

## تأثیر نانوپرکننده‌های دی‌اکسیدتیتانیم و مونت‌موریلونیت بر ویژگی‌های توپوگرافی، حرارتی و نوری فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت بر پایه نشاسته

سید امیر اولیایی<sup>۱</sup>، بابک قنبرزاده<sup>۲\*</sup>، علی اکبر مؤیدی<sup>۳</sup>، فرهنگ عباسی<sup>۴</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۱۴

### چکیده

در این پژوهش، فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته‌ی نرم‌شده (PS) حاوی نانولایه‌های دو بعدی سدیم مونت‌موریلونیت (MMT) و نانوذرات سه بعدی دی‌اکسید تیتانیم (TiO<sub>2</sub>) به روش قالب‌ریزی تهیه شدند. توپوگرافی سطح و ساختار شیمیایی فیلم‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) مطالعه گردید. در آمیزه‌ی دوجزئی PS-MMT، لایه‌های ورقه‌ای شده‌ی نانورس، به‌طور یکنواخت در ماتریس پلیمری پخش شده‌اند. تصاویر سه‌بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) توزیع یکنواخت‌تر نانورس و TiO<sub>2</sub>، زبری کمتر و سطح صاف‌تر ماتریس 3% PS-MMT نسبت به فیلم‌های دوجزئی PS-3%MMT را نشان داد. وجود پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های الکترواستاتیکی بین نانورس و TiO<sub>2</sub> با یکدیگر و با زنجیرهای نشاسته توسط پیک‌های مربوط به پیوند C-O-H در 1142 cm<sup>-1</sup> و 990 cm<sup>-1</sup> و افزایش پهنای باند و شدت جذب در ناحیه 800-500 cm<sup>-1</sup> در طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) تأیید گردید. نتایج آزمون گرماسنج پویایی تفاضلی (DSC) نشان داد، افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> فیلم‌های PS-3%MMT باعث افزایش دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای (T<sub>g</sub>) به ترتیب از 295/1 تا 306/3 درجه سانتی‌گراد و از 199/1 تا 207/6 درجه سانتی‌گراد گردیده است. افزایش غلظت نانورس تأثیر معنی‌داری بر پارامترهای رنگی فیلم نداشت، اما با افزایش 1٪ محتوی TiO<sub>2</sub> در فیلم حاوی 3٪ نانورس، اختلاف رنگ کلی (ΔE) و اندیس سفیدی (WI) فیلم‌ها به ترتیب 86/6٪ و 76٪ افزایش یافته و از میزان سرخی وزردی آنها کاسته شد. به‌منظور بررسی کدورت و رفتار جذب پرتوهای نوری از اسپکتروفتومتری UV-Vis در دامنه طول موج 200-800 nm استفاده شد. نتایج نشان داد که می‌توان فیلم نانوکامپوزیتی حاصل را به‌عنوان ماده بسته‌بندی جهت حفاظت از محتویات در برابر پرتوهای نور UV و مرئی بکار برد.

**واژه‌های کلیدی:** نشاسته، مونت‌موریلونیت، TiO<sub>2</sub>، نانوکامپوزیت، زیست‌تخریب‌پذیر.

### مقدمه

امروزه صنعت مواد پلاستیکی دارای سریع‌ترین رشد در بین صنایع می‌باشد و بسته‌بندی مواد غذایی بزرگترین بازار مصرف مواد

پلاستیکی به‌شمار می‌آید (Rhim, 2007). با این‌حال، مشکلات زیست‌محیطی ناشی از کاربرد فرآورده‌های پلیمری بر پایه نفت، نظیر مواد پلی‌فینی در صنایع بسته‌بندی، افزایش تقاضا برای مواد غذایی دارای بسته‌بندی‌های سالم‌تر همراه با کمبود روزافزون منابع نفتی از جمله دلایل مهم برای پژوهش و سرمایه‌گذاری اقتصادی در زمینه استفاده از پلیمرهای زیستی در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشند (Ray and Bousmina, 2005). فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر که از منابع تجدیدپذیر کشاورزی (محصولات گیاهی و حیوانی) تولید می‌شوند، گزینه‌ای مناسب برای جایگزین شدن پلاستیک‌های سنتزی به‌حساب می‌آیند (Park et al., 2000). بیوپلیمرهای طبیعی رایج و پرکاربرد در تولید فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر، پروتئین‌ها، پلی-ساکایدها و لیپیدها می‌باشند که به‌تنهایی یا در ترکیب با یکدیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند (Hernandez et al., 2008). پلی-ساکارید نشاسته به‌عنوان یکی از مهم‌ترین بیوپلیمرها در تولید پلاستیک‌های

- ۱- دانشجوی دکتری مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد.
- ۲- استاد شیمی مواد غذایی، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز.
- ۳- استادیار، بخش تحقیقات اصلاح و تهیه نهال و بذر، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی خراسان رضوی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، مشهد، ایران.
- ۴- استاد مهندسی پلیمر، پژوهشکده مواد پلیمری، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

\* - نویسنده مسئول: (Email: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir)

نشاسته نرم‌شده، زردی فیلم را افزایش داده است؛ اما بر شفافیت فیلم تأثیری معنی‌داری نداشته است.

گزارش‌های محدودی در مورد تقویت ویژگی‌های کاربردی و ساختاری فیلم‌های بیوپلیمری توسط نانوذرات فلزی ارائه شده است (Li *et al.*, 2010; Ma *et al.*, 2009; Cerrada *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2009). تیتانیوم‌دی‌اکسید ( $\text{TiO}_2$ ) از جمله نانوذرات فلزی پرمصرف است که بدلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند شاخص پراکندگی بالای نور ( $>2/5$ )، جذب نسبتاً یکنواخت نور مرئی و پرتوهای فرابنفش (UV) کاربرد زیادی در صنایع رنگ، کاغذ و پلاستیک دارد و به عنوان اصلی‌ترین منبع رنگدانه سفید برای پلیمرها شناخته شده است (Cerrada *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2009). غیرسمی بودن و داشتن فعالیت ضد میکروبی علیه انواع میکروارگانیسم‌ها، موجب شده است تا  $\text{TiO}_2$  به‌عنوان یک افزودنی در صنعت مواد غذایی مورد توجه قرار گیرد. سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) و استاندارد کدکس کاربرد  $\text{TiO}_2$  در مواد غذایی و سطوح در تماس مستقیم با آن را تأیید کرده است. حداکثر مقدار مجاز  $\text{TiO}_2$  در داخل مواد غذایی ۱٪ وزنی می‌باشد (Li *et al.*, 2011). نانوذره  $\text{TiO}_2$  بدلیل داشتن گروه‌های دارای بار مثبت روی سطح، ماهیت قطبی دارد و با ماتریس‌های بیوپلیمری سازگار است. با این وجود، مطالعات اندکی در ارتباط با تأثیر نانوذرات  $\text{TiO}_2$  بر خواص ساختاری و ویژگی‌های کاربردی فیلم‌های بیوپلیمری صورت گرفته است. در پژوهش انجام‌شده توسط Zhou و همکاران (۲۰۰۹) و Li و همکاران (۲۰۱۱)، نانوذرات  $\text{TiO}_2$  بطور یکنواخت و بدون ایجاد توده در ماتریس فیلم تهیه شده از ایزوله پروتئین‌های آب‌پنیر<sup>۳</sup> (WPI) پراکنده شدند. این محققان ویژگی‌های ریزساختاری، توپوگرافی و نوری زیست‌نانوکامپوزیت‌های WPI- $\text{TiO}_2$  را مطالعه نموده و نتیجه گرفتند که وجود برهمکنش‌های الکترواستاتیک، هیدروژنی یا O-Ti-O بین نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و ملکول‌های بیوپلیمر WPI، باعث کاهش نفوذپذیری و بهبود خواص مکانیکی شده است. حضور نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به میزان ۱٪ موجب ایجاد رنگ سفید و ممانعت از عبور پرتوهای نور UV مرئی به ترتیب به میزان ۹۰٪ و ۷۰٪ از فیلم گردید.

اگرچه تأثیر هرکدام از این نانومواد (مونت‌موریلونیت و  $\text{TiO}_2$ ) بصورت جداگانه بر روی خواص ساختاری، مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌ها مورد بررسی قرار گرفته است، اما تاکنون گزارشی مشخص و معتبر درباره‌ی استفاده همزمان این نانو مواد به‌عنوان پرکننده در یک ماتریس بیوپلیمری ارائه نشده است. در این پژوهش، برای اولین بار، فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته حاوی مخلوط مونت‌موریلونیت و نانوذرات  $\text{TiO}_2$  تولید و تأثیر نوع و درصد نانوذرات بر شکل‌شناسی

زیست‌تخریب‌پذیر شناخته شده است. مهم‌ترین مزایای نشاسته نسبت به پلیمرهای حاصل از مشتقات نفتی، زیست‌تخریب‌پذیری، تجدیدپذیری، فراوان بودن و همچنین خوراکی بودن و بازدارندگی مناسب آن در برابر نفوذ اکسیژن، دی‌اکسیدکربن و مواد معطر است. با این وجود، خواص مکانیکی و بازدارندگی نسبت به بخار آب نسبتاً ضعیف فیلم نشاسته، باعث ایجاد محدودیت کاربرد این ترکیب در مقیاس صنعتی شده است (Rhim, 2007). امروزه استفاده از نانوپرکننده‌های مختلف، به‌عنوان یک راهکار موثر برای غلبه بر محدودیت ویژگی‌های کاربردی فیلم نشاسته در نظر گرفته می‌شود. بدلیل اندازه‌ی بسیار کوچکتر ذرات در مقیاس نانو نسبت به میکرو، متوسط فاصله بین ذرات کاهش یافته و در مقدار مشخصی از ماده، اتم‌های سطحی بیشتر و در نتیجه نسبت سطح به حجم، میزان ناحیه بینابینی و فصل مشترک بیشتری بین ذرات و پیکره بیوپلیمری وجود دارد؛ لذا سازگاری بین بیوپلیمر و پرکننده به دلیل برهمکنش‌های بیشتر بین آنها افزایش می‌یابد. تحقیقات مختلف نشان داده است که استفاده از نانوپرکننده‌ها، موجب افزایش خواصی مانند بازدارندگی در مقابل گازها، مقاومت حرارتی، پایداری ابعادی، سختی و چقرمگی می‌شود (Deka and Maji, 2011).

مونت‌موریلونیت<sup>۱</sup> (MMT) مهم‌ترین و کاربردی‌ترین سیلیکات لایه‌ای است که بخاطر زیست‌سازگاری، دسترسی آسان و قیمت پایین به طور گسترده در تولید نانوکامپوزیت‌های بیوپلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد. توده‌شدن لایه‌های سیلیکات روی هم توسط پیوندهای واندروالس موجب ایجاد یک فضای خالی بین لایه‌های می‌گردد، که اصطلاحاً فضای گالری یا فاصله<sup>۲</sup> ( $d_{001}$ ) نامیده می‌شود. لایه‌ها دارای ضخامت تقریبی ۱ نانومتر و طول ۲۰ نانومتر تا چندین میکرومتر می‌باشند. مونت‌موریلونیت طبیعی به دلیل داشتن ماهیت آبدوست، تمایل زیادی به ترکیب شدن با نشاسته دارد. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی درباره‌ی اثرات افزودن نانولایه‌های مونت-موریلونیت بر خواص بازدارندگی، حرارتی، مکانیکی فیلم‌های نشاسته-ای انجام شده است (Majdzadeh and Nazari, 2010; Chung *et al.*, 2010). ال. الماسی و همکاران (۲۰۱۰)، گزارش دادند که در اثر برهمکنش‌های قوی بین لایه‌های نانورس و نشاسته، مقاومت به کشش نهایی فیلم افزایش و کرنش تا نقطه‌ی شکست کاهش می‌یابد. در این پژوهش، در سطح ۷٪ وزنی نانورس، مقاومت به کشش و کرنش تا نقطه‌ی شکست نانوکامپوزیت نسبت به فیلم خالص، به ترتیب ۱۸۰٪ افزایش و ۷۱٪ کاهش یافت. نتایج مطالعه انجام‌شده توسط نوشیروانی و همکاران (۲۰۱۲)، علاوه بر تأیید بهبود خواص مکانیکی، نشان داد که افزودن نانوذرات مونت‌موریلونیت به فیلم

1 Montemorillonite  
2 basal d space ( $d_{001}$ )

3 Whey Protein Isolate

خشک شده به آرامی از سطح پتری دیش جدا گردید. قبل از انجام آزمون‌ها، همه فیلم‌ها به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط ( $25^{\circ}\text{C}$ - $20$ ) و درون دسیکاتور حاوی نیترات کلسیم (رطوبت نسبی ۵۵-۵۰ درصد) مشروط شدند (قنبرزاده و همکاران، ۲۰۱۴).

#### اندازه‌گیری ضخامت فیلم

ضخامت فیلم‌ها با استفاده از میکرومتر Alton (ساخت چین) با دقت  $0.01$  mm تعیین شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام و سپس میانگین نتایج مورد استفاده قرار گرفت.

#### آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی

از دستگاه میکروسکوپ پروب پوششی (SPM) مدل Dualscope/Rasterscope C26, DME ساخت کشور دانمارک برای مشاهده ریزساختار زیست‌نانوکامپوزیت و تعیین اندازه‌ی ذرات استفاده شد. در این آزمون تصاویر در پنج Scan size مختلف  $10 \times 10$ ،  $5 \times 5$ ،  $3 \times 3$ ،  $1 \times 1$  میکرومتر مربع و  $500 \times 500$  نانومتر مربع تهیه شدند. ثبت تصاویر توسط کاونده STM با پایه‌ی مستطیلی شکل (Mikromasch CSC12) و نوک مخروطی دارای پوشش پلاتین با نیروی ثابت  $1/5$  -  $0.1/5$  N/m انجام گردید. متوسط زبری ( $R_a$ ) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده ( $R_q$ ) رایج‌ترین پارامترهای کمی برای تعیین زبری سطحی نمونه می‌باشند، که با استفاده از نرم‌افزار مربوط به این دستگاه محاسبه شدند (قنبرزاده و همکاران، ۲۰۱۴).

#### طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه (FT-IR)

از دستگاه اسپکتروفتومتر FT-IR مدل Tensor27 ساخت شرکت Bruker انگلستان برای نمایش پیوند بین گروه‌های عملکرد شیمیایی ماتریس پلیمری و نانوذرات افزوده شده مطابق روش Perez-Mateos و همکاران (۲۰۰۹) استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم با قطر  $1$  cm و ضخامت  $20 \mu\text{m}$  تهیه و در بین دو قرص KBr فشرده شدند. قرص‌های حاوی نمونه داخل سل دستگاه قرار گرفتند. سپس طیف فروسرخ در حالت عبور آنها در گستره‌ی  $4000$  -  $400$   $\text{cm}^{-1}$  و با تفکیک‌پذیری  $4 \text{ cm}^{-1}$  ثبت گردید.

#### اندازه‌گیری خواص حرارتی

برای یافتن دماهای ذوب و انتقال شیشه‌ای فیلم‌ها از دستگاه گرماسنج پوششی تفاضلی (DSC) مدل Netzsch DSC 200 F3 ساخت کشور آلمان استفاده شد. کالیبره کردن دستگاه توسط ایندیوم و نقره صورت گرفت. ظرف خالی آلومینیومی به‌عنوان مرجع و جو نیتروژن مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۳ میلی‌گرم با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در گستره‌ی دمایی  $30$  تا  $320$  درجه سانتی‌گراد پوشش شدند. از روی دمانگاشت ثبت‌شده، دماهای ذوب

فاز، پراکنش ذرات، پیوندهای فیزیکوشیمیایی موجود و خواص نوری فیلم‌های تهیه‌شده ارزیابی شده است.

#### مواد و روش‌ها

نشاسته سیب زمینی (رطوبت ۱۲٪ و گرانیوی ۴۱۰ cP) از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. از گلیسرول محصول شرکت Merk آلمان استفاده گردید. نانوذرات  $\text{TiO}_2$  (دگوسا P25) حاوی ۸۰ درصد فرم بلوری آتاتاز و ۲۰ درصد فرم روتایل، دارای متوسط اندازه نانوذرات  $21 \text{ nm}$  و مساحت سطح واکنش  $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{gf}$  از شرکت Evonik Degussa GmbH خریداری شد. سدیم مونت موریلونیت دارای درجه‌ی خلوص ۹۸-۹۶٪ نسبت ابعادی یا نسبت قطر به ضخامت ۲۰۰، فاصله بین لایه‌ها کمتر از  $3 \text{ nm}$  و رطوبت کمتر از ۳٪ از شرکت Nanocore (Arlington Heights, IL) خریداری گردید.

#### تهیه فیلم زیست‌نانوکامپوزیتی نشاسته

برای تولید فیلم حاوی هر دو نانوذره، ابتدا سوسپانسیون مادر ۱٪ نانورس و ۱٪  $\text{TiO}_2$  بصورت وزنی - حجمی و به‌طور جداگانه تهیه شد. برای این‌منظور ۱ گرم نانورس یا  $\text{TiO}_2$  توزین و در بالن ژوژه‌های جداگانه ریخته و به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شدند. سوسپانسیون‌های تهیه‌شده، به‌مدت ۶ ساعت توسط همزن مغناطیسی با سرعت  $800 \text{ rpm}$  همزده شدند. سپس به‌مدت ۶۰ دقیقه داخل حمام آبی دستگاه اولتراسوند قرار گرفته و توسط امواج فراصوتی منتشرشده، تیمار شدند. در طول این مدت، ۴ گرم نشاسته در  $80 \text{ ml}$  آب مقطر حل گردید و در دمای  $80$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه در حمام آبی همراه با همزدن حرارت داده شد. در ادامه به ژل تشکیل‌شده مقدار مناسبی از سوسپانسیون مادر نانورس (درصد‌های مختلف ۳ و ۵٪ MMT) و سوسپانسیون مادر  $\text{TiO}_2$  (درصد‌های مختلف ۱/۵، ۱ و ۲٪  $\text{TiO}_2$ ) و آب مقطر به‌صورت قطره‌قطره و همراه با همزدن اضافه گردید. جهت خروج حباب‌های هوا و تولید فیلم یکنواخت، ژل نشاسته‌ی ژلاتینه‌شده توسط پمپ خلأ هواگیری شد. به‌منظور توزیع بهتر نانوذرات، این محلول به‌مدت ۳۰ دقیقه در داخل حمام آبی دستگاه اولتراسوند قرار گرفته و توسط امواج فراصوتی منتشرشده، تیمار گردید.  $2 \text{ ml}$  گلیسرول (۵۰٪ وزن نشاسته) به‌عنوان پلاستی‌سایزر به آن اضافه و به مدت ۶۰ ثانیه با سرعت  $500 \text{ rpm}$  توسط همزن مغناطیسی همزده شد. به‌منظور خروج حباب‌های هوا از محلول، مجدداً از پمپ خلأ استفاده گردید. در ادامه، ۳۳ گرم از این محلول، داخل پتری دیش پلی‌استایرنی ریخته شد تا پس از خشک شدن فیلمی با ضخامت ۲۰۰ میکرون تولید شود. این پتری دیش‌ها به مدت ۱۵ ساعت در آون  $45$  درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند و سپس فیلم

### تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

آزمون‌های کمی سه مرتبه تکرار و در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS19 در سطح احتمال ۵٪ ( $P < 0.05$ ) و آزمون چنددامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

### نتایج و بحث

#### میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

به منظور بررسی خصوصیات سطح فیلم از تصاویر توپوگرافی ثبت شده توسط کاونده پویشی AFM استفاده گردید. مورفولوژی سطح و میزان زبری فیلم‌های مورد استفاده در بسته‌بندی اهمیت زیادی دارد. در تولید صنعتی فیلم‌ها، افزایش میزان زبری، عیب محسوب می‌شود، زیرا زبری زیاد باعث افزایش اصطکاک دستگاه‌ها و استهلاک آنها می‌گردد. تعیین ویژگی‌های سطح فیلم و زبری آن توسط AFM در شناخت دقیق‌تر نانوکامپوزیت‌های تولید شده مؤثر است و تفاوت‌های نانوساختاری بین فیلم‌های تهیه شده حاوی انواع و مقادیر مختلف نانوذرات را نشان می‌دهد. این موضوع در طراحی و تولید فیلم‌های نانوکامپوزیتی کارآمد مفید می‌باشد.

مزیت اصلی استفاده از AFM، اندازه‌گیری در ابعاد مختلف با قدرت تفکیک بسیار زیاد و ارائه داده‌های سه‌بعدی به شیوه رقمی می‌باشد (قنبرزاده و همکاران، ۲۰۱۴؛ داداشی و همکاران، ۲۰۱۲). جدول ۱ مقادیر پارامترهای متوسط زبری ( $R_a$ ) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده ( $R_q$ ) فیلم‌های PS-MMT و PS-MMT-TiO<sub>2</sub> در تمام ابعاد پویشی را نشان می‌دهد. همچنین، تصاویر توپوگرافی و سه‌بعدی این فیلم‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

با مطالعه نتایج به دست آمده مشاهده شد که حضور TiO<sub>2</sub> در فیلم نانوکامپوزیتی نشاسته حاوی ۳ درصد نانورس بدلیل توزیع یکنواخت و بهبود پخش هر دو نانوذره، اثر معنی‌داری بر میزان زبری و فراز و نشیب‌های سطح فیلم ندارد و حتی آن را به مقدار کمی کاهش داده است. اما در فیلم حاوی ۵ درصد نانورس، به دلیل عدم توزیع یکنواخت نانورس و TiO<sub>2</sub>، نانوذرات در سطح فیلم قرار گرفته‌اند. در نتیجه تعداد پستی و بلندی‌ها و مقادیر  $R_q$  و  $R_a$  افزایش و یکنواختی سطح فیلم کاهش یافته است، که نشان‌دهنده تشدید انبوه شدن نانوذرات TiO<sub>2</sub> در اثر افزایش غلظت نانورس و همچنین تغییر مورفولوژی پخش MMT در اثر فروریزش نانولایه‌ها در حضور TiO<sub>2</sub> می‌باشد (Yin et al., 2009; Qu et al., 2009). همچنین این امر ممکن است به این علت باشد که با افزایش میزان نانورس، نانوذرات به طور یکنواخت در ماتریس نشاسته پخش نشده‌اند؛ بنابراین تعداد بیشتری از ملکول‌های MMT و TiO<sub>2</sub> در سطح قرار گرفته‌اند،

( $T_m$ ) و انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) تعیین شدند. در دمانگاشت به دست آمده،  $T_g$  به عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

#### تعیین خواص رنگی

رنگ نمونه‌ها به وسیله دستگاه رنگ‌سنج لای باند<sup>۱</sup> مدل RT-300 ساخت کشور آلمان دارای منبع نوری D<sub>65</sub>/۲°/۲۰۰۰ مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان رنگ، با استفاده از پارامترهای هانتر برحسب روش‌شنایی ( $L^*$ )، سرخی-سبزی ( $a^*$ ) و زردی-آبی ( $b^*$ ) بیان گردید. دستگاه توسط صفحات سفید و سیاه استاندارد کالیبره شد. صفحه سیاه استاندارد دارای پارامترهای رنگی ( $b^* = -0.61$ ,  $a^* = 0.13$  و  $L^* = 1/35$ ) به عنوان پس‌زمینه اندازه‌گیری رنگ مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهایی که توسط دستگاه خوانده می‌شوند؛ عبارتند از وضوح یا  $L^*$  (سفید=۱۰۰ و سیاه=۰)،  $a^*$  (سبز=۸۰ و سرخ=۱۰۰) و  $b^*$  (آبی=۸۰ و زرد=۱۰۰) (قنبرزاده و همکاران، ۲۰۱۰). اختلاف رنگ کلی ( $\Delta E$ )، اندیس زردی<sup>۲</sup> (YI) و اندیس سفیدی<sup>۳</sup> (WI) نیز به ترتیب از روابط ۱ تا ۳ محاسبه شدند:

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

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

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

داده‌ها در طی پنج اندازه‌گیری از نقاط مختلف فیلم‌ها (یکی در مرکز و چهار عدد در پیرامون) بدست آمد و از آنها میانگین گرفته شد.

#### اندازه‌گیری میزان عبور نور و کدورت فیلم‌ها

میزان عبور نور و کدورت فیلم‌ها طبق روش استاندارد ASTM D1746 شرح داده شده توسط Sothornvit و همکاران (۲۰۰۹) با استفاده از اسپکتروفتومتر دوشعاعی UV-Vis مدل UV-1700 Shimadzu ساخت کشور ژاپن تعیین شد. نمونه‌های فیلم‌ها در ابعاد  $3 \times 2 \text{ cm}^2$  بریده و به مدت ۲۴ ساعت در RH=۵۵٪ واجد شرایط گردیدند. نمونه بر روی یکی از سل‌های اسپکتروفتومتر قرار داده و در سل دیگر، هوا به عنوان مرجع در نظر گرفته شد. مقدار جذب نور فیلم در دامنه ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و نمودار میزان عبور نور آن رسم گردید. برای محاسبه میزان کدورت فیلم‌ها (Tunç and Duman, 2011) از رابطه ۴ استفاده شد:

$$\text{Opacity} = \text{Abs}_{600} / \text{ضخامت} \quad (4)$$

که در این رابطه ضخامت فیلم بر حسب mm می‌باشد.

- 1 Lovibond
- 2 Yellowness Index
- 3 Whiteness Index

(Casariego *et al.*, 2009) و پلی‌لاکتیک‌اسید (داداشی و همکاران، ۲۰۱۲) و  $TiO_2$  بر فیلم‌های ایزوله پروتئین‌های آب پنیر (Zhou *et al.*, 2009) و کیتوزان (Al-Sagheer and Merchant, 2011) و پلی‌وینیل‌الکل (ملک‌پور و براتی، ۲۰۱۱) انجام شده است؛ که نتایج پژوهش‌های ذکر شده، نتایج تحقیق حاضر را تأیید نمود.

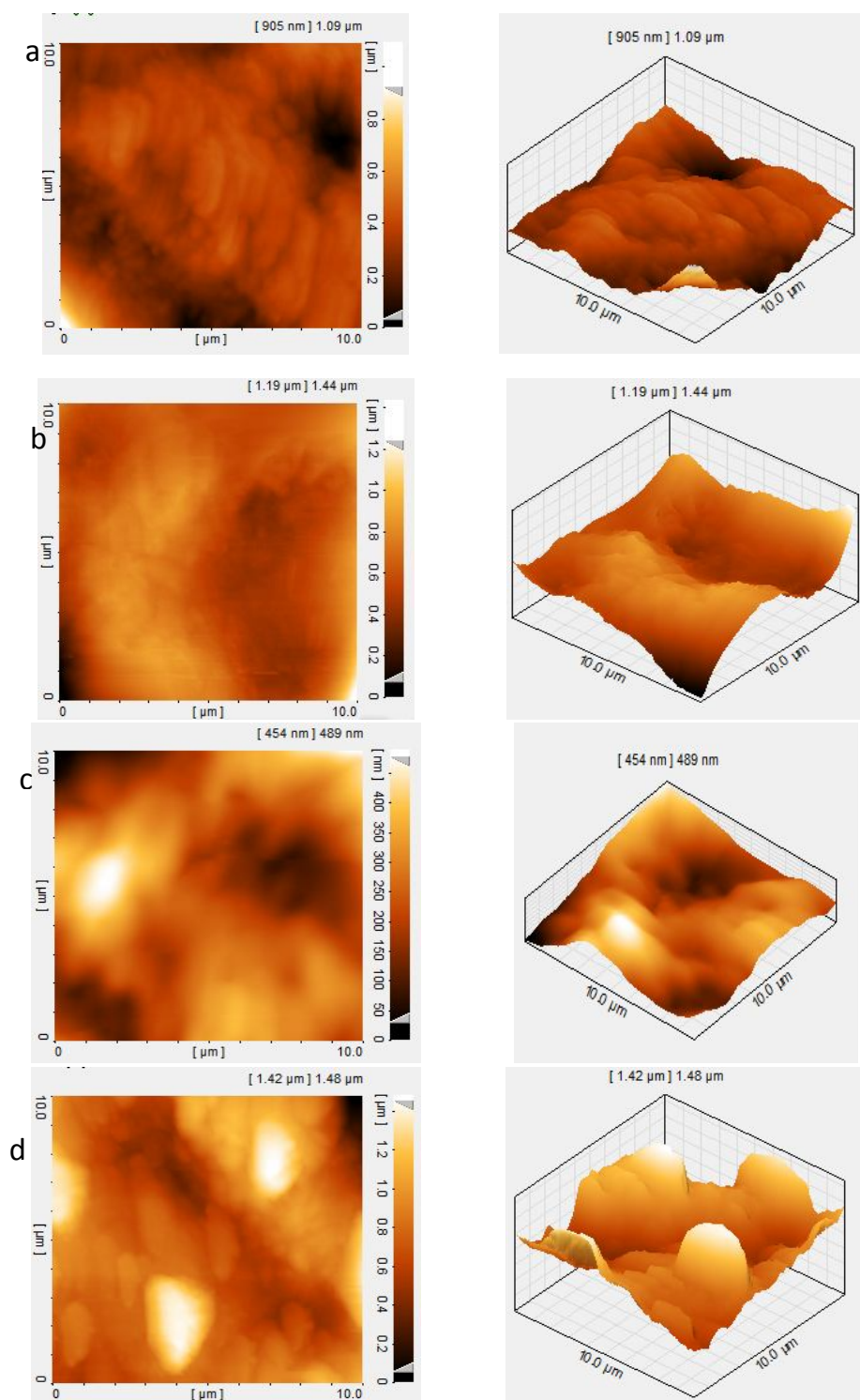
### طیف‌سنجی فرو سرخ (FT-IR)

همواره فرکانس‌های مشخصی از پرتو فروسرخ، توسط گروه‌های عاملی و پیوندهای مختلف موجود در ساختار شیمیایی نمونه‌های پلیمری جذب می‌گردند. اسپکتروسکوپی فروسرخ، ابزاری مناسب در مطالعه کیفی ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمری است. طیف‌های FT-IR فیلم‌های PS-MMT، PS-TiO<sub>2</sub> و PS-MMT-TiO<sub>2</sub> در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود؛ افزودن TiO<sub>2</sub> به فیلم PS-MMT و تولید فیلم زیست‌نانوکامپوزیت PS-MMT-TiO<sub>2</sub> موجب افزایش میزان جذب و کاهش نسبی ارتفاع پیک در فرکانس‌های ناحیه ۳۰۰۰ و ۱۶۵۰ cm<sup>-1</sup> شده است. این رفتار به کاهش و حذف عوامل هیدروکسیل از گروه‌های Si-OH و Al-OH موجود در ساختار MMT پس از افزودن TiO<sub>2</sub> نسبت داده می‌شود.

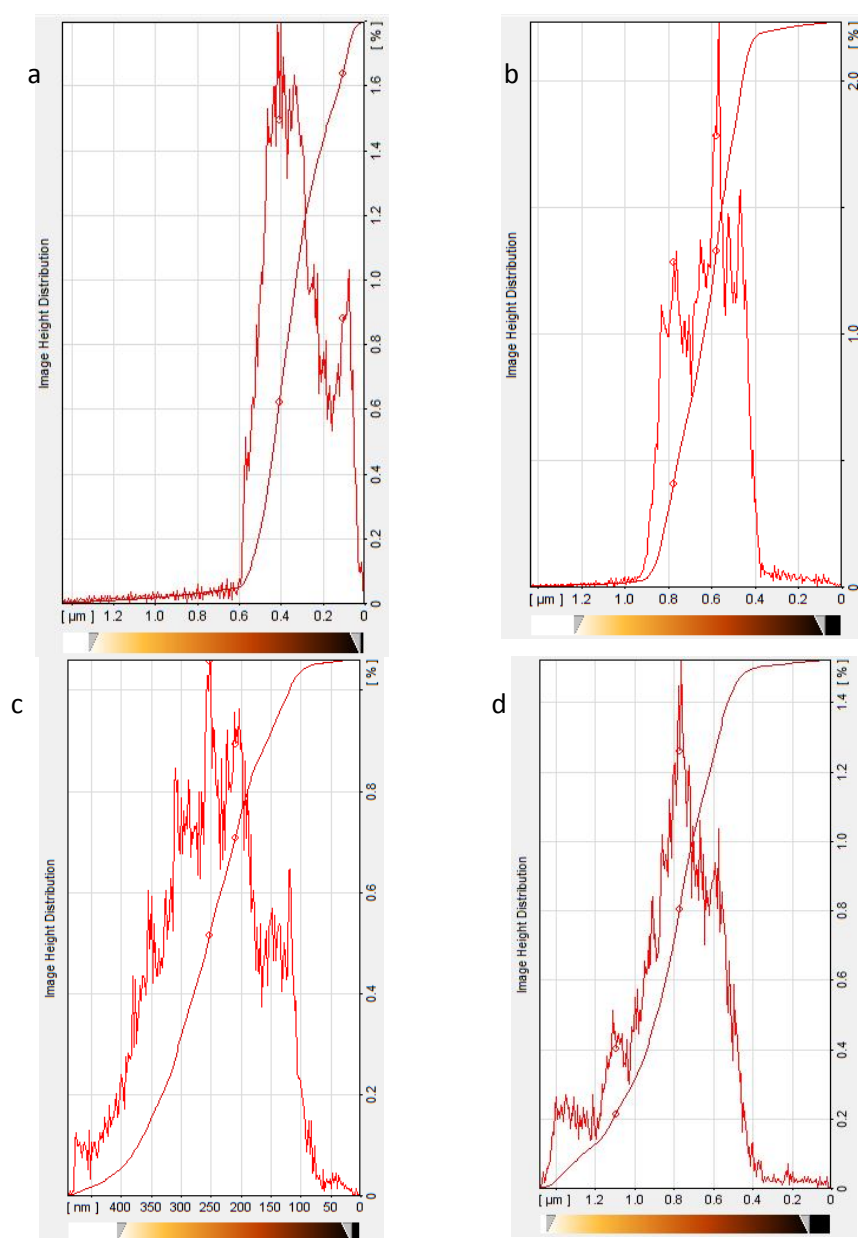
که می‌توانند باعث افزایش شدید ناهمواری سطح فیلم شوند. تصاویر سه‌بعدی سطح نانوکامپوزیت‌ها نیز این تغییرات را به خوبی نشان دادند همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، PS-3%MMT دارای سطح نسبتاً صاف است و در ادامه سطح مربوط به نمونه حاوی ۵٪ نانورس، برآمدگی و فرورفتگی بیشتری را نشان می‌دهد. افزودن نانوذرات TiO<sub>2</sub> تأثیر محسوسی بر پستی و بلندی‌های سطح فیلم PS-3%MMT نداشت، اما مشاهده شد که در سطح نمونه PS-5%MMT-1%TiO<sub>2</sub>، فراز و نشیب‌های شدیدی شکل گرفته است. نمودارهای توزیع فراوانی ارتفاع نقاط که در شکل ۲ آورده شده است، نتایج حاصل از بررسی جدول پارامترهای زبری و تصاویر توپوگرافی را تأیید نمود. در فیلم‌های PS-MMT حاوی ۳ و ۵٪ نانورس، اغلب نقاط به ترتیب ارتفاعی در حدود ۴۰۰ و ۶۰۰ نانومتر داشتند، در حالی که در فیلم زیست‌نانوکامپوزیتی PS-MMT-1%TiO<sub>2</sub> این ارتفاع به ترتیب ۲۰۰ و ۸۰۰ نانومتر بود. بر اساس یافته‌های مؤلفان تاکنون هیچ مطالعه معتبر و مشخصی درباره اثر مخلوط نانوذرات MMT و TiO<sub>2</sub> بر مورفولوژی سطح و میزان زبری فیلم‌های بیوپلیمری گزارش نشده است. اما مطالعاتی درباره اثر افزودن نانولایه‌های MMT بر خصوصیات سطحی فیلم‌هایی مانند آگار (Rhim, 2011)، پکتین (Vartiainen *et al.*, 2010)، کیتوزان

جدول ۱- پارامترهای زبری فیلم‌های نشاسته‌ای حاوی سطوح مختلف MMT در اندازه پوشش‌های مختلف.

نمونه	Scan size	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>q</sub> (nm)
PS-3% MMT	۱۰×۱۰ μm	۷۳/۵	۹۸/۲
	۵×۵ μm	۳۱/۲	۳۸/۸
	۳×۳ μm	۱۴/۰	۱۹/۱
	۱×۱ μm	۲/۹۰	۳/۷۰
	۵۰۰×۵۰۰ nm	۱/۸۴	۲/۲۹
PS-5% MMT	۱۰×۱۰ μm	۱۱۹	۱۴۷
	۵×۵ μm	۸۳/۸	۱۰۵
	۳×۳ μm	۷۶/۸	۱۰۳
	۱×۱ μm	۳۸/۷	۴۷/۷
	۵۰۰×۵۰۰ nm	۶/۱۱	۹/۱۱
PS-3% MMT-1% TiO <sub>2</sub>	۱۰×۱۰ μm	۷۱/۱	۸۷/۴
	۵×۵ μm	۲۰/۶	۲۶/۳
	۳×۳ μm	۱۲/۱	۱۵/۰
	۱×۱ μm	۲/۶۰	۳/۱۵
	۵۰۰×۵۰۰ nm	۰/۷۳	۰/۹۳
PS-5% MMT-1% TiO <sub>2</sub>	۱۰×۱۰ μm	۱۹۰	۲۴۳
	۵×۵ μm	۴۷/۸	۷۰
	۳×۳ μm	۳۰/۷	۴۵/۵
	۱×۱ μm	۲۴/۸	۳۱/۶
	۵۰۰×۵۰۰ nm	۱۰/۷	۱۲/۹



شکل ۱- تصاویر توپوگرافی AFM فیلم‌های: (a) PS-3%MMT، (b) PS-5%MMT، (c) PS-3%MMT-1%TiO<sub>2</sub> و (d) PS-5%MMT-1%TiO<sub>2</sub>.



شکل ۲- منحنی‌های توزیع فراوانی ارتفاع نقاط فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت (a) PS-3% MMT و (b) PS-5% MMT، (c) PS-3% MMT-1% TiO<sub>2</sub> و (d) PS-5% MMT-1% TiO<sub>2</sub> فیلم.

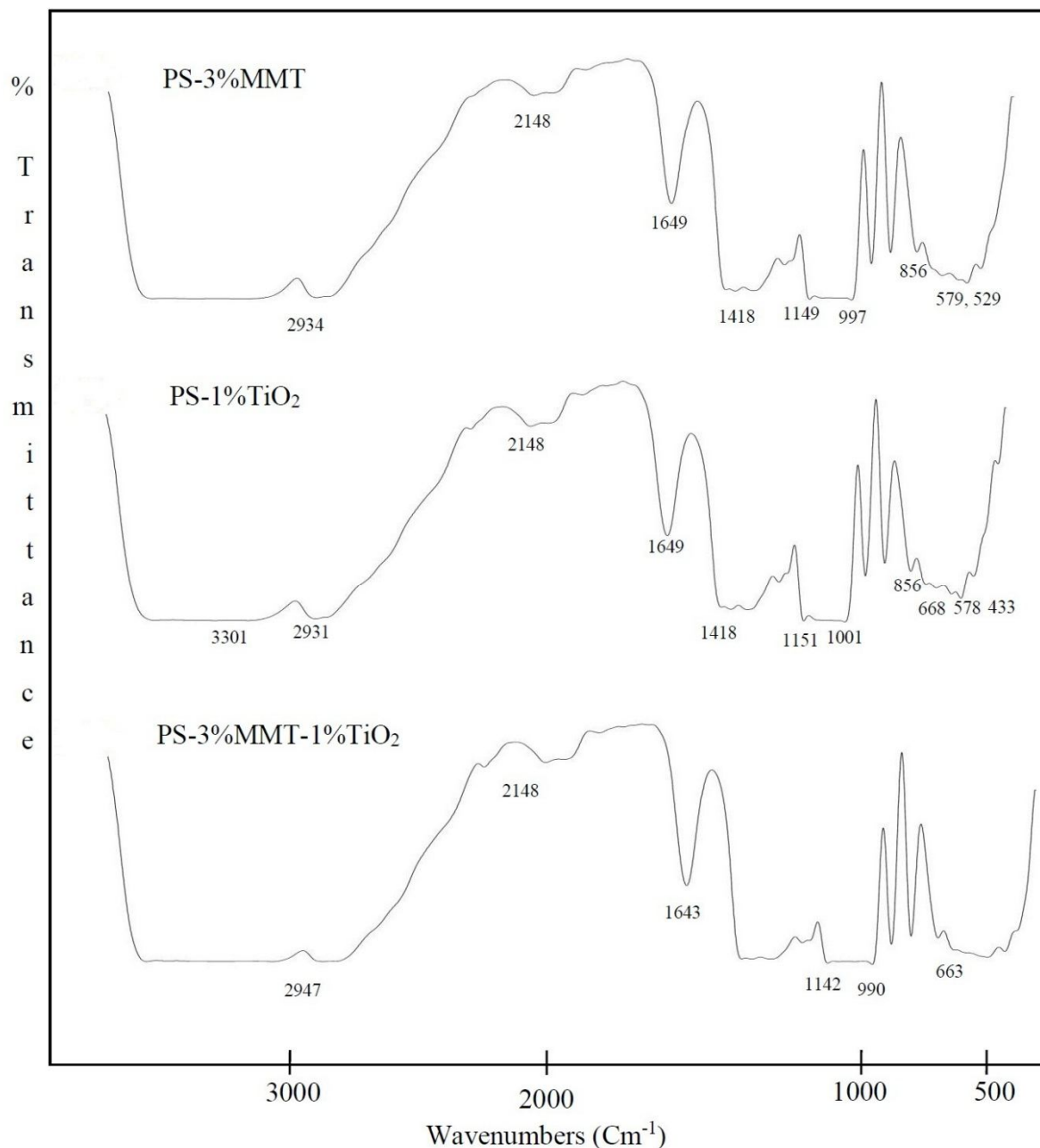
۹۹۰ در فیلم PS-MMT-TiO<sub>2</sub> شد. تغییرات مشاهده شده، مربوط به ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین عوامل O-H نانورس با نشاسته و یا OH<sup>+</sup>-Ti<sup>2+</sup> است. همچنین، مطابق گزارش ارائه‌شده توسط Diaz-Visurraga و همکاران (۲۰۱۰) که طیف فروسرخ کامپوزیت کیتوزان حاوی نانولوله‌های TiO<sub>2</sub> را مورد مطالعه قرار دادند، جابجایی محل فرکانس‌های مرتبط با پیوندهای ذکر شده، وجود برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین گروه‌های OH نشاسته و نانورس با Ti<sup>+</sup> را نشان می‌دهد. افزایش میزان جذب باندهای مربوط به پیوندهای خمشی C-

از سوی دیگر، تأثیر TiO<sub>2</sub> بر پیوند مربوط به اتصال اجزاء با O-H ملکول‌های آب در  $1649 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد، به طوری که با افزودن TiO<sub>2</sub>، جذب پرتوهای IR این پیوند به  $1643 \text{ cm}^{-1}$  منتقل گردید. نتایج مشابهی توسط Bruna و همکاران درباره اثر  $\text{Cu}^{2+}$ -MMT بر ساختار شیمیایی نانوکامپوزیت LDPE ارائه شده است (Bruna et al., 2012).

حضور نانوذرات TiO<sub>2</sub> موجب کاهش عدد موجی پیک مربوط به پیوند C-O-H از  $1151 \text{ cm}^{-1}$  و  $1001 \text{ cm}^{-1}$  به  $1142 \text{ cm}^{-1}$  و  $\text{cm}^{-1}$

TiO<sub>2</sub> نیز وجود پیوندهای هیدروژنی بین عوامل Al-OH و Si-OH نانورس با نشاسته و یا Ti<sup>2+</sup>-OH و همچنین برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین گروه‌های OH نشاسته و نانورس با TiO<sub>2</sub> را تأیید نمود.

H و O در طیف PS-MMT-TiO<sub>2</sub> نسبت به طیف PS-TiO<sub>2</sub> نیز فرضیه‌ی پیشین را تأیید نمود. افزایش پهنای باند و شدت جذب در ناحیه ۵۰۰-۸۰۰ Cm<sup>-1</sup> طیف فیلم PS-MMT-TiO<sub>2</sub> نشان‌دهنده‌ی برقراری پیوند بین نانوذرات با یکدیگر و با ماتریس پلیمری است. مقایسه‌ی طیف فیلم PS-MMT-TiO<sub>2</sub> با طیف فیلم PS-



شکل ۳- الگوی طیف فروسرخ زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته حاوی MMT، TiO<sub>2</sub> و مخلوط آن‌ها.

(2009 و PVA-MMT-ZnO (ملک‌پور و مدنی، ۲۰۱۲) گزارش شده است. این نتیجه در پژوهش Tang و همکاران (۲۰۰۹)، نیز مشاهده شد. آنها نشان دادند که با افزودن مخلوط نانورس و نانوذرات

نتایج مشابهی درباره‌ی تغییر محل پیک جذب فرکانس‌های پرتوهای فروسرخ توسط پیوندهای موجود در ساختار ترکیب نانوکامپوزیتی (Bin Ahmad *et al.*, Chitosan-MMT-Ag

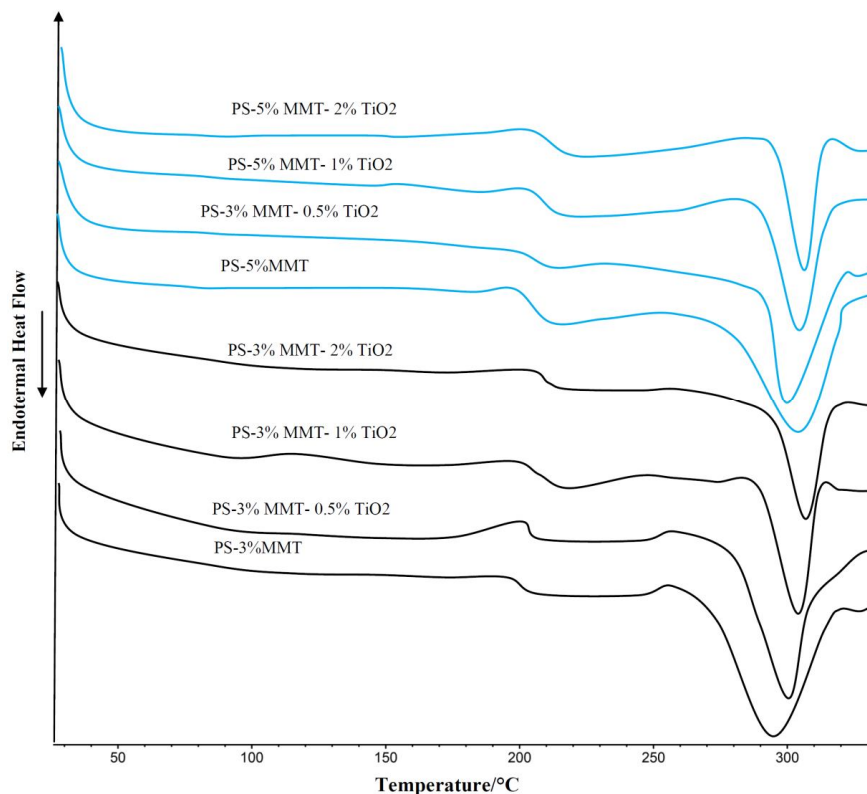


فیلم‌های نشاسته دارای ۳٪ و ۵٪ نانورس، به ترتیب یک پیک در دمای ۲۹۵/۱ و ۳۰۴/۶ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهند، که مربوط به دمای ذوب نواحی بلوری تشکیل شده طی آماده‌سازی فیلم و پدیده برگشت است. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است؛ با الحاق نانوذرات  $TiO_2$  به ساختار ماتریس فیلم‌های زیست‌نانو-کامپوزیت، دمای ذوب تغییر یافت. با افزودن ۰/۵ تا ۲ درصد نانوذره  $TiO_2$  به فیلم PS-3%MMT و PS-5%MMT، پیک ذوب فیلم‌ها به ترتیب از ۳۰۰ به ۳۰۶/۳ و از ۳۰۱/۹ درجه سانتی‌گراد به ۳۰۲/۱ درجه سانتی‌گراد منتقل شد. دمای ذوب، به درجه کامل بودن ساختار بخش‌های بلوری مربوط است و هر چه ساختار تکامل یافته‌تر باشد؛ دمای ذوب بالاتر خواهد بود. نانوذرات می‌توانند با تأثیر در نوع بلورهای تشکیل یافته در نواحی آمورف قابل بلوری شدن، موجب افزایش یا کاهش دمای ذوب شوند. نکته قابل توجه حاصل از نتایج به دست آمده، مشاهده عدم تأثیر چشمگیر و تفاوت اثر افزودن  $TiO_2$  بر دمای ذوب فیلم‌های PS-5%MMT در مقایسه با فیلم‌های PS-3%MMT است.

$TiO_2$  به فیلم کیتوزان و تشکیل ساختار جدید نانو کامپوزیت، جذب فرکانس‌های IR باندهای هیدروژنی در اعداد موجی پایین‌تر صورت گرفته است. Deka و Maji (۲۰۱۱) نیز طی پژوهشی در مورد خواص نانو ساختاری پلیمر چوب حاوی مخلوط نانولایه‌های رس و نانوذرات  $TiO_2$ ، کاهش شدت جذب و تغییر محل پیک‌های مربوط به پیوندهای هیدروژنی نسبت به طیف جذب IR پلیمر حاوی نانورس و قرار گرفتن آن در فرکانس‌های پایین‌تر به دلیل تشکیل پیوند بین گروه‌های عاملی نانوذرات با یکدیگر و با ماتریس بیوپلیمری و تشکیل ساختاری نوین را گزارش نمودند.

### خواص حرارتی

یکی از مهم‌ترین خواص مورد بررسی در فرآوری و کاربرد تکنولوژیکی نانو کامپوزیت‌های مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی، ویژگی‌های حرارتی می‌باشد. ویژگی‌های حرارتی از جنبه‌های شکل-پذیری، مقاومت و پایداری حرارتی و نفوذ پذیری فیلم‌های پلیمری اهمیت زیادی دارد. در شکل ۴ منحنی‌های DSC فیلم‌های نشاسته حاوی سطوح مختلف MMT و مخلوط آن با  $TiO_2$  آورده شده است.



شکل ۴- منحنی‌های DSC زیست نانو کامپوزیت نشاسته نرم‌شده حاوی سطوح مختلف MMT و  $TiO_2$ .

شده است. این نتیجه، با پژوهش Li و همکاران (۲۰۰۷) و Zhuang و همکاران (۲۰۰۹) به ترتیب درباره اثر  $TiO_2$  روی دمای ذوب فیلم‌های نانو کامپوزیت پلی کاپرولاکتون و پلی لاکتید مطابقت دارد.

افزایش دمای ذوب فیلم‌های PS-3%MMT نشان داد که افزودن و توزیع مناسب نانوذرات معدنی  $TiO_2$ ، موجب کاهش تحرک زنجیرهای آمیلوپکتین و تشکیل نواحی بلوری بیشتر در ماتریس فیلم

TiO<sub>2</sub> شده و بالطبع موجب عدم پخش فیزیکی نانوذرات TiO<sub>2</sub> در ماتریس فیلم می‌گردد. در این حالت، سازگاری بین فازهای مختلف نانوکامپوزیت کاهش یافته و دمای انتقال شیشه‌ای به مقدار جزئی افزایش می‌یابد. گزارش‌های مشابهی توسط سایر پژوهشگران درباره اثر نانوذرات TiO<sub>2</sub> بر T<sub>g</sub> فیلم‌های پلی‌لاکتیداسید (Zhuang *et al.*, 2007) و اتیلن‌وینیل‌الکل (EVOH) (Jimenez Rioboo *et al.*, 2008) ارائه شده است. همچنین بررسی انجام‌شده توسط Liao و Wu (۲۰۰۹) نشان داد، افزایش محتوی نانوذرات در فیلم زیست-تخریب‌پذیر پلی‌لاکتید-نشاسته-TiO<sub>2</sub> موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای شده است. این پژوهشگران بیان کردند، افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> تا حد معینی باعث افزایش T<sub>g</sub> فیلم حاصل می‌شود، بیشترین T<sub>g</sub> در غلظت ۱۰ درصد TiO<sub>2</sub> به دست آمد و در بیشتر از سطح ۱۰ درصد TiO<sub>2</sub>، دمای انتقال شیشه‌ای مجدداً کاهش یافت. علیرغم نتایج بدست‌آمده در پژوهش حاضر و مطالعات انجام‌شده توسط سایر محققان مبنی بر اثر چشمگیر افزودن نانوذرات TiO<sub>2</sub> بر خواص گرمایی فیلم‌های بیوپلیمری، نتایج بررسی‌های برخی از پژوهشگران می‌دهد، که حضور و افزایش محتوی TiO<sub>2</sub> در ساختار پلی‌لاکتیداسید (PLA) موجب تغییر دماهای ذوب نواحی بلوری و انتقال شیشه‌ای مربوط به نواحی آمورف نشده است (Zhu *et al.*, 2011; Buzarovska and Grozdanov, 2012).

### رنگ‌سنجی

شفافیت و رنگ از ویژگی‌های ظاهری مطلوب برای فیلم‌های مورد استفاده در صنایع بسته‌بندی بشمار می‌روند؛ زیرا به‌عنوان خواص پایه ماده جدید تولیدشده در نظر گرفته می‌شوند و در پذیرش محتوی بسته توسط مصرف‌کننده نقش به‌سزایی دارند (داداشی و همکاران، ۲۰۱۲). نشاسته فیلم‌هایی غیرشفاف تولید می‌کند که رنگ متمایل به زرد، حالتی کدر و بدون جلا دارند. بنابراین، بسته‌بندی مواد غذایی با چنین پوششی نمی‌تواند مقبولیت مناسب داشته و رضایت مصرف‌کننده را جلب نماید. از آنجا که اغلب نانوذرات دارای ابعاد کمتر از طول موج پرتوهای نوری هستند، انتظار می‌رود با پراکنش مناسب نانوذرات به-ویژه نانولایه‌های MMT در بستر پلیمر، تغییر محسوسی در شفافیت فیلم مشاهده نشود. البته اگر پراکنش به‌خوبی انجام نشده باشد یا نانوذرات مانند TiO<sub>2</sub> موجب بروز رنگ در نانوکامپوزیت حاصل شوند، تغییر شفافیت اجتناب‌ناپذیر است.

پارامترهای رنگی هانتر ( $L^*$ ،  $a^*$  و  $b^*$ )، اختلاف رنگ کلی ( $\Delta E$ )، اندیس زردی (YI) و اندیس سفیدی (WI) فیلم‌های نشاسته حاوی درصد‌های مختلف MMT و TiO<sub>2</sub> مورد مطالعه در این پژوهش در جدول ۲ نشان داده شده است.

پژوهش‌های انجام‌شده، گزارش شده است که افزایش غلظت TiO<sub>2</sub>، پایداری بلورهای تشکیل شده در ساختار فیلم را در برابر ذوب شدن افزایش داده است. اما همانطور که مشاهده گردید، روند مشابه این رفتار در فیلم‌های PS-5%MMT دیده نشد و افزایش میزان TiO<sub>2</sub> سبب انتقال پیک ذوب به دماهای کمتر گردید. نتایج مطالعات انجام-شده درباره اثر نانوذرات TiO<sub>2</sub> روی دمای ذوب فیلم‌های پلی-لاکتیداسید (Nakayama and Hayashi, 2007)، پلی‌لاکتید-نشاسته (Liao and Wu, 2008)، نتیجه اخیر به‌دست‌آمده را تأیید نمودند. آنها دلیل این پدیده این‌گونه بیان کردند که، نانوذرات TiO<sub>2</sub> به‌عنوان ناخالصی عمل نموده و با ایجاد مزاحمت و ممانعت از انتقال زنجیرها به سطح بلورها، سبب بروز اختلال در تشکیل، گسترش و رشد بلورهای منظم و منسجم در ساختار ماتریس بیوپلیمری و بالطبع کاهش دمای ذوب می‌شوند. با توجه به نتایج بدست‌آمده در این پژوهش و مقایسه آن با نتایج و دلایل گزارش‌شده توسط سایر محققان، به نظر مؤلفان، بروز این رفتار بدلیل توزیع غیریکنواخت و انبوه‌شدن نانوذرات در حضور مقادیر زیاد آنها است. در این حالت؛ به-علت کاهش نسبت ابعادی و کاهش سازگاری بین پرکننده‌ها غیرآلی و ماتریس آلی، نانوذرات قادر به ایفای مناسب نقش هسته‌زایی، اصلاح جهت‌گیری زنجیرها در ماتریس بیوپلیمری نشاسته و ایجاد بلورهای منظم دارای دمای ذوب زیاد نبوده است.

پارامتر مهم دیگر در بررسی خواص حرارتی، انتقال فاز مرتبه دوم یا دمای انتقال شیشه‌ای (T<sub>g</sub>) مربوط به نواحی بی‌شکل نانوبیوپلیمر است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، انتقال شیشه‌ای فیلم‌های نشاسته دارای ۳٪ و ۵٪ نانورس، به‌ترتیب در دمای ۱۹۹/۱ و ۲۰۳/۵ درجه سانتی‌گراد رخ داده است. با افزایش محتوی TiO<sub>2</sub> در هر یک از نانوکامپوزیت‌های ذکر شده، T<sub>g</sub> افزایش یافت؛ این افزایش نشان داد، نانوذرات TiO<sub>2</sub> در نواحی بی‌شکل نیز ساختار فشرده و منسجمی را تشکیل داده‌اند. افزایش تعداد و شدت پیوندهای هیدروژنی و الکترواستاتیک بین نانوذرات TiO<sub>2</sub> و MMT با هم و با زنجیرهای نشاسته، موجب کاهش فضای خالی، حجم آزاد و در نتیجه کاهش تحرک موضعی زنجیرهای آمیلوپکتین در ماتریس بیوپلیمری شده و T<sub>g</sub> افزایش یافته است. البته همان‌طور که مشاهده گردید؛ در حضور مقادیر زیاد MMT (سطح ۵٪)، روند و شدت افزایش T<sub>g</sub> ناشی از افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> در فیلم‌های PS-5%MMT-TiO<sub>2</sub> مشابه فیلم‌های PS-3%MMT-TiO<sub>2</sub> نیست. زیرا افزایش T<sub>g</sub> به تعداد گروه‌های عاملی ماتریس پلیمری و MMT که قادر به ایجاد پیوند با گروه‌های هیدروکسیل (-OH) موجود در سطح نانوذرات TiO<sub>2</sub> هستند، بستگی دارد. افزایش محتوی نانورس ضمن افزایش احتمال تجمع و کلوخه‌شدن MMT، سبب اشغال و کاهش تعداد محل‌های فعال زنجیرهای نشاسته جهت واکنش با

جدول ۲- پارامترهای رنگی فیلم‌های نشاسته نرم‌شده حاوی درصد‌های مختلف مخلوط MMT و TiO<sub>2</sub>.\*

WI	YI	ΔE	b*	a*	L*	ترکیب فیلم
۲۸/۲۴±۰/۱۹ <sup>a</sup>	-۲/۲۴±۰/۰۹ <sup>a</sup>	۲۶/۸۹±۰/۱۹ <sup>a</sup>	-۰/۴۴±۰/۰۳ <sup>a</sup>	-۰/۱۱±۰/۰۱ <sup>a</sup>	۲۸/۲۴±۰/۱۹ <sup>a</sup>	PS-3%MMT
۴۱/۵۳±۰/۳۹ <sup>b</sup>	-۲۹/۸۸±۰/۳ <sup>d</sup>	۴۱/۶۹±۰/۴ <sup>b</sup>	-۸/۸۳±۰/۰۸ <sup>c</sup>	-۰/۹۴±۰/۰۴ <sup>b</sup>	۴۲/۳۱±۰/۴ <sup>b</sup>	PS-3%MMT-0.5%TiO <sub>2</sub>
۴۹/۷۲±۰/۸۱ <sup>c</sup>	-۲۷/۲۳±۰/۷ <sup>c</sup>	۵۰/۱۹±۰/۷۷ <sup>c</sup>	-۹/۶۵±۰/۱۳ <sup>d</sup>	-۱/۷۹±۰/۱ <sup>c</sup>	۵۰/۶۹±۰/۸ <sup>c</sup>	PS-3%MMT-1%TiO <sub>2</sub>
۵۹/۲۲±۰/۹۵ <sup>d</sup>	-۱۸/۹۲±۰/۱ <sup>b</sup>	۵۹/۲۲±۰/۸۸ <sup>d</sup>	-۷/۹۵±۰/۲۹ <sup>b</sup>	-۲/۳۱±۰/۰۲ <sup>d</sup>	۶۰/۰۷±۰/۹ <sup>d</sup>	PS-3%MMT-2%TiO <sub>2</sub>
۲۸/۸۶±۰/۰۷ <sup>a</sup>	-۲/۴۵±۰/۰۱ <sup>a</sup>	۲۷/۵۱±۰/۰۷ <sup>a</sup>	-۰/۴۹±۰/۰۲ <sup>a</sup>	-۰/۱۲±۰/۰۱ <sup>a</sup>	۲۸/۸۶±۰/۰۷ <sup>a</sup>	PS-5%MMT
۴۲/۲۶±۰/۰۴ <sup>b</sup>	-۲۹/۷±۰/۵ <sup>d</sup>	۴۲/۴۵±۰/۰۸ <sup>b</sup>	-۸/۹۳±۰/۱۶ <sup>c</sup>	-۱/۰۰±۰/۱۳ <sup>b</sup>	۴۲/۹۶±۰/۰۷ <sup>b</sup>	PS-5%MMT-0.5%TiO <sub>2</sub>
۵۰/۳۷±۰/۱۸ <sup>c</sup>	-۲۶/۵۷±۰/۱ <sup>c</sup>	۵۰/۸۱±۰/۱۸ <sup>c</sup>	-۹/۵۴±۰/۱۲ <sup>d</sup>	-۱/۸۵±۰/۰۹ <sup>c</sup>	۵۱/۳۳±۰/۸۵ <sup>c</sup>	PS-5%MMT-1%TiO <sub>2</sub>
۵۹/۶۸±۰/۱۳ <sup>d</sup>	-۱۸/۶۶±۰/۱۳ <sup>b</sup>	۵۹/۶۷±۰/۱۰ <sup>d</sup>	-۷/۹±۰/۱۲ <sup>b</sup>	-۲/۳۴±۰/۰۲ <sup>d</sup>	۶۰/۵۳±۰/۰۷ <sup>d</sup>	PS-5%MMT-2%TiO <sub>2</sub>

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

همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، با افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> در فیلم‌های حاوی ۳ و ۵٪ نانورس، ΔE و WI فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی بطور معنی‌داری افزایش یافتند که نشان‌دهنده تغییر شفافیت و وضوح فیلم‌ها در اثر افزودن TiO<sub>2</sub> می‌باشد. از جمله پارامترهای توصیفی دیگر، می‌توان به اندیس زردی (YI) اشاره نمود. برخلاف ΔE و اندیس سفیدی، اندیس زردی در فیلم حاوی ۳٪ نانورس با افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> از صفر به ۰/۵٪، بطور مشخصی از ۲/۲۴- به ۲۹/۸۸- کاهش و با افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> به ۲٪، به ۱۸/۹۲- افزایش یافت. این روند در تغییرات اندیس زردی فیلم‌های حاوی ۵٪ نانورس با افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> از صفر به ۲٪، نیز مشاهده شد. مطابق نتایج به‌دست آمده، اختلاف قابل‌توجهی بین تغییرات پارامترها و شاخص‌های رنگی نمونه‌های بدون TiO<sub>2</sub> و ۰/۵ درصد TiO<sub>2</sub> در مقایسه با فیلم‌های حاوی مقادیر بیشتر TiO<sub>2</sub> وجود دارد. ایجاد این تفاوت چشمگیر در اثر افزودن مقادیر کم TiO<sub>2</sub> به ماتریس پلیمری، حاکی از خاصیت سفیدکنندگی خیلی قوی TiO<sub>2</sub> است. به‌طور کلی، دلیل تغییرات ایجادشده در خصوصیات رنگی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی تولید شده، را می‌توان به دو اثر همزمان تفرق نور به‌دلیل شاخص پراکندگی زیاد نور (>۲/۵) توسط نانوذرات TiO<sub>2</sub> و پوشاندن مؤثر رنگ‌های سرخ و زرد توسط رنگ سفید آن نسبت داد. در پژوهشی Tasakaya و همکاران (۲۰۱۰) اثر نانوذرات TiO<sub>2</sub> در غلظت‌های صفر تا ۰/۵ درصد را بر خواص رنگی پروتئین‌های ژلاتین بررسی و گزارش کردند که افزودن نانوذرات TiO<sub>2</sub> به مقدار ۰/۱ درصد نیز موجب افزایش معنی‌دار روشنایی و سفیدی و کاهش سرخی و زردی محصول شده است. مطالعه Bruna و همکاران (۲۰۱۲) روی نانوکامپوزیت LDPE-MMT-Cu<sup>2+</sup> نیز نشان داد، که با افزایش محتوی نانوذرات میزان روشنایی کاهش و میزان اختلاف رنگ کلی افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج می‌توان استنباط کرد که در فیلم‌های PS-MMT-TiO<sub>2</sub>، بدلیل قدرت زیاد سفیدکنندگی نانوذرات TiO<sub>2</sub> و عدم تأثیر نانولایه‌های MMT دارای ساختار ورقه‌ای بر شفافیت و پارامترهای رنگی؛ غلظت نانوذرات TiO<sub>2</sub> حتی در مقادیر بسیار کم،

مطابق انتظار، افزودن MMT اثر معنی‌داری بر پارامترها و شاخص‌های رنگی فیلم زیست‌نانوکامپوزیت نداشت. این مسئله به ماهیت ورقه‌های MMT که دارای ضخامت ۱ nm هستند، مرتبط می‌شود و نشان داد که توزیع به‌خوبی انجام شده است. نتایج مشابهی در مورد تأثیر نانورس در غلظت‌های کم بر شفافیت فیلم آگار گزارش شده است (Rhim et al., 2011). پژوهش‌های سایر محققان درباره‌ی اثر MMT بر شفافیت و پارامترهای رنگی فیلم‌های کربوکسی‌متیل سلولوز (فخری و همکاران، ۲۰۱۲) و پلی‌لاکتیک‌اسید (داداشی و همکاران، ۲۰۱۲) نشان داد که افزودن نانورس تغییری در پارامتر L\* فیلم‌ها ایجاد نکرده، اما مقدار زردی را افزایش داده است. برخلاف این نتایج، نوشیروانی و همکاران (۲۰۱۲) با افزودن MMT به نشاسته، ضمن عدم مشاهده تغییر وضوح و روشنایی نمونه‌ها، شاهد کاهش زردی فیلم‌ها بودند.

با افزودن نانوذرات TiO<sub>2</sub>، تغییرات قابل ملاحظه‌ای در ویژگی‌های رنگی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی مشاهده گردید. در فیلم‌های حاوی ۳٪ نانورس، با افزودن ۰/۵ و ۱٪ نانوذره‌ی TiO<sub>2</sub>، به‌ترتیب ۴۹/۴٪ و ۷۹/۵٪ افزایش در میزان روشنایی ایجاد شد و فیلم PS-TiO<sub>2</sub>-2%MMT-3% بیشترین افزایش در میزان روشنایی یعنی ۱۱۲/۷٪ را نشان داد. این افزایش در فیلم‌های حاوی ۵٪ نانورس و ۰/۵ و ۱٪ نانوذرات TiO<sub>2</sub>، به ترتیب ۴۸/۸، ۷۷/۸ و ۱۰۹/۷٪ بود. در تمامی این فیلم‌ها با افزایش TiO<sub>2</sub>، پارامترهای a\* و b\* کاهش یافتند. به‌عبارتی دیگر، میزان روشنایی و سفیدی فیلم‌ها افزایش یافته و از میزان سرخی و زردی آنها کاسته شد. برای توصیف بهتر تغییرات رنگی در اثر افزودن TiO<sub>2</sub> می‌توان از پارامترهای دیگر استفاده کرد. از مهم‌ترین این پارامترها اختلاف رنگ کلی (ΔE) و اندیس سفیدی (WI) می‌باشند. در واقع ΔE، میزان انحراف رنگ نمونه از صفحه استاندارد را نشان داده و معیار سنجش تغییر شفافیت فیلم‌ها است. هرچه ΔE یک نمونه کمتر باشد، نشان‌دهنده شفاف‌تر و نزدیک‌تر بودن پارامترهای رنگی آن فیلم به پارامترهای صفحه استاندارد است (قتبزاده و همکاران، ۲۰۱۰).

مهم‌ترین فاکتور تعیین‌کننده‌ی رنگ فیلم‌ها است.

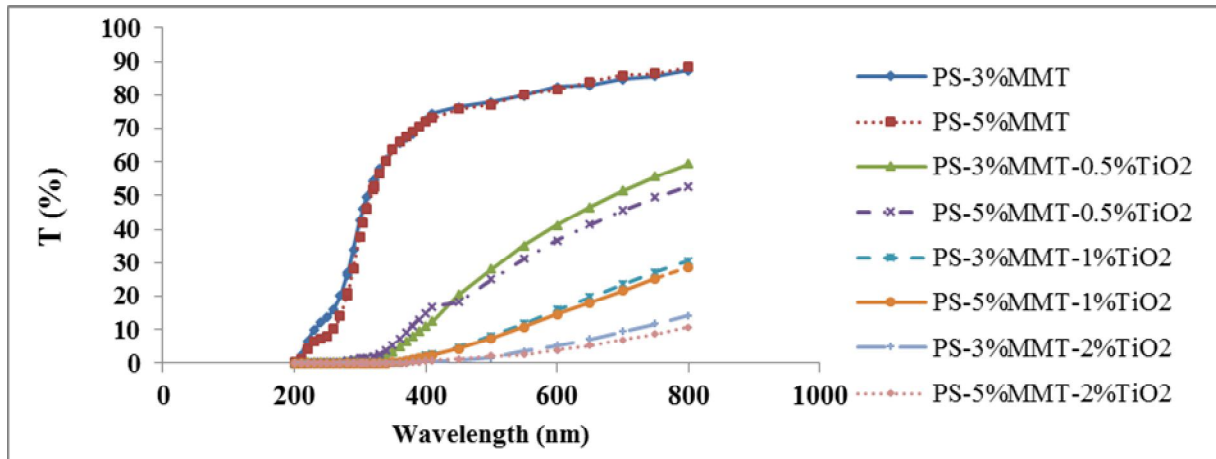
### میزان عبور نور و کدورت فیلم‌ها

برخی از محصولات غذایی به‌حدی نسبت به نور حساسند که رنگ، بو و طعم آنها با حداقل اکسیداسیون حاصل از تأثیرات نور، دچار تغییرات شدیدی می‌شود، بنابراین محافظت از محتویات بسته در برابر ورود نور ضروری به‌نظر می‌رسد. از بازدارنده‌های قوی در برابر اثرات پرتوهای مضر نور فرابنفش می‌توان به اکسیدهای فلزی و بویژه  $\text{TiO}_2$  اشاره کرد. از  $\text{TiO}_2$  می‌توان در ترکیب پلیمرهای بسته‌بندی مواد غذایی به‌منظور حفاظت از محتویات بسته در برابر اکسیداسیون نوری استفاده نمود. تصاویر فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی حاوی

درصدهای مختلف نانورس و  $\text{TiO}_2$  در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده شد که افزایش غلظت نانورس تأثیری بر ظاهر فیلم‌ها ندارد و فیلم‌های حاصل شفاف هستند، اما نمونه‌های دارای ۰/۵ درصد  $\text{TiO}_2$  نیمه‌مات و فیلم‌های حاوی ۲ درصد  $\text{TiO}_2$  کاملاً مات و دارای رنگ سفید بودند. علت افزایش کدورت فیلم‌های نانوکامپوزیتی، ماهیت نانوذرات معدنی و عدم حلالیت آنها در ماتریس آلی بود. با این وجود، MMT به‌علت حضور در غلظت‌های پایین (کمتر از ۶ درصد) و کوچکتر بودن ضخامت لایه‌ها از طول موج پرتوهای نوری، قادر به بازتاب و شکستن نور نبود (Bruna *et al.*, 2012). اما مقادیر زیاد ضریب شکست نور نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، و ماهیت رنگی آن سبب کدر و مات‌شدن فیلم‌ها حتی در محتوی کم گردید.



شکل ۵- ظاهر فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی نشاسته‌ای حاوی مخلوط نانوذرات MMT و  $\text{TiO}_2$ : (a) PS-3%MMT، (b) PS-3%MMT-0.5% $\text{TiO}_2$ ، (c) PS-3%MMT-1% $\text{TiO}_2$ ، (d) PS-3%MMT-2% $\text{TiO}_2$ ، (e) PS-5%MMT، (f) PS-5%MMT-0.5% $\text{TiO}_2$ ، (g) PS-5%MMT-1% $\text{TiO}_2$  و (h) PS-5%MMT-2% $\text{TiO}_2$ .



شکل ۶- الگوی عبور امواج طیف UV-Vis فیلم‌های نشاسته نرم‌شده حاوی سطوح مختلف مخلوط MMT و TiO<sub>2</sub>.

توزیع نانولایه‌ها بستگی دارد. با افزایش محتوی این دو اکسید فلزی در ساختار شیمیایی نانورس، میزان عبور اشعه UV کاهش می‌یابد. نانورس‌های Smectite غنی از Al مانند MMT دارای میزان عبور UV کمتری نسبت به انواع حاوی از Fe هستند (Hoang-Minh *et al.*, 2010, 2011)

افزودن ۰/۵ درصد نانوذره TiO<sub>2</sub>، به فیلم PS-3%MMT، به ترتیب موجب کاهش عبور پرتوهای UV نواحی A، B و C به ۰/۲۸، ۰/۷۹ و ۵/۱۹ درصد گردید. افزودن مقادیر بیشتر TiO<sub>2</sub> بر عبور پرتوهای UV طیف‌های C و B تأثیر معنی‌داری نداشت، اما موجب کاهش معنی‌دار عبور امواج در ناحیه A شد. به‌طوری‌که میزان پرتوهای عبوری PS-3%MMT-1%TiO<sub>2</sub> و PS-5%MMT-1%TiO<sub>2</sub> به ترتیب از ۵/۱۹ به ۰/۵۱ درصد و از ۴/۸ به ۰/۵۳ درصد کاهش یافت.

شکل ۶ تغییرات درصد نور تابشی عبوری از فیلم‌های نشاسته حاوی سطوح مختلف نانورس و TiO<sub>2</sub> در دامنه طول موج ۸۰۰-۲۰۰ را نشان می‌دهد. به‌منظور بررسی دقیق‌تر و مقایسه اثرات نانورس و TiO<sub>2</sub> بر میزان عبور پرتوهای نواحی مختلف نوری، طول موج‌های ۲۴۰، ۳۰۰، ۳۶۰، ۶۰۰ nm به ترتیب به عنوان شاخص طول موج‌های نواحی UV-C (۲۸۰-۲۰۰ nm)، UV-B (۳۲۰-۲۸۰ nm) و UV-A (۴۰۰-۳۲۰ nm) در نظر گرفته شده و نتایج مربوط به میزان عبور نور آنها و کدورت فیلم‌ها در جدول ۳ آورده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نانورس در ماتریس نشاسته، درصد عبور امواج ناحیه UV-C و ناحیه UV-B بطور معنی‌داری کاسته شده است، اما تغییری در میزان عبور امواج UV-A ایجاد نشده است. میزان توانایی نانورس در بلوکه نمودن پرتوهای UV به دو پارامتر محتوی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> یا Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و نحوه

جدول ۳- میزان عبور پرتوهای طیف‌های مختلف نوری و کدورت فیلم‌های PS حاوی مخلوط MMT و TiO<sub>2</sub>.\*

Opacity	Visible (600 nm) T (%)	UVA (360 nm) T (%)	UVB (300 nm) T (%)	UVC (240 nm) T (%)	ترکیب فیلم
۰/۴۳±۰/۰۴ <sup>a</sup>	۸۲/۶۰±۱/۷۰ <sup>a</sup>	۶۵/۷۶±۳/۱۴ <sup>a</sup>	۴۲/۷۵±۴/۰۳ <sup>a</sup>	۱۲/۴۹±۲/۷۶ <sup>a</sup>	PS-3%MMT
۲/۰۰±۰/۰۶ <sup>b</sup>	۴۱/۳۲±۱/۵۰ <sup>b</sup>	۵/۱۹±۰/۵۳ <sup>b</sup>	۰/۷۹±۰/۲۳ <sup>c</sup>	۰/۲۸±۰/۰۶ <sup>c</sup>	PS-3%MMT-0.5%TiO <sub>2</sub>
۳/۹۷±۰/۱۸ <sup>d</sup>	۱۶/۰۰±۳/۱۴ <sup>d</sup>	۰/۵۱±۰/۲۳ <sup>c</sup>	۰/۰۲±۰/۰۰ <sup>c</sup>	۰/۰۲±۰/۰۰ <sup>c</sup>	PS-3%MMT-1%TiO <sub>2</sub>
۶/۷۷±۰/۱۶ <sup>f</sup>	۵/۳۰±۰/۵۲ <sup>e</sup>	۰/۰۵±۰/۰۳ <sup>c</sup>	۰/۰۲±۰/۰۰ <sup>c</sup>	۰/۰۲±۰/۰۰ <sup>c</sup>	PS-3%MMT-2%TiO <sub>2</sub>
۰/۵۲±۰/۰۵ <sup>a</sup>	۸۱/۵۷±۰/۵۰ <sup>a</sup>	۶۴/۶۰±۴/۲۳ <sup>a</sup>	۳۸/۱۳±۵/۶۰ <sup>b</sup>	۷/۸±۲/۷۸ <sup>b</sup>	PS-5%MMT
۲/۳۲±۰/۰۴ <sup>c</sup>	۳۶/۶۷±۱/۸۶ <sup>c</sup>	۴/۸±۰/۷۷ <sup>b</sup>	۱/۳۳±۰/۱۸ <sup>c</sup>	۰/۲۹±۰/۰۹ <sup>c</sup>	PS-5%MMT-0.5%TiO <sub>2</sub>
۴/۳۲±۰/۳۶ <sup>e</sup>	۱۴/۵۳±۲/۵۸ <sup>d</sup>	۰/۵۲±۰/۲۲ <sup>c</sup>	۰/۰۳±۰/۰۱ <sup>c</sup>	۰/۰۲±۰/۰۰ <sup>c</sup>	PS-5%MMT-1%TiO <sub>2</sub>
۷/۰۲±۱/۳۱ <sup>g</sup>	۳/۸۸±۱/۴۳ <sup>e</sup>	۰/۰۸±۰/۰۴ <sup>c</sup>	۰/۰۲±۰/۰۰ <sup>c</sup>	۰/۰۲±۰/۰۰ <sup>c</sup>	PS-5%MMT-2%TiO <sub>2</sub>

\*مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، حروف غیریکسان در هر ستون علامت اختلاف معنادار است.

درصدگردید. افزودن مقادیر بیشتر TiO<sub>2</sub> موجب کاهش معنی‌دار درصد عبور امواج شد، به‌طوری‌که میزان پرتوهای عبوری PS-3%MMT-1%TiO<sub>2</sub> و PS-5%MMT-1%TiO<sub>2</sub> به ترتیب به ۵/۳ و ۳/۸۸ درصد کاهش یافت. با توجه به مشاهده اختلاف معنی‌دار

افزودن نانوذرات TiO<sub>2</sub> به ترکیب فیلم‌های حاوی ۳ و ۵ درصد MMT، موجب کاهش معنی‌دار درصد عبور پرتوهای نوری در طیف مرئی شده و افزودن ۰/۵ درصد نانوذره TiO<sub>2</sub>، به فیلم دارای ۳ و ۵ درصد نانورس، به ترتیب موجب کاهش عبور پرتوها به ۴۱/۳۳ و ۳۶/۷

زیست‌نانو کامپوزیت، برقراری برهمکنش‌های هیدروژنی و الکترواستاتیک بین ترکیبات غیرآلی  $TiO_2$  و نانورس با گروه‌های عاملی ماتریس آلی پلیمری را نشان داد. در نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، پخش مناسب نانو پرکننده‌ی  $TiO_2$  در درون شبکه پلیمری قابل مشاهده است. تصاویر توپوگرافی سطح فیلم‌ها نشان داد که زبری سطح تحت تأثیر نانوذرات افزوده شده قرار گرفته است. با توجه به نتایج آزمون خواص حرارتی، فیلم‌های PS-MMT- $TiO_2$  دارای دمای ذوب و  $T_g$  بیشتری نسبت به فیلم PS-MMT بود. همچنین، فیلم‌های زیست‌نانو کامپوزیتی حاوی نانورس و  $TiO_2$  تولید شده در این پژوهش دارای توانایی لازم جهت ممانعت از نفوذ پرتوهای نوری مضر به درون بسته‌های محتوی مواد خوراکی را نشان دادند، اما اثر  $TiO_2$  بر کاهش عبور امواج نوری بیشتر از MMT است، به طوری که پلیمر دارای ۱٪ نانوذره  $TiO_2$  (حداکثر مقدار توصیه شده FDA در مواد غذایی)، قادر به بلوکه نمودن ۷۷/۲٪ پرتوهای نور مرئی و بیش از ۹۹٪ امواج فرابنفش بود.

#### قدردانی

از ستاد ویژه فناوری نانو برای تقبل بخشی از هزینه‌های این پژوهش سپاس‌گزاری می‌شود. مولفان کمال تشکر از شرکت مهارفن ابزار (تهران) و پژوهشگاه پلیمر دانشگاه صنعتی سهند تبریز به ترتیب برای انجام آزمایش‌های AFM و DSC را دارند.

درصد عبور پرتوهای UV فیلم‌های حاوی مخلوط نانوذرات MMT و  $TiO_2$  با فیلم‌های حاوی MMT و عدم وجود اختلاف با فیلم‌های دارای نانوذرات  $TiO_2$ ، پتانسیل و توانایی بسیار زیاد نانوذرات فلزی در بلوکه نمودن امواج مخرب UV و محافظت از محتویات بسته در مقابل زیان‌های ناشی از آنها کاملاً مشخص گردید. عدم عبور پرتوهای UV از فیلم‌های زیست‌نانو کامپوزیتی، بدلیل جذب شدید یا تفرق این پرتوها توسط نانوذرات  $TiO_2$  است. مکانیزم جذب پرتوهای UV توسط  $TiO_2$ ، استفاده از فوتون‌های پراثری نوری دارای طول موج کمتر از ۳۵۰nm برای افزایش تحرک الکترون‌های لایه ظرفیت و انتقال آنها به لایه پیوندی می‌باشد (ملک‌پور و براتی، ۲۰۱۱). نتایج بدست‌آمده با گزارش ارائه شده توسط Zhou و همکاران درباره اثر نانوذرات بر کدورت و میزان عبور پرتوهای نوری فیلم پروتئین آب‌پنیر مطابقت دارد (Zhou et al., 2009). در پژوهشی دیگر، Li و همکاران ضمن تأیید این نتایج، نشان دادند که کاهش میزان عبور پرتوهای نواحی UV-A و UV-B از فیلم نانو کامپوزیتی WPI- $TiO_2$  نسبت به افزایش غلظت  $TiO_2$  از رابطه لگاریتمی مرتبه اول پیروی می‌کند (Li et al., 2011).

#### نتیجه‌گیری

با استفاده از روش قالب‌ریزی، زیست‌نانو کامپوزیت‌های PS-MMT و MMT- $TiO_2$  تهیه شدند. بررسی ساختار ملکولی

#### منابع

- 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.
- Al-Sagheer, F.A. and Merchant, S. 2011. Visco-elastic properties of chitosan-titania nano-composites. *Carbohydrate Polymer*, 85, 356-362.
- Bin Ahmad, M., Shameli, K., Darroudi, M., Yunus W.M.Z.W. and Ibrahim, N.A. 2009. Synthesis and Characterization of Silver/Clay/Chitosan Bionanocomposites by UV-Irradiation Method. *American Journal of Applied Sciences*, 6, 12, 2030-2035.
- Bruna, J.E., Penaloza, A., Guarda, A., Rodriguez, F. and Galotto, M.J. 2012. Development of MtCu2+/LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging. *Applied Clay Science*, 58, 79-87.
- Buzarovska, A. and Grozdanov, A. 2012. Biodegradable Poly (L-Lactic Acid)/ $TiO_2$  Nanocomposites: Thermal Properties and Degradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 4, 2187-2193.
- Casariogo, A., Souza, B.W.S., Cerqueira, M.A., Teixeira, J.A., Cruz, L., Di'az, R. and Vicente, A.A. 2009. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, 23, 1895-1902.
- Cerrada, M.L., Cristina Serrano, C., Chaves, M.S., Garcia, M.F., Martin, F.F., de Andres, A., Rioboo, R.J.J., Kubacka, A., Ferrer, M., and Garcia, M.F., 2008. Self-Sterilized EVOH- $TiO_2$  Nanocomposites: Interface Effectson Biocidal Properties. *Advanced Functional Materials*, 18, 1949-1960.
- Chung, Y. L., Ansari, S., Estevez, L., Hayrapetyan, S., Giannelis, E. P. and Lai, H. M. 2010. Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymer*, 79, 391-396.
- Dadashi, S., Mousavi, S.A., Emam D-Jomeh, Z. and Oromiehie, A. 2012. Films Based on Poly (lactic acid) Biopolymer: Effect of Clay and Cellulosic Nanoparticles on their Physical, Mechanical and Structural Properties. *Iranian Journal of Polymer*, 25, 2, 127-136.
- 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.

- Diaz-Visurraga, J., Mele'ndrez, M.F., Garcia, A., Paulraj, M. and Cardenas, G. 2010. Semitransparent Chitosan-TiO<sub>2</sub> Nanotubes Composite Film for Food Package Applications. *J. Applied Polymer Science*, 116, 3503–3515.
- Fakhri, L.A., 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*, 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., Almasi, H and Entezami, A.A. 2010. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 4, 697-702.
- Hernandez, O., Emaldi, U. and Tovar, J. 2008. In vitro digestibility of edible films from various starch sources. *Carbohydrate Polymer*, 71, 648–655.
- Hoang-Minh, T., Le, T.H., Kasbohm, J. and Gieré, R. 2010. UV-protection characteristics of some clays. *Applied Clay Science*, 48, 349–357.
- Hoang-Minh, T., Le, T.H., Kasbohm, J. and Gieré, R. 2011. Substituting non-natural agents in UV-protection cream by a mixture of clay with Ganoderma pfeifferi extract. *Applied Clay Science*, 53, 66–72.
- Jimenez Rioboo, R.J., Serrano-Selva, C., Fernandez-Garcia, M., Cerradab, M.L., Kubacka, A., Fernandez-Garcia, M. and de Andres, A. 2008. Acoustic and optical phonons in EVOH-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films: Effect of aggregation. *Journal of Luminescence*, 128, 851–854.
- Liao, H.T. and Wu, C.S. 2008. New Biodegradable Blends Prepared from Polylactide, Titanium Tetraisopropylate, and Starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 2280–2289.
- Li, L. H., Deng, J. C., Deng, H. R., Liu, Z. L., and Li, X. L. 2010. Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films. *Chemical and Engineering Journal*, 160, 378–382.
- Li, R., Nie, K., Pang, W. and Zhu, Q. 2007. Morphology and properties of organic-inorganic hybrid materials involving TiO<sub>2</sub> and poly (ε-caprolactone), a biodegradable aliphatic polyester. *Journal of Biomedical Materials Research part A*, 114-122.
- 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.
- Majdzadeh, K. and Nazari, B., 2010. Improving the mechanical properties of thermoplastic starch poly vinyl alcohol clay nanocomposites. *Composte Science and Technology*, 70, 1557-1563.
- Mallakpour, S. and Barati, A., 2011. Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly (vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 71, 2011, 391–398.
- Mallakpour, S. and Madani, M. 2012. Transparent and thermally stable improved poly (vinyl alcohol)/Cloisite Na<sup>+</sup>/ZnO hybrid nanocomposite films: Fabrication, morphology and surface properties. *Progress in Organic Coatings*, 74, 520– 525.
- Ma, X., Chang, P. R., Yang, J., and Yu, J. 2009. Preparation and properties of glycerol plasticized-peastarch/zinc oxide-starch bionanocomposites. *Carbohydrate Polymer*, 75, 472–478.
- Nakayama, N. and Hayashi, T. 2007. Preparation and characterization of poly (L-lactic acid)/TiO<sub>2</sub> nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1255-1264.
- 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*, 24, 5, 391-402.
- Park, S. K., Hettiarachy, N. S. and Were L., 2000. Degradation behavior of soy protein-wheat gluten films in simulated soil conditions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 60-68.
- Perez-Mateos, M., Montero, P. and Gomez-Guillen, M.C. 2009. Formulation and stability of biodegradable films made from cod gelatin and sunflower oil blends. *Food Hydrocolloids*, 23, 53–61.
- 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.
- Ray, S.S. and Bousmina, M., 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50, 962–1079.
- 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 Polymer*, 86, 691-699.
- Rhim, J.W., Lee, S.B. and Hong, S.I. 2011. Preparation and Characterization of Agar/Clay Nanocomposite Films: The Effect of Clay Type. *Journal of Food Science*, 76, 3, 40-48.
- Sothornvit, R., Rhim, J. W. and Hong, S.I. 2009. Effect of nano clay type on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite films. *Journal of Food Engineering*. 91, 468–473.

- Taskaya, L., Chen, Y.C. and Jaczynski, J. 2010. Color improvement by titanium dioxide and its effect on gelation and texture of proteins recovered from whole fish using isoelectric solubilization/precipitation. *LWT-Food Science and Technology*, 43, 401-408.
- Tunç, S. and Duman, O. 2011. Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/ montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release. *LWT-Food Science and Technology*, 44, 465-472.
- Vartiainen, J., Tammelin, T., Pere, J., Tapper, U. and Harlin, A. 2010. Biohybrid barrier films from fluidized pectin and nanoclay. *Carbohydrate Polymer*, 82, 989-996.
- Yin, M., Li, C., Guan, G., Yuan, X., Zhang, D. and 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.
- Zhuang, W., Liu, J., Zhang, J.H., Hu, B.X. and Shen, J. 2009. Preparation, Characterization, and Properties of TiO<sub>2</sub>/PLA Nanocomposites by In Situ Polymerization. *Polymer Composites*, 1074-1080.
- Zhu, Y., Buonocore, G.G., Lavorgna, M. and Ambrosio, L. 2011. Poly (lactic acid)/Titanium Dioxide Nanocomposite Films: Influence of Processing Procedure on Dispersion of Titanium Dioxide and Photocatalytic Activity. *Polymer Composites*, 519- 528.





## The Effects of TiO<sub>2</sub> and Montmorillonite Nanofillers on Structural, Thermal and Optical Properties of Starch based Nanobiocomposite Films

S. A. Oleyaei<sup>1</sup>, B. Ghanbarzadeh<sup>2\*</sup>, A. A. Moayed<sup>3</sup>, F. Abbasi<sup>4</sup>

Received: 2015.02.01

Accepted: 2015.06.04

**Introduction:** Biodegradable films for food packaging applications have attracted an increasing amount of consideration over the last two decades, predominantly due to environmental pollution and the realization that our petroleum resources are not infinite. Starch, which is one of the natural biopolymers, has been considered as one of the best candidates primarily because of its processibility, availability and price. The main disadvantages of starch films are their pronounced hydrophilic character therefore; they are permeable to water vapor and have usually poor mechanical properties. However, these features can be significantly improved by blending with nanodimension materials such as Montmorillonite (MMT) and Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). The main reason for this improvement in comparison with conventional composites is the large surface area which results in high interactions between the nanofillers and polymer when these nano-materials are well dispersed. The behavior of nanocomposite films has been depended to the dispersion of the nanoparticles in the polymer matrix. MMT as a one-dimensional (1D) material is the most commonly used layered silicates. TiO<sub>2</sub> as three-dimensional (3D) nanoparticle has been investigated most widely because it is inert, inexpensive and, has a high refractive index with UV shielding potential. The study on films with different dimensions of nanofillers simultaneously is rarely reported. MMT and TiO<sub>2</sub> as two inorganic nanofillers have different shapes and structures, so the combination of TiO<sub>2</sub> and MMT apparently had a synergistic effect on the starch film properties. The aim of this study was to control particle agglomeration and investigate the synergistic effect of combination of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and MMT layers and on the surface topography, color, and thermal properties of plasticized starch-MMT-TiO<sub>2</sub> nanocomposites.

**Materials and methods:** First, 100 ml of potato starch solution with a concentration of 4% (w/v) was prepared by dispersion of the starch in distilled water and was gelatinized at 80°C for 15 min. Different levels of MMT (3 and 5% w/w starch) and TiO<sub>2</sub> (0.5, 1 and 2% w/w starch) were dissolved in distilled water and were added to the gelatinized starch after treatment with ultrasound for 30 min. Glycerol, as a plasticizer, with concentrations of 50% (w/w starch) were added to the filmogenic solution. The plasticized starch (PS) based filmogenic solutions were dried in an oven at 45 °C for 15 hours. The surface roughness and topography and thermal properties of the films were determined through atomic force microscopy (AFM) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis, respectively. Fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy in the range of 4000 to 400 cm<sup>-1</sup>. UV-Vis spectroscopy was employed to evaluate the absorbance and opacity behavior of the PS-MMT-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films in the wavelength range of 200-800 nm. The color parameters of films were measured by a portable colorimeter. Statistical analysis was performed on a completely randomized design with the analysis of variance (ANOVA) and Duncan's multiple range tests was used to detect differences among the mean values of the films properties

**Results and discussion:** Atomic force microscopy's images demonstrated an obviously uniform dispersion of MMT and TiO<sub>2</sub> nanomaterials in the PS-3%MMT-TiO<sub>2</sub> matrix with smoother surfaces and a lower roughness parameters than that for the corresponding binary PS-MMT nanocomposites with the MMT filler content (3

1. Agricultural Engineering Research Department, Khorasan Razavi Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Mashhad, Iran., Ph.D Candidate of Food Engineering, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

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

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

4. Professor of Polymer, Institute of Polymeric Materials, Sahand University Technical, Tabriz, Iran.

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

wt%). Surface roughness of starch films was changed depending on the MMT and TiO<sub>2</sub> content. The results of the roughness parameters and topographic images were confirmed by the high frequency distribution curves. In the PS-3 and 5% MMT films, most parts have height of about 400 and 600 nm, respectively; While the height of the PS-MMT-1% TiO<sub>2</sub> bionanocomposites film were 200 and 800 nm. FTIR revealed the hydrogen bonds and electrostatic interactions between nanofillers with starch and themselves by the peaks associated with bond C-O-H at 1142 cm<sup>-1</sup> and 990 cm<sup>-1</sup> and wide and high intensity IR absorption in the 500-800 cm<sup>-1</sup>. Evanescence of 3626 and 3452 cm<sup>-1</sup> peaks assigned to OH groups of MMT in the PS-3MMT spectrum affirmed the interaction between starch and MMT. Shift in melting temperature and glass transition (T<sub>g</sub>) towards higher temperature respectively from 295.1C to 306.3 C and from 199.1 C to 207.6 C were illustrated by DSC results due to addition of TiO<sub>2</sub> in the PS-3%MMT matrix. Improvement of thermal stability might be attributed much jammed and conjugated 3D MMT-TiO<sub>2</sub> network combined together, or powerful interaction between PS and nanofillers could also slowdown the polymer chains motion and melting point during heating. These results showed a significant effect of combination of 1D MMT layers and 3D TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the thermal properties of PS nanobiocomposite starch based films. Montmorillonite did not affect color of nanocomposite. The transparency of a nanobiocomposite film is not significantly varied when the clay layers with about one nm thick are excellent dispersed through the polymer matrix, since such MMT platelets are less than the of visible light wavelength and do not block lights transmission. Transmittance, redness and yellowness of new ternary films decreased when TiO<sub>2</sub> was added to PS-3%MMT matrix at 1%. In this case, color difference ( $\Delta E$ ) and whiteness index (WI) are increased 86.6% and 76% respectively. Starch and PS-MMT films were colorless. The presence of TiO<sub>2</sub> imparted whiteness to the nanocomposites due to its inherent whiteness. This phenomenon can be enucleated as the large specific surface area and high refractive index of nanosized TiO<sub>2</sub> particles were accounted or diffuse reflection of light from the interface of the materials, and consequently, transparency loss of the composite films. UV-Vis spectroscopy was employed to evaluate the absorbance and opacity behavior of the PS-MMT-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films in the wavelength range of 200-800 nm. Incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles into the starch film solution caused a significant decrease of transmittance in visible, UV-A (360 nm), UV-B (300 nm), and UVC (240 nm) regions. The results of UV-Vis spectroscopy showed that this type of films could be used as a packaging material to shield against UV and visible light.

**Key words:** Starch, Montmorillonite, TiO<sub>2</sub>, Nanocomposite, Biodegradable.