تولید فیلم‌های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته و نانو ذره دی‌اکسید تیتانیوم : بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی

وحید گودرزی[1]، توحید عبداله زاده

۱- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی علوم و صنایع غذایی دانشگاه زنجان،واحد تحقیق و توسعه شرکت صنعتی دانش بنیان طب پلاستیک نوین،*vahid.goudarzi@znu.ac.ir*

۲- دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران،واحد تحقیق و توسعه شرکت صنعتی دانش بنیان طب پلاستیک نوین *abdolahzadeh@tebplastic.com*

چکیده

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

واژه های کلیدی: نشاسته، زیست تخریب پذیر، دی اکسید تیتانیوم

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر گرایش به استفاده از پلیمرهای طبیعی و تجدیدپذیر در جایگزینی فیلم‌های بسته‌بندی سنتزی رو به افزایش است. تجزیه شدن در یک زمان معقول و بدون ایجاد مشکلات زیستی پس از عمر مفید، یک ویژگی مطلوب برای بسته‌بندی‌ها می‌باشد. هرچند مواد بسته‌بندی پلاستیکی سنتزی به طور گسترده‌ایی به منظور بسته‌بندی انواع مختلف مواد غذایی استفاده می‌شود، ولی متأسفانه این مواد به دلیل وزن مولکولی بالا، عدم حساسیت پیوندهای میان زنجیره‌ایی و مقاومت بالا در برابر آب، در محیط زیست به راحتی قابل تجزیه نیستند (Ghelejlu, Esmaiili, & Almasi, 2016; Ray & Bousmina, 2005). هر ساله بالغ بر میلیون‌ها تن

ضایعات پلاستیکی از جمله کیسه‌ها، پاکت‌های پلاستیکی و مواد بسته‌بندی وارد محیط زیست می‌گردد و به علت عدم بازگشت به چرخه زیست محیطی، باعث ایجاد مشکلاتی برای محیط زیست می‌شوند که این مشکلات نگرانی عمومی جهانی را بالا برده است (Goudarzi & Shahabi-Ghahfarrokhi, 2018). چالش‌ها و نگرانی‌های ایجاد شده در مورد بیوپلیمرها کمتر است چرا که فرآیند زیست تخریب‌پذیری در طبیعت انجام می‌شود. بیوپلیمرها منابع تجدید پذیر 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 بسته‌بندی های بیوپلیمری به عنوان یک ناقل بسیار عالی برای طیف گسترده‌ایی از مواد افزودنی مانند آنتی‌اکسیدان‌ها، عوامل ضد قارچ، ضد میکروبی، رنگ و دیگر مواد مغذی مورد استفاده قرار می گیرند (Imran et al., 2010; Smith, 2005). بیوپلیمرهایی نظیر نشاسته، سلولز، صمغ‌ها و پروتئین‌ها به عنوان جایگزین‌های مناسبی برای مواد نفتی و سنتزی مطرح شده‌اند (Goudarzi & Shahabi-Ghahfarrokhi, 2017). در این بین، نشاسته یک ماده کاملا شناخته شده با مفهوم سبز است که به میزان زیاد و با قیمت ارزان در دسترس می‌باشد (Xie, Pollet, Halley, & Avérous, 2013).

خواص مکانیکی نسبتا ضعیف، ویژگی‌های آبدوستی بالا و فرآیند پذیری محدود بسته‌بندی‌های بر اساس بیوپلیمرهایی همچون نشاسته، بزرگ‌ترین محدودیت برای صنعتی شدن این نوع بسته‌بندی‌ها می‌باشد (Cabedo, Luis Feijoo, Pilar Villanueva, Lagarón, & Giménez, 2006). اخیرا، بیونانوکامپوزیت‌ها به عنوان یک کلاس جدید از مواد بسته بندی مطرح شده اند. خواص ممانعت کنندگی، 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 (Bordes, Pollet, & Avérous, 2009; Pavlidou & Papaspyrides, 2008; Sorrentino, Gorrasi, & Vittoria, 2007). دی‌اکسید تیتانیوم که با نام‌های اکسید تیتانیوم یا تیتانیا شناخته می‌شود دارای فرمول شیمیایی TiO_2 است که به علت ویژگی‌های نوری و الکتریکی، قیمت پایین، فعالیت فتوکاتالیستی بالا، ثبات شیمیایی، غیر سمی بودن و عدم فرسایش و خوردگی در مقابل نور داری پتانسیل بالایی در تولید بیونانو کامپوزیت‌های زیست تخریب‌پذیر می‌باشد (Simonsen, Jensen, Li, & Søgaard, 2008; Xiao, Ouyang, Liu, & Liang, 2009). بنابراین با توجه به اهمیت به کارگیری فیلم‌های زیست تخریب پذیر جدید، این پژوهش به دنبال آن است که با استفاده از نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم، خصوصیات کاربردی فیلم نشاسته به عنوان یک ماده بسته-بندی زیست تخریب‌پذیر بهبود داده شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

نشاسته گندم (۱۱ تا ۱۳ درصد رطوبت) از شرکت نشاسته البرز تهیه شد. نانو ذره دی اکسید تیتانیوم از شرکت Nanoshel LLC (آمریکا)، نیترات منیزیم و گلیسرول از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. کلرید سدیم و کلرید کلسیم از شرکت دکتر مجللی (ایران) تهیه شد.

۲-۲- آماده سازی فیلم

محلول ۵٪ (wt%) نشاسته در آب مقطر تهیه گردید. این محلول به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۸۰°C هم زده شد. سپس ۴۰٪ (wt%) گلیسرول نسبت به ماده خشک کل به عنوان پلاستیسایزر 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 در آید. به منظور پخش شدن[1]مناسب نانوذرات، محلول به مدت ۴۰ دقیقه تحت فرآیند اولتراسوند قرار گرفت. به منظور تولید فیلم، محلول‌های آماده شده نشاسته ترموپلاستیک (۵٪ wt) و نانو 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 قالب گیری شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق خشک گردید. پس از جدا کردن فیلم‌ها از پلیت و قبل از تمامی آزمون ها، فیلم‌ها در یک دسیکاتور با استفاده از محلول اشباع نیترات منیزیم در دمای ۲۵ °C، در رطوبت نسبی ۵۵-۵۰٪ به مدت حداقل ۴۸ ساعت مشروط سازی شدند.

[1]dispersing

۲-۳- اندازه گیری ضخامت فیلم‌ها

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

۲-۴- اندازه گیری محتوای رطوبت

محتوی رطوبت نمونه‌ها (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 °C ۱۰۵ به کمک رابطه ۱ اندازه گیری شد.

$$MC = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \qquad (۱)$$

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

۲-۵- اندازه گیری حلالیت فیلم‌ها

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

$$SW = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \qquad (۲)$$

۲-۶- اندازه گیری جذب آب

آزمون اندازه گیری جذب آب بر اساس اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از مشروط سازی در رطوبت نسبی ۵۵-٪۵۰ تعیین تعیین شد. قطعات cm^2 ۲×۲ 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 (MA) به کمک رابطه ۳ محاسبه شد.

$$MA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \qquad (۳)$$

۲-۷- نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP[2])

آزمون نفوذ پذیری به بخار آب مطابق روش(ASTM (1995-method E96 به صورت وزن سنجی انجام شد. برای انجام آزمایش، درون ویال‌هایی با قطرmm ۱۳ و ارتفاع mm ۴۵، 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 °C ۲۵ قرار گرفتند. به این ترتیب اختلاف فشار بخار آب ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال در دو سمت فیلم ایجاد شد. در بازه زمانی ۲۴ ساعت، هر ساعت یک بار ویال‌ها به وسیله ترازوی دیجیتال با دقت g ۰/۰۰۰۱ وزن شد. آنگاه نمودار افزایش وزن ویال در برابر زمان رسم شد. با استفاده از رابطه های ۴ و ۵ به ترتیب آهنگ عبور بخار آب (WVTR[3]) و نفوذ پذیری به بخار آب (WVP) محاسبه شد.

$$WVTR = \frac{S}{A} \qquad (۴)$$

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{\Delta P} \qquad (۵)$$

[2]Water Vapor Permeability (WVP)
[3]Water Vapor Transfer Rate (WVTR)

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 ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال است.

۸-۲- تعیین خواص مکانیکی فیلم‌ها

ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌های فیلم از طریق آزمون‌های کششی با استفاده از یک دستگاه ارزیابی مکانیکی (STM-250، سنتام، ایران) و بر اساس روش استانداردASTM 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. فاکتورهایی شامل استحکام کششی (TS)[4]، درصد ازدیاد طول (EB)[5]، مدول یانگ (YM)[6] و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن (TEB)[7] با استفاده از روابط ۹-۶ به دست آمدند.

$$TS = \frac{F_{Max}}{A_{Min}} \quad (۶)$$

$$EB = \frac{L_{Max}}{L_0} \times 100 \quad (۷)$$

$$YM = \frac{stress}{strain} \quad (۸)$$

$$TEB = A_{Stress\text{-}Strain} \quad (۹)$$

که در این روابط، F_{Max} حداکثر نیروی اعمال شده قبل از پاره شدن، A_{Min} حداقل سطح مقطع نمونه، 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 و $A_{Stress\text{-}Strain}$ مساحت سطح زیر نمودار تنش به کرنش است.

۹-۲- اندازه گیری زاویه تماس

به منظور اندازه گیری زاویه تماس فیلم‌ها از روش قطره چسبنده[8]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، Dino-Light، تایوان) عکس گرفته شد. برای محاسبه زاویه تماس قطره آب با فیلم از نرم‌افزار (ImageJ 1.40g نسخه Java 1.6.0_05) استفاده شد. زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خطی که در راستای سطح فیلم رسم می‌شود نشان دهنده زاویه تماس است.

۱۰-۲- مطالعه ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM[9])

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 پوشش دهنده به مدت ۵ دقیقه با طلا پوشش داده شدند. تصویر برداری از نمونه‌ها در بزرگ نمایی‌های مختلف انجام گرفت.

۱۱-۲- تجزیه و تحلیل آماری

در این مطالعه، به منظور تجزیه و تحلیل داده‌ها از روش ANOVA در قالب طرح کاملا تصادفی استفاده و به منظور مقایسه میانگین داده‌ها از روش دانکن در سطح احتمال ۹۵٪ استفاده شد. برای آنالیز داده‌ها از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ استفاده شد.

---

[4]Tensile strength (TS)
[5]Elongation at break (EB)
[6]Young's modulus (YM)
[7]Tensile energy to break (TEB)

[8]Sessile drop
[9]Scaning electron microscope (SEM)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص فیزیکی

نتایج حاصل از اندازه گیری ضخامت، محتوای رطوبت، حلالیت در آب و جذب آب فیلم نشاسته و فیلم نشاسته اصلاح شده با نانو ذره دی‌اکسید تیتانیوم در جدول ۱ نشان داده شده است. ضخامت فیلم‌ها با اضافه کردن نانو ذره کاهش یافته است. مطالعات قبلی نتایج متفاوتی را نشان داده‌اند. در برخی موارد، ضخامت فیلم‌ها با اضافه کردن نانو ذره کاهش یافته است (Nakayama & Hayashi, 2007)، اما در برخی مواقع مقدار ضخامت ثابت بود و یا با افزایش نانو ذرات افزایش یافته است (Zolfi, Khodaiyan, Mousavi, & Hashemi, 2014). علت این تفاوت‌ها ممکن است به خاطر تفاوت در نوع پلیمر، نوع نانو ذره و روش تولید فیلم باشد. اضافه کردن نانو دی‌اکسید تیتانیوم باعث کاهش محتوای رطوبت فیلم‌ها نسبت به نمونه شاهد می‌گردد اما این کاهش معنادار نبوده است (P>۰/۰۵). 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 آن‌ها است. بنابراین ایجاد راهکاری برای افزایش مقاومت بیوپلیمرها نسبت به آب، بسیار مهم است (Tang, Zou, Xiong, & Tang, 2008). همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است با اضافه کردن نانو دی‌اکسید تیتانیوم جذب آب فیلم نشاسته ترموپلاستیک به طور قابل توجهی کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند به دلیل پراکنش نانو دی‌اکسید 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 هم خوانی خوبی دارد. این محققین نیز مشاهده کردند که با افزودن نانو دی‌اکسید تیتانیوم جذب آب فیلم‌ها بر پایه کفیران-پروتئین آب پنیر کاهش می‌یابد (Zolfi et al., 2014). میزان حلالیت فیلم نشاسته بواسطه حضور نانو ذرات در دو سطح ۳ و ۵ درصد به طور معناداری کاهش یافت (P<0.05). به نظر می‌رسد تشکیل پیوند هیدوژنی بین گروه هیدروکسیل نشاسته و اکسیژن دی‌اکسید تیتانیوم باعث ایجاد ساختار شبکه‌ایی بین TiO2 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 (Fei et al., 2013; Ren et al., 2015).

جدول ۱ : تاثیر درصدهای مختلف دی‌اکسید تیتانیوم بر روی خصوصیت فیزیکی فیلم‌ها[۱،۲]

فیلم	مقدار ضخامت (mm)	میزان رطوبت (٪)	میزان جذب آب (٪)	میزان حلالیت (٪)
نشاسته	۰/۰±۱۴/۰۰a	۱۸/۱±۱۶/۲۹a	۱۳/۰±۹۴/۲۴a	۱۸/۰±۸۴/۴۳a
نشاسته-TiO_2 -1%	۰/۰±۱۳/۰۰a	۱۶/۱±۳۹/۱۷a	۱۱/۰±۷۱/۴۰b	۱۸/۰±۷۰/۸۵a
نشاسته-TiO_2-3%	۰/۰±۱۲/۰۱b	۱۷/۰±۳۵/۷۷a	۱۱/۰±۵۵/۳۰b	۱۷/۰±۲۱/۱۹b
نشاسته-TiO_2-5%	۰/۰±۱۱/۰۱b	۱۷/۰±۷۴/۸۰a	۱۱/۰±۵۱/۷۰b	۱۶/۰±۸۸/۲۰b

۱- در هر ستون، مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در ۵٪ اختلاف معنادار با هم دارند.

۲- میانگین داده‌ها ± انحراف معیار

۳-۲- خصوصیات مکانیکی

خواص میکانیکی فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر، به نیروهای بین مولکولی زنجیره‌های پلیمری سازنده آن‌ها، نسبت ترکیبات سازنده، افزودنی‌های اضافه شده و شرایط محیطی بستگی داد (Lee, Shim, & Lee, 2004). در جدول ۲ نتایج حاصل از اندازه گیری 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 معنی دار نبوده است. در حالیکه درصد ازدیاد طول تا نقطه پاره شدن و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن افزایش یافت. با افزایش مقدار نانو ذره مدول یانگ نمونه‌ها به طور قابل توجه‌ای کاهش یافته است. به نظر می‌رسد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بواسطه ماهیت و ساختار کروی که 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 هم خوانی خوبی با مشاهدات زلفی و همکاران داشت (Zolfi et al., 2014).

جدول ۲ : تاثیر درصدهای مختلف دی‌اکسید تیتانیوم بر روی خصوصیت مکانیکی فیلم‌ها[۱،۲]

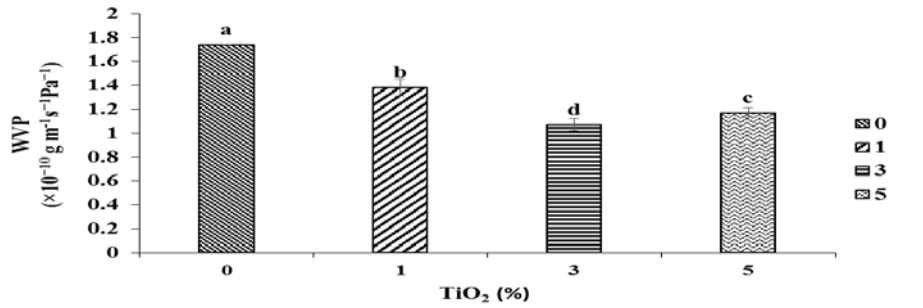
فیلم	مقاومت کششی (MPa)	ازدیاد طول (٪)	مدول یانگ (MPa)	انرژی کششی در نقطه پاره شدن (MJ)
نشاسته	۵/۰±۷۴/۲۲a	۳۵/۲±۸۴/۳۹b	۱۲۰/۸±۲۲/۲۷a	۱/۰±۰۱/۲۰b
نشاسته-TiO_2 -1%	۵/۰±۵۱/۴۷a	۴۰/۳±۴۴/۲۸a	۹۲/۸±۳۰/۱۹b	۱/۰±۸۰/۲۹ab
نشاسته-TiO_2-3%	۵/۰±۳۴/۷۱a	۴۲/۴±۵۰/۰۵a	۸۱/۷±۰۷/۱۶b	۱/۰±۷۸/۵۸ab
نشاسته-TiO_2-5%	۵/۰±۲۷/۴۹a	۵۰/۳±۹۴/۵۶a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

۱- در هر ستون، مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در ۵٪ اختلاف معنادار با هم دارند.

۲- میانگین داده‌ها ± انحراف معیار

۳-۳- نفوذپذیری به بخار آب

به طور کلی، خواص ممانعتی فیلم‌های بیوپلیمری به رطوبت به دلیل خصوصیت آبدوستی آن‌ها، بر خلاف خواص ممانعتی به اکسیژن و سایر گازها، ضعیف است. ممانعت به جذب رطوبت علاوه بر اثرات یاد شده، از کلوخه‌ایی شدن طی بسته‌بندی، نگهداری و حمل و نقل جلوگیری می‌کند. ممانعت به عبور بخار آب با شاخص نفوذپذیری به بخار آب (WVP) سنجیده می‌شود (Anker, Berntsen, Hermansson, & Stading, 2002). 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 ترموپلاستیک ($\times 10^{-10}$ g $m^{-1}s^{-1}Pa^{-1}$) ۱/۷۴ بوده است. که با افزایش غلظت دی‌اکسید تیتانیوم تا ۳ درصد به-($\times$10−10 g m 1s−1Pa−1) ۱/۰۷ رسید. به نظر می‌رسد که تشکیل پیوند هیدروژنی بین Ti-O و گروه‌های هیدروکسیل نشاسته، گروه های هیدروکسیل موجود را کاهش می‌دهد و از این طریق WVP فیلم‌ها کاهش می یابد. در ادامه و با افزایش درصد دی‌اکسید تیتانیوم تا ۵ درصد میزان نفوذپذیری افزایش یافت و به ($\times$10−10 g m-1s−1Pa−1) ۱/۱۷رسید که این مقدار بازهم 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 طوریکه در تمامی این مطالعات اثر مثبت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در بهبود نفوذپذیری به بخار آب فیلم-های بیوپلیمری نشان داده شد (Fei et al., 2013; Ren et al., 2015).

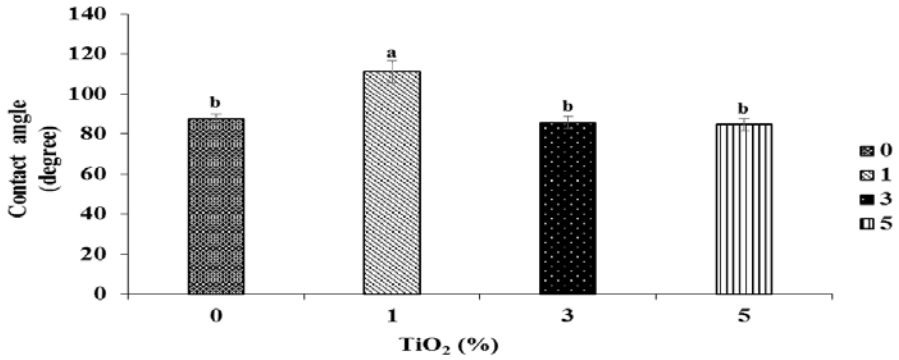


شکل ۱ : اثر درصدهای مختلف دی‌اکسید تیتانیوم بر روی نفوذپذیری به بخار آب فیلم نشاسته

۴-۳- زاویه تماس

تعیین خصوصیات کشش سطحی از طریق اندازه گیری زاویه تماس می‌تواند یک معیار مناسب برای تعیین میزان حساسیت به رطوبت فیلم‌های بیوپلیمری باشد (Péroval, Debeaufort, Despré, & Voilley, 2002). زاویه تماس نیروهای غیرکووالانسی بین مایع و لایه اول مواد را اندازه گیری می‌کند. در صورتی که بین دو فاز تعامل قوی برقرار باشد، قطره آب بر روی سطح ماده پخش می‌شود و آن‌را تر می‌کند (Sionkowska, Skopinska-Wisniewska, Planecka, & Kozlowska, 2010). سطوح آب دوست معمولا زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه دارند و باعث پهن شدگی قطره‌ی آب روی سطح می‌شوند. افزایش در زاویه تماس قطره آب با فیلم نشان دهنده افزایش خصوصیات آب گریزی سطح فیلم‌ها می‌باشد. به این ترتیب می‌توان گفت: چنین فیلمی قابلیت بیشتری برای اهداف بسته‌بندی مواد غذایی دارا می‌باشد.

همانطور که در شکل ۲ و ۳ نشان داده شده است زاویه تماس فیلم نشاسته ۸۷/۶۷ درجه است که با اضافه کردن نانو دی-اکسید تیتانیوم در سطح ۱ درصد، به ۱۱۱ درجه افزایش یافته است. به نظر می‌رسد تشکیل پیوند هیدروژنی بین Ti-O و گروه‌های هیدروکسیل نشاسته، گروه های هیدروکسیل موجود را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر کم بودن خواص آب دوستی نسبت TiO_2 به نشاسته، آبگریزی سطح پلیمر را تشدید کرده است. غلظت‌های ۳ و ۵ درصد نانوذره تاثیر معنی‌داری بر روی زاویه تماس فیلم‌ها نداشته است (P>۰/۰۵). یافته‌های مشابهی توسط ال-وکیل[۱۰] و همکاران (El-Wakil, Hassan, Abou-Zeid, & Dufresne, 2015) و رن[۱۱] و همکاران (Ren et al., 2015)، مشاهده شد.



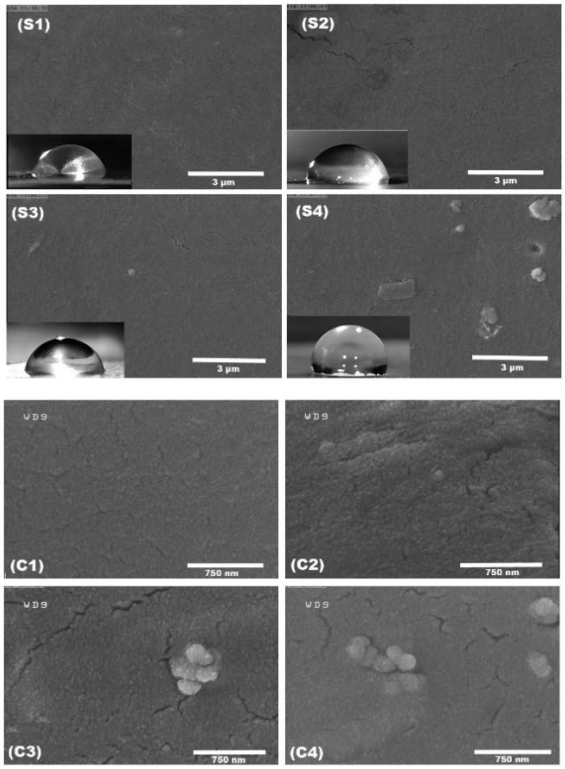
شکل ۲ : اثر درصدهای مختلف دی‌اکسید تیتانیوم بر روی زاویه تماس فیلم نشاسته

۵-۳- بررسی ریزساختار با استفاده از SEM

در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح و 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 TiO_2 در سطح یک درصد تفاوت

[10] El-Wakil
[11] Ren

قابل توجه‌ای در فیلم نشاسته ایجاد نکرد ولی در ادامه و با افزایش محتوای نانوذره، TiO_2های آگلومره شده در سطح نانوکامپوزیت‌ها مشاهده شد.این امر نشان‌دهنده عدم سازگاری بین نشاسته و مقادیر بالای TiO_2 می باشد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد نانوذره میزان آگلومره شدن افزایش می‌یابد. در نتیجه افزایش محتوی نانوذره، سطح نانوکامپوزیت‌ها ظاهری ناصاف و خشن[۱۲] پیدا کردند. این امر به دلیل انرژی سطحی بالای نانوذرات می‌باشد(Goudarzi & Shahabi-Ghahfarrokhi, 2017). این امر در سطح مقطع نمونه‌ها نیز مشاهده شد.



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٪

۴-نتیجه گیری

در این مطالعه، خواص کاربردی فیلم نشاسته اصلاح شده به وسیله نانو ذره دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان یک ماده بسته‌بندی زیست تخریب پذیر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان پر کننده نانویی قابلیت خوبی در جهت تقویت خصوصیات کاربردی فیلم بیوپلیمری نشاسته به عنوان بسته‌بندی مواد غذایی دارد. دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان یک نانوذره فلزی بعد از افزودن به بستر پلیمر باعث بهبود خصوصیات فیزیکی، کاهش نفوذ پذیری 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/دی‌اکسید تیتانیوم یک جایگزین مناسب برای بسته‌بندی‌های مرسوم مواد غذایی است که می‌تواند آلودگی‌های زیست محیطی را کاهش دهد.

[12] Rougher

مراجع

Anker, M., Berntsen, J., Hermansson, A.-M., & Stading, M. (2002). Improved water vapor barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride. *Innovative Food Science & Emerging Technologies, 3*(1), 81-92 .

Bordes, P., Pollet, E., & Avérous, L. (2009). Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science, 34*(2), 125-155 .

Cabedo, L., Luis Feijoo, J., Pilar Villanueva, M., Lagarón, J. M., & Giménez, E. (2006). *Optimization of biodegradable nanocomposites based on aPLA/PCL blends for food packaging applications.* Paper presented at the Macromolecular symposia.

El-Wakil, N. A., Hassan, E. A., Abou-Zeid, R. E., & Dufresne, A. (2015). Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging. *Carbohydrate Polymers, 124*, 337-346 .

Fei, P., Shi, Y., Zhou, M., Cai, J., Tang, S., & Xiong, H. (2013). Effects of nano-TiO2 on the properties and structures of starch/poly (ε-caprolactone) composites. *Journal of Applied Polymer Science, 130*(6), 4129-4136 .

Ghelejlu, S. B., Esmaiili, M., & Almasi, H. (2016). Characterization of chitosan–nanoclay bionanocomposite active films containing milk thistle extract. *International Journal of Biological Macromolecules, 86*, 613-621 .

Goudarzi, V., & Shahabi-Ghahfarrokhi, I. (2017). Photo-producible and photo-degradable starch/TiO2 bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules* .

Goudarzi, V., & Shahabi-Ghahfarrokhi, I. (2018). Development of photo-modified starch/kefiran/TiO2 bio-nanocomposite as an environmentally-friendly food packaging material. *International Journal of Biological Macromolecules, 116*, 1082-1088 .

Imran, M., Revol-Junelles, A.-M., Martyn ,A., Tehrany, E. A., Jacquot, M., Linder, M., & Desobry, S. (2010). Active food packaging evolution: transformation from micro-to nanotechnology. *Critical reviews in food science and nutrition, 50*(9), 799-821 .

Lee, K. Y., Shim, J., & Lee, H. G .(٢٠٠٤) .Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. *Carbohydrate Polymers, 56*(2), 251-254 .

Nakayama, N., & Hayashi, T. (2007). Preparation and characterization of poly (l-lactic acid)/TiO 2 nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polymer degradation and stability, 92*(7), 1255-1264 .

Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. (2008). A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science, 33*(12), 1119-1198 .

Péroval, C., Debeaufort ,F., Despré, D., & Voilley, A. (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), 3977-3983 .

Ray, S. S & ,.Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in materials science, 50*(8), 962-1079 .

Ren, J., Wang, S., Gao, C., Chen, X., Li, W., & Peng, F. (2015). TiO2-containing PVA/xylan composite films with enhanced mechanical properties, high hydrophobicity and UV shielding performance. *Cellulose, 22*(1), 593-602 .

Simonsen, M. E., Jensen, H., Li, Z., & Søgaard, E. G. (2008). Surface properties and photocatalytic activity of nanocrystalline titania films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 200*(2–3), 192-200. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.07.013

Sionkowska, A., Skopinska-Wisniewska, J., Planecka, A., & Kozlowska, J. (2010). The influence of UV irradiation on the properties of chitosan films containing keratin. *Polymer Degradation and Stability, 95*(12), 2486-2491 .

Smith, R. (2005). *Biodegradable polymers for industrial applications*: CRC Press.

Sorrentino, A., Gorrasi, G., & Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology, 18*(2), 84-95 .

Tang, S., Zou, P., Xiong, H., & Tang, H. (2008). Effect of nano-SiO2 on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers, 72*(3), 521-526. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.09.019

Xiao, X., Ouyang, K., Liu, R., & Liang, J. (2009). Anatase type titania nanotube arrays direct fabricated by anodization without annealing. *Applied Surface Science, 255*(6), 3659-3663. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.014

Xie, F., Pollet, E., Halley, P. J., & Avérous, L. (2013). Starch-based nano-biocomposites. *Progress in Polymer Science, 38*(10), 1590-1628 .

Zolfi, M., Khodaiyan ,F., Mousavi, M., & Hashemi, M. (2014). Development and characterization of the kefiran-whey protein isolate-TiO 2 nanocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules, 65*, 340-345 .