خمشی O-H از 1461 cm^{-1} در طیف PS به 1447 cm^{-1} در طیف PS-MMT نیز فرضیه پیشین را تأیید نمود [19] و [22]. ظاهر شدن پیک مربوط به پیوندهای کششی C-H به 2934 cm^{-1} در طیف PS-MMT و تغییر محل آن نسبت به طیف‌های نشاسته نرم‌شده (2927 cm^{-1}) و نانورس (2926 cm^{-1}) نیز بر شرکت گروه‌های CH_2 نشاسته و در پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده در ساختار نانوبیوکامپوزیت دلالت دارد.

3-3- ویژگی‌های حرارتی

به‌طور معمول در دمانگاشت پلیمرهای نیمه کریستالی مانند نشاسته، دو نوع تغییر عمده در منحنی یا به عبارتی انتقال فاز مشاهده می‌شود که عبارتند از انتقال فاز مرتبه اول یا ظهور پیک اندوترمیک مربوط به دمای ذوب (T_m) نواحی کریستالی بیوپلیمر و انتقال فاز مرتبه دوم یا انتقال شیشه‌ای مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) نواحی آمورف. دمای انتقال شیشه‌ای را می‌توان به کمک میزان حجم فضای آزاد (حجم فضای قابل دسترس برای تحرک و جنبش یک ملکول) موجود در پلیمر توضیح داد. با افزایش دما، حجم فضای آزاد برای تحرک پیوندها (خمش و کشش)، زنجیرهای جانبی و اصلی فراهم می‌گردد. انتقال مربوط به خمش و کشش پیوندها، انتقال گاما¹ نامیده می‌شود. انتقال بتا² مربوط به تحرک زنجیرهای جانبی می‌باشد. با افزایش هرچه بیش‌تر دما، حجم فضای آزاد قابل دسترس برای تحرک گسترده زنجیرهای اصلی پلیمر افزایش می‌یابد. این نقطه دمایی، دمای انتقال آلفا³ یا دمای انتقال

1. γ -transition
2. β -transition
3. α -transition



شکل (2) دمانگشت‌های DSC فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت نشاسته نرم‌شده حاوی سطوح مختلف MMT

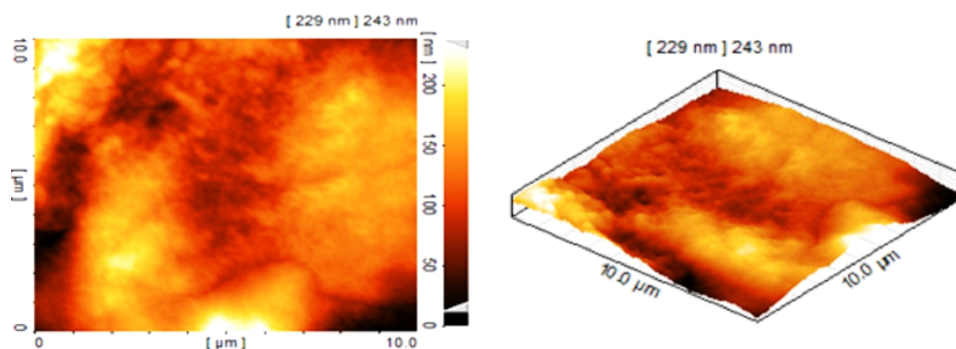
3-4- تصاویر توپوگرافی و فازی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) دو نوع تصویر توپوگرافی و فازی به دست می‌آید. تصاویر توپوگرافی پستی و بلندی‌ها و زبری سطحی را نشان می‌دهند. با افزایش میزان زبری سطحی برخی از فیلم‌ها، ویژگی‌های بازدارندگی آن‌ها در برابر نفوذ گازها و بخار آب افزایش می‌یابد [5]؛ اما افزایش اصطکاک در دستگاه‌ها و استهلاک ناشی از افزایش زبری عیب محسوب می‌شود [28]. با توجه به تأثیر میزان همگن بودن اختلاط اجزاء تشکیل دهنده بر خواص کاربردی فیلم، از تصاویر فازی برای تشخیص نواحی فازهای مختلف، یکنواختی و تعیین چند فاز بودن سیستم استفاده می‌شود.

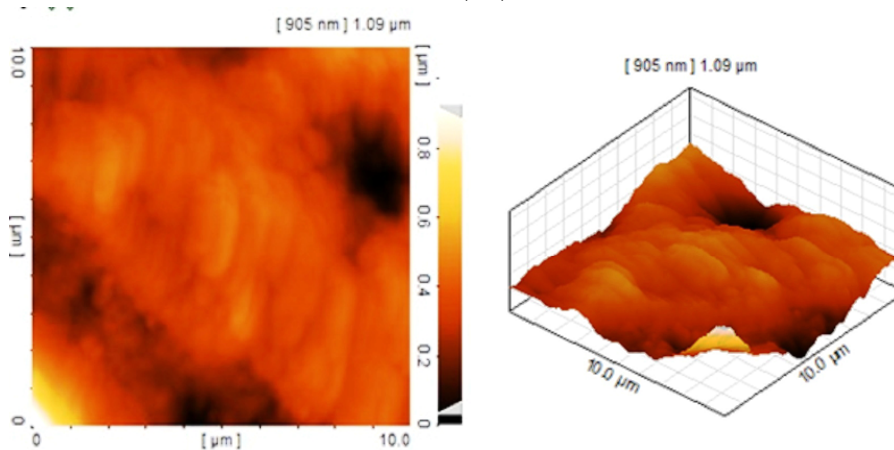
3-4-1- توپوگرافی و زبری سطحی

شکل (3) تصاویر توپوگرافی دو بعدی و سه بعدی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت تولید شده حاوی سطوح مختلف نانورس را در ابعاد پویشی $10 \times 10 \text{ m}\mu$ نشان می‌دهد. شکل 3-الف مربوط به فیلم نشاسته خالص نرم‌شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فیلم PS دارای سطح نسبتاً صاف و پستی و بلندی‌های کمی است. وجود این پستی و بلندی‌ها ممکن است مربوط به ساختار انشعابی آمیلوپکتین باشد، که رشته‌های آن قادرند در جهات مختلف با هم پیوند تشکیل دهند. شکل‌های 3-ب و 3-ج به ترتیب تصاویر توپوگرافی فیلم PS/MMT دارای 3 و 5% نانورس را نشان می‌دهند. ملاحظه گردید که با افزودن نانورس

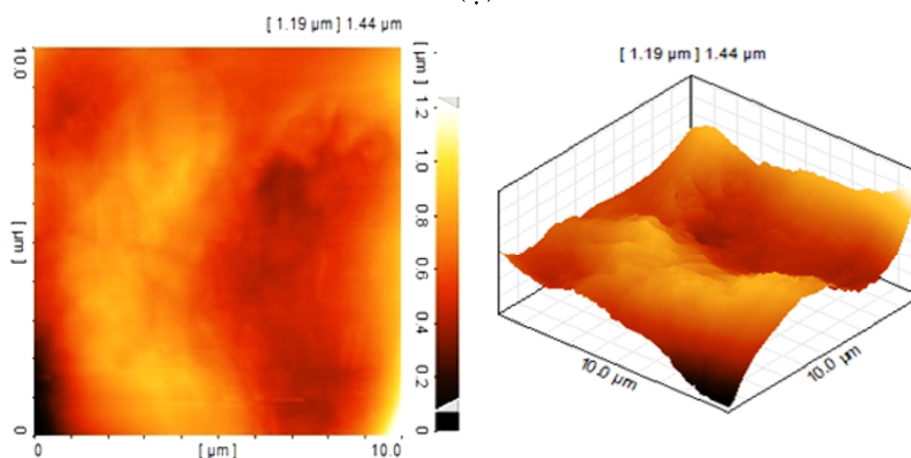
بود که حضور 1% نانورس در ترکیب فیلم موجب افزایش T_g به $194/3 \text{ }^\circ\text{C}$ گردید. با افزایش محتوی نانورس به سطوح 3 و 5%، T_g به ترتیب به $199/1 \text{ }^\circ\text{C}$ و $203/5 \text{ }^\circ\text{C}$ افزایش یافت. افزایش دمای انتقال شیشه‌ای مربوط به تشکیل ساختار خطی‌تر و منسجم‌تر در نواحی آمورف ماتریس نشاسته توسط نانورس می‌باشد. افزایش تعداد و شدت پیوندها باعث کاهش تحرک زنجیرهای آمیلوپکتین و در نتیجه افزایش T_g شده است. قرار گرفتن لایه‌های نانورس بین زنجیرهای نشاسته و ایجاد پیوند هیدروژنی، باعث افزایش نظم و تراکم ساختاری نواحی آمورف و بالطبع افزایش T_g نانوبیوکامپوزیت حاصل شده است. هرچه درجه نظم‌یافتگی در بین زنجیرهای یک پلیمر و پیوستگی ماتریس آن بیش‌تر باشد، پایداری حرارتی پلیمر افزایش خواهد یافت. نانورس به دلیل سازگاری با بیوپلیمرها، قادر است با اصلاح جهت‌گیری زنجیرها در ماتریس نشاسته باعث نظم‌یافتگی آن‌ها و در نتیجه افزایش پایداری حرارتی نشاسته شود. این نتایج با گزارش‌های ارائه شده توسط ویلهلم و همکاران [25] درباره بررسی تأثیر نانورس بر خصوصیات حرارتی فیلم نشاسته مطابقت داشت. الماسی و همکاران [26] مشاهده نمودند که با افزایش نانورس فیلم نشاسته-CMC از 7-0%، دمای ذوب از $221/5$ تا $243 \text{ }^\circ\text{C}$ و T_g فیلم حاوی 1% MMT نیز با $8 \text{ }^\circ\text{C}$ تغییر به $169/7 \text{ }^\circ\text{C}$ افزایش یافته بود. نتایج مشابهی درباره افزایش پایداری حرارتی بیوپلیمرهای دیگر مانند پروتئین‌های سویا [27] در اثر افزودن MMT گزارش شده است.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل (3) تصاویر توپوگرافی AFM، (الف) فیلم‌های PS، (ب) نشاسته-نانورس و (ج) فیلم نشاسته-نانورس 5%

به ماتریس فیلم، میزان برآمدگی و فرورفتگی‌ها نسبت به فیلم نشاسته تعداد فراز و نشیب‌های موجود در سطح فیلم را افزایش و یکنواختی سطح فیلم‌ها کاهش یافته است. در این تصاویر نواحی با رنگ روشن‌تر که به صورت تپه درآمده‌اند، قسمت‌های حاوی لایه‌های نانورس می‌باشند و نواحی پررنگ که به صورت دره و فرورفتگی دیده می‌شوند؛ نواحی غنی از بیوپلیمر هستند. نتایج نشان دادند که افزودن MMT به فیلم

نشاسته تعداد فراز و نشیب‌های موجود در سطح فیلم را افزایش و یکنواختی آن را کاهش داده است [6].

برای سنجش میزان زبری از دو پارامتر متداول متوسط زبری (R_a) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده (R_q) استفاده می‌شود. مقدار این دو پارامتر برای فیلم‌های مختلف در جدول (1) آورده شده است. در تمامی ابعاد پویشی فیلم‌های

جدول (۱) پارامترهای زبری سطح فیلم PS و نانوکامپوزیت حاوی MMT در بزرگنمایی‌های مختلف.

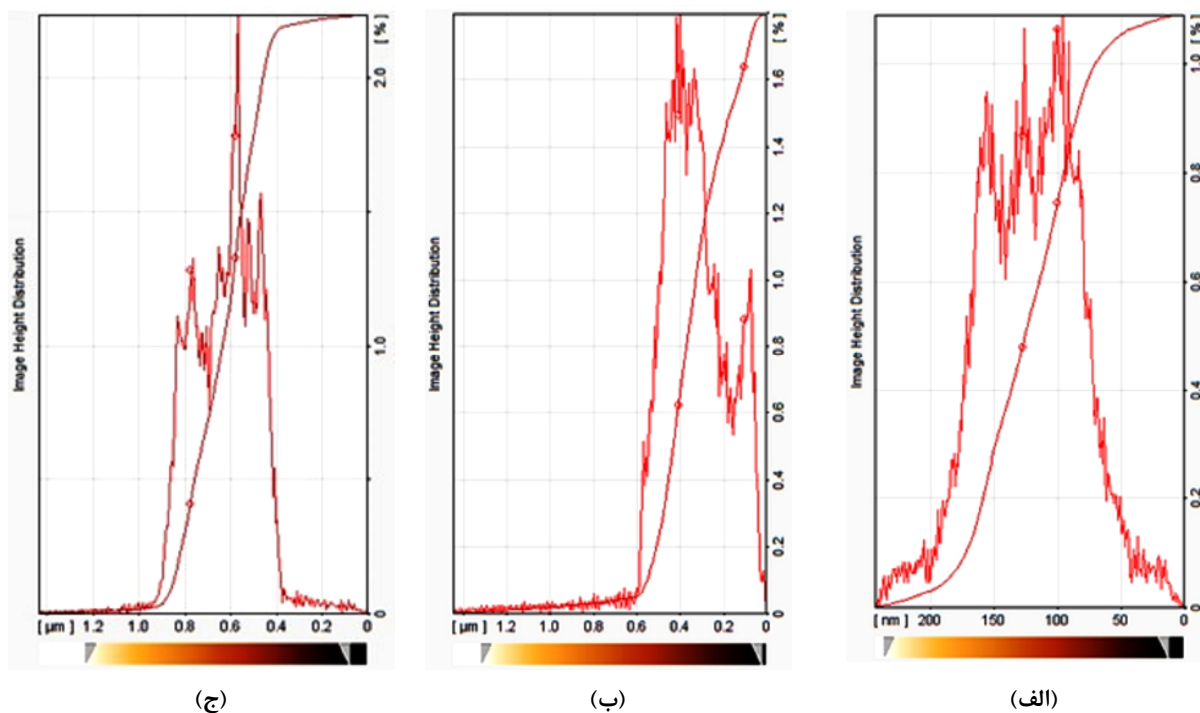
فیلم	بزرگنمایی	R_a (nm)	R_q (nm)
PS	10×10 μm	32/4	39/9
	5×5 μm	7/81	10/2
	3×3 μm	4/78	6/08
	1×1 μm	1/95	2/53
	500×500 nm	1/00	1/28
PS-3% MMT	10×10 μm	73/5	98/2
	5×5 μm	31/2	38/8
	3×3 μm	14/0	19/1
	1×1 μm	2/90	3/70
	500×500 nm	1/84	2/29
PS-5% MMT	10×10 μm	119	147
	5×5 μm	83/8	105
	3×3 μm	76/8	103
	1×1 μm	38/7	47/7
	500×500 nm	6/11	9/11

3-4-2- تشخیص فاز

تصاویر فازی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی نشانسته نرم شده حاوی گلیسرول و سطوح مختلف نانورس در شکل (5) نشان داده شده است. شکل 5-الف مربوط به فیلم نشانسته خالص نرم شده است. نقاط قهوه‌ای تیره مربوط به ساختار متراکم نشانسته است که با گلیسرول وارد واکنش نشده است. در این تصویر، زنجیرهای نشانسته را که با گلیسرول وارد واکنش شده‌اند، به صورت نواحی دارای رنگ زرد آجری نشان داده شده است. بخش‌هایی که دارای رنگ سفید می‌باشند، احتمالاً مربوط به گلیسرول مازاد هستند که با زنجیرهای نشانسته وارد واکنش نشده‌اند و در فضای بین زنجیرها قرار گرفته‌اند. نقاط تیره‌تر موجود در تصویر، مربوط به بخش‌های بدون پلاستی‌سایزر بیوپلیمر می‌باشد. واکنش گلیسرول با نشانسته موجب کاهش میزان و شدت تراکم بین زنجیرهای بیوپلیمر و در نتیجه ایجاد رنگ روشن‌تر می‌گردد. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که گلیسرول به‌خوبی درون ماتریس نشانسته پخش و به این ترتیب از تراکم ساختاری زنجیرهای نشانسته که با کاهش میزان تیرگی رنگ قهوه‌ای مشخص می‌شود، کاسته است.

نانوبیوکامپوزیتی نشانسته، با افزایش نانورس، مقادیر R_q و R_a افزایش چشمگیری یافته و فیلم حاوی 5٪ مونت‌موریلونیت دارای بیش‌ترین R_q و R_a است. ایجاد پیوند بین زنجیرهای نشانسته با صفحات نانورس و قرار گرفتن نانولایه‌ها در سطح فیلم موجب کاهش یکنواختی سطح بیوپلیمر شده است و نواحی دارای نانورس به صورت بخش‌های مرتفع‌تر از نواحی فاقد نانورس مشاهده می‌شوند. همین امر سبب افزایش مقادیر R_q و R_a شده است [6].

به‌منظور تأیید نتایج حاصل از تصاویر توپوگرافی و جدول پارامترهای زبری، از منحنی‌های توزیع فراوانی ارتفاع نقاط در فیلم‌های تولید شده استفاده شد. از طریق این نمودارها می‌توان توزیع ارتفاع پستی و بلندی‌های سطح فیلم را ملاحظه نمود. شکل (4)، نمودارهای توزیع فراوانی ارتفاع نقاط فیلم‌های تولیدی را نشان داده است. در فیلم نشانسته خالص نرم شده (PS) اغلب نقاط ارتفاعی در حدود 100-150 nm دارند. با افزودن نانورس به ماتریس نشانسته ارتفاع نقاط در سطح فیلم افزایش می‌یابد. ارتفاع اغلب نقاط در فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی حاوی 3 و 5٪ نانورس به ترتیب 400 و 600 nm می‌باشد.



شکل (4) منحنی‌های توزیع فراوانی ارتفاع نقاط فیلم‌های (الف) PS، (ب) نشاسته-نانورس 3٪ و (ج) نشاسته-نانورس 5٪

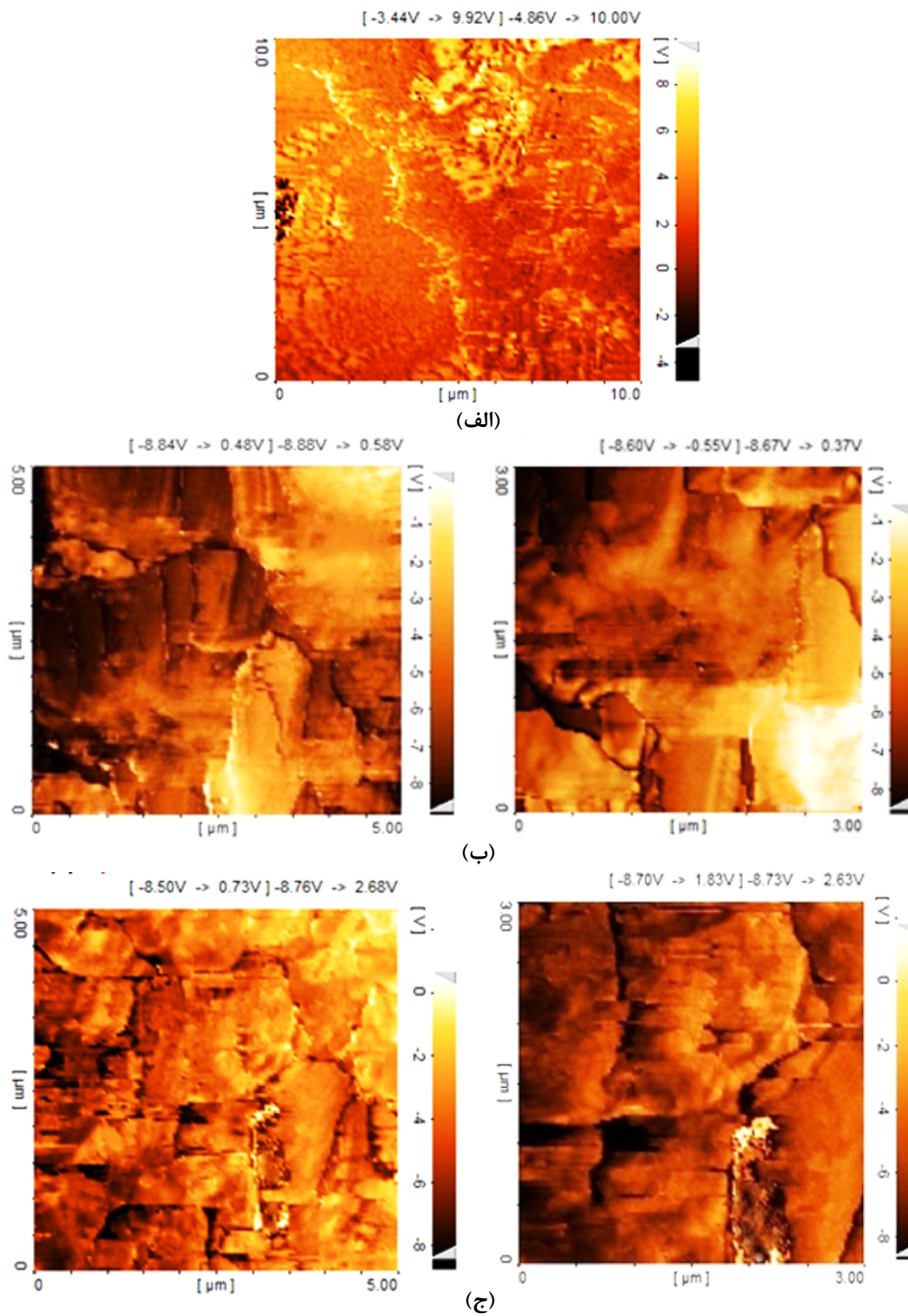
درک بهتر ساختار تشکیل شده انجام آزمون‌های تکمیلی نظیر پراش پرتو ایکس ضروری به نظر می‌رسد [6].

3-5- ویژگی‌های رنگی

رنگ و شفافیت فیلم‌ها نقش بسیار مهمی در ظاهر و مقبولیت محتوای آن‌ها دارد. هرچه شفافیت فیلم‌ها بالاتر و به پلاستیک‌های حاصل از پلیمرهای سنتزی نزدیک‌تر باشد؛ پذیرش و استفاده از این نوع مواد بسته‌بندی افزایش خواهد یافت. در بسته‌بندی اغلب مواد غذایی (به‌ویژه مواد غذایی تازه و نیمه فراوری شده نظیر میوه‌ها، سبزی‌ها یا فراورده‌های گوشتی)، ترجیح داده می‌شود که پلیمر مورد استفاده، کاملاً شفاف و بیرنگ باشد و بدون داشتن هر گونه تأثیری، ویژگی‌های ظاهری محصول بسته‌بندی شده را به طور کامل نشان دهد [1]. جدول (2) پارامترهای رنگی هانتر (a^* و b^* ، L^*)، اختلاف رنگ کلی (ΔE)، اندیس زردی (YI) و اندیس سفیدی (WI) فیلم‌های نشاسته حاوی درصد‌های مختلف MMT را نشان می‌دهد. با افزایش درصد MMT، هیچ‌گونه تغییر معنی‌داری در پارامترهای رنگی (a^* و b^* ، L^*) فیلم نانوبیوکامپوزیت ایجاد نشده است و روشنایی و شفافیت فیلم‌ها تغییر معنی‌داری پیدا

شکل‌های 5-ب و 5-ج به ترتیب مربوط به فیلم نانوبیوکامپوزیت نشاسته دارای 3 و 5٪ نانورس می‌باشند. با مقایسه این تصاویر با تصویر قبلی، می‌توان حضور لایه‌های نانورس را تشخیص داد. در این تصاویر بخش‌هایی به شکل باریک و به رنگ قهوه‌ای تیره دیده می‌شوند که در نمونه قبلی قابل مشاهده نبودند. این قسمت‌ها را می‌توان به صفحات پخش‌شده نانورس در ماتریس نشاسته نسبت داد. در این تصاویر از بین رفتن حالت موازی لایه‌های نانورس و پخش یکنواخت قسمت‌های باریک و میله‌ای شکل آن‌ها در جهات مختلف در تمامی ماتریس بیوپلیمر نشاسته قابل مشاهده می‌باشد [6].

بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که نانورس مورد استفاده در این پژوهش، سازگاری زیادی با نشاسته داشته است و می‌تواند با ایجاد پیوندهای گسترده با زنجیرهای نشاسته، فیلمی کاملاً یکنواخت را تولید نماید. افزایش شدت رنگ در اطراف لایه‌های نانورس که ناشی از افزایش تراکم زنجیرهای بیوپلیمر در این قسمت‌ها است؛ نشان‌دهنده تمایل زیاد نشاسته به ایجاد پیوندهای هیدروژنی با ملکول‌های نانورس می‌باشد. این تصاویر تا حدودی جدا شدن لایه‌های نانورس از هم و پخش مناسب نانورس درون ماتریس پلیمری را نشان می‌دهند، اما به‌منظور



شکل (5) تصاویر فازی الف (PS، ب) نشاسته- نانورس 3٪ و ج) نشاسته- نانورس 5٪ (در بزرگنمایی‌های مختلف

نکرده است. برای توصیف بهتر تغییرات رنگی در اثر افزودن MMT، می‌توان از پارامترهای دیگری استفاده نمود. یکی از مهم‌ترین پارامترها ΔE یا اختلاف رنگ کلی است. اختلاف رنگ کلی، میزان اختلاف رنگ نمونه‌ها با صفحه استاندارد را نشان می‌دهد و معیاری برای سنجش میزان شفافیت فیلم‌ها است. هرچه ΔE یک نمونه کم‌تر باشد، نشان می‌دهد که آن فیلم شفاف‌تر بوده و پارامترهای رنگی آن به پارامترهای L^* ، a^* و b^* صفحه استاندارد نزدیک‌تر بودند و اختلاف کم‌تری با آن‌ها داشته است. همان‌طور که در جدول (2) نشان داده شده است با افزایش

جدول (2) پارامترهای رنگی فیلم‌های نانوکامپوزیتی نشاسته نرم‌شده حاوی سطوح مختلف MMT.

فیلم	L*	a*	b*	ΔE	YI	WI
PS	28/35±0/44 ^a	-0/08±0/008 ^a	-0/29±0/041 ^a	27/00±0/44 ^a	-1/47±0/20 ^a	28/34±0/44 ^a
PS-1%MMT	28/68±0/16 ^a	-0/11±0/007 ^a	-0/37±0/011 ^a	27/33±0/16 ^a	-1/87±0/05 ^{a,b}	28/67±0/16 ^a
PS-3%MMT	28/24±0/19 ^a	-0/11±0/008 ^a	-0/44±0/016 ^a	26/89±0/19 ^a	-2/24±0/09 ^{a,b}	28/24±0/19 ^a
PS-5%MMT	28/86±0/07 ^a	-0/12±0/007 ^a	-0/49±0/019 ^a	27/51±0/07 ^a	-2/45±0/099 ^b	28/86±0/07 ^a

مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال 5 درصد، حروف غیر یکسان در هر ستون علامت اختلاف معنی‌دار است

UV-C، طول موج‌های 300 و 360nm به ترتیب به عنوان طول موج شاخص نواحی (280-320 nm) UV-B و (320-400 nm) UV-A و طول موج 600nm به عنوان طول موج شاخص طیف نور مرئی (400-800 nm) استفاده و نتایج در جدول (3) گزارش گردید.

همان‌طور که در جدول (3) نشان داده شده است، فیلم نشاسته خالص نرم شده دارای میزان عبور 44/54٪ در طول موج 240-nm (ناحیه UV-C)، 61/9٪ در طول موج 360nm (ناحیه UV-B)، 72/71٪ عبور در طول موج 600nm (ناحیه UV-A) و 84/06٪ عبور در طول موج 600nm (ناحیه نور مرئی) بود. با افزودن نانورس و افزایش غلظت آن در ماتریس بیوپلیمر نشاسته، از درصد عبور امواج ناحیه UV-C و ناحیه UV-B به طور معنی‌داری کاسته شده است؛ به طوری که در حضور 1 و 3٪ نانورس، درصد نور عبوری دارای طول موج 240nm به ترتیب به 26/46 و 12/49٪ کاهش پیدا کرده است. کم‌ترین میزان نور عبوری ناحیه UV-C در نمونه‌های حاوی 5% MMT (7/8٪) مشاهده شد؛ که تفاوت معنی‌داری با سایر نمونه‌ها دارد. همچنین، افزایش غلظت نانورس در ماتریس فیلم موجب کاهش معنی‌دار درصد عبور امواج ناحیه UV-B گردیده است. فیلم‌های دارای 1، 3 و 5% MMT، به ترتیب 51/15، 42/75 و 38/13٪ امواج دارای طول 300nm را از خود عبور داده‌اند. حضور 1٪ نانورس در ماتریس فیلم باعث کاهش معنی‌دار میزان عبور امواج ناحیه UV-A تا 66/14% شده است، اما افزایش مقدار آن در فرمولاسیون فیلم دارای اثر معنی‌داری بر کاهش هرچه بیشتر عبور امواج در این ناحیه ندارد. میزان توانایی نانورس در بازدارندگی پرتوهای UV به دو پارامتر محتوی Al_2O_3 یا Fe_2O_3 و نحوه توزیع نانولایه‌ها در ماتریس پلیمر بستگی دارد. با افزایش محتوی این دو اکسید

غلظت نانورس، ΔE فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی تغییرات معنی‌داری نشان نداده است که علامت عدم تغییر شفافیت و وضوح فیلم‌ها در اثر افزودن MMT می‌باشد. از جمله پارامترهای توصیفی دیگر، می‌توان به اندیس‌های زردی (YI) و سفیدی (WI) اشاره نمود. اندیس سفیدی نیز تغییراتی مشابه ΔE نشان داد و با افزایش میزان نانورس تغییرات معنی‌داری نداشت. برخلاف اندیس سفیدی، اندیس زردی با افزایش غلظت نانورس از صفر به 5٪، به طور جزئی اما معنی‌داری از 1/47- به 2/45- کاهش یافت. عدم تغییر پارامترهای رنگی، شفافیت و اختلاف رنگ فیلم‌ها در اثر افزودن نانورس، به دلیل ایجاد ساختار کامل ورقه‌ای در فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی تولیدی می‌باشد؛ زیرا نانوپرکننده‌های دارای ساختار کاملاً ورقه‌ای بسیار کوچک‌تر از ساختار بین لایه‌ای می‌باشند و باعث ایجاد تغییر در ویژگی‌های رنگی، افزایش کدورت و کاهش شفافیت فیلم‌ها نمی‌شوند. داده‌های به دست آمده با نتایج ارائه شده توسط ریم [29] در مورد تأثیر نانورس در غلظت‌های پایین بر خواص رنگی فیلم آگار مطابقت دارد.

3-6- عبور نور و کدورت فیلم‌ها

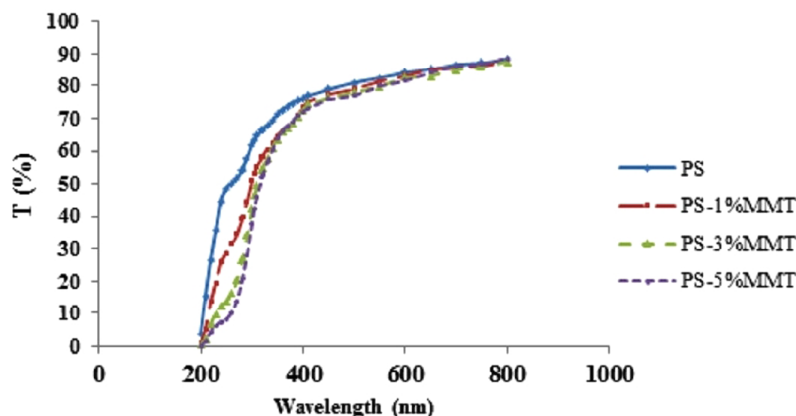
تصاویر ظاهر و میزان نور عبوری در دامنه طول موج 200-800 nm از فیلم‌های PS و نانوبیوکامپوزیتی نشاسته حاوی سطوح مختلف MMT نشاسته به ترتیب در شکل‌های 6 و 7 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نانورس تغییری در خصوصیات ظاهری و شفافیت فیلم‌ها ایجاد نشده است.

به منظور سهولت در بیان نتایج به دست آمده، طول موج 240nm به عنوان طول موج شاخص طیف (200-280 nm)



(الف) (ب) (ج) (د)

شکل (6) ظاهر فیلم‌های نانوکامپوزیتی نشاسته‌ای (الف) PS، (ب) PS-1%MMT، (ج) PS-3%MMT و (د) PS-5%MMT



شکل (7) میزان عبور امواج نوری طیف UV-Vis فیلم‌های نشاسته نرم‌شده حاوی سطوح مختلف MMT

جدول (3) میزان عبور پرتوهای طیف‌های مختلف نوری و کدرورت فیلم‌های PS حاوی مقادیر مختلف MMT.

Opacity	Visible (600 nm)	UVA (360 nm)	UVB (300 nm)	UVC (240 nm)	فیلم
	T (%)	T (%)	T (%)	T (%)	
0/32±0/11 ^a	84/06±1/58 ^a	72/71±1/60 ^a	61/9±1/80 ^a	44/54±1/67 ^a	PS
0/40±0/03 ^a	83/02±2/21 ^a	66/14±5/70 ^b	51/15±6/55 ^b	26/46±6/54 ^b	PS-1%MMT
0/43±0/04 ^a	82/60±1/70 ^a	65/76±3/14 ^b	42/75±4/03 ^c	12/49±2/76 ^c	PS-3%MMT
0/52±0/05 ^a	81/57±0/50 ^a	64/60±4/23 ^b	38/13±5/60 ^d	7/8±2/78 ^d	PS-5%MMT

مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال 5 درصد، حروف غیریکسان در هر ستون علامت اختلاف معنی‌دار است

برهمکنش بین نانوذرات و زنجیره‌های پلیمری و در نتیجه امکان ممانعت از عبور پرتوهای UV توسط نانولایه‌های نانورس افزایش می‌یابد [30، 31]. این نتایج نشان می‌دهد که افزودن MMT به ماتریس بیوپلیمر نشاسته به‌منظور استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی دارای اثر حفاظتی در برابر اشعه‌های

فلزی در ساختار شیمیایی نانورس، میزان عبور اشعه UV کاهش می‌یابد. سمکتیت‌های¹ غنی از آلومینیوم مانند MMT دارای میزان بازدارندگی UV بیش‌تری نسبت به انواع غنی از آهن هستند. با توزیع یکنواخت نانورس در شبکه بیوپلیمری فیلم،

1. Smectite

و تأثیر مقادیر مختلف نانورس بر توپوگرافی، زبری سطحی، خصوصیات حرارتی، رنگ و ویژگی‌های نوری فیلم مطالعه شد. نتایج به دست آمده نشان داد که ریزساختار، خصوصیات سطحی و حرارتی فیلم به میزان غلظت نانورس بستگی دارد. مطالعه ساختار شیمیایی نانوبیوکامپوزیت توسط FT-IR، وجود پیوندهای هیدروژنی بین ترکیب غیرآلی MMT و گروه‌های عاملی ماتریس پلیمری نشاسته را نشان داد. تصاویر فازی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، پخش مناسب نانوصفحات MMT در درون شبکه پلیمری را نشان داد. افزایش زبری سطحی در اثر افزایش غلظت نانورس، فرضیه بهبود خواص کاربردی فیلم‌های نانوکامپوزیتی نشاسته حاوی نانورس در کاهش نفوذپذیری نسبت به گازها و بخار آب را تقویت نمود. با توجه به نتایج آزمون ویژگی‌های حرارتی، فیلم‌های نشاسته-نانورس دارای دمای ذوب و انتقال شیشه‌ای بیش‌تری نسبت به فیلم نشاسته خالص نرم شده بودند. افزودن نانورس به ماتریس نشاسته تغییر معنی‌داری در پارامترهای رنگی، اختلاف رنگ کلی و اندیس سفیدی ایجاد نکرد اما سبب افزایش اندیس زردی فیلم‌های نانوکامپوزیتی شد. با افزایش غلظت MMT میزان عبور نور مرئی و شفافیت فیلم‌ها کاهش معنی‌داری نیافت اما میزان عبور پرتوهای مضر و فسادزای فرابنفش به طور معنی‌داری کاهش یافت؛ به طوری که فیلم نشاسته دارای 5% نانورس به ترتیب قادر به بلوکه نمودن بیش از 82، 38 و 11% امواج فرابنفش نواحی UV-B، UV-C و UV-A بود.

مضر بوده و باعث افزایش ماندگاری محتویات بسته در برابر فساد ناشی از پرتوهای فرابنفش می‌گردد.

همان‌طور که در جدول (3) نشان داده شده است با افزودن نانورس به فیلم PS، عبور پرتوهای نوری دارای طول موج 600nm کاهش معنی‌داری نداشته است. به‌طور کلی، به دلیل عدم حلالیت MMT غیرآلی در ماتریس بیوپلیمری، افزودن نانورس به محلول تشکیل‌دهنده فیلم موجب افزایش کدورت و کاهش شفافیت آن می‌گردد [17]. اما مطالعات نشان داده است که در صورت استفاده از نانورس در غلظت‌های کم و همچنین، پخش و توزیع مناسب نانولایه‌های MMT دارای ضخامت حدود 1 nm در ماتریس پلیمر، شفافیت و کدورت فیلم حاصل به‌طور معنی‌داری تغییر نمی‌کند؛ زیرا ضخامت این ورقه‌ها (1 nm) کم‌تر از طول موج پرتوهای طیف مرئی بوده و در نتیجه، قادر به ایجاد ممانعت در برابر نفوذ و عبور آن‌ها از فیلم نیستند. بنابراین، عدم کاهش میزان عبور نور مرئی از فیلم‌ها، احتمالاً به دلیل تشکیل کامل ساختار ورقه‌ای و عدم تجمع نانوصفحات MMT می‌باشد [29، 32]. داده‌های به دست آمده نتایج آزمون قبلی در خصوص عدم تغییر شفافیت فیلم‌ها در اثر افزودن نانورس را کاملاً تأیید می‌کند.

4- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی نشاسته نرم شده-نانورس (PS-MMT) با استفاده از روش قالب‌ریزی، تولید

منابع

- [1] اولیایی، س.؛ قنبرزاده، ب.؛ مؤیدی، ع.؛ پورثانی، پ.؛ خاتمیان، م. (1394) تولید و بررسی نانوساختار و خواص فیزیکوشیمیایی فیلم زیست‌کامپوزیت نشاسته حاوی نانوذرات TiO_2 . فناوری‌های نوین غذایی، جلد 2، شماره 8، ص 87-101.
- [2] عربستانی، ا.؛ کدیور، م.؛ شاهدی، م.؛ گلی، س.؛ ا. ح. (1392) بررسی برخی خصوصیات ساختاری و فعالیت آنتی‌اکسیدانی فیلم پروتئینی دانه گاو دانه و تأثیر آن بر شاخص‌های اکسیداسیون روغن آفتابگردان. فناوری‌های نوین غذایی، جلد 1، شماره 2، ص 3-14.
- [3] Vergnaud, J. M. (1998). Problems encountered for food safety with polymer packages: chemical exchange, recycling. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 78, 267-297.
- [4] Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M., Hashemi, M. (2014). Development and characterization of the kefiran-whey protein isolate-TiO₂ nanocomposite films. *Int. J. Biol. Macromol*, 65, 340-345.
- [5] Oleyaei, S. A., Zahedi, Y., Ghanbarzadeh, B., Moayedi, A. A. (2016). Modification of physicochemi-

- [15] 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 Hydrocoll.*, 23, 53–61.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Ibrahim, S.M. (2010). Characterization, Mechanical, and Thermal Properties of Gamma Irradiated Starch Films Reinforced with Mineral Clay. *J. Appl. Polym. Sci.*, 119, 685–692.
- [19] Bozanic, D. K., Djokovic V., Bibic, N., Sreekumari Nair, P., Georges, M. K., Radhakrishnan, T. (2009). Biopolymer-protected CdSe nanoparticles. *Carbohydr. Res.*, 344, 2383–2387.
- [20] Ning, W., Xingxiang, Z., Na, H., Shihe. B. (2009). Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. *Carbohydr. Polym.*, 76, 68–73.
- [21] Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M., Vazquez, A. (2008). Physicochemical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydr. Polym.*, 73, 55–63.
- [22] Liu, H., Chaudhary, D., Yusa, S., Tade, M.O. (2010). Glycerol/starch/Na⁺-montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and ¹H NMR study. *Carbohydr. Polym.*, 83, 1591–1597.
- [23] Kumar, P., Sandeep, K.P., Alavi, S., Truong, V.D. (2011). A Review of Experimental and Modeling Techniques to Determine Properties of Biopolymer-Based Nanocomposites. *J. Food Sci.*, 76, 1–13.
- cal and thermal properties of starch films by incorporation of TiO₂ nanoparticles. *Int. J. Biol. Macromol.*, 89, 256–264.
- [6] Ghanbarzadeh, B., Almasi H., Oleyaei, S. A. (2014). A Novel Modified Starch/Carboxy Methyl Cellulose/Montmorillonite Bionanocomposite Film: Structural and Physical Properties, *Int. J. Food Eng.*, 10 (1), 121–130.
- [7] Haugaard, V.K., Mortensen, G. (2003). Biobased food packaging. *J. Food Sci.*, 68, 824–835.
- [8] Waterschoot, J., Gomand, S. V., Fierens E., Delcour, J. A. (2014). Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches. *Starch/Stärke*, 66, 1–16.
- [9] Ghanbarzadeh, B., Oleyaei, S. A., Almasi H. (2015). Nano-Structured Materials Utilized in Biopolymer based Plastics for Food Packaging Applications. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 55, 1699–1723.
- [10] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Entezami, A.A. (2010). Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *Int. J. Biol. Macromol.*, 46, 1, 1–5.
- [11] Kreyling, W.G., Semmler-Behnke, M., Chaudhry, Q. (2010). A complementary definition of nanomaterial. *Nano Today*, 5, 165–168.
- [12] Silvestre, C., Duraccio, D., Cimmino, S. (2011). Food packaging based on polymer nanomaterials. *Prog. Polym. Sci.*, 36, 12, 1766–1782.
- [13] Majdzadeh-Ardakani, K., Navarchian, A. H., Sadeghi, F. (2010). Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites, *Carbohydr. Polym.*, 79, 547–554.
- [14] Sadegh-Hassani, F., Mohammadi Nafchi, A. (2014). Preparation and characterization of Bionanocomposite films based on potato starch/halloysitenanoclay. *Int. J. Biol. Macromol.*, 67, 458–462.

- [24] Aouada, F.A., Mattoso, L.H.C., Elson, L., (2011). New strategies in the preparation of exfoliated thermo-plastic starch–montmorillonite nanocomposites. *Ind. Crops. Prod.*, 34, 1502–1508.
- [25] Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., Wypych, F. (2003). Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydr. Polym.*, 52, 101-110.
- [26] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Entezami, A.A. (2010). Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films. *Int. J. Biol. Macromol.*, 46, 1, 1-5.
- [27] Kumar, P., Sandeep, K.P., Alavi, S., Truong, V.D., Gorga, R.E. (2010). Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion, *J. Food Eng.*, 100, 480–489.
- [28] اولیایی، س. ا. (1391) تولید و مقایسه ویژگی‌های فیزیکی نانوبیوکامپوزیت‌های نشاسته حاوی نانورس و نانوذرات تیتانیوم-دی اکسید. پایان‌نامه کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی.
- [29] Rhim, J.W. (2011). Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydr. Polym.*, 86, 691– 699.
- [30] Hoang-Minh, T., Le, T.H., Kasbohm, J., Gieré, R. (2010). UV-protection characteristics of some clays. *Appl. Clay. Sci.*, 48, 349–357.
- [31] Hoang-Minh, T., Le, T.H., Kasbohm, J., Gieré, R. (2011). Substituting non-natural agents in UV-protection cream by a mixture of clay with *Ganoderma pfeifferi* extract. *Appl. Clay. Sci.*, 53, 66–72.
- [32] Bruna, J.E., Penaloza, A., Guarda, A., Rodriguez, F., Galotto, M.J. (2012). Development of Mt Cu²⁺/LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging. *Appl. Clay. Sci.*, 58, 79-87.