

## ارزیابی خصوصیات کاربردی فیلم‌های زیست‌نانو کامپوزیتی نشاسته حاوی مونت‌موریلونیت و تیتانیوم‌دی‌اکسید

سید امیر اولیایی<sup>1</sup>،<sup>2</sup> بابک قنبرزاده<sup>3\*</sup> - علی اکبر مؤیدی<sup>4</sup> - پریسا پورثانی<sup>2</sup> - سیده فاطمه موسوی بایگی<sup>2</sup> - محمد رضا بخش‌امین<sup>5</sup>

تاریخ دریافت: 1394/09/19

تاریخ پذیرش: 1395/02/04

### چکیده

در این پژوهش برای بهبود ویژگی‌های کاربردی فیلم‌های بر پایه نشاسته سیب‌زمینی نرم‌شده (PS) از نانوذرات سدیم مونت‌موریلونیت (MMT) دو غلظت 3 و 5 درصد و تیتانیوم‌دی‌اکسید (TiO<sub>2</sub>) در سه سطح 0/5، 1 و 2 درصد (وزنی / وزنی نشاسته) به صورت توأم استفاده شد و ویژگی‌های ساختاری و فیزیکی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون پراش پرتو X، تغییر نحوه پخش لایه‌های MMT از ورقه‌ای کامل در فیلم دوجزئی 5MMT-PS به ورقه‌ای بین‌لایه‌ای در فیلم‌های سه‌جزئی PS-5MMT-TiO<sub>2</sub> را تأیید نمود. نتایج آزمون مکانیکی نشان داد که افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> در فیلم‌های PS-3%MMT باعث کاهش کشش‌پذیری و افزایش استحکام کششی شده است، اما در فیلم‌های PS-5%MMT، هر دو ویژگی مکانیکی فیلم کاهش یافته است. با افزودن MMT و TiO<sub>2</sub> مقدار انحلال‌پذیری در آب و جذب رطوبت به‌طور معنی‌داری کاهش یافته است. همچنین نفوذپذیری نسبت به بخار آب کاهش معنی‌داری را از  $5/84 \times 10^{-7}$  g/m.h.Pa در فیلم دوجزئی PS-3%MMT به  $3/04 \times 10^{-7}$  g/m.h.Pa در فیلم سه‌جزئی PS-3MMT-2TiO<sub>2</sub> نشان داد. نتایج آزمون زاویه تماس قطره آب، یافته‌های آزمون‌های جذب رطوبت، حلالیت در آب و نفوذپذیری نسبت به بخار آب را تأیید نمود و نشان داد که افزودن TiO<sub>2</sub> سبب افزایش آبریزی سطحی فیلم‌های نشاسته‌ای حاوی نانورس شده است به‌طوری‌که با افزودن 2 درصد تیتانیوم‌دی‌اکسید به فیلم PS-3%MMT و PS-5%MMT زاویه تماس قطره آب پس از 60 ثانیه به ترتیب 4 و 15 درجه افزایش یافت. نتایج این تحقیق حاکی از آن بود که خواص عملکردی فیلم‌های نشاسته را می‌توان با افزودن توأم نانوذرات MMT و TiO<sub>2</sub> بهبود بخشید.

واژه‌های کلیدی: بسته‌بندی، آبریزی، حلالیت، ویژگی‌های مکانیکی، نفوذپذیری.

### مقدمه

بسته‌بندی شده است به‌طوری‌که بیش از 42 درصد از کل مواد پلاستیکی جهان در بخش بسته‌بندی استفاده شده و بسته‌بندی مواد غذایی با به‌کارگیری حدود 47 درصد از مواد پلاستیکی صنعت بسته‌بندی، بزرگ‌ترین بازار مصرف مواد پلاستیکی است. بسته‌بندی‌های پلاستیکی ویژگی‌های مطلوب مورد نظر در بسته‌بندی مواد غذایی مانند خواص مکانیکی مناسب و نفوذپذیری کم در مقابل رطوبت را دارا می‌باشند (Rhim, 2007). از طرفی تجزیه مواد پلاستیکی سنتزی در طبیعت فرآیندی بسیار کند است که در نتیجه سبب ایجاد مشکلات زیست‌محیطی می‌شود (Shan et al., 2009). از دیگر معایب این بسته‌بندی‌ها، مهاجرت برخی از ترکیبات مورد استفاده در فرمولاسیون آنها به درون ماده غذایی می‌باشد که سبب ایجاد طعم بد، افت ایمنی بهداشتی و صدمه به سلامت مصرف‌کنندگان می‌شود (Vergnaud, 1998). بنابراین در سال‌های اخیر یافتن جایگزین‌های مناسب زیست‌تخریب‌پذیر برای پلاستیک‌های سنتزی، توجه پژوهشگران را به‌خود معطوف نموده

پیشرفت چشمگیر صنایع پتروشیمی و فناوری‌های مربوط به تولید پلیمرهای سنتزی، موجب کاربرد گسترده مواد پلاستیکی در

- 1- 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.
  - 2- دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد.
  - 3- استاد، گروه شیمی مواد غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز.
  - 4- 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.
  - 5- مدیر کنترل کیفیت، شرکت کشت و صنعت تماته، کارخانه رب خوشاب خراسان.
- \* - نویسنده مسئول (Email: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir)  
DOI: 10.22067/iftj.v1395i0.52110

بررسی کردند. آنها دریافتند که با افزایش میزان مونت‌موریلونیت، میزان استحکام کششی و مدول یانگ نانوکامپوزیت‌ها به ترتیب 1/9 و 2/6 برابر افزایش و کرنش تا نقطه شکست به میزان 43 درصد کاهش یافت. همچنین با افزودن نانورس به ماتریس نشاسته خواص بازدارندگی فیلم نسبت به جذب و عبور مولکول‌های آب افزایش یافت.

بهبود ویژگی‌های کاربردی فیلم‌های زیست‌پلیمری توسط نانوذرات فلزی از جمله تیتانیوم‌دی‌اکسید ( $TiO_2$ ) در سال‌های اخیر، مورد توجه قرار گرفته است (Zolfi et al., 2014). نانوذرات  $TiO_2$  غیریسمی و دارای فعالیت ضد میکروبی علیه انواع میکروارگانیسم‌ها هستند و در صنعت مواد غذایی به عنوان یک افزودنی در نظر گرفته می‌شوند. کاربرد  $TiO_2$  در مواد غذایی و سطوح در تماس مستقیم با آن توسط سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA)، اتحادیه اروپا و استاندارد کدکس تأیید شده است (Li et al., 2011). روی سطح نانوذره  $TiO_2$  گروه‌های دارای بار مثبت وجود دارد، بنابراین این نانوذره ماهیت قطبی دارد و با بیوپلیمرهای طبیعی مانند نشاسته سازگار است. زلفی و همکاران (2014) نیز گزارش نمودند که با افزودن 5-1 درصد وزنی  $TiO_2$  به فیلم زیست‌پلیمری کفیران-ایزوله پروتئین آب پنیر میزان رطوبت، جذب رطوبت، حلالیت در آب و نفوذپذیری نسبت به بخار آب به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. آنها مشاهده نمودند که با افزایش غلظت نانوذرات مقاومت به کشش و مدول یانگ کاهش و افزایش طول تا نقطه شکست افزایش می‌یابد. نتایج مشابهی توسط Li و همکاران (2011) و Zhou و همکاران (2009) درباره اثر نانوذرات  $TiO_2$  بر خواص فیلم پروتئین آب پنیر گزارش شده است.

اگرچه تأثیر هر یک از این نانومواد (مونت‌موریلونیت و  $TiO_2$ ) به‌تنهایی بر خواص ساختاری، مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌ها مورد بررسی قرار گرفته است، اما تاکنون گزارش چاپ شده‌ای درباره استفاده هم‌زمان آنها به‌عنوان پرکننده در یک فیلم زیست‌پلیمری و به‌ویژه نشاسته ارائه نشده است.

در این پژوهش، فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت بر پایه نشاسته حاوی مخلوط مونت‌موریلونیت و نانوذرات  $TiO_2$  تهیه و تأثیر نوع و درصد نانوذرات بر خصوصیات کاربردی مانند بازدارندگی نسبت به بخار آب، آب‌دوستی سطحی، ویژگی‌های مکانیکی و نحوه پراکنش نانوذرات در فیلم‌های تولید شده مورد ارزیابی قرار گرفته است. لازم به ذکر است که پیشتر اثر مخلوط نانوذرات مونت‌موریلونیت و  $TiO_2$  بر خواص نوری (رنگ، کدورت و عبور پرتوهای فرابنفش)، حرارتی (دمای انتقال شیشه‌ای و ذوب)، مورفولوژی و توپوگرافی سطح فیلم‌ها و پیوندهای شیمیایی بین نانوذرات و نشاسته مورد مطالعه قرار گرفته است (اولیایی و همکاران، 1395).

است. فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر حاصل از منابع کشاورزی تجدیدپذیر، انتخاب مناسبی برای این امر هستند (Ghanbarzadeh et al., 2014). از دیگر مزایای استفاده از این منابع، می‌توان به کاهش ضایعات کشاورزی و ایجاد کاربردی جدید برای پسماندهای کشاورزی اشاره نمود که از دفن مواد قابل بازیافت و قابل کمپوست ممانعت می‌کند. نشاسته یکی از مهم‌ترین زیست‌پلیمرهای مورد استفاده در بسته‌بندی‌های زیستی است. علیرغم خواص مناسب نشاسته در تولید فیلم، خواص مکانیکی و بازدارندگی نسبت به بخار آب نسبتاً ضعیف این فیلم‌ها باعث عدم امکان استفاده از این ترکیبات در مقیاس صنعتی شده است. در رطوبت‌های نسبی پائین و متوسط، فیلم‌های نشاسته‌ای ویژگی‌های مکانیکی خوبی دارند و همچنین بازدارنده مناسبی در مقابل نفوذ اکسیژن، دی‌اکسید کربن و مواد معطر می‌باشند؛ اما به دلیل داشتن ماهیت آب‌دوست، بازدارندگی آنها نسبت به بخار آب ضعیف است (Ghanbarzadeh et al., 2014). بنابراین، توسعه دانش و فناوری‌های مربوط به پلاستیک‌های زیستی و بهبود خواص آنها جهت دستیابی به استانداردهای مواد بسته‌بندی سنتزی، ضروری به نظر می‌رسد. مهم‌ترین خواص مورد نظر شامل خواص مکانیکی و نفوذپذیری نسبت به بخار آب و گازها (اکسیژن و دی‌اکسید کربن) می‌باشد.

تولید نانوکامپوزیت‌های زیست‌پلیمری حاوی پرکننده‌های دارای ابعاد نانومتری، یکی از جدیدترین روش‌های بهبود خواص کاربردی فیلم‌های زیست‌پلیمری می‌باشد. تحقیقات نشان داده است که استفاده از نانو پرکننده‌ها، موجب بهبود ویژگی‌هایی مانند بازدارندگی در مقابل گازها، مقاومت حرارتی، سختی و چقرمگی<sup>1</sup> شده است (Ghanbarzadeh et al., 2015). متداول‌ترین سیلیکات لایه‌ای مورد استفاده در تولید نانوکامپوزیت‌های زیست‌پلیمری، مونت‌موریلونیت می‌باشد. مونت‌موریلونیت<sup>2</sup> (MMT) نانوماده‌ای زیست‌سازگار، دارای قیمت پایین و فرآیندپذیر است. با توجه به اندازه ضخامت (1 نانومتر) و طول (20 نانومتر تا چندین میکرومتر)؛ مولکول مونت‌موریلونیت دارای نسبت منظر<sup>3</sup> 1000-50 و سطح مخصوص  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  می‌باشد و به دلیل داشتن گروه‌های عاملی آب‌دوست، تمایل زیادی به ترکیب با نشاسته دارد. مطالعات متعددی درباره اثر افزودن نانولایه‌های مونت‌موریلونیت بر خواص بازدارندگی و مکانیکی فیلم‌های نشاسته‌ای انجام شده است (Almasi et al., 2010)؛ نوشیروانی و همکاران، (1390). Maksimov و همکاران (2009) اثر غلظت‌های مختلف مونت‌موریلونیت بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب و خواص مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته را

1 Toughness

2 Montmorillonite

3 Aspect ratio

40 تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج nm 0/15406 قرار گرفتند. تشعشعات بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده  $2\theta=1-40^\circ$  برای نمونه‌های حاوی نانورس و  $2\theta=1-70^\circ$  برای نمونه‌های حاوی  $\text{TiO}_2$  جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم گردید. اندازه گام‌ها  $0/020^\circ$  و سرعت انجام آزمون،  $1^\circ/\text{min}$  بود. پس از رسم منحنی‌ها و تشخیص پیک پراش، برای تعیین فاصله بین لایه‌ها از قانون براگ<sup>2</sup> استفاده شد:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (1)$$

d: فاصله بین لایه‌های کریستالی (nm).  
 $\theta$ : از روی  $2\theta$  محاسبه می‌شود.  $2\theta$  نقطه‌ای روی منحنی است که پیک پراش در آن نقطه مشاهده می‌شود.  
 $\lambda$ : طول موجی است که دستگاه در آن طول موج کار می‌کند (0/15406nm).

از رابطه شرر<sup>3</sup> برای محاسبه متوسط اندازه دانه‌ها با استفاده از پهنای پیک پراش در نصف ارتفاع استفاده می‌شود:

$$D = k\lambda / \beta\cos\theta \quad (2)$$

D: اندازه بلورها برحسب nm.  
k: ضریب شکل متوسط کریستال<sup>4</sup> که در مورد نانوذرات  $\text{TiO}_2$  برابر با 0/9 در نظر گرفته می‌شود.

$\beta$ : پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع برحسب رادیان  
 $\theta$ : زاویه پراش بلندترین پیک برحسب درجه می‌باشد.  
این رابطه زمانی قابل استفاده است که اندازه بلورها کمتر از  $0/1 (1000 \text{ \AA})$  باشد.

### خواص مکانیکی

استحکام کششی نهایی<sup>5</sup> (UTS) و کرنش تا نقطه شکست<sup>6</sup> (SB) فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی Zwich/Roell مدل FR010 (آلمان) و مطابق استاندارد ASTM D882-10 (2010) اندازه‌گیری شد. فیلم‌ها به مدت 24 ساعت در رطوبت نسبی 55 درصد و دمای  $25^\circ\text{C}$  واجد شرایط شدند و توسط تیغه مخصوص سه نمونه دمبلی شکل با ابعاد  $6 \times 0/5 \text{ cm}$  بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفتند. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب 50 mm و  $5 \text{ mm/min}$  تعیین و داده‌ها توسط کامپیوتر ثبت گردید. برای هر فیلم، میانگین نتایج مقادیر استحکام کششی نهایی و کرنش تا نقطه شکست گزارش شد.

### مواد و روش‌ها

نشاسته سیب‌زمینی دارای رطوبت 12 درصد، گرانیوی 410 cP و وزن مولکولی 106 Da از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. سدیم مونت‌موریلونیت ( $\text{Closite Na}^+$ ) یا مونت‌موریلونیت اصلاح نشده از شرکت Nanocore (Arlington Heights, IL) خریداری گردید. نانوذرات  $\text{TiO}_2$  (دگوسا P25) دارای متوسط اندازه نانوذرات 21nm و مساحت سطح واکنش  $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{gr}$  حاوی 80 درصد فرم بلوری آناتاز و 20 درصد فرم روتایل، از شرکت Evonik Degussa GmbH تهیه شد. گلیسرول، سولفات کلسیم و سولفات پتاسیم شرکت Merk آلمان مورد استفاده قرار گرفت.

### تهیه فیلم زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته

ابتدا به‌طور جداگانه سوسپانسیون‌های اولیه 1 درصد نانورس و 1 درصد  $\text{TiO}_2$  در آب به روش وزنی/حجمی تهیه شدند. سپس سوسپانسیون‌ها توسط همزن مغناطیسی با سرعت 800 rpm به مدت 6 ساعت همزده شدند و 60 دقیقه داخل حمام آبی دستگاه اولتراسوند قرار گرفتند. 4 گرم نشاسته به 80 ml آب مقطر افزوده شده و به مدت 15 دقیقه در حمام آبی دارای دمای  $80^\circ\text{C}$  همراه با همزدن حرارت داده شد. به ژل تشکیل‌شده مقدار مناسبی از سوسپانسیون مادر نانورس (درصد‌های مختلف 3 و 5 درصد وزنی/وزنی نشاسته) و سوسپانسیون مادر  $\text{TiO}_2$  (0/5، 1 و 2 درصد وزنی/وزنی نشاسته) و آب مقطر به‌صورت قطره‌قطره و همراه با همزدن اضافه گردید. از پمپ خلأ جهت خروج حباب‌های هوا استفاده شد. 2 ml گلیسرول (50 درصد وزن نشاسته) به‌عنوان نرم‌کننده به ژل اضافه و به مدت 60 ثانیه با سرعت 500rpm توسط همزن مغناطیسی همزده شد. 23 گرم از ژل داخل پتری دیش پلی‌استایرنی با قطر 10 cm ریخته شد. پتری دیش‌ها به مدت 15 ساعت در  $45^\circ\text{C}$  قرار گرفتند و سپس فیلم خشک شده به‌آرامی از سطح آنها جدا گردید.

### ضخامت فیلم

ضخامت فیلم‌ها با استفاده از میکرومتر Alton ساخت (چین) با دقت 0/01 mm تعیین شد. اندازه‌گیری در 5 نقطه مختلف فیلم انجام گرفت و سپس میانگین نتایج در آزمون‌های مکانیکی و نفوذپذیری نسبت به بخار آب مورد استفاده قرار گرفت.

### آزمون پراش پرتو ایکس<sup>1</sup> (XRD)

آزمون پراش اشعه X با استفاده از دستگاه Siemens D5000 ساخت کشور آلمان انجام شد. ژنراتور تولید اشعه X در 40KV و 4 mA

2 Bragg's law

3 Scherrer equation

4 Shape factor of average crystallite

5 Ultimate tensile strength

6 Strain at break

1 X-Ray Diffraction

$W_0$ : وزن اولیه نمونه

$W_t$ : وزن نمونه پس از زمان  $t$  در  $RH=97\%$

این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

### حلالیت در آب<sup>3</sup>

حلالیت در آب عبارت است از درصد ماده خشک فیلم که پس از 24 ساعت غوطه‌پوری در آب مقطر، به حالت محلول در می‌آید (Gontard et al., 1994). نمونه‌های فیلم با ابعاد  $40 \times 20$  mm بریده شد و برای رسیدن به وزن خشک اولیه، به مدت 24 ساعت در آن دارای دمای  $105^\circ\text{C}$  قرار داده شد. هر قطعه از نمونه در داخل ظروف درب‌دار حاوی 50ml آب مقطر غوطه‌ور شد. ظروف در حالی که به صورت مقطعی همزده می‌شدند، به مدت 24 ساعت در دمای  $23^\circ\text{C}$  قرار گرفتند. فیلم‌ها از داخل آب خارج و دوباره به مدت 24 ساعت در آن  $105^\circ\text{C}$  قرار گرفتند تا به وزن ثابت برسند. با توزین دوباره نمونه‌ها، وزن خشک نهایی به دست آمد. درصد کل ماده محلول از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\text{وزن خشک اولیه} \times 100 \times [\text{وزن خشک اولیه} / \text{وزن خشک نهایی}] = \text{WS} \% \quad (5)$$

### آبگریزی سطحی

برای تعیین آبگریزی سطحی فیلم‌ها، زاویه تماس قطره آب به روش سیسیل<sup>4</sup> اندازه‌گیری شد. با استفاده از سرنگ همپلتون،  $10 \mu\text{l}$  آب مقطر بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد. توسط دوربین Canon MV50 دارای زوم 6 برابر، از قطره آب قرار گرفته در سطح فیلم در زمان اولیه (پس از 2 ثانیه) و پس از گذشت 60 ثانیه عکس گرفته شد. برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح فیلم‌ها از نرم‌افزار Adobe Acrobat 8 Professional استفاده شد. محاسبه زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خط رسم شده در راستای سطح فیلم، زاویه تماس را نشان می‌دهد (ابولقاسمی فخری و همکاران، 1390). این آزمون در مورد هر کدام از فیلم‌ها سه بار تکرار شد.

### تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS 16 در سطح احتمال  $5\%$  ( $P < 0/05$ ) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

### نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

از روش ذکر شده در استاندارد ASTM E96-05 (2005) برای اندازه‌گیری انتقال بخار آب از فیلم‌ها استفاده شد. در درپوش ویال‌های مخصوصی با قطر 2 cm و ارتفاع 4/5 cm، منفذی به قطر 8 mm ایجاد شد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار می‌گرفت. 3 گرم سولفات کلسیم به منظور ایجاد رطوبت نسبی صفر در داخل ویال‌ها ریخته شد. قطعه‌ای از فیلم بریده و پس از واجد شرایط شدن به مدت 24 ساعت در رطوبت نسبی 55 درصد و دمای  $25^\circ\text{C}$  در درپوش ویال قرار داده شد. ویال‌ها توزین شدند و درون ظرف حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفتند. جهت اطمینان از حفظ حالت اشباع، مقداری رسوب سولفات پتاسیم در کف ظرف ایجاد شد. محلول سولفات پتاسیم اشباع در دمای  $25^\circ\text{C}$ ، رطوبت نسبی 97 درصد ایجاد می‌کند. ظرف درون انکوباتور  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  قرار گرفت و به مدت 4 روز، هر چند ساعت یکبار، وزن ویال‌ها اندازه‌گیری شد. از روی افزایش وزن ویال‌ها، مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها تعیین شد. منحنی افزایش وزن ویال‌ها با گذشت زمان رسم و پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم شیب خط مربوط به هر ویال به مساحت فیلم، آهنگ انتقال بخار آب<sup>1</sup> (WVTR) به دست آمد. نفوذپذیری نسبت به بخار آب از رابطه زیر محاسبه شد:

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} \cdot X \quad (3)$$

X: ضخامت فیلم (m)

P: فشار بخار آب خالص در دمای  $25^\circ\text{C}$  (3169 Pa).

$R_1$ : رطوبت نسبی در دسیکاتور (97 درصد).

$R_2$ : رطوبت نسبی در داخل ویال (صفر درصد).

### جذب رطوبت<sup>2</sup>

برای اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت فیلم‌ها از روش Kampeerappun و همکاران (2004) استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم با ابعاد  $20 \times 20$  mm تهیه شد و در آن  $50^\circ\text{C}$  به مدت 24 ساعت قرار گرفتند. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به ظرف حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم دارای  $RH=97\%$  و دمای  $25-20^\circ\text{C}$  منتقل شدند. سپس وزن نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه‌گیری شده و میزان جذب رطوبت از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\% \text{MU} = (W_1 - W_0) \times 100 / W_0 \quad (4)$$

3 Water Solubility

4 Sessile

1 Water vapor transmission rate

2 Water Uptake

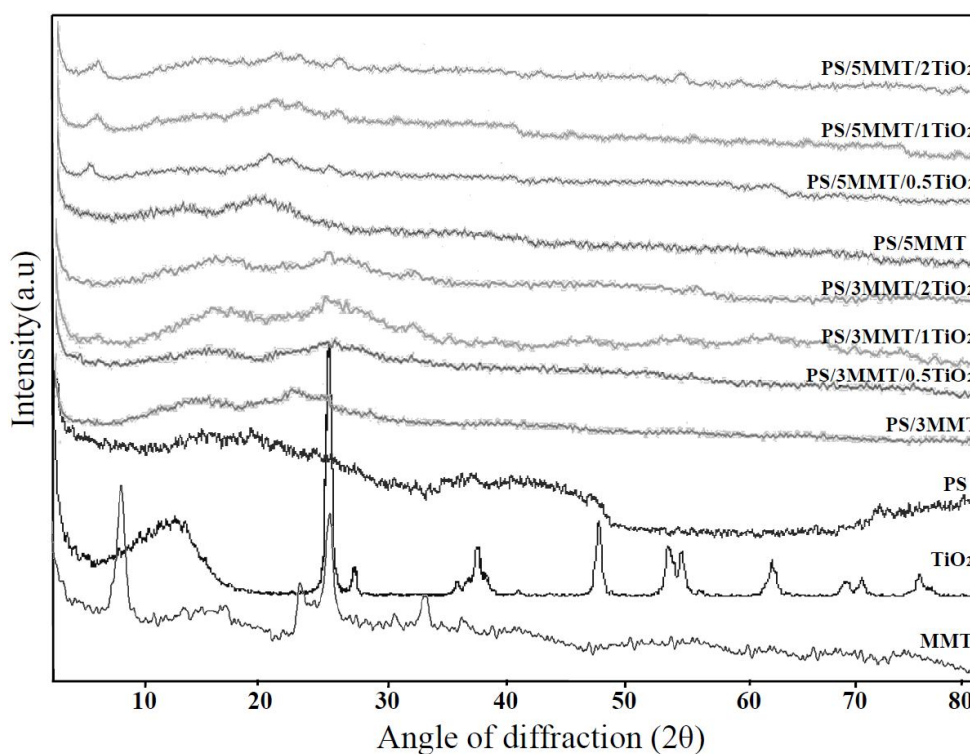
ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند. مطالعات نشان داده است که خصوصیات فیزیکوشیمیایی و کاربردی نانوکامپوزیت‌ها، بستگی زیادی به نحوه توزیع نانورس در ماتریس پلیمر دارد. ساختار ورقه‌ای بهترین نوع اختلاط محسوب می‌شود، زیرا در این حالت، همگنی و یکنواختی سیستم بالا بوده و احتمال توده‌ای شدن نانولایه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین، به دلیل افزایش احتمال ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین صفحات نانورس و زنجیرهای بیوپلیمر ویژگی مکانیکی فیلم‌ها تقویت می‌گردد. در ساختار ورقه‌ای تعداد لایه‌هایی که به‌عنوان مانع در مقابل نفوذ مولکول‌های گازی و بخار آب عمل می‌نمایند، افزایش یافته و به این ترتیب خصوصیت بازدارندگی فیلم‌ها نیز بهبود می‌یابد. منحنی پراش پرتو X پودر  $\text{TiO}_2$  و MMT، فیلم نشاسته نرم‌شده و فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت دارای نانورس و سطوح مختلف  $\text{TiO}_2$  در شکل 1 آورده شده است.

## نتایج و بحث

### بررسی ریزساختار فیلم‌ها با پراش پرتو ایکس (XRD)

مطالعه نتایج پراش پرتو X، امکان شناخت نوع ساختارهای ورقه‌ای و بین‌لایه‌ای ذرات نانورس، نحوه توزیع صفحات و میزان توده‌ای شدن نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، اندازه بلورها و آنالیز چگونگی شرکت آنها در ساختار ماتریس نانوکامپوزیت‌های پلیمری را فراهم می‌کند. دو حالت متفاوت از اختلاط نانورس و پلیمر در فیلم نانوکامپوزیتی وجود دارد:

- 1- توزیع به‌صورت بین‌لایه‌ای (Intercalation)، که در این حالت زنجیرهای پلیمر به فضای بین لایه‌های نانورس نفوذ می‌کنند، اما لایه‌های نانورس آرایش طبیعی خود را حفظ کرده و فقط فاصله این صفحات از هم افزایش می‌یابد.
- 2- توزیع به‌صورت ورقه‌ای (Exfoliation)، که در این حالت لایه‌های نانورس کاملاً از هم جدا شده و در جهات مختلف در



شکل 1- الگوی پراش پرتو ایکس  $\text{TiO}_2$ ، MMT، PS و نشاسته حاوی سطوح مختلف MMT و  $\text{TiO}_2$ .

زیست‌کامپوزیت نشاسته‌ای پخش شدند و با افزایش غلظت آنها، شدت پیک‌های مربوطه دچار تغییرات محسوسی نگردید. تخمین اندازه نانوذرات با استفاده از رابطه شرر نشان داد که با افزایش غلظت  $\text{TiO}_2$ ، اندازه نانوذرات بزرگ‌تر شده است و از 80 nm

فیلم‌های نانوکامپوزیتی PS-3MMT حاوی سطوح مختلف  $\text{TiO}_2$ ، دارای الگوی پراش پرتو X یکسان و مشابه با فیلم‌های PS و PS-3MMT و منحنی‌ها فاقد هرگونه پیک مشخصه مربوط به MMT می‌باشند. نانوذرات  $\text{TiO}_2$  نیز بدون ایجاد توده در ماتریس

## ویژگی‌های مکانیکی

خصوصیات مکانیکی، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های مواد پلیمری مورد استفاده برای بسته‌بندی محصولات غذایی می‌باشد. مهم‌ترین پارامترهای مورد نظر در بررسی نتایج آزمون ویژگی‌های مکانیکی، مقاومت و انعطاف‌پذیری فیلم‌های بسته‌بندی هستند. مقاومت مکانیکی بالا باعث می‌شود که فیلم در اثر وارد شدن تنش‌های مکانیکی زمان حمل و نقل و انبارداری، دچار صدماتی مانند پارگی و سوراخ‌شدگی نگردد و ضمن ممانعت از نشت محتویات خود به خارج از بسته، بازدارندگی خود را نسبت به گازها، ترکیبات فرار و بخار آب حفظ نماید. انعطاف‌پذیری بالا باعث می‌شود که فیلم بدون ایجاد ترک و شکستگی با شکل ماده غذایی تطابق داشته باشد و به راحتی به‌عنوان پوشش مورد استفاده قرار گیرد.

نتایج حاصل از انجام آزمون کشش بر روی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی نشاسته حاوی سطوح مختلف TMM و  $\text{TiO}_2$  در شکل 2 ارائه شده است. افزودن مقادیر 3 و 5 درصد نانورس به همراه سطوح مختلف  $\text{TiO}_2$ ، موجب افزایش مقاومت مکانیکی فیلم‌ها گردید. برای فیلم‌های PS-3MMT- $\text{TiO}_2$  با افزایش مقدار  $\text{TiO}_2$  از صفر تا 1 درصد، UTS به‌طور معنی‌داری از 4/86 تا 5/76 MPa افزایش و در نمونه حاوی 2 درصد  $\text{TiO}_2$ ، میزان استحکام کششی به 5/47 MPa کاهش یافت. میزان کرنش تا نقطه شکست در فیلم‌های PS-3MMT- $\text{TiO}_2$ ، با افزودن 0/5 و 1 درصد  $\text{TiO}_2$  از 78/23 به ترتیب به 76/19 و 72/39 درصد کاهش یافته است. این کاهش با افزودن 0/5 درصد  $\text{TiO}_2$  به فیلم شاهد (حاوی فقط 3 درصد نانورس) معنی‌دار نبود، ولی تفاوت بین SB فیلم حاوی 1 درصد  $\text{TiO}_2$  و فیلم شاهد معنی‌دار بود. میزان SB فیلم حاوی 0/5 و 1 درصد  $\text{TiO}_2$  نیز اختلاف معنی‌داری با هم داشتند. اما با افزایش 2 درصد  $\text{TiO}_2$  به فرمولاسیون تولید فیلم، با تفاوت معنی‌داری به 59/66 درصد کاهش یافت. نتایج مشابهی در مورد تأثیر مخلوط نانورس و نانوذرات  $\text{TiO}_2$  بر ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های نشاسته‌ای منتشر نشده است.

ایجاد پیوندهای قوی بین زنجیرهای نشاسته با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و لایه‌های پخش شده نانورس موجب افزایش استحکام مکانیکی فیلم‌ها می‌گردد. در طول فرآیند تولید محلول تشکیل‌دهنده فیلم و بخصوص در زمان خشک کردن فیلم، بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و گروه‌های هیدروکسیل MMT پیوندهای هیدروژنی تشکیل و بین زنجیرهای نشاسته و نانوذرات  $\text{TiO}_2$  نیز جاذبه الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی یا پیوند O-Ti-O ایجاد می‌شود. وجود این پیوندها باعث افزایش مقاومت مکانیکی فیلم در مقابل پاره شدن می‌گردد. همچنین، در فیلم PS-MMT- $\text{TiO}_2$  نانوذرات نیز با یکدیگر برهمکنش‌هایی از نوع جاذبه الکترواستاتیکی و هیدروژنی برقرار می‌نمایند. نتایج

نانوکامپوزیت PS-3MMT-0.5 $\text{TiO}_2$  به ترتیب به 118 و 170 nm در PS-3MMT-1 $\text{TiO}_2$  و PS-3MMT-2 $\text{TiO}_2$  افزایش یافته است؛ بنابراین، به نظر می‌رسد که صفحات نانورس به‌طور کامل و با ایجاد ساختار ورقه‌ای در ماتریس پلیمری توزیع و زنجیرهای نشاسته نرم‌شده، نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و لایه‌های نانورس به‌خوبی در هم پخش شده‌اند.

افزودن نانوذره  $\text{TiO}_2$  به فیلم PS-5MMT موجب ظهور پیک در ناحیه  $4-6^\circ=2\theta$  شده است. فیلم سه‌جزئی حاوی 0/5 درصد  $\text{TiO}_2$  دارای پیک پراش در زاویه  $4/8^\circ=2\theta$  و فضای گالری 1/81 nm بود. با افزایش سطح نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به 1 و 2 درصد، علاوه بر افزایش شدت پیک مشخصه مربوط به نانورس، زاویه پراش پرتو X و فضای گالری نیز تغییر نموده و به ترتیب به  $5/5^\circ=2\theta$  افزایش و 1/60 nm کاهش یافته است. در این حالت، نفوذ زنجیرهای نشاسته به داخل فضای گالری نانورس به‌طور کامل صورت نگرفته است، بنابراین می‌توان احتمال داد که غلظت زیاد نانورس و حضور نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، موجب تغییر مورفولوژی پخش MMT از ورقه‌ای کامل در فیلم دوجزئی PS-5MMT به ورقه‌ای - بین لایه‌ای در فیلم‌های سه‌جزئی PS-MMT- $\text{TiO}_2$  شده است. بروز این پدیده به فروریزش<sup>1</sup> صفحات نانورس روی هم و انبوه‌شدن جزئی<sup>2</sup> آنها در حضور  $\text{TiO}_2$  نسبت داده می‌شود. دلیل این امر، تأثیر نیروی تراکمی<sup>3</sup> توده‌های نانوذرات  $\text{TiO}_2$  بر لایه‌های نانورس می‌باشد. دلیل قابل ذکر دیگر، وجود برهمکنش‌های احتمالی بین نانورس و نانوذرات  $\text{TiO}_2$  می‌باشد که در نهایت موجب توده و انبوه‌شدن صفحات MMT شده است. نتایج مشابهی توسط Yin و همکاران (2009) در خصوص تولید نانوکامپوزیت PET حاوی مخلوط MMT و  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  مشاهده گردید. Qu و همکاران (2009) نیز گزارش مشابهی درباره استفاده هم‌زمان نانورس و کربن سیاه در پلیمر لاستیک طبیعی ارائه نمودند. مطابق شکل 1، نانوذرات فلزی  $\text{TiO}_2$  به‌خوبی در ماتریس نانوپلیمری پخش شده‌اند. با افزایش غلظت  $\text{TiO}_2$ ، تمایل نانوذرات به تجمع و توده‌ای شدن افزایش می‌یابد. اندازه ذرات  $\text{TiO}_2$  در فیلم‌های PS-5MMT حاوی 0/5 و 1 درصد  $\text{TiO}_2$  به ترتیب 133 و 290 nm می‌باشد. با افزودن 2 درصد  $\text{TiO}_2$  به فیلم PS-5MMT میزان انبوه شدن به‌طور شدیدی بیشتر شده و اندازه ذرات  $\text{TiO}_2$  به 580nm رسیده است. نتایج مشابهی توسط Maji و Deka (2011) در مورد تأثیر افزودن هم‌زمان نانورس و نانوذرات  $\text{TiO}_2$  بر منحنی‌های پراش پرتو X زیست‌نانوکامپوزیت پلیمری چوب گزارش شده است.

1 Collapse

2 Partially aggregation

3 Compressive force effect

مهم‌ترین الزامات در استفاده از زیست پلیمرهای طبیعی، به‌عنوان ماده بسته‌بندی مواد غذایی، کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب به پایین‌ترین مقدار مورد نیاز می‌باشد. انتقال بخار آب از بیوفیلیم‌های آب‌دوست مانند نشاسته، به آهنگ جذب (حلالیت) مولکول‌های بخار آب به ماتریس و آهنگ انتشار آن‌ها در ماتریس بیوپلیمر بستگی دارد (Müller et al., 2011). آهنگ جذب به‌سرعت تشکیل حفرات خالی ایجاد شده توسط جنبش‌های تصادفی (براونی) یا گرمایی زنجیره‌های پلیمری وابسته است و آهنگ انتشار به انتقال مولکولی، مولکول‌های گاز به حفره خالی مجاور بستگی دارد، بنابراین، نفوذپذیری فیلم پلیمری به اندازه حفرات خالی، میزان جنبش زنجیره‌های پلیمر و تعداد و شدت برهمکنش‌های بین زنجیره‌های پلیمر با هم و با مولکول‌های گاز بستگی دارد. تمامی این پارامترها به ویژگی‌های شیمیایی ذاتی پلیمر و عوامل محیطی مانند دما و فشار وابسته است (غلامی و همکاران، 1392).

شکل 3 تأثیر افزودن هم‌زمان نانورس و نانوذرات  $TiO_2$  بر میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های نشاسته را نشان می‌دهد. با افزایش هم‌زمان نانوذرات MMT و  $TiO_2$ ، میزان WVP فیلم‌ها به شدت کاهش یافت. WVP فیلم‌های نشاسته‌ای دارای 3 درصد نانورس و 0/5، 1 و 2 درصد نانوذرات  $TiO_2$  به ترتیب  $5/22 \times 10^{-7}$ ،  $3/79 \times 10^{-7}$  و  $3/04 \times 10^{-7}$  g/m.h.Pa بود که با WVP فیلم نشاسته خالص ( $9/89 \times 10^{-7}$  g/m.h.Pa) و فیلم نشاسته حاوی 2 درصد  $TiO_2$  ( $6/48 \times 10^{-7}$  g/m.h.Pa) تفاوت معنی‌داری داشت.

بیوفیلیم‌های نشاسته‌ای حاوی 5 درصد نانورس و سطوح 0/5، 1 و 2 درصد  $TiO_2$  به ترتیب دارای نفوذپذیری نسبت به بخار آب  $7/46 \times 10^{-7}$ ،  $4/20 \times 10^{-7}$  و  $3/97 \times 10^{-7}$  g/m.h.Pa بودند که با WVP فیلم نشاسته خالص و فیلم حاوی 2 درصد  $TiO_2$  به‌تنهایی دارای تفاوت معنی‌داری بود و با WVP زیست‌نانوکامپوزیت حاوی 5 درصد نانورس نیز تفاوت معنی‌داری داشتند. صفحات از هم جدا شده نانورس و نانوذرات  $TiO_2$ ، ضمن پخش شدن در ماتریس پلیمر با ایجاد ممانعت فضایی و طولانی نمودن مسیرهای عبور گازها، باعث کاهش ضریب انتشار جزء منتشرشونده (بخار آب) خواهند شد. همچنین برهمکنش نانوذرات با زنجیره‌های نشاسته موجب کاهش حفرات و فضاهای آزاد موجود در ماتریس و کاهش آب‌دوستی بیوپلیمر و در نتیجه کاهش آهنگ انتقال مولکول‌های بخار آب می‌گردد. نکته قابل توجه در استفاده از این دو نانوذره به‌عنوان پرکننده در تولید نانوکامپوزیت نشاسته‌ای، مشاهده اثر تشدیدکنندگی آنها در بهبود ویژگی‌های بازدارندگی نسبت به بخار آب فیلم حاصل می‌باشد، که احتمالاً به دلیل برهمکنش بین صفحات نانورس و  $TiO_2$  و بهبود پخش نانوذرات  $TiO_2$  در ماتریس پلیمر است. همچنین، با توجه به کوچک‌تر بودن نانوذرات  $TiO_2$  نسبت به صفحات نانورس، امکان قرار گرفتن آنها بین لایه‌های نانورس پخش شده در پلیمر وجود داشته و همچنین

طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه، وجود این پیوندها را در فیلم‌های زیستی نشاسته‌ای حاوی نانورس و  $TiO_2$  نشان داده است (اولیایی و همکاران، 1395). این برهمکنش‌ها بر نحوه پراکنش نانوذرات  $TiO_2$  و مورفولوژی پخش لایه‌های MMT تأثیر می‌گذارد و با ایجاد اثر هم‌افزایی<sup>4</sup> ضمن ایجاد توزیع یکنواخت‌تر نانوذرات  $TiO_2$  و ممانعت از کلوخه و انبوهه شدن آنها در ماتریس پلیمری باعث پخش بهتر صفحات نانورس و به دنبال آن بهبود خواص مکانیکی فیلم‌ها شده‌اند. بروز اثر هم‌افزایی ناشی از تشکیل زیرمجموعه‌های MMT- $TiO_2$  و ایجاد یک شبکه بهم‌فشرده حاوی لایه‌های نانورس دوبعدی و نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید سه‌بعدی در ماتریس زیست‌نانوکامپوزیت است. با افزایش میزان نانوذرات  $TiO_2$  به 2 درصد در ساختار فیلم PS-3MMT- $TiO_2$ ، به دلیل ایجاد انبوهه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید و به وجود آمدن نقاط ضعیف در شبکه میکروساختاری بیوپلیمر، از میزان مقاومت به کشش فیلم کاسته شده است.

نتایج آزمون خواص مکانیکی نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات  $TiO_2$  در فیلم PS-3MMT- $TiO_2$ ، میزان کشش‌پذیری فیلم کاهش می‌یابد. این امر نشان‌دهنده اثر ضد نرم‌کنندگی نانورس و نانوذرات  $TiO_2$  وارد شده به ماتریس پلیمری و کاهش میزان نرم‌سازی و انعطاف‌پذیری فیلم نشاسته توسط گلیسرول می‌باشد. در فیلم‌های PS-5MMT- $TiO_2$ ، با افزایش محتوی  $TiO_2$  از صفر تا 1 درصد، UTS به طور معنی‌داری تغییر نمود، اما در نمونه حاوی 2 درصد  $TiO_2$ ، میزان استحکام کششی به صورت معنی‌دار به 3/83 MPa کاهش یافت. کرنش تا نقطه شکست این فیلم‌ها، با افزودن 0/5 و 1 و 2 درصد  $TiO_2$  به طور معنی‌داری از 71/93 به ترتیب به 66/18، 61/72 و 53/30 درصد کاهش پیدا کرده است. مقایسه نتایج آزمون مکانیکی فیلم‌های PS-3MMT- $TiO_2$  حاوی 3 و 5 درصد نانورس و سطوح مختلف  $TiO_2$ ، نشان داد که با افزایش درصد نانورس مورفولوژی پخش نانوذرات دچار تغییر شده است و خواص مکانیکی فیلم‌های سه‌جزئی دارای 5 درصد نانورس ضعیف‌تر از فیلم‌های دارای 3 درصد نانورس بوده است. به عبارتی می‌توان گفت که اثر هم‌افزایی بین این نانوذرات در محتوی نانورس کمتر از 5 درصد بروز می‌کند. نتایج آزمون اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای، نتایج به‌دست آمده درباره اثر نانوذرات رس و  $TiO_2$  بر خواص مکانیکی را تأیید نموده است (اولیایی و همکاران، 1395).

#### نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

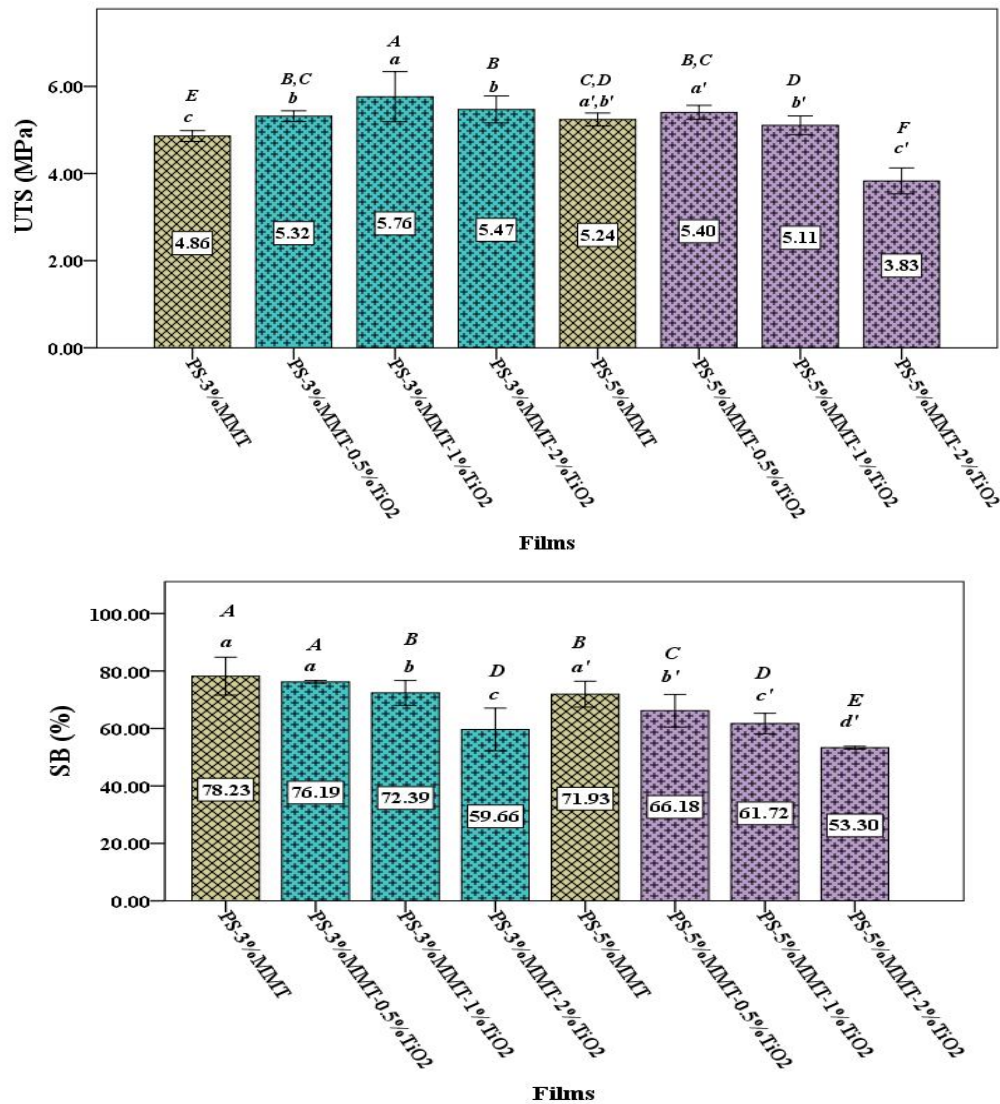
به منظور ممانعت از تبادل گاز و رطوبت بین محیط و ماده غذایی بسته‌بندی شده، پلیمر مورد استفاده برای بسته‌بندی باید تا حد امکان کمترین نفوذپذیری نسبت به گازها و بخار آب را داشته باشد. یکی از



خاصیت هیدروفوبی لایه‌های نانورس، موجب تشدید افزایش اثر استفاده از مخلوط نانوذرات در بهبود ویژگی‌های بازدارندگی فیلم می‌شوند. در پژوهشی که توسط Tang و همکاران (2009) درباره بررسی تأثیر هم‌زمان نانورس و نانولوله کربنی بر خصوصیات کاربردی بیوفیلم کیتوزان انجام شد، مشاهده گردید که به‌کارگیری توأم دو نانوذره که دارای ابعاد و ساختار فضایی متفاوتی هستند، باعث بروز اثر تشدیدکنندگی نانوذرات در کاهش WVP فیلم می‌گردد. همچنین نتایج مشابهی توسط Bendahou و همکاران (2011) دربارهٔ ایجاد اثر هم‌افزایی نانورس و نانوکریستال‌های سلولز در بهبود ویژگی بازدارندگی زیست‌نانوکامپوزیت لاستیک طبیعی حاوی این دو نانوذره ارائه شده است.

موجب انسداد میکروکانال‌ها و نانوکanal‌های احتمالی باقیمانده پس از ورقه‌ای شدن صفحات نانورس می‌گردد.

دیگر دلیل وجود اثر هم‌افزایی نانورس و نانوذرات  $TiO_2$  در کاهش WVP فیلم‌های نشاسته‌ای را می‌توان این‌گونه بیان نمود که مولکول‌های نانورس به‌دلیل داشتن گروه‌های OH دارای خاصیت آب‌دوستی می‌باشند، اما نانوذرات  $TiO_2$  دارای خاصیت آب‌دوستی کمتری هستند، بنابراین با افزودن نانوذرات  $TiO_2$  به محلول تشکیل‌دهنده فیلم نشاسته حاوی لایه‌های ورقه‌ای شده نانورس و قرارگرفتن بخشی از این دو نانوذره در کنار هم و ایجاد برهمکنش هیدروژنی و الکترواستاتیک بین آنها، نانوذرات  $TiO_2$  به‌عنوان یک پوشش آب‌گریز برای صفحات نانورس عمل نموده و با افزایش

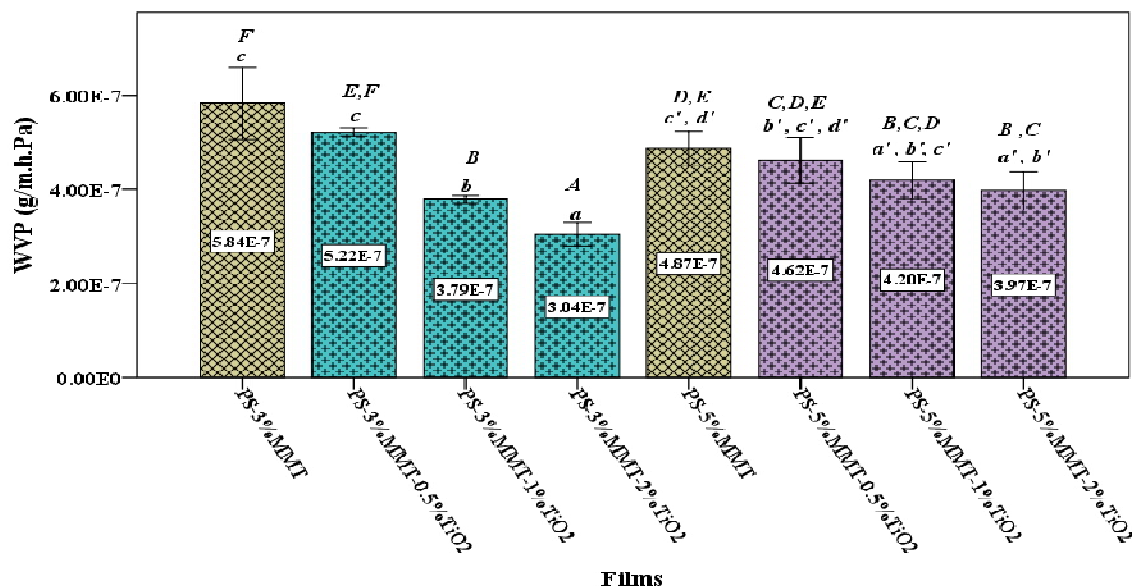


شکل 2- اثر مخلوط MMT و  $TiO_2$  بر استحکام کششی نهایی (UTS) و کرنش تا نقطه شکست (SB) فیلم‌ها.

\* حروف غیریکسان کوچک و بزرگ در هر ستون به ترتیب نشان دهنده اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های حاوی سطح ثابت نانورس و سطوح مختلف  $TiO_2$  و اختلاف معنی‌دار



بین تمام نمونه‌ها است.



شکل 3- تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات MMT و TiO<sub>2</sub> و مخلوط آنها بر میزان WVP فیلم‌های نشاسته نرم‌شده.

\* حروف غیریکسان کوچک و بزرگ در هر ستون به ترتیب نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های حاوی سطح ثابت نانورس و سطوح مختلف TiO<sub>2</sub> و اختلاف معنی‌دار بین تمام نمونه‌ها است.

آب‌دوستی نشاسته ندارند. فرار گرفتن لایه‌های نانورس در بین زنجیره‌های نشاسته موجب کاهش فضاهای آزاد بین زنجیره‌های بیوپلیمر شده که در این حالت فضایی برای نفوذ و جذب مولکول‌های بخار آب باقی نمی‌ماند، بنابراین تأثیر نانورس در کاهش میزان جذب رطوبت فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت، فراتر از ترکیب شیمیایی، به شکل ساختمانی و نحوه قرارگیری لایه‌های آن در بین زنجیره‌های بیوپلیمر بستگی دارد. Huang و همکاران (2004) نشان دادند که با افزایش محتوی MMT، از 0-30 درصد میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته از 23-18 درصد کاهش می‌یابد.

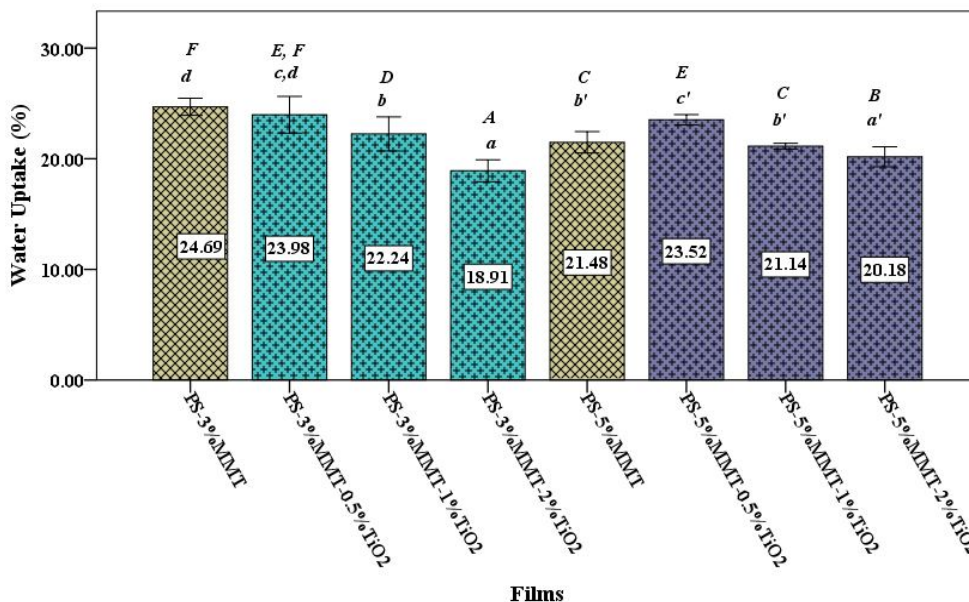
با افزایش هم‌زمان نانوذرات MMT و TiO<sub>2</sub>، کاهش شدید در میزان جذب رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیتی مشاهده گردید. در فیلم‌های حاوی 3 درصد نانورس، با افزودن 0/5 و 1 درصد TiO<sub>2</sub>، به ترتیب 2/88 و 9/92 درصد کاهش در میزان جذب بخار آب مشاهده شد. فیلم حاوی 3 درصد نانورس و 2 درصد نانوذره TiO<sub>2</sub>، بیشترین کاهش در میزان جذب رطوبت یعنی 23/41 درصد را نشان داد. برای فیلم‌های حاوی 5 درصد نانورس، کاهش در میزان جذب رطوبت با افزودن 1 و 2 درصد TiO<sub>2</sub>، به ترتیب 1/58 و 6/05 درصد بود اما با افزودن 0/5 درصد TiO<sub>2</sub> میزان جذب رطوبت 9/5 درصد افزایش نشان داد. نانوذرات TiO<sub>2</sub> و گروه‌های هیدروکسیل نانورس پخش شده در ماتریس بیوپلیمری با گروه‌های هیدروکسیل نشاسته پیوند ایجاد

### جذب رطوبت

یکی از فاکتورهای مهم در تشخیص کاربرد یک پلیمر، میزان جذب رطوبت آن می‌باشد. از آنجایی که مواد غذایی معمولاً دارای رطوبت بالایی می‌باشند و یا در محیط‌های دارای رطوبت نسبی بالاتر از ماده غذایی نگهداری می‌شوند، توجه به میزان جذب رطوبت ماده پلیمری مورد استفاده در بسته‌بندی امری مهم به‌شمار می‌آید. اگر ماده بسته‌بندی به رطوبت حساسیت زیادی داشته باشد، با قرار گرفتن در محیط دارای رطوبت نسبی بالا، علاوه بر تغییر خواص کاربردی ماده بسته‌بندی، موجب افت کیفیت ماده غذایی و کاهش زمان ماندگاری آن خواهد شد. میزان جذب رطوبت فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته حاوی مقادیر مختلف نانورس و نانوذرات TiO<sub>2</sub> در شکل 4 نشان داده شده است. برقراری پیوند هیدروژنی بین نشاسته و نانورس، سبب کاهش تعداد گروه‌های OH آزاد نشاسته شده و ساختاری فشرده و مستحکم را ایجاد نموده که نفوذ و جذب مولکول‌های آب را به درون این ساختار محدود می‌سازد. مهم‌ترین عوامل مؤثر در جذب رطوبت توسط یک پلیمر به ترتیب، درجه آب‌دوستی و درصد وجود فضاهای خالی بین زنجیره‌های آن می‌باشد. حضور نانورس و برقراری پیوند هیدروژنی با زنجیره‌های نشاسته، موجب کاهش تعداد گروه‌های OH آزاد نشاسته می‌شود، اما به دلیل اینکه خود مولکول‌های نانورس نیز دارای عوامل OH می‌باشند، بنابراین تأثیر بسزایی بر کاهش درجه

تعوین یونی کاتیونی با لایه‌های نانورس اتصال ایجاد نموده و همین امر به پخش یکنواخت نانوذرات و ممانعت از انبوه‌شدن  $TiO_2$  در نانوکامپوزیت و القای خاصیت آبگریزی نسبی بیشتر به فیلم حاصل کمک می‌نماید.

می‌کنند و ضمن کاهش تعداد محل‌های فعال برای جذب مولکول‌های آب، با ایجاد ممانعت فضایی و کاهش حفرات آزاد بین زنجیرها موجب کاهش جذب رطوبت زیست‌نانوکامپوزیت تولید شده می‌گردد. همچنین، همان‌گونه که قبلاً توضیح داده شد، نانوذرات  $TiO_2$ ، از طریق پیوندهای هیدروژنی و الکترواستاتیکی یا فرآیند



شکل 4- تأثیر مقادیر مختلف مخلوط نانوذرات MMT و  $TiO_2$  بر جذب رطوبت فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی نشاسته.

\* حروف غیریکسان کوچک و بزرگ در هر ستون به ترتیب نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های حاوی سطح ثابت نانورس و سطوح مختلف  $TiO_2$  و اختلاف معنی‌دار بین تمام نمونه‌ها است.

مشاهده گردید که با افزایش هم‌زمان نانوذرات MMT و  $TiO_2$  در فیلم‌ها، حلالیت در آب فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی به‌شدت کاهش یافت. در فیلم‌های حاوی 3 درصد نانورس، میزان درصد کل ماده محلول 21/91 درصد بود که با افزودن 0/5 درصد تیتانیوم‌دی‌اکسید به 21/47 درصد کاهش یافت. با افزایش 1 و 2 درصد  $TiO_2$  به ساختار فیلم زیست‌نانوکامپوزیت، حلالیت به‌ترتیب به 17/28 و 19/38 درصد کاهش یافت. در فیلم‌های حاوی 5 درصد نانورس، میزان درصد کل ماده محلول 18/98 درصد بود که با افزودن 0/5 درصد تیتانیوم‌دی‌اکسید به 19/90 درصد افزایش یافت، اما با افزایش 1 و 2 درصد  $TiO_2$ ، به ساختار فیلم زیست‌نانوکامپوزیت، حلالیت به‌ترتیب به 18/16 و 17/65 درصد کاهش یافت. گروه‌های هیدروکسیل نشاسته با گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های MMT، پیوند هیدروژنی برقرار می‌نماید و مولکول‌های  $TiO_2$  نیز با زنجیرهای نشاسته و همچنین با مولکول‌های MMT، پیوند هیدروژنی و برهمکنش الکترواستاتیکی برقرار نموده بدین ترتیب باعث افزایش برهمکنش بین زنجیرها

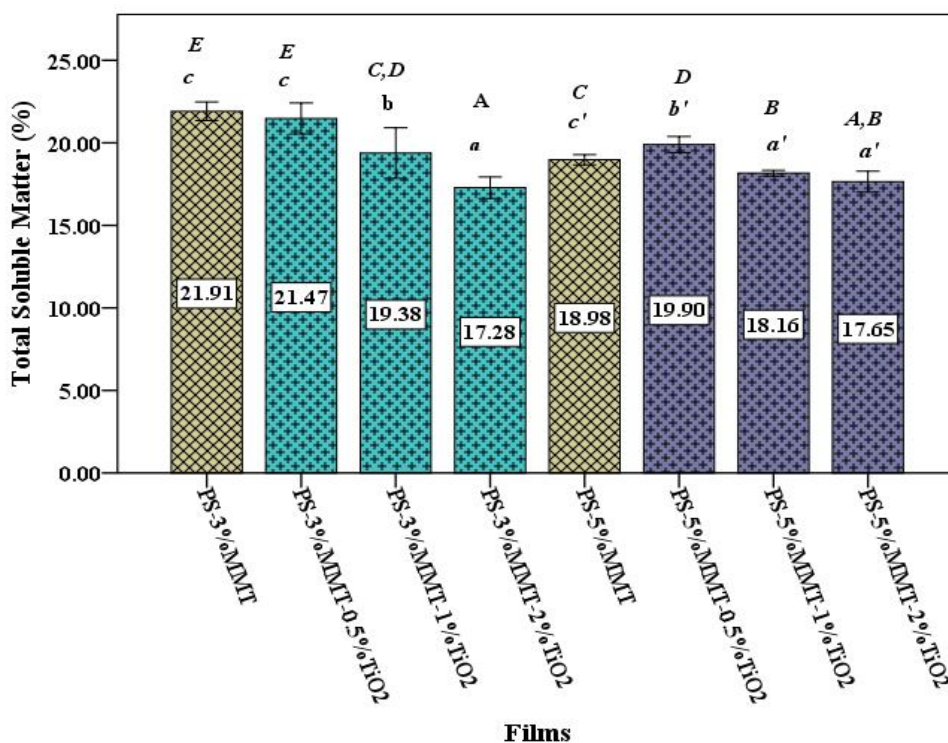
#### حلالیت در آب

یکی از فاکتورهای کیفی مهم در خصوص مواد مورد استفاده در بسته‌بندی محصولات غذایی، حلالیت در آب می‌باشد. پلیمر یا بیوپلیمری که برای بسته‌بندی مواد غذایی به کار می‌رود باید دارای کمترین حساسیت نسبت به رطوبت باشد. در غیر این صورت، در زمان انبارداری کارایی خود را از دست داده و نمی‌تواند از بروز انواع فسادهای میکروبی و شیمیایی در ماده غذایی درون خود، جلوگیری به‌عمل آورد. همانطور که قبلاً اشاره شد، حساسیت نسبت به رطوبت و حلالیت بالاتر نسبت به پلیمرهای سنتزی، یکی از معایب اصلی بیوپلیمرها به حساب می‌آید. به همین دلیل، به‌منظور جایگزینی پلیمرهای سنتزی با مواد بسته‌بندی تولید شده از بیوپلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، بایستی این عیب در آنها تا حد قابل قبولی رفع شود.

حلالیت فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته حاوی مقادیر مختلف نانورس و نانوذرات  $TiO_2$  در شکل 5 آورده شده است.

حلالیت در آب فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته گزارش نشده است. Li و همکاران (2011) مشاهده نمودند که با افزودن 1 درصد  $TiO_2$  به فیلم پروتئین‌های آب پنی میزان حلالیت در آب به‌طور معنی‌داری از 17/14 درصد در فیلم خالص به 15/37 درصد در فیلم نانوکامپوزیتی کاهش می‌یابد، اما گزارش ارائه شده توسط Rhim و همکاران (2006) نشان داد که حضور نانوذرات نقره در ساختار بیوفیلم‌های کیتوزان، تأثیر معنی‌داری بر ویژگی حلالیت در آب آن نداشته است.

می‌شود. از طرف دیگر مولکول‌های  $TiO_2$ ، در محیط آبی دارای بار مثبت ( $Ti^{4+}$ ) می‌باشند که موجب نفوذ نانوذرات  $TiO_2$  به‌درون لایه‌های مونت‌موریلونیت (کلوزیت  $Na^+$ ) از طریق فرآیند تعویض یونی کاتیونی می‌گردد، بنابراین، حضور نانورس به پخش یکنواخت نانوذرات  $TiO_2$  کمک می‌نماید و اثر هم‌افزایی آنها سبب افزایش هرچه بیشتر برهمکنش‌ها و پیوستگی ماتریس بیوپلیمری شده و در نتیجه حلالیت ماکرومولکول نشاسته در آب، کاهش می‌یابد. نتایج مشابهی در مورد تأثیر هم‌زمان MMT و  $TiO_2$  بر روی ویژگی



شکل 5- تأثیر مقادیر مختلف مخلوط MMT و  $TiO_2$  بر حلالیت در آب فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی نشاسته.

\* حروف غیریکسان کوچک و بزرگ در هر ستون به ترتیب نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های حاوی سطح ثابت نانورس و سطوح مختلف  $TiO_2$  و اختلاف معنی‌دار بین تمام نمونه‌ها است.

آب‌دوستی بالا جایگزین بسته‌بندی‌های پلاستیکی رایج، از اهمیت بالایی برخوردار است و یک روش مناسب برای تعیین میزان حساسیت آنها به رطوبت به‌شمار می‌آید (Rhim *et al.*, 2011). جدول 1 تأثیر افزودن هم‌زمان نانورس و نانوذرات  $TiO_2$  بر میزان زاویه تماس اولیه و ثانویه قطره آب با سطح فیلم‌های نشاسته را نشان می‌دهد. مشاهده شد که با افزایش مقدار نانورس در ترکیب فیلم زاویه تماس اولیه و ثانویه کاهش و با افزایش میزان حضور نانوذرات  $TiO_2$  زاویه‌های تماس افزایش یافته است. نتایج مشابهی توسط Cyras و

### آبگریزی سطحی

یکی از آزمون‌های رایج در تعیین میزان قابلیت مرطوب‌شوندگی سطحی مواد بسته‌بندی، آزمون زاویه تماس قطره آب است. این آزمون معمولاً برای تخمین میزان مقاومت فیلم در برابر نفوذ آب مایع بکار می‌رود و بیانگر درجه آب‌دوستی یا آبگریزی سطح فیلم می‌باشد (Liu *et al.*, 2008). همچنین، نتایج این آزمون، میزان تحرک مولکولی در سطوح مشترک فیلم-آب-هوا را نشان می‌دهد. بررسی نتایج آزمون زاویه تماس زیست‌نانوکامپوزیت‌های بیوپلیمری با میزان

فیلم می‌شود، قادر است بازدارندگی فیلم در برابر نفوذ و عبور رطوبت را افزایش و خاصیت مرطوب‌شوندگی دینامیک را کاهش دهد، بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که مابین ویژگی‌های مرطوب‌شوندگی استاتیک و دینامیک فیلم، لزوماً همبستگی مثبت وجود ندارد. نتیجه‌گیری دیگر اینکه، کاهش مقادیر زاویه تماس و افزایش آب‌دوستی سطحی فیلم در اثر افزایش غلظت نانورس در فیلم، به ماهیت شیمیایی نانورس بستگی دارد، اما کاهش میزان جذب رطوبت و WVP، علاوه بر ماهیت شیمیایی به ساختار مولکولی و شکل فضایی نانورس و همچنین نحوه توزیع آنها در ماتریس بیوپلیمری وابسته است. همچنین، وجود تناقض بین نتایج آزمون‌های میزان جذب رطوبت و WVP با نتایج آزمون زاویه تماس آب، صحت تئوری ایجاد مسیرهای زیگزاگی و پریپیچ‌وخم در کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب را به اثبات می‌رساند.

همکاران (2008) در مورد کاهش زاویه تماس آب و افزایش ویژگی مرطوب‌شوندگی سطحی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی نشاسته در اثر افزایش میزان نانورس گزارش شده است. این رفتار را می‌توان به وجود گروه‌های هیدروکسیل (OH) در مولکول‌های نانورس نسبت داد. سدیم مونت‌موریلونیت به دلیل داشتن گروه‌های OH، ماده‌ای هیدروفیل بشمار می‌آید. تمایل لایه‌های سیلیکاتی دارای گروه‌های هیدروکسیل به برقراری پیوند با مولکول‌های آب موجب پخش سریع‌تر قطره آب و کاهش زاویه تماس آن با سطح فیلم‌های حاوی نانورس می‌گردد. با در کنار هم قرار دادن نتایج آزمون‌های جذب رطوبت، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و آزمون زاویه تماس آب فیلم‌های نشاسته‌ای حاوی MMT به تنهایی مشاهده می‌شود که نتیجه آزمون زاویه تماس با نتایج دو آزمون دیگر تناقض دارد. نانورس در این حال که ماده‌ای هیدروفیل است و باعث افزایش آب‌دوستی سطحی و یا به عبارتی ویژگی مرطوب‌شوندگی ایستای

جدول 1- زاویه تماس اولیه و ثانویه قطره آب فیلم‌های نشاسته حاوی مخلوط نانورس و  $TiO_2$ \*

ترکیب فیلم	زاویه تماس اولیه ( $\theta_1$ ) (درجه)	زاویه تماس ثانویه ( $\theta_2$ ) (درجه)
PS-3%MMT	$B39/21 \pm 0/89^b$	$B,C27/49 \pm 2/87^{b,c}$
PS-3%MMT-0.5% $TiO_2$	$B38/57 \pm 1/00^b$	$C,D25/75 \pm 2/47^c$
PS-3%MMT-1% $TiO_2$	$A41/88 \pm 1/29^a$	$A,B,C28/43 \pm 2/72^{a,b,c}$
PS-3%MMT-2% $TiO_2$	$A44/47 \pm 0/88^a$	$A,B31/51 \pm 2/08^{a,b}$
PS-5%MMT	$C35/23 \pm 2/37^{b'}$	$F21/13 \pm 1/93^{c'}$
PS-5%MMT-0.5% $TiO_2$	$B,C36/67 \pm 2/95^{a',b'}$	$E,F21/47 \pm 1/77^{b',c'}$
PS-5%MMT-1% $TiO_2$	$B,C37/42 \pm 2/07^{a',b'}$	$D,E,F22/68 \pm 2/29^{a',b',c'}$
PS-5%MMT-2% $TiO_2$	$B39/35 \pm 2/27^{a'}$	$C,D,E36/66 \pm 2/63^{a',b'}$

\* مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال 5 درصد، حروف غیریکسان کوچک و بزرگ در هر ستون به ترتیب نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های حاوی سطح ثابت نانورس و سطوح مختلف  $TiO_2$  و اختلاف معنی‌دار بین تمام نمونه‌ها است.

کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل در سطح MMT و به دنبال آن کاهش تمایل سطح فیلم نسبت به واکنش با مولکول‌های آب شود. اضافه نمودن مقادیر کم نانوذره  $TiO_2$  (0/5 و 1 درصد) به فیلم نشاسته دارای 5 درصد نانورس، بر اندازه زاویه تماس اولیه و ثانویه و به عبارتی آب‌دوستی سطحی نانوکامپوزیت تأثیر معنی‌داری ندارد؛ اما افزایش غلظت نانوذره  $TiO_2$  به میزان 2 درصد موجب افزایش معنی‌دار زاویه تماس اولیه و ثانویه به  $39/35^\circ$  و  $36/66^\circ$  می‌گردد. نتایج آزمون‌های جذب رطوبت، WVP و آزمون زاویه تماس آب فیلم‌های حاوی نانوذرات  $TiO_2$  با همدیگر تطابق دارند. نتیجه مشابهی در مورد تأثیر استفاده هم‌زمان  $TiO_2$  و نانورس بر خصوصیات مرطوب‌شوندگی سطحی نشاسته یا بیوپلیمرهای دیگر گزارش نشده است؛ اما Anitha و همکاران (2012)، اثر نانوذرات ZnO بر آب‌دوستی بیوپلیمر استات‌سولوز را مطالعه کردند و نشان دادند که حضور نانوذرات ZnO موجب افزایش معنی‌دار زاویه تماس

در زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته حاوی 3 درصد نانورس با افزودن 1 درصد نانوذره  $TiO_2$ ، مقدار زاویه تماس اولیه افزایش معنی‌داری یافته است و زاویه تماس ثانویه نیز به‌طور معنی‌دار از  $27/49^\circ$  به  $28/43^\circ$  افزایش پیدا کرده است. زاویه تماس اولیه و ثانویه فیلم PS- $TiO_2$  حاوی 3 درصد نانورس و 2 درصد  $TiO_2$ ، به ترتیب به  $44/47^\circ$  و  $31/51^\circ$  افزایش یافته است که به‌طور معنی‌داری با فیلم دارای 3 درصد نانورس و 2 درصد  $TiO_2$  (48/43 و 36/89 درجه) به تنهایی تفاوت دارد، اما با زاویه تماس اولیه و ثانویه فیلم خالص نشاسته (46/34 و 32/5 درجه) تفاوت معنی‌داری ندارد. بروز این رفتار را می‌توان به دلیل بالاتر بودن ویژگی آگریزی نانوذرات  $TiO_2$  نسبت به نانورس عنوان نمود که موجب کاهش و تعدیل تأثیر ماهیت آب‌دوستی نانورس بر ویژگی‌های مرطوب‌شوندگی سطحی زیست‌نانوکامپوزیت شده است. همچنین در فیلم‌های PS/MMT/ $TiO_2$ ، ممکن است برهمکنش بین این سه جزء باعث

غلظت این نانوپرکننده‌ها بر ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی نسبت به بخار آب و سطحی فیلم‌های نانوکامپوزیتی مطالعه شد. نتایج نشان داد که افزودن هم‌زمان دو نانوماده، ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی را بهبود داده است. با افزایش محتوی MMT و  $TiO_2$  میزان جذب رطوبت، حلالیت و نفوذپذیری کاهش یافته است. با وجود این، نانورس آب‌دوستی سطح را افزایش داده است؛ اما  $TiO_2$  موجب افزایش آبگریزی استاتیک فیلم‌ها شده است. دلیل بهبود این ویژگی‌ها، سازگاری نانوذرات با نشاسته، توانایی پخش یکنواخت آنها در ماتریس بیوپلیمری و ایجاد برهمکنش‌های هیدروژنی و الکترواستاتیک بین نانوذرات با هم و با نشاسته می‌باشد. نتایج آزمون پراش پرتو X نشان داد که نحوه پخش غلظت 5 درصد نانورس در حضور نانوذرات  $TiO_2$ ، از ورقه‌ای کامل به ورقه‌ای - بین‌لایه‌ای تغییر نموده است. بروز این پدیده به فروریزش صفحات نانورس روی هم و انبوه شدن جزئی آنها در حضور  $TiO_2$  نسبت داده شد. خصوصیات کاربردی فیلم مانند بازدارندگی، کشش‌پذیری و استحکام کششی به نحوه توزیع نانوذرات بستگی دارد.

اولیه و ثانویه قطره آب در سطح فیلم شده است. آنها گیر افتادن مولکول‌های هوا در زیر قطره آب قرار گرفته در سطح بیوپلیمر را به‌عنوان دلیل کاهش آب‌دوستی سطحی بیان نمودند. در مطالعه‌ای که توسط Rhim و همکاران (2006) انجام شد، گزارش گردید که افزودن 5 درصد نانوذرات نقره به بیوپلیمر کیتوزان موجب افزایش معنی‌دار زاویه تماس قطره آب از  $45/6^\circ$  به  $50/4^\circ$  شده است؛ که نشان‌دهنده افزایش آبگریزی سطحی می‌باشد؛ اما نتایج ارائه شده توسط Huang و Liu (2008)، نشان داد که افزایش درصد نانوذرات نقره در ماتریس بیوپلیمری کیتوزان شبکه‌ای شده توسط Genipin موجب کاهش معنی‌دار زاویه تماس آب فیلم به دلیل ایجاد برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین  $Ag^+$  و کیتوزان و در نتیجه کاهش یکنواختی سطح زیست‌نانوکامپوزیت شده است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش به منظور بهبود خواص کاربردی فیلم‌های نشاسته سیب‌زمینی از نانولایه‌های MMT و نانوذرات  $TiO_2$  استفاده و اثر

### منابع

- اولیایی، س.ا.، قنبرزاده، ب.، مؤیدی ع.ا.، عباسی، ف.، 1395، تأثیر نانوپرکننده‌های دی‌اکسیدتیتانیوم و مونت‌موریلونیت بر ویژگی‌های توپوگرافی، حرارتی و نوری فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه نشاسته، مجله علوم و صنایع غذایی ایران [در نوبت چاپ].
- غلامی، ر.، دهقان‌نیا، ج.، قنبرزاده، ب.، 1392، مدل‌سازی نفوذپذیری بخار آب و جذب رطوبت در فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - مونت‌موریلونیت (MMT)، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، 26، 3، 221-232.
- نوشیروانی، ن.، قنبرزاده، ب.، انتظامی، ع.ا.، 1390، مقایسه خواص کششی، نفوذپذیری و رنگی زیست نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته حاوی دو نوع پرکننده: سدیم مونت‌موریلونیت و نانوبلور سلولوز، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، 24، 5، 391-402.
- Almasi, H., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A.A. 2010. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 46, 1, 1-5.
- Anitha, S., Brabu, B., Thiruvadigal, D.J., Gopalakrishnan, C. and Natarajan, T.S., 2012. Optical, bactericidal and water repellent properties of electrospun nano-composite membranes of cellulose acetate and ZnO. *Carbohydrate Polymers*, 87, 1065-1072.
- ASTM. 2005. Standard test methods for water vapor transmission of material. E96-05. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- ASTM. 2010. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-10. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for testing and Materials.
- Bendahou, A., Kaddami, H., Espuche, E., Gouanve, F. and Dufresne, A. 2011. Synergism Effect of Montmorillonite and Cellulose Whiskers on the Mechanical and Barrier Properties of Natural Rubber Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296, 1-10.
- Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M. and Vazquez, A., 2008. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/ montmorillonite nanocomposite films. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 73, 55-63.
- Deka, B. K. & Maji, T.K., 2011. Effect of  $TiO_2$  and nanoclay on the properties of wood polymer nanocomposite. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42, 12, 2117-2125.
- Fakhri, L., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J. and Entezami, A. A. 2012. The Effects of Montmorillonite and Cellulose Nanocrystals on Physical Properties of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Films. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24, 6, 455-466.
- Ghanbarzadeh, B., Almasi H. and Oleyaei, S. A. 2014. A Novel Modified Starch/ Carboxy Methyl Cellulose/ Montmorillonite Bionanocomposite Film: Structural and Physical Properties, *International Journal of Food*

- Engineering*, 10 (1): 121–130.
- Ghanbarzadeh, B., Oleyaei, S. A. and Almasi H. 2015. Nano-Structured Materials Utilized in Biopolymer based Plastics for Food Packaging Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55:1699–1723.
- Gholami, R., Dehghannia, J. and Ghanbarzadeh, B. 2013. Modeling Water Vapor Sorption and Permeability in Starch-Montmorillonite Nanocomposite Films. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 26, 3, 221-232.
- Gontard, N., Duchez, C., Cuq, B. and Guilbert, S. 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Food Science and Technology*, 29, 39-50.
- Huang, M. F., Yu, J. G. & Ma, X. F., 2004. Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymers*, 45, 7017-7023.
- Kampeerappun, P., Srikulkit, K., Pentrakoon, D., 2004. Preparation of cassava starch/montmorillonite nanocomposite film. *Journal of Science Research*. 29, 2, 183-197.
- Li, Y., Jiang, Y., Liu, F., Ren, F., Zhao, G. and Leng, X. 2011. Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub>/whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloids*, 25, 6, 1-7.
- Liu, B. & Huang, T.B., 2008. Nanocomposites of Genipin-Crosslinked Chitosan/Silver Nanoparticles–Structural Reinforcement and Antimicrobial Properties. *Macromolecular Bioscience Journals*, 8, 932–941.
- Maksimov, R. D., Lagzdins, A., Lilichenko, N. and Plume, E. 2009. Mechanical Properties and Water Vapor Permeability of Starch/Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 49, 12, 2421-2429.
- Müller, C.M.O., Laurindo, J.B. and Yamashita, F. 2011. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. *Industrial Crops and Products*, 33, 3, 605-610.
- Noushirvani, N., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A. A. 2012. Comparison of Tensile, Permeability and Color Properties of Starch-based Bionanocomposites Containing Two Types of Fillers: Sodium Montmorillonite and Cellulose Nanocrystal. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24, 5, 391-402.
- Oleyaei, S. A., Ghanbarzadeh, B., Moayedi, A. A. and Abbasi, F. 2017. The Effects of TiO<sub>2</sub> and Montmorillonite Nanofillers on Structural, Thermal and Optical Properties of Starch based Nanobiocomposite Films. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*, 12, 5, 678-695.
- Qu, L., Huang, G., Zhang, P., Nie, Y. and Weng, G. 2009. Synergistic reinforcement of nanoclay and carbon black in natural rubber. *Polymer International*, 59, 1397–1402.
- Rhim, J.W., Hong, S.I., Park, H.M., & Ng, P.K.W., 2006. Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54, 5814–5822.
- Rhim, J.W. 2007. Potential use of biopolymer-based nanocomposite in food packaging applications. *Food science and Biotechnology*, 16(5), 691-709.
- Rhim, J.W. 2011. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 86, 691– 699.
- Shan, G., Surampalli, R. Y., Tyagi, R. D. and Zhang, T. C., 2009. Nanomaterials for environmental burden reduction, waste treatment, and nonpoint source pollution control. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 3(3), 249–264.
- Tang, C., Chen, N., Zhang, Q., Wang, K., Fu, Q. and Zhang, X. 2009. Preparation and properties of chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 124–131.
- Vergnaud, J.M. 1998. Problems encountered for food safety with polymer packages: chemical exchange, recycling. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78, 267-297.
- Yin, M., Li, C., Guan, G., Yuan, X., Zhang, D. & Xiao, Y., 2009. In-Situ Synthesis of Poly (Ethylene Terephthalate) /Clay Nanocomposites Using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Sol-Intercalated Montmorillonite as Polycondensation Catalyst. *Polymer Engineering and science*, 1562-1572.
- Zhou, J.J., Wang, S.Y. and Gunasekaran, S. 2009. Preparation and Characterization of Whey Protein Film Incorporated with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Food Science*, 74, 7, 50-56.
- Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M. and Hashemi, M. 2014. Development and characterization of the kefiran-whey protein isolate-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films, *International Journal of Biological Macromolecule*, 65, 340–345.

## Characterization of functional properties of starch based nanobiocomposite films containing montmorillonite and titanium dioxide

S. A. Oleyaei<sup>1,2</sup>, B. Ghanbarzadeh<sup>3\*</sup>, A. A. Moayedi<sup>4</sup>, P. Poursani<sup>2</sup>, S. F. Mousavi Baygi<sup>2</sup>, M. R. BakhshAmin<sup>5</sup>

Received: 2015.12.10

Accepted: 2016.04.23

**Introduction:** Biopolymers are a class of polymer, which are disintegrated by an enzymatic or bio-path and the products disseminated to the surroundings do not induce negative effects. Nowadays, non-degradable polymers are *quid pro quo* with biodegradable ones particularly in agricultural applications, environmental and food industry use. Starch is an example of natural biopolymers, biocompatible, which is completely biodegradable in environment. It has been considered as one of the best candidates for oil based polymer substitution due to its low cost, availability and processibility. The main disadvantages of starch based polymers are their high hydrophilic nature therefore; they have poor mechanical properties and are permeable to water vapor. However, these aspects could be considerably reclaimed by shuffling it with nanodimension materials such as titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and Montmorillonite (MMT). The main reason for this improvement in comparison with conventional composites is the large surface area of these nanomaterials which results in high interactions between the nanofillers and starch. The functional behaviors of nanocomposite films have been depended to the compatibility and degree of nanoparticles dispersion in the biopolymer matrix. TiO<sub>2</sub> is a 3D nanosphere has been perused widely because it is inexpensive, chemical inert and, has a high refractive index with visible and UV shielding potential. MMT as a 1D, platelet is the most commonly used layered silicates. The investigation of biodegradable films containing two different nanofillers simultaneously has been rarely done. TiO<sub>2</sub> and MMT as two different inorganic nanofillers have different physical and chemical structures, so simultaneously use of TiO<sub>2</sub> and MMT clearly had a new effect on the nanoparticle distribution and functional properties of starch films. The aim of this study was investigate the synergistic or antagonistic effect of combination of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and MMT platelets on the functional properties such as surface hydrophobicity, water vapor permeability (WVP), moisture uptake (MU), Water Solubility (WS) and mechanical properties of plasticized starch-MMT-TiO<sub>2</sub> nanocomposites.

**Materials and methods:** 100 ml of potato starch solution with a concentration of 4% (w/v) was prepared by dispersion of starch in distilled water. It was gelatinized at 80 °C for 15 min. Different amount of TiO<sub>2</sub> (0.5, 1 and 2% w/w starch) and MMT (3 and 5% w/w starch) were dissolved in distilled water and added to the gelatinized starch after treatment with ultrasound for 30 min. Glycerol with concentration of 50% (w/w starch) was added to the starch-nanofillers filmogenic solution. Bionanocomposite plasticized starch (PS) films were produced by casting and were dried in an oven at 45 °C for 15 hours. The X-Ray diffraction (XRD) measurements were performed for MMT and TiO<sub>2</sub> powder and starch-MMT and -TiO<sub>2</sub> nanocomposite films. The methodology of WVP measurements was based on the ASTM E96-05 (ASTM, 2005). Mechanical properties of the films were determined according to ASTM standard method D882-10 (ASTM, 2010). With some modifications, the methods described by Tunc et al., (2007) and Rhim et al., (2006) were used to determine MU and WS, respectively. Water contact angle (WCA) measurements were performed by the sessile drop procedure. The statistical analyses on a completely randomized design and were carried out using analysis of variance (ANOVA). Duncan's multiple range test ( $p < 0.05$ ) was used to detect differences among the mean values of the functional properties.

1. Agricultural Engineering Research Department, Khorasan Razavi Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Mashhad, Iran

2. Ph.D student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

3. Professor of Food Chemistry, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz.

4. Assistant Professor, Seed and Plant Improvement Institute, Crop Science Department, Khorasan Razavi Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Mashhad, Iran

5. Quality control manager, Tamata Agro-industry group, Khoshab Khorasan Tomato Paste Factory.

(\*Corresponding Author Email: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir)



**Results and discussion:** XRD demonstrated the change of MMT layers dispersion pattern from exfoliation in binary PS-5%MMT films to exfoliation-intercalation in ternary PS-5MMT-TiO<sub>2</sub> films. These results showed that TiO<sub>2</sub> agglomerates are formed in the starch matrix with MMT level more than 3% wt. This could be due to the interaction between starch and MMT tends to be more favorable than TiO<sub>2</sub>. Good dispersion of TiO<sub>2</sub>, high miscibility of with clay, and continuous phase can be obtained when the content of MMT discs is low. Due to the strong interfacial interaction between the starch and MMT, the tensile strength (TS) increased considerably from 4.86 to 5.24 MPa, while the elongation at break (EB) decreased significantly from 78.23 to 71.93%. As the MMT concentration varied from 3 to 5%. The TS of nanocomposite films were further improved after the incorporation of TiO<sub>2</sub>. Suitable dispersal of TiO<sub>2</sub>, and creation of new interactions in the PS-MMT network, causes to increase the tensile strength of nanocomposites. The TS and EB values of PS-3MMT-1TiO<sub>2</sub> nanocomposite film was higher than that of the other films. This is indicative of a synergistic effect between TiO<sub>2</sub> and MMT which increases the tensile strength and does not decrease the EB. In the PS-5% MMT films, both mechanical characteristics were reduced. WVP shows more evidences of synergistic effect of combination of 1D MMT and 3D TiO<sub>2</sub> on starch films. WVP reduction by MMT has been attributed to tortuous pathway which created by clay layers in the starch matrix. MMT platelets are water vapor impermeable, thus exfoliation of MMT reduce the voids in starch matrix. The PS-3MMT-2TiO<sub>2</sub> nanocomposite showed the lowest WVP as compared to other PS films. WVP was reduced significantly from  $5.84 \times 10^{-7}$  g/m.h.Pa in the PS-3%MMT binary film to  $3.04 \times 10^{-7}$  g/m.h.Pa in the PS-3%MMT-2%TiO<sub>2</sub> ternary film. TiO<sub>2</sub> have low water solubility and hydrophobicity compared with starch and MMT. Thus, significant decrement of WVP in the prophase of TiO<sub>2</sub> connoted that TiO<sub>2</sub> was obstructing the nano- and micro-pathways in the PS films network. With addition of MMT and TiO<sub>2</sub> content the water solubility and moisture absorption were reduced significantly. Results of water contact angle test confirmed the results of moisture absorption, solubility in water and water vapor permeability and showed that the addition of TiO<sub>2</sub> increased the surface hydrophobicity of starch-MMT films as with addition of 2% titanium dioxide in PS-3% MMT and PS-5% MMT films, the contact angle after 60 seconds increased 4 and 15 degree respectively. As a result, 1% wt TiO<sub>2</sub> nanoparticles (FDA maximum allowable) can be regarded as the optimum concentration and the developed starch based nanocomposite films can enable undertaking applications as appropriate candidates in food packaging systems.

**Key words:** Packaging, Solubility, Hydrophobicity, Mechanical Properties, Permeability.