

تولید فیلم‌های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته و نانو ذره دی اکسید تیتانیوم:

بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی

توحید عبدالهزاده^{۱*} و وحید گودرزی^۲

تاریخ دریافت مقاله: آبان ماه ۱۳۹۸

تاریخ پذیرش مقاله: بهمن ماه ۱۳۹۸

چکیده

در این پژوهش، فیلم‌های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته به عنوان بسته بندی زیست تخریب پذیر به روش قالب گیری محلول ساخته شد. اثر افزودن نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (در سه سطح ۱، ۳ و ۵ درصد) روی فیلم‌های تهیه شده از بیوپلیمر نشاسته مورد ارزیابی قرار گرفت. ویژگی‌های سطحی، خواص فیزیکی، نفوذپذیری به بخار آب، خواص مکانیکی و ویژگی‌های ریز ساختار نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد افزودن نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، خواص وابسته به آب (نفوذپذیری به بخار آب، حلالیت و جذب آب) فیلم نشاسته را کاهش می‌دهد. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم باعث کاهش مقاومت کششی و افزایش کشش پذیری فیلم‌ها می‌شوند. مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که اکثر خواص فیزیکی فیلم‌ها در ارتباط با ریزساختار آن‌ها می‌باشد.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر گرایش به استفاده از پلیمرهای طبیعی و تجدیدپذیر در جایگزینی فیلم‌های بسته بندی سنتزی رو به افزایش است. تجزیه شدن در یک زمان معقول و بدون ایجاد مشکلات زیستی پس از عمر مفید، یک ویژگی مطلوب برای بسته بندی‌ها می‌باشد. هرچند مواد بسته بندی پلاستیکی سنتزی به طور گسترده‌ای به منظور بسته بندی انواع مختلف مواد غذایی استفاده می‌شود، ولی متأسفانه این مواد به دلیل وزن مولکولی بالا، عدم حساسیت پیوندهای میان زنجیره‌ای و مقاومت بالا در برابر آب، در محیط زیست به راحتی قابل تجزیه نیستند [۱، ۲]. هر ساله بالغ بر میلیون‌ها تن ضایعات پلاستیکی از جمله کیسه‌ها، پاکت‌های پلاستیکی و مواد بسته بندی وارد محیط زیست می‌گردد و به علت عدم بازگشت به چرخه زیست محیطی، باعث ایجاد مشکلاتی برای محیط زیست

واژه‌های کلیدی

نشاسته^۳، فیلم، نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم^۴، زیست تخریب پذیر^۵

۱- واحد تحقیق و توسعه گروه صنعتی طب پلاستیک نوین

(x نویسنده مسئول: t.abdolhazadeh@ippi.ac.ir)

۲- دانشگاه زنجان، دانشکده صنایع غذایی (vahid.goudarzi@znu.ac.ir).

- 3- Starch
- 4- Titanium Dioxide
- 5- Biodegradable

می‌شوند که این مشکلات نگرانی عمومی جهانی را بالا برده است [۳]. چالش‌ها و نگرانی‌های ایجاد شده در مورد بیوپلیمرها کمتر است چرا که فرآیند زیست تخریب‌پذیری در طبیعت انجام می‌شود. بیوپلیمرها منابع تجدیدپذیر زیستی هستند که به عنوان منابع مواد بسته‌بندی زیست تخریب‌پذیر استفاده می‌شوند. بیوپلیمرها پتانسیل بالایی برای جایگزینی پلاستیک‌ها به عنوان ماده بسته‌بندی مواد غذایی دارند. مواد بسته‌بندی‌های بیوپلیمری به عنوان یک ناقل بسیار عالی برای طیف گسترده‌ای از مواد افزودنی مانند: آنتی‌اکسیدان‌ها، عوامل ضد قارچ، ضد میکروبی، رنگ و دیگر مواد مغذی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴، ۵]. بیوپلیمرهایی نظیر: نشاسته، سلولز، صمغ‌ها و پروتئین‌ها به عنوان جایگزین‌های مناسبی برای مواد نفتی و سنتزی مطرح شده‌اند [۶]. در این بین، نشاسته یک ماده کاملاً شناخته شده با مفهوم سبز است که به میزان زیاد و با قیمت ارزان در دسترس می‌باشد [۷].

خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف، ویژگی‌های آبدوستی بالا و فرآیندپذیری محدود بسته‌بندی‌های بر اساس بیوپلیمرهایی همچون: نشاسته، بزرگ‌ترین محدودیت برای صنعتی شدن این نوع بسته‌بندی‌ها می‌باشد [۸]. اخیراً، بیونانوکامپوزیت‌ها به عنوان یک کلاس جدید از مواد بسته‌بندی مطرح شده‌اند. خواص ممانعت‌کنندگی، مکانیکی و حرارتی این مواد بهبود یافته است. آن‌ها به عنوان یک گزینه امیدوارکننده در بهبود خواص مواد بسته‌بندی با پایه بیوپلیمرها مورد توجه قرار گرفته‌اند [۹-۱۱]. دی‌اکسید تیتانیوم که با نام‌های اکسید تیتانیوم یا تیتانیا^۱ شناخته می‌شود دارای فرمول شیمیایی TiO_2 است که به علت ویژگی‌های نوری و الکتریکی، قیمت پایین، فعالیت فتوکاتالیستی^۲ بالا، ثبات شیمیایی، غیرسمی بودن و عدم فرسایش و خوردگی در مقابل نور دارای پتانسیل بالایی در تولید بیونانو کامپوزیت‌های زیست تخریب‌پذیر می‌باشد [۱۲، ۱۳]. بنابراین با توجه به اهمیت به‌کارگیری فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر جدید، این پژوهش به دنبال آن است که با استفاده از نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم،

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

نشاسته گندم (۱۱ تا ۱۳ درصد رطوبت) از شرکت نشاسته البرز تهیه شد. نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم از شرکت نانوشل^۳ (آمریکا)، نیترات منیزیم و گلیسرول از شرکت مرک^۴ (آلمان) خریداری شد. کلرید سدیم و کلرید کلسیم از شرکت دکتر مجللی (ایران) تهیه گردید.

۲-۲- آماده‌سازی فیلم

محلول ۵٪ (wt%) نشاسته در آب مقطر تهیه گردید. این محلول به مدت ۶۰ دقیقه در دمای $80^{\circ}C$ هم زده شد. سپس ۴۰٪ (wt%) گلیسرول نسبت به ماده خشک کل به عنوان پلاستیسایزر^۵ به محلول اضافه گردید. در این تحقیق، نانوذرات TiO_2 در سه سطح ۱، ۳ و ۵ درصد (بر اساس وزن خشک نشاسته) استفاده شد. در ابتدا مقدار مشخصی از نانوذره در ۶۰ ml آب مقطر حل و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق توسط مگنت هم زده شد تا به صورت محلول یکنواخت درآید. به منظور پخش شدن^۶ مناسب نانوذرات، محلول به مدت ۴۰ دقیقه تحت فرآیند اولتراسوند^۷ قرار گرفت. به منظور تولید فیلم، محلول‌های آماده شده نشاسته ترموپلاستیک^۸ (۵ wt%) و نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم (۱، ۳ و ۵ درصد)، با یکدیگر مخلوط و به مدت ۱۰ دقیقه توسط مگنت هم زده شدند. آنگاه مقدار مشخصی از محلول ترکیبی روی پلیت‌های میکروبی یکبار مصرف قالب‌گیری شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق خشک گردید. پس از جدا کردن فیلم‌ها از پلیت و قبل از

3- Nanoshel LLC

4- Merck

5- Plasticizer

6- Dispersing

7- Ultrasonic

8- Termoplastic

1- Titania

2- Photocatalysis

تمامی آزمون‌ها، فیلم‌ها در یک دسیکاتور^۱ با استفاده از محلول اشباع نیترات منیزیم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، در رطوبت نسبی ۵۵-۵۰٪ به مدت حداقل ۴۸ ساعت مشروط‌سازی شدند.

۲-۳- اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها

ضخامت فیلم‌ها به وسیله یک میکرومتر دستی با دقت ۰/۰۱ mm در ۱۰ نقطه تصادفی اندازه‌گیری شد.

۲-۴- اندازه‌گیری محتوای رطوبت

محتوای رطوبت نمونه‌ها^۲ (MC) در سه تکرار بر اساس مقدار افت وزن نمونه مشخصی از فیلم در طی خشک کردن در آون آزمایشگاهی (K.M-85، پارس آزما، ایران) در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به کمک رابطه ۱ اندازه‌گیری شد.

$$MC = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه W_1 وزن اولیه نمونه و W_2 وزن نمونه بعد از خشک کردن است.

۲-۵- اندازه‌گیری حلالیت فیلم‌ها

قطعات $2 \times 2 \text{ cm}^2$ از هر فیلم در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند (m_1). فیلم‌های خشک شده در ۵۰ ml آب مقطر غوطه‌ور و به مدت ۶ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به آرامی هم زده شد. سپس باقیمانده فیلم‌ها در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند (m_2). مقدار حلالیت فیلم در آب^۳ (SW) با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد.

$$SW = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

۲-۶- اندازه‌گیری جذب آب

آزمون اندازه‌گیری جذب آب بر اساس اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از مشروط‌سازی در رطوبت نسبی ۵۵-۵۰٪ تعیین شد. قطعات $2 \times 2 \text{ cm}^2$ فیلم‌ها تا رسیدن به وزن ثابت (m_1) در محیطی با رطوبت نسبی صفر درصد (کلرید کلسیم) نگهداری شد. آنگاه نمونه‌ها در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم با رطوبت نسبی ۵۵-۵۰٪ تا رسیدن به وزن ثابت (m_2)، نگهداری شد. میزان جذب آب نمونه‌ها^۴ (MA) به کمک رابطه ۳ محاسبه شد.

$$MA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (3)$$

۲-۷- نفوذپذیری نسبت به بخار آب^۵ (WVP)

آزمون نفوذپذیری به بخار آب مطابق روش-1995 ASTM^۶ (method E96) به صورت وزن‌سنجی انجام شد. برای انجام آزمایش، درون ویال‌هایی با قطر ۱۳ mm و ارتفاع ۴۵ mm، کلرید کلسیم خشک ریخته شد. نمونه فیلم‌ها به صورت گرد بریده و در دهانه ویال به وسیله چسب دو طرفه چسبانده شد. به این ترتیب، درون ویال‌ها رطوبت نسبی صفر درصد وجود داشت. آنگاه ویال‌ها درون دسیکاتور حاوی آب نمک اشباع با رطوبت نسبی ۷۵٪ و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. به این ترتیب، اختلاف فشار بخار آب $1753/55$ پاسکال در دو سمت فیلم ایجاد شد. در بازه زمانی ۲۴ ساعت، هر ساعت یک بار ویال‌ها به وسیله ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم وزن گردید. آنگاه نمودار افزایش وزن ویال در برابر زمان رسم شد. با استفاده از رابطه‌های ۴ و ۵ به ترتیب آهنگ عبور بخار آب^۷ (WVTR) و نفوذپذیری به بخار آب (WVP) محاسبه شد.

4- Mass Absorption

5- Water Vapor Permeability (WVP)

6- American Society for Testing and Materials

7- Water Vapor Transfer Rate (WVTR)

1- Desiccator

2- Moisture -Content

3- Solubility in Water

L_{Max} طول نمونه در لحظه پاره شدن،

L_0 طول اولیه نمونه،

Stress مقدار تنش اعمال شده در محدوده خطی،

Strain مقدار کرنش در محدوده خطی،

$A_{Stress-Strain}$ مساحت سطح زیر نمودار تنش به

کرنش است.

۲-۹- اندازه‌گیری زاویه تماس

به منظور اندازه‌گیری زاویه تماس فیلم‌ها از روش

قطره چسبده^۶ که یک روش رایج در تعیین ویژگی

ترشوندگی سطوح جامد می‌باشد، استفاده شد. ۵

میکرولیتر آب مقطر به صورت یک قطره بر روی سطح

نمونه‌ها قرار داده شد و از زاویه تماس قطره با فیلم، با

دوربین (AM2111، داینو- لایت^۷، تایوان) عکس گرفته

شد. برای محاسبه زاویه تماس قطره آب با فیلم از

نرم‌افزار (1.40g ایمیج جی^۸ نسخه 1.6.0_05 جاوا^۹) استفاده

شد. زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خطی

که در راستای سطح فیلم رسم می‌شود نشان‌دهنده زاویه

تماس است.

۲-۱۰- مطالعه ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^{۱۰}

به منظور بررسی تغییرات سطح فیلم پس از افزودن

نانو و همچنین تعیین توزیع نانوذرات در داخل و سطح

فیلم از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. برای

تصویربرداری از مقطع عرضی، ابتدا نمونه‌ها را در ازت

مایع شکسته و سپس از سمت مقابل قسمت شکسته شده

به کمک چسب دو طرفه بر روی پایه آلومینیومی چسبانده

شد. پایه‌ها در یک دستگاه پوشش‌دهنده به مدت ۵ دقیقه

$$WVTR = \frac{S}{A} \quad (4)$$

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{\Delta P} \quad (5)$$

که در اینجا S شیب منحنی افزایش وزن ویال در برابر

زمان، A مساحت دهانه ویال، X میانگین ضخامت فیلم و ΔP

اختلاف فشار بخار در دو سوی فیلم معادل $1753/55$

پاسکال است.

۲-۸- تعیین خواص مکانیکی فیلم‌ها

ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌های فیلم از طریق

آزمون‌های کششی با استفاده از یک دستگاه ارزیابی

مکانیکی^۱ (STM-250، ستام، ایران) و بر اساس روش

استاندارد^۲ ASTM D ۸۸۲ تعیین شد. ابتدا فیلم‌ها به شکل

مستطیل با طول ۱۰۰ mm و عرض ۱۰ mm بریده شدند.

نمونه‌ها در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم با

رطوبت نسبی ۵۵-۵۰٪ به مدت حداقل ۴۸ ساعت مشروط

سازی شدند. فاصله بین دو فک دستگاه ۵۰ mm و سرعت

حرکت فک‌ها ۱۰ mm/min انتخاب شد. شاخص‌هایی

شامل: استحکام کششی^۳ (TS)، درصد ازدیاد طول^۳ (EB)،

مدول یانگ^۴ (YM) و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن

^۵ (TEB) با استفاده از روابط ۹-۶ به دست آمدند.

$$TS = \frac{F_{Max}}{A_{Min}} \quad (6)$$

$$EB = \frac{L_{Max}}{L_0} \times 100 \quad (7)$$

$$YM = \frac{stress}{strain} \quad (8)$$

$$TEB = A_{Stress-Strain} \quad (9)$$

که در این روابط:

F_{Max} حداکثر نیروی اعمال شده قبل از پاره شدن،

A_{Min} حداقل سطح مقطع نمونه،

6- Sessile Drop

7- Dino-Light

8- Image J

9- Java

10- Scanning Electron Microscope (SEM)

1- Mechanic Evaluator Machine

2- Tensile Strength (TS)

3- Elongation at Break

4- Young's Modulus (YM)

5- Tensile Energy to Break (TEB)

با طلا پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها در بزرگ‌نمایی‌های مختلف انجام گرفت.

۱۱-۲- تجزیه و تحلیل آماری

در این مطالعه، به منظور تجزیه و تحلیل داده‌ها از روش^۱ ANOVA در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده و به منظور مقایسه میانگین داده‌ها، از روش دانکن در سطح احتمال ۰/۰۵ استفاده شد. برای آنالیز داده‌ها از نرم افزار^۲ SPSS نسخه ۱۶ استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- خواص فیزیکی

نتایج حاصل از اندازه‌گیری ضخامت، محتوای رطوبت، حلالیت در آب، جذب آب فیلم نشاسته و فیلم نشاسته اصلاح شده با نانو ذره دی اکسید تیتانیوم در (جدول ۱) نشان داده شده است. ضخامت فیلم‌ها با اضافه کردن نانو ذره کاهش یافته است. مطالعات قبلی نتایج متفاوتی را نشان

در نوع پلیمر، نوع نانو ذره و روش تولید فیلم باشد. اضافه کردن نانو دی اکسید تیتانیوم باعث کاهش محتوای رطوبت فیلم‌ها نسبت به نمونه شاهد می‌گردد، اما این کاهش معنادار نبوده است ($P > 0/05$). در ادامه با افزایش درصد نانو ذره محتوای رطوبت روندی افزایشی داشت ولی این افزایش نیز معنادار نبود.

یکی از مشکلات مهم در استفاده از بیوپلیمرها، تمایل به جذب آب بالا در آن‌هاست. بنابراین ایجاد راهکاری برای افزایش مقاومت بیوپلیمرها نسبت به آب، بسیار مهم است [۱۶]. همان‌طور که در (جدول ۱) نشان داده شده است با اضافه کردن نانو دی اکسید تیتانیوم جذب آب فیلم نشاسته ترموپلاستیک به طور قابل توجهی کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند به دلیل پراکنش نانو دی اکسید تیتانیوم در بستر پلیمری باشد که به صورت یک سد فیزیکی عمل و از انتشار مولکول‌های آب در کامپوزیت جلوگیری می‌کند. نتایج پژوهش حاضر با یافته‌های زلفی و همکاران (۲۰۱۴) هم‌خوانی خوبی دارد. این محققین نیز

جدول ۱- تأثیر درصدهای مختلف دی اکسید تیتانیوم بر روی خصوصیت فیزیکی فیلم‌ها^{۱،۲}

فیلم	مقدار ضخامت (mm)	میزان رطوبت (%)	میزان جذب آب (%)	میزان حلالیت (%)
نشاسته	۰/۱۴±۰/۰۰a	۱۸/۱۶±۱/۲۹a	۱۳/۹۴±۰/۲۴a	۱۸/۸۴±۰/۴۳a
نشاسته-1% TiO ₂	۰/۱۳±۰/۰۰a	۱۶/۳۹±۱/۱۷a	۱۱/۷۱±۰/۴۰b	۱۸/۷۰±۰/۸۵a
نشاسته-3% TiO ₂	۰/۱۲±۰/۰۱b	۱۷/۳۵±۰/۷۷a	۱۱/۵۵±۰/۳۰b	۱۷/۲۱±۰/۱۹b
نشاسته-5% TiO ₂	۰/۱۱±۰/۰۱b	۱۷/۷۴±۰/۸۰a	۱۱/۵۱±۰/۷۰b	۱۶/۸۸±۰/۲۰b

۱- در هر ستون، مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در ۰/۰۵ اختلاف معنادار با هم دارند.

۲- میانگین داده‌ها ± انحراف معیار

مشاهده کردند که با افزودن نانو دی اکسید تیتانیوم جذب آب فیلم‌ها بر پایه کفیران^۳ پروتئین آب پنبه کاهش می‌یابد [۱۵]. میزان حلالیت فیلم نشاسته به‌واسطه حضور نانو ذرات در دو سطح ۳ و ۵ درصد به طور معناداری کاهش

داده‌اند. در برخی موارد، ضخامت فیلم‌ها با اضافه کردن نانو ذره کاهش یافته است [۱۴]، اما در برخی مواقع، مقدار ضخامت ثابت بود و یا با افزایش نانو ذرات افزایش یافته است [۱۵]. علت این تفاوت‌ها ممکن است به خاطر تفاوت

1- ANOVA=Analysis of Variance

2- Statistical Package for the Social Sciences

3- Base of the Infidels

دارند، زمانی که در بین زنجیره‌های پلیمر پخش می‌شوند؛ باعث کاهش اتصالات عرضی و افزایش تحرک زنجیره‌ها می‌شوند و از این طریق یک اثر شبه پلاستیسایزری روی پلیمر می‌گذارند. این نتایج همخوانی خوبی با مشاهدات زلفی و همکاران (۲۰۱۴) داشت [۱۵].

یافت ($P < 0.05$). به نظر می‌رسد تشکیل پیوند هیدوژنی بین گروه هیدروکسیل^۱ نشاسته و اکسیژن دی‌اکسید تیتانیوم باعث ایجاد ساختار شبکه‌ای بین TiO_2 و نشاسته می‌شود که این ساختار می‌تواند تعاملات بین زنجیره‌های مولکولی را افزایش دهد و از شکستن و انحلال این زنجیره‌ها در آب جلوگیری کند. از طرفی حلالیت کمتر TiO_2 در مقایسه با زنجیره‌های نشاسته باعث کاهش آبدوستی ماتریس پلیمری می‌شود [۱۷، ۱۸].

جدول ۲- تأثیر درصدهای مختلف دی‌اکسید تیتانیوم بر روی خصوصیت مکانیکی فیلم‌ها^{۱،۲}

فیلم	مقاومت کششی (MPa)	ازدیاد طول (%)	مدول یانگ (MPa)	انرژی کششی در نقطه پاره شدن (MJ)
نشاسته	۵/۷۴±۰/۲۲a	۳۵/۸۴±۲/۳۹b	۱۲۰/۲۲±۸/۲۷a	۱/۰۱±۰/۲۰b
نشاسته-1% TiO_2	۵/۵۱±۰/۴۷a	۴۰/۴۴±۳/۲۸a	۹۲/۳۰±۸/۱۹b	۱/۸۰±۰/۲۹ab
نشاسته-3% TiO_2	۵/۳۴±۰/۷۱a	۴۲/۵۰±۴/۰۵a	۸۱/۰۷±۷/۱۶b	۱/۷۸±۰/۵۸ab
نشاسته-5% TiO_2	۵/۲۷±۰/۴۹a	۵۰/۹۴±۳/۵۶a	۸۶/۹۱±۳/۱۲b	۱/۹۵±۰/۲۸a

۱- در هر ستون، مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در ۵٪ اختلاف معنادار با هم دارند.
۲- میانگین داده‌ها ± انحراف معیار

۲-۳- خصوصیات مکانیکی

خواص مکانیکی فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر، به نیروهای بین مولکولی زنجیره‌های پلیمری سازنده آن‌ها، نسبت ترکیبات سازنده، افزودنی‌های اضافه شده و شرایط محیطی بستگی داد [۱۹]. در (جدول ۲) نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت کششی، ازدیاد طول در نقطه پاره شدن، مدول یانگ و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن فیلم‌های تولیدی مشاهده می‌شود. مقادیر مقاومت کششی فیلم‌ها با اضافه کردن TiO_2 کاهش یافته است، ولی این تغییرات معنی‌دار نبوده است. در حالی که درصد ازدیاد طول تا نقطه پاره شدن و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن افزایش یافت. با افزایش مقدار نانوذره مدول یانگ نمونه‌ها به طور قابل توجهی کاهش یافته است. به نظر می‌رسد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به واسطه ماهیت و ساختار کروی که

۳-۳- نفوذپذیری به بخار آب

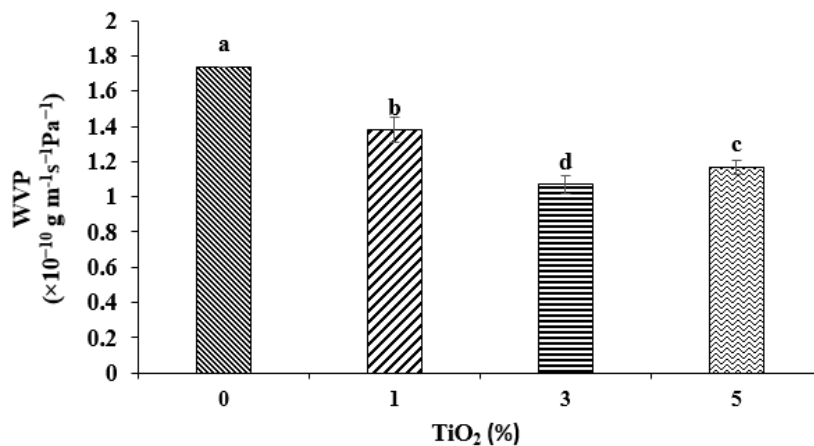
به طور کلی، خواص ممانعتی فیلم‌های بیوپلیمری به رطوبت به دلیل خصوصیت آبدوستی آن‌ها، برخلاف خواص ممانعتی به اکسیژن و سایر گازها، ضعیف است. ممانعت به جذب رطوبت علاوه بر اثرات یاد شده، از کلوخه‌های شدن در مدت بسته‌بندی، نگهداری و حمل و نقل جلوگیری می‌کند. ممانعت به عبور بخار آب با شاخص نفوذپذیری به بخار آب (WVP) سنجیده می‌شود [۲۰]. مقادیر نفوذپذیری به بخار آب نمونه‌ها در (شکل ۱) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد اضافه کردن دی‌اکسید تیتانیوم باعث کاهش مقادیر نفوذ پذیری به بخار آب شده است.

نفوذپذیری به بخار آب برای فیلم نشاسته ترموپلاستیکی ($10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) $1/74$ بوده است که با افزایش غلظت دی‌اکسید تیتانیوم تا ۳ درصد به

1- Hydroxyl

(1-1Pa-1s-10⁻¹⁰ g m) ۷/۱ رسید. به نظر می‌رسد که تشکیل پیوند هیدروژنی بین Ti-O و گروه‌های هیدروکسیل نشاسته، گروه‌های هیدروکسیل موجود را کاهش می‌دهد و از این طریق نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها کاهش می‌یابد. در ادامه و با افزایش درصد دی‌اکسید تیتانیوم تا ۵ درصد میزان نفوذپذیری افزایش یافت و به (1-1Pa-1s-10⁻¹⁰ g m) رسید که این مقدار باز هم کمتر از نفوذپذیری فیلم نشاسته بود. علت این افزایش می‌تواند به دلیل آگلومره شدن دی‌اکسید تیتانیوم باشد. نتایج این تحقیق با نتایج مطالعات قبلی هماهنگی خوبی داشت به طوری که در تمامی این مطالعات اثر مثبت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در بهبود نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های بیوپلیمری نشان داده شد [۱۷، ۱۸].

تعامل قوی برقرار باشد، قطره آب بر روی سطح ماده پخش می‌شود و آنرا تر می‌کند [۲۲]. سطوح آب دوست معمولاً زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه دارند و باعث پهن شدن قطره آب روی سطح می‌شوند. افزایش در زاویه تماس قطره آب با فیلم نشان‌دهنده افزایش خصوصیات آب‌گریزی سطح فیلم‌ها می‌باشد. به این ترتیب می‌توان گفت: چنین فیلمی قابلیت بیشتری برای اهداف بسته‌بندی مواد غذایی دارا می‌باشد.



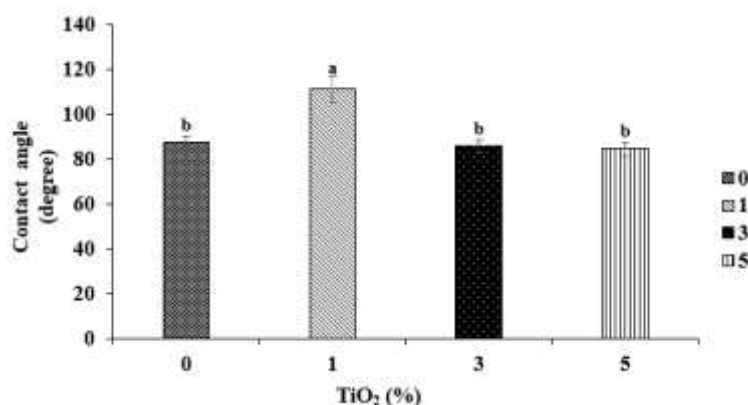
شکل ۱- اثر درصد‌های مختلف دی‌اکسید تیتانیوم بر روی نفوذپذیری به بخار آب فیلم نشاسته

۳-۴- زاویه تماس

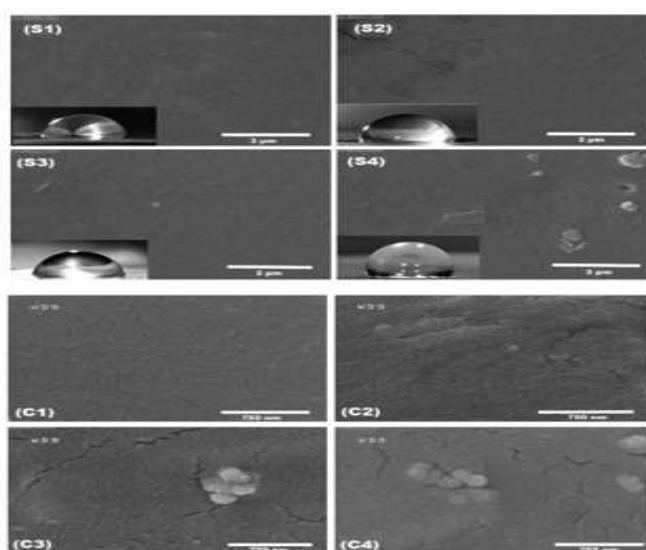
تعیین خصوصیات کشش سطحی از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس می‌تواند یک معیار مناسب برای تعیین میزان حساسیت به رطوبت فیلم‌های بیوپلیمری باشد [۲۱]. زاویه تماس نیروهای غیرکووالانسی بین مایع و لایه اول مواد را اندازه‌گیری می‌کند. در صورتی که بین دو فاز

همان‌طور که در (اشکال ۲ و ۳) نشان داده شده است زاویه تماس فیلم نشاسته ۸۷/۶۷ درجه است که با اضافه کردن نانو دی‌اکسید تیتانیوم در سطح ۱ درصد، به ۱۱۱ درجه افزایش یافته است [۲۴].

1- Agglomerate



شکل ۲- اثر درصدهای مختلف دی‌اکسید تیتانیوم بر روی زاویه تماس فیلم نشاسته



شکل ۳- تصویر SEM سطح (S) و سطح مقطع (C) (۱ نشاسته، ۲ نشاسته/ دی‌اکسید تیتانیوم ۱٪، ۳ نشاسته/ دی‌اکسید تیتانیوم ۳٪، ۴ نشاسته/ دی‌اکسید تیتانیوم ۵٪)

۳-۵- بررسی ریزساختار با استفاده از SEM

در (شکل ۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح، سطح مقطع فیلم نشاسته و نشاسته دی‌اکسید تیتانیوم نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود فیلم نشاسته دارای سطح صاف و یکنواخت می‌باشد. اضافه کردن TiO₂ در سطح یک درصد تفاوت قابل توجهی در فیلم نشاسته ایجاد نکرد، ولی در ادامه با افزایش محتوای نانوذره، TiO₂ های آگلومره شده در سطح نانوکامپوزیت‌ها مشاهده شد. این امر، نشان‌دهنده عدم سازگاری بین نشاسته و مقادیر بالای TiO₂ می‌باشد.

به نظر می‌رسد تشکیل پیوند هیدروژنی بین Ti-O و گروه‌های هیدروکسیل نشاسته، گروه‌های هیدروکسیل موجود را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر کم بودن خواص آب دوستی نسبت TiO₂ به نشاسته، آبگریزی سطح پلیمر را تشدید کرده است. غلظت‌های ۳ و ۵ درصد نانوذره تأثیر معنی‌داری بر روی زاویه تماس فیلم‌ها نداشته است ($P > 0.05$). یافته‌های مشابهی توسط ال- وکیل^۱ و همکاران (۲۰۱۵) و رن^۲ و همکاران (۲۰۱۵) مشاهده شد [۱۷] و [۲۳].

1- El-Wakil
2- Ren

- the 21st century materials world. Progress in materials science, 50(8): p. 962-1079.
- Goudarzi, V. and I. Shahabi-Ghahfarrokhi, (2018). "Development of photo-modified starch/kefiran/TiO₂ bio-nanocomposite as an environmentally-friendly food packaging material." International journal of biological macromolecules, 116: p. 1082-1088.
 - Imran, M., et al., (2010). "Active food packaging evolution: transformation from micro-to nanotechnology ." Critical reviews in food science and nutrition, 50(9): p. 799-821.
 - Smith, R., (2005). " Biodegradable polymers for industrial applications." CRC Press.
 - Goudarzi, V. and I. Shahabi-Ghahfarrokhi, (2017). "Photo-producible and photo-degradable starch/TiO₂ bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization." International Journal of Biological Macromolecules.
 - Xie, F., et al., (2013). "Starch-based nano-biocomposites." Progress in Polymer Science, 38(10): p. 1590-1628.
 - Cabedo, L., et al. (2006). "Optimization of biodegradable nanocomposites based on aPLA/PCL blends for food packaging applications." in Macromolecular symposia. Wiley Online Library.
 - Sorrentino, A., G. Gorrasi, and V. Vittoria, (2007). "Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications." Trends in Food Science & Technology, 18(2): p. 84-95.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد نانوذره میزان آگلومره شدن افزایش می‌یابد. در نتیجه افزایش محتوی نانوذره، سطح نانوکامپوزیت‌ها ظاهری ناصاف و خشن^۱ پیدا کردند. این امر به دلیل انرژی سطحی بالای نانوذرات می‌باشد [۶]. این امر در سطح مقطع نمونه‌ها نیز مشاهده شد.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، خواص کاربردی فیلم نشاسته اصلاح شده به وسیله نانو ذره دی اکسید تیتانیوم به عنوان یک ماده بسته‌بندی زیست تخریب پذیر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که دی اکسید تیتانیوم به عنوان پرکننده نانویی قابلیت خوبی در جهت تقویت خصوصیات کاربردی فیلم بیوپلیمری نشاسته به عنوان بسته‌بندی مواد غذایی دارد. دی اکسید تیتانیوم به عنوان یک نانوذره فلزی بعد از افزودن به بستر پلیمر باعث بهبود خصوصیات فیزیکی و کاهش نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها شد و در اثر افزایش بی‌نظمی و تحرک زنجیره‌های پلیمر، مقاومت کششی کاهش و در مقابل کشش‌پذیری افزایش یافته است. به عبارت دیگر دی اکسید تیتانیوم نقش شبه پلاستیسایزری برای فیلم نشاسته داشته است. بنابراین به نظر می‌رسد، بیونانوکامپوزیت نشاسته/ دی اکسید تیتانیوم یک جایگزین مناسب برای بسته‌بندی‌های مرسوم مواد غذایی است که می‌تواند آلودگی‌های زیست محیطی را کاهش دهد.

۵- منابع

- Ghelejlou, S.B., M. Esmaili, and H. Almasi, (2016). "Characterization of chitosan-nanoclay bionanocomposite active films containing milk thistle extract." International journal of biological macromolecules, 86: p. 613-621.
- Ray, S.S. and M. Bousmina, (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening

18. Fei, P., et al., (2013). "Effects of nano-TiO₂ on the properties and structures of starch/poly (ϵ -caprolactone) composites." Journal of Applied Polymer Science, 130(6): p. 4129-4136.
19. Lee, K.Y., J. Shim, and H.G. Lee, (2004). "Mechanical properties of gellan and gelatin composite films." Carbohydrate Polymers, 56(2): p. 251-254.
20. Anker, M., et al., (2002). "Improved water vapor barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride." Innovative Food Science & Emerging Technologies, 3(1): p. 81-92.
21. Péroval, C., et al., (2002). "Edible arabinoxylan-based films. 1. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure, and other physical characteristics." Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50(14): p. 3977-3983.
22. Sionkowska, A., et al., (2010). "The influence of UV irradiation on the properties of chitosan films containing keratin." Polymer Degradation and Stability, 95(12): p. 2486-2491.
23. El-Wakil, N.A., et al., (2015). "Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging." Carbohydrate polymers, 124: p. 337-346.
24. Tolouei, Z., Oromiehie, A., (2019). "Preparation of Antimicrobial and Biodegradable Packaging Based on Poly Lactic Acid (PLA)". Vol.10, No. 37,60-67.
10. Bordes, P., E. Pollet, and L. Avérous, (2009). "Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems." Progress in Polymer Science, 34(2): p. 125-155.
11. Pavlidou, S. and C. Papaspyrides, (2008). "A review on polymer-layered silicate nanocomposites." Progress in polymer science, 33(12): p. 1119-1198.
12. Simonsen, M.E., et al., (2008). "Surface properties and photocatalytic activity of nanocrystalline titania films." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 200(2-3): p. 192-200.
13. Xiao, X., et al., (2009). "Anatase type titania nanotube arrays direct fabricated by anodization without annealing." Applied Surface Science, 255(6): p. 3659-3663.
14. Nakayama, N. and T. Hayashi, (2007). "Preparation and characterization of poly (l-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability." Polymer degradation and stability, 92(7): p. 1255-1264.
15. Zolfi, M., et al., (2014). "Development and characterization of the kefir-whey protein isolate-TiO₂ nanocomposite films." International journal of biological macromolecules, 65: p. 340-345.
16. Tang, S., et al., (2008). "Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films." Carbohydrate Polymers, 72(3): p. 521-526.
17. Ren, J., et al., (2015). "TiO₂-containing PVA/xylan composite films with enhanced mechanical properties, high hydrophobicity and UV shielding performance." Cellulose, 22(1): p. 593-602.

آدرس نویسنده

تهران- پاسداران - نگارستان سوم - پلاک ۱۹