

## بررسی ویژگی‌های مکانیکی، نوری و آبدوستی سطحی زیست نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته اصلاح شده - نانوکریستال سلولز - نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم

نسرین جمشیدی کلجگاهی<sup>1</sup> - بابک فبرزاده<sup>2\*</sup> - جلال دهقان نیا<sup>3</sup> - محمود صوتی<sup>4</sup> - علی اکبر انتظامی<sup>5</sup>

تاریخ دریافت: 1392/1/24

تاریخ پذیرش: 1392/7/2

### چکیده

در این پژوهش، ابتدا نانوکریستال سلولز (CNC) از لیتر پنبه تهیه شد و برای تایید دست‌یابی به مقیاس نانو از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. با توجه به معایب فیلم خالص نشاسته، در این پژوهش برای بهبود ویژگی‌های فیلم‌های بر پایه نشاسته نرم شده (PS) - پلی وینیل الکل (PVOH) از دو نوع نانوذره CNC و دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) بصورت توأم استفاده گردید و سپس تاثیر غلظت این دو نانوذره و گلیسرول (GLY) بر خواص فیزیکی، توسط روش سطح پاسخ (RSM) مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش، اثر غلظت CNC و GLY بصورت خطی بر میزان استحکام کششی نهایی (UTS) معنی دار و مقادیر بهینه متغیرهای TiO<sub>2</sub>، CNC و GLY به ترتیب 0/118 گرم، 0/6 گرم و 1/06 سی‌سی به دست آمد. همچنین، غلظت TiO<sub>2</sub> بصورت خطی و درجه دوم بر زاویه تماس زیست نانوکامپوزیت معنی‌دار و استفاده توأم CNW و TiO<sub>2</sub> باعث بهبود خواص آبدوستی سطحی و تاثیرگذاری TiO<sub>2</sub> در افزایش خواص آبدوستی سطحی بیشتر از CNW می‌باشد و مقادیر بهینه متغیرهای TiO<sub>2</sub>، CNC و GLY به ترتیب 0/112، 0/299 گرم و 1/06 سی‌سی بود. مطالعات اسپکتروسکوپی مرئی - فرا بنفش (UV-Vis) در طول موج 200-800 nm نشان داد که با افزودن CNC و TiO<sub>2</sub> به فیلم نشاسته-PVOH، میزان عبور نور کاهش و کدورت افزایش و با افزودن گلیسرول میزان عبور نور افزایش و کدورت کاهش می‌یابد.

**واژه‌های کلیدی:** نشاسته، نانوکریستال سلولز، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، ویژگی‌های مکانیکی، طیف‌سنجی

### مقدمه

اختلاط با پلیمرهای دیگر اصلاح نمود بنابر این پلاستیک‌های بر پایه نشاسته، گزینه خوبی برای رفع مشکلات ایجاد شده توسط پلیمرهای سنتزی به شمار می‌روند (Zou *et al.*, 2007). پلیمرهای ترکیبی نشاسته و پلیمرهای سنتزی کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر نمی‌باشند، همچنین به دلیل دارا بودن ماهیت آب‌گریزی برخی از پلیمرهای سنتزی، آنها به خوبی با پلیمر آبدوست نشاسته سازگار نبوده و جدایی فازها و تضعیف خواص مکانیکی ترکیبات بدست آمده دور از انتظار نمی‌باشد (Kalambur *et al.*, 2006). از اینرو توجه زیادی به اختلاط نشاسته با پلیمرهای سنتزی آبدوست و زیست تخریب پذیر مانند پلی‌وینیل الکل<sup>6</sup> (PVOH) وجود دارد. PVOH دارای ویژگی‌های مکانیکی مطلوبی مانند استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست می‌باشد، لذا اختلاط آن با پلیمر نشاسته باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی فیلم نشاسته می‌شود (Cinelli *et al.*, 2008).

بمنظور حل مشکلات زیست محیطی ایجاد شده توسط پلاستیک‌های بر پایه ترکیبات نفتی، تلاش‌های بسیاری برای جایگزینی مواد پلاستیکی با مواد زیست‌تخریب‌پذیر با ویژگی‌های مشابه صورت گرفته است. نشاسته در خاک و آب کاملاً زیست-تخریب‌پذیر بوده و به دلیل فراوانی و قیمت پایین، گزینه مناسبی برای جایگزینی پلاستیک‌های سنتزی به شمار می‌رود (Majdzadeh *et al.*, 2010). در مقایسه با پلیمرهای سنتزی، فیلم نشاسته نرم شده (PS) دارای معایبی مانند ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی ضعیفی می‌باشد (Cao *et al.*, 2008) که این معایب را می‌توان با

1، 2، 3 و 4- به ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشیار و استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

5- استاد گروه شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

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

(*et al.*, 2010).

نانوکریستال سلولز کوچکترین جزء ساختاری گیاهان بوده و دست کم یک بعد در مقیاس نانومتر (100-1 نانومتر) دارد. این ماده، به دلیل فراوانی در طبیعت، زیست تخریب پذیری، تجدید پذیری، چگالی پائین ( $1/5\text{g/cm}^3$ )، قیمت پائین، دارا بودن سطح مخصوص بالا و ویژگی‌های مکانیکی مطلوب (قدرت و استحکام بالا)، به عنوان تقویت کننده ماتریکس‌های پلیمری مورد توجه زیادی قرار دارد و افزودن آن در غلظت مناسب به پلیمر بطور بالقوه باعث بهبود قابل توجهی در ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها (ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی نسبت به گازها و حتی افزایش زیست تخریب پذیری نانوکامپوزیت‌ها) نسبت به پلیمر خالص می‌شود.

برای تولید نانوکریستال سلولز، ماده اولیه سلولزی (مانند چوب، لینتر پنبه و غیره) تحت تیمار اسیدی همراه با حرارت قرار می‌گیرد. چون ساختار در مناطق آمورف حساس به عمل اسید است، عمل هیدرولیز در این قسمت صورت می‌پذیرد و مناطق بلوری در اسید حل نشده باقی می‌مانند. اسید موجب هیدرولیز نواحی آمورف سلولز و حذف لیگنین و همی سلولز می‌شود و اجزاء باقی مانده شدیداً بلورین را نتیجه می‌دهد که نانو کریستال سلولز (CNC)<sup>2</sup> نامیده می‌شوند. اندازه نانوذرات استخراج شده از منابع مختلف بسته به نوع منبع متفاوت بوده در نتیجه ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های بدست آمده از این ترکیبات نیز متفاوت می‌شود (Ma, Takahashi, 2007). همکاران (2009) ویژگی‌های مورفولوژی، پایداری حرارتی، DMTA، ویژگی‌های مکانیکی و نفوذپذیری نسبت به بخار آب نانوکامپوزیت نشاسته- میکروکریستال سلولز را بررسی کردند. مطالعه توسط SEM نشان داد که پیوستگی خوبی بین نشاسته و MCC وجود دارد. MCC باعث افزایش پایداری حرارتی، مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای فیلم‌ها شد و نفوذپذیری فیلم نسبت به بخار آب کاهش یافت. همچنین افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست در محتوای رطوبتی کم (13%) در فیلم‌ها مشاهده شد. Svagan و همکاران (2009) اثر نانوفیبرهای سلولز را بر جذب آب فیلم‌های نشاسته و گلیسرول مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که حضور شبکه نانوفیبرهای سلولز (70% وزنی سلولز) میزان جذب آب فیلم‌های آن را به نصف میزان جذب آب فیلم نشاسته نرم شده، کاهش می‌دهد. کاهش انتشار آب و در نتیجه کاهش جذب آب در فیلم‌ها مربوط به ویژگی‌های ذاتی سلولز و همچنین ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی بین نشاسته و سلولز و تشکیل شبکه‌ای سفت و محکم نسبت دادند. همچنین نانوذرات غیرآلی فلزی دی‌اکسید تیتانیوم که با نام‌های اکسیدتیتانیوم IV یا تیتانیا شناخته می‌شود، بدلیل داشتن

Somashekar و Siddaramaiah (2004) نشان دادند که نشاسته پر شده با پلی‌وینیل الکل، استحکام کششی بالاتری نسبت به نشاسته، نشان می‌دهد. تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و پلی‌وینیل الکل، باعث افزایش استحکام و به دنبال آن، بهبود امتزاج پذیری آنها، می‌شود. Mao و همکاران (2000) از پلی‌وینیل الکل بعنوان تقویت کننده در نشاسته ترموپلاستیک، برای غلبه بر مشکل شکنندگی استفاده نمودند. آنها مشاهده کردند با افزودن 10% پلی‌وینیل الکل به نشاسته ترموپلاستیک، استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست به 2/2 مگا پاسکال و 37% افزایش یافت.

همچنین استری کردن نشاسته با اسیدهای کربوکسیلیک (مانند اسید مالیک، سوکسینیک و تارتاریک) می‌تواند موجب بهبود آبگریزی و خواص ترموپلاستیک و کاهش سرعت ترورگاداسیون شود (Follaina *et al.*, 2005). Ning و همکاران (2008) تاثیر اسید سیتریک را بر خواص فیلم نانوکامپوزیت نشاسته ترموپلاستیک- نانورس مورد بررسی قرار دادند. مشاهده شد که با افزایش میزان اسید سیتریک، استحکام کششی و انعطاف پذیری فیلم افزایش می‌یابد. کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب در اثر افزودن اسید سیتریک، از دیگر نتایج قابل توجه این مطالعه بود. Shi و همکاران (2008) با بررسی تاثیر اسید سیتریک بر خواص کاربردی فیلم مرکب نشاسته - پلی‌وینیل الکل تولید شده به روش قالب گیری حرارتی، نتایج قابل توجهی به دست آوردند. مشاهده شد که با افزایش میزان اسید سیتریک، دمای انتقال شیشه‌ای فیلم، افزایش می‌یابد. آنها این نتیجه را به اثر اتصال دهندگی عرضی اسید سیتریک و کاهش تحرک زنجیرهای نشاسته نسبت دادند. همچنین مشاهده شد که در حضور اسید سیتریک مقاومت حرارتی فیلم افزایش یافته و درصد افت وزن آن در دماهای بالا کمتر می‌شود.

یکی دیگر از جدیدترین روش‌های اصلاح ویژگی‌های فیلم نشاسته استفاده از فناوری نانو و تولید نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد. نانوکامپوزیت‌ها سیستم‌های دو فازه‌ای از ماتریکس و پرکننده هستند که دست کم یکی از ابعاد فاز پرکننده بین 1-100 نانومتر می‌باشد. هر کامپوزیت از سه جزء، ماتریکس، تقویت کننده (پرکننده) و ناحیه بینابینی<sup>1</sup> تشکیل شده است. ناحیه بینابینی مسئول ارتباط بین ماتریکس و پرکننده می‌باشد. با عبور از بعد میکرو به نانو، سطح ناحیه بینابینی افزایش چشمگیری می‌یابد و امکان برقراری اتصال بین پرکننده و ماتریکس، از طریق افزایش تعداد مکان‌های برهم کنش بین آنها، افزایش می‌یابد. نانوپرکننده‌ها نسبت ابعاد ویژه بالایی دارند و پیوستگی بسیار زیاد بین سطح پرکننده و ماتریکس، باعث اثر تقویتی عالی در چنین کامپوزیت‌هایی میشود (Bendahou

### روش تهیه نانوکریستال سلولز

نانوکریستال سلولز یا نانو رشته های سلولز از لینتر پنبه استخراج شد. لینتر پنبه توسط قیچی به قطعات کوچکی تقسیم شد و سپس در محلول 2% وزنی سود به مدت 12 ساعت در دمای اتاق و با هم زدن مداوم، به منظور حذف ناخالصی‌ها تیمار شد. سرانجام با آب مقطر شسته شد. عمل هیدرولیز اسیدی با استفاده از اسید سولفوریک 65% وزنی صورت گرفت. هیدرولیز در دمای 45°C به مدت 1 ساعت تحت هم زدن مداوم صورت پذیرفت. سوسپانسیون به دست آمده با آب مقطر مخلوط شد و عمل سانتریفوژ با دستگاه سانتریفوژ مدل 500 BHG ساخت شرکت Zentrifuge (آلمان) به مدت 15 دقیقه انجام شد. سپس سوپرناتانت تخلیه و با آب مقطر جایگزین شد. عمل سانتریفوژ تا رسیدن pH سوپرناتانت بالای 4 حدودا 8 بار صورت پذیرفت (به دلیل حساسیت غشاهای دیالیز به pH پایین و از دست رفتن کارایی آن‌ها بخشی از اسید توسط سانتریفوژ جدا شد). در مرحله بعد، عمل دیالیز توسط غشاهای دیالیزی به منظور حذف یون‌های سولفات از سوسپانسیون و رساندن pH آن به pH خنثی انجام شد. سوسپانسیون CNC در غشاهای دیالیز ریخته شد، غشاهای داخل آب مقطر قرار داده شدند و چند بار در روز آب مقطر تعویض شد. بعد از رسیدن pH سوسپانسیون به pH خنثی، تیمار مکانیکی شدید توسط هموژنایزر Ultra Turrax با 4500 دور در دقیقه به مدت 1 ساعت با فواصل زمانی 15 دقیقه کار کردن و 15 دقیقه استراحت (به منظور جلوگیری از بالا رفتن دمای سوسپانسیون) انجام شد. در نهایت، سوسپانسیون به مدت 30 دقیقه تحت تیمار فراصوت با فواصل زمانی 10 دقیقه قرار گرفت (Roohani et al., 2008).

### تهیه فیلم نانوکامپوزیت نشاسته اصلاح شده - پلی‌وینیل‌الکل -

#### نانوکریستال سلولز - نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید

ابتدا محلول مادر 1%  $TiO_2$  به مقدار 100 ml تهیه و به مدت 6 ساعت توسط همزن مغناطیسی با سرعت 1000rpm همزده شد. سپس به مدت 10 دقیقه داخل حمام آبی دستگاه اولتراسوند قرار گرفته و توسط امواج منتشر شده از این دستگاه، تیمار شد. در خلال این مدت، ابتدا مقدار ثابت اسید سیتریک به اندازه 10% وزن نشاسته (0/3 گرم) در 30ml آب حل شد و سپس 3 گرم نشاسته در آن پخش گردید. محلول فوق در 80°C به مدت 30 دقیقه در بن ماری همراه با هم زدن حرارت دهی شد و در ادامه مقدار 0/3 گرم پلی‌وینیل‌الکل (10% وزن نشاسته) که در 20ml آب مقطر به صورت جداگانه در 80°C حرارت داده شده بود، به مخلوط فوق اضافه شد و به مدت 10 دقیقه در دمای 80°C تحت هم زدن ملایم قرار گرفت. سوسپانسیون نانوکریستال سلولز با مقادیر 0/03، 0/97، 15/9 و 20% تهیه شده و به مدت 10 دقیقه فراصوت شده و به مخلوط نشاسته/پلی‌وینیل‌الکل

ویژگی‌هایی مانند هزینه تولید نسبتاً پایین، خاصیت فوتوکاتالیستی<sup>1</sup>، شاخص پراکندگی بالای نور (2/5)، جذب نسبتاً یکنواخت نور مرئی و پرتوهای فرابنفش<sup>2</sup> (UV)، بسیار مورد توجه می‌باشد (Mahshid et al., 2006). استفاده از  $TiO_2$  در ماتریس پلیمری مواد بسته‌بندی ترکیبات غذایی می‌تواند موجب از بین رفتن ترکیبات بدبو، فساد میکروارگانیسم‌های بیماریزا، لکه‌های رنگی و عوامل آلرژی‌زا در حضور تابش پرتوهای UV گردد. نانوذرات  $TiO_2$  با گاز اتیلن نیز وارد واکنش شده و آن را تجزیه می‌نمایند. بنابراین عمر نگهداری و انبارداری سبزی‌ها و میوه‌های آماده مصرف را افزایش می‌دهد (Xiao et al., 2004).

همچنین افزودن نانوذرات  $TiO_2$  به فیلم‌ها باعث بهبود خصوصیات مکانیکی و فیزیکوشیمیایی آنها می‌گردد. Zhou و همکاران (2009) فیلم ایزوله پروتئین‌های آب‌نیتر - تیتانیوم دی‌اکسید را به روش کاستینگ آماده کردند. پراکنش اشعه X فیلم حاصل، سازگاری مناسب نانوذرات  $TiO_2$  را در ماتریکس پروتئینی و برهم کنش بین آنها را نشان داد. مقادیر کم نانوذرات  $TiO_2$  (کمتر از 1% وزنی) خصوصیات کششی فیلم ایزوله پروتئین‌های آب‌نیتر را افزایش و خصوصیات ممانعت رطوبتی را کاهش داد و مقادیر بیشتر  $TiO_2$  (بزرگتر از 1% وزنی) تاثیر معکوس داشت. با توجه به کارهای کتابخانه‌ای ما، در هیچ یک از پژوهش‌های انجام یافته به تاثیر همزمان دو نوع نانوذره بر فیلم‌های بر پایه نشاسته و تعیین مقادیر بهینه آنها پرداخته نشده است. در این پژوهش تاثیر غلظت‌های مختلف نانویوسکرسلولز و نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و گلیسرول بطور همزمان بر میزان ویژگی‌های مکانیکی، آبدوستی سطحی و خواص نوری فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS/CNW/ $TiO_2$  مورد بررسی و مقادیر بهینه آنها با روش سطح پاسخ تعیین گردید.

### مواد و روش‌ها

#### مواد

نشاسته سیب‌زمینی (رطوبت 12 درصد) از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. نانوکریستال مورد استفاده در این پروژه از هیدرولیز اسیدی لیاف پنبه به دست آمد. نانوذرات  $TiO_2$  (دگوسا P25)، از شرکت Evonik Degussa GmbH خریداری شد. اسید-سیتریک خوراکی، به صورت گرانول‌های ریز سفید رنگ از شرکت Dr Mojallali تهیه شد. پلی‌وینیل‌الکل با درجه پلیمریزاسیون 145000، نیترات کلسیم و گلیسرول از نماینده شرکت مرک خریداری گردید.

1- Photocatalyst

2- Ultraviolet

Zwick آلمان) و طبق استاندارد ASTM D882-91 (1996) اندازه گیری شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت 24 ساعت در رطوبت نسبی 55% واجد شرایط شدند. سپس سه نمونه از هریک از فیلم‌ها به شکل دمبل با ابعاد  $6 \times 0.5 \times 0.5$  بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب 50 و 3 mm/min تعیین و داده‌ها توسط کامپیوتر ثبت گردید.

### اندازه‌گیری زاویه تماس<sup>2</sup>

از آنجائی که فیلم‌های کربوهیدراتی ماهیت آبدوست دارند، اندازه گیری زاویه تماس آب، شاخص خوبی برای تعیین میزان آبدوستی آنها محسوب می‌شود (Ghanbarzadeh et al., 2007). برای تعیین زاویه تماس، از روش قطره سیسیل که یک روش رایج در تعیین ویژگی مرطوب شونده‌گی سطوح جامد می‌باشد استفاده شد (Ghanbarzadeh et al., 2007). با استفاده از یک سرنگ، یک قطره آب مقطر بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد. توسط دوربین Canon MV50 با زوم 6 برابر، از زاویه تماس قطره با سطح فیلم، در زمان اولیه و پس از گذشت 60 ثانیه عکس گرفته شد. سپس برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح فیلم‌ها از نرم افزار Adobe Acrobat 10 Professional استفاده شد. محاسبه زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خط رسم شده در راستای سطح فیلم، زاویه تماس را نشان می‌دهد. این آزمون در مورد هر کدام از فیلم‌ها سه بار تکرار شد.

### تجزیه و تحلیل داده‌ها

برای بهینه سازی ویژگی‌های فیزیکی زیست نانوکامپوزیت‌های نشاسته - پلی وینیل الکل، از طرح آماری روش سطح پاسخ<sup>3</sup> (RSM) استفاده شد. در این پژوهش از طرح مرکب مرکزی<sup>4</sup> (RSMCC0318) با 18 آزمایش و 3 تکرار که شامل 4 آزمایش در نقطه مرکزی<sup>5</sup> است، استفاده گردید. متغیرهای مستقل شامل غلظت نانوذرات تیتانیم دی اکسید ( $X_1$ , gr)، غلظت نانوکریستال سلولز ( $X_2$ , gr)، غلظت گلیسرول ( $X_3$ , ml) بودند در حالی که متغیر وابسته شامل ویژگی‌های مکانیکی، میزان عبور نور در 360 و 600 و زاویه تماس فیلم‌ها بود. جدول 1 مشخصات نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نرم افزار 9.1 SAS (انگلستان) و نرم افزار 9 Statistica (آمریکا) برای تجزیه و تحلیل داده‌ها و رسم نمودارهای سطح پاسخ مورد استفاده قرار گرفتند. معادله چند جمله‌ای درجه دوم استفاده شده در تجزیه و تحلیل به صورت زیر است:

اضافه شد و در ادامه، درصدهای مختلفی از محلول مادر  $TiO_2$  با مقادیر 1/59، 3/92، 6/25 و 8%، به صورت قطره‌قطره و همراه با همزدن اضافه گردید. سپس به منظور توزیع بهتر نانوذرات، این محلول به مدت 10 دقیقه در داخل حمام آبی دستگاه اولتراسوند قرار گرفته و توسط امواج فراصوت منتشر شده از این دستگاه، تیمار شد. در نهایت، درصدهای مختلفی از گلیسرول (33/33، 43/33، 53/33، 66/66 و 73/33%) به آن اضافه شده و به مدت 10 دقیقه هم زده شد. در ادامه، حدود 12/5 ml از محلول، داخل پتری دیش پلی استایرنی بصورت دایره‌ای شکل با قطر 10 سانتی‌متر ریخته شده و در دمای  $^{\circ}C$  45 به مدت 15 ساعت خشک شدند.

### اندازه‌گیری میزان عبور نور<sup>1</sup> فیلم‌ها

میزان عبور نور یا درصد شفافیت فیلم با طیف‌سنج Shimadzu (مدل UV-1700 ساخت کشور ژاپن) طبق روش ASTM D1746 مورد استفاده توسط Sothornvit و همکاران (2009)، تعیین گردید. فیلم‌ها به ابعاد  $3 \times 2$  سانتیمتر بریده شده و به مدت 24 ساعت در دسیکاتور حاوی محلول اشیاع نیتريت کلسیم در (RH=55%) در دمای  $^{\circ}C$  20-25 واجد شرایط گردیدند. سپس بر روی یکی از سل‌های طیف‌سنج قرار گرفتند و در سل دیگر هوا نیز به عنوان مرجع در نظر گرفته شد. مقدار جذب نور فیلم در دامنه 200-800 نانومتر اندازه-گیری و درصد عبور نور آن رسم گردید. میزان عبور نور فیلم در نواحی UV (طول موج 360 نانومتر) و ناحیه مرئی (600 نانومتر) محاسبه گردید.

$$\%T = 100 \times 10^{-A} \quad (1)$$

%T درصد عبور نور و A میزان جذب می‌باشد.

### آزمون میکروسکوپ الکترونی (TEM)

برای مشاهده ریز ساختار CNC از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (LEO 906 ساخت کشور آلمان) استفاده شد. این دستگاه با ولتاژ 80-100 kV و درشت‌نمایی 60000-600 کار می‌کند. برای انجام تصویربرداری نمونه سوسپانسیون CNC بر روی گرید مسی که با فرم وار پوشش داده شده بود قرار گرفته و با درشت‌نمایی 27000 تصویربرداری صورت گرفت.

### اندازه‌گیری خواص مکانیکی

استحکام کششی نهایی و کرنش تا پارگی فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی (مدل Roell FR 010 ساخت شرکت

2 - Contact angle

3- Response surface methodology

4- Central composite design

5 -Center point

1- Transmittance

مرحله بهینه سازی در جدول 4 نشان داده شده است. با توجه به مقادیر P و F در جدول تجزیه واریانس (جدول 4) اثرات خطی و متقابل اجزای مدل  $X_1X_3$  و  $X_1X_2$ ،  $X_3$ ،  $X_2$  معنی دار می باشد. به عبارت دیگر میزان غلظت CNC و GLY به صورت خطی بر استحکام کشش نهایی تأثیر گذار هستند، اثرات متقابل  $TiO_2$ -CNC و  $TiO_2$ -GLY تأثیر معنی داری بر استحکام کشش نهایی دارد. مقادیر P برای مدل ( $P < 0/05$ ) و برای عدم برآزش داده ها با مدل (0/75) تأییدی بر تطابق خوب مدل با داده های آزمایشی دارد. مقدار عددی ضریب تبیین  $R^2_{adj}$  برای مدل رگرسیونی به دست آمده 67/03% بود.

مدل خلاصه شده بدست آمده برای پیش بینی تأثیر نانوذرات تیتانیم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر استحکام کشش نهایی بعد از حذف عوامل غیرمعنی دار بصورت زیر بدست می آید:

$$Y = -1/03 + 18/98 X_2 - 1/03 X_3 + 145/56 X_1 X_2 - 64/03 X_1 X_3 \quad (3)$$

شکل نمودار 2-a بصورت لبه بالارونده است و با افزایش غلظت CNC در تمامی غلظت های  $TiO_2$  مقادیر UTS افزایش می یابد و بیشینه مقدار در بالاترین میزان CNC و مقادیر 0-0/11 گرم  $TiO_2$  مشاهده می شود. افزایش UTS توسط CNC می تواند به یکی یا ترکیبی از چند عامل زیر مربوط باشد که نقش دو مورد اول مهمتر به نظر می رسد:

- برقراری پیوندهای هیدروژنی بین CNC و زنجیرهای نشاسته و در نتیجه کاهش تحرک زنجیرها؛
- پر کردن فضاهای خالی بین زنجیری توسط CNC؛
- افزایش نواحی بلورین در نشاسته در اثر هسته زایی و همچنین افزایش نظم زنجیرها؛
- بالا بودن استحکام کششی خود CNC به علت دارا بودن ساختار بلورین.

با توجه به شکل، استفاده توام CNC و  $TiO_2$  باعث بهبود خواص مکانیکی زیست نانوکامپوزیت گردیده و در غلظت های پایین CNC، اثر  $TiO_2$  بر UTS شدیدتر است و با افزایش  $TiO_2$ ، UTS افزایش می یابد ولی در غلظت های بالاتر CNC، غلظت  $TiO_2$  چندان حائز اهمیت نیست. دلیل کاهش اثر بر استحکام مکانیکی در غلظت های بالای  $TiO_2$  احتمالاً مربوط به تمایل نانوذرات به تجمع می باشد که موجب کاهش اثر آن در تقویت ویژگی های ماتریکس می گردد. در شکل 2-b با افزایش غلظت CNC مقادیر UTS افزایش می یابد و این اثر در مقادیر پایین گلیسرول شدیدتر است. حداکثر مقدار UTS در حداکثر مقدار CNC و حداقل مقدار گلیسرول مشاهده می گردد و

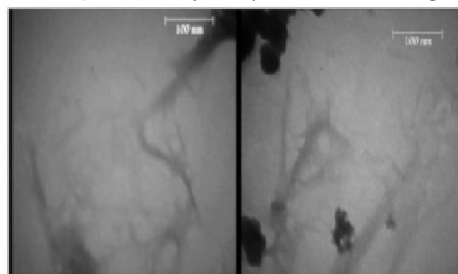
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

که در این فرمول Y متغیر وابسته یا پاسخ مدل،  $\beta_0$ ،  $\beta_i$ ،  $\beta_{ii}$  و  $\beta_{ij}$  به ترتیب ضرایب رگرسیون برای عامل های ضریب ثابت (عرض از مبدأ)، ضریب اثر خطی، ضریب اثر درجه دوم و ضریب اثر متقابل هستند و  $X_i$  و  $X_j$  متغیرهای مستقل می باشند.

## نتایج و بحث

### ریزساختار میکروسکوپی (TEM)

شکل و ابعاد نانوکریستال های سلولز توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشاهده و در شکل 1 نشان داده شده است. همانطور که در تصویر مشاهده می شود، یک شبکه فیبری پیوسته متشکل از نانورشته های سلولز دیده می شود که عرض نانورشته ها کمتر از 100 نانومتر می باشد. نانورشته های سلولزی به شکل دسته رشته هایی با میانگین قطر برابر 13 nm در تصویر TEM دیده می شوند. به دلیل طرز قرارگیری این نانورشته ها و نامشخص بودن انتهای هر رشته در تصویر، تعیین میانگین طول آنها با این روش امکان پذیر نبود. قسمت های پهن موجود در شکل احتمالاً نشان دهنده این است که عمل هیدرولیز بطور کامل انجام نشده است.



شکل 1- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) سوسپانسیون نانوکریستال سلولز

### ویژگی های مکانیکی

نتایج آزمایش های مرحله بهینه سازی تأثیر نانوذرات تیتانیم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول روی استحکام کشش نهایی (UTS) در جدول 3 آورده شده است. با توجه به نتایج جدول کمترین و بیشترین استحکام کشش نهایی به میزان 1/66 و 5/87 Mpa در نمونه شماره 2 (با مشخصات  $TiO_2$ : 0/0476 گرم، CNC: 0/121 گرم و GLY: 2 میلی لیتر) و در نمونه شماره 12 (با مشخصات  $TiO_2$ : 0/1176 گرم، CNC: 0/598 گرم و GLY: 1/65 میلی لیتر) مشاهده شد.

نتایج تجزیه و تحلیل واریانس برای استحکام کشش نهایی در

جدول 1- متغیرهای اصلی در 5 سطح برای بهینه‌سازی ویژگی‌های مکانیکی، زاویه تماس و میزان عبور نور در 360 و 600 nm زیست نانوکامپوزیت‌های CNC/TiO<sub>2</sub>/PVOH-PS

سطوح کدبندی شده متغیر					نماد ریاضی متغیر	واحد	نوع متغیر
-1/682	-1	0	+1	+1/682			
0	0/0476	0/1176	0/1876	0/24	X <sub>1</sub>	gr	غلظت نانوذرات دی-اکسید تیتانیم
0	0/121	0/299	0/477	0/6	X <sub>2</sub>	gr	غلظت نانوکریستال-سلولز
1/05	1/3	1/6	2	2/2	X <sub>3</sub>	ml	غلظت گلیسرول

جدول 2- طرح مرکب مرکزی برای بهینه‌سازی ویژگی‌های مکانیکی، زاویه تماس و میزان عبور نور در 360 و 600 nm زیست نانوکامپوزیت‌های CNC/TiO<sub>2</sub>/PVOH-PS

میانگین ضخامت (mm)	GLY	CNC	TiO <sub>2</sub>	تیمار
0/07	1/3	0/121	0/0476	1
0/08	2	0/121	0/0476	2
0/09	1/3	0/477	0/0476	3
0/07	2	0/477	0/0476	4
0/05	1/3	0/121	0/1876	5
0/09	2	0/121	0/1876	6
0/08	1/3	0/477	0/1876	7
0/07	2	0/477	0/1876	8
0/05	1/65	0/299	-0/0001253	9
0/08	1/65	0/299	0/23532551	10
0/07	1/65	-0/00035862	0/1176	11
0/06	1/65	0/598359157	0/1176	12
0/06	1/0613735	0/299	0/1176	13
0/07	2/23862755	0/299	0/1176	14
0/05	1/65	0/299	0/1176	15
0/06	1/65	0/299	0/1176	16
0/05	1/65	0/299	0/1176	17
0/06	1/65	0/299	0/1176	18

جدول 3- نمایش تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر UTS در مرحله بهینه سازی

فرمولاسیون	استحکام کشش نهایی (Mpa) *	فرمولاسیون	استحکام کشش نهایی (Mpa) *
1	3/35 ±0/79	10	2/89 ±0/03
2	1/66 ±0/15	11	2/6 ±1/07
3	3/8 ±1/3	12	5/87 ±1
4	2/18 ±0/4	13	5/36±0/8
5	3/06 ±0/02	14	2/41 ±0/11
6	1/90 ±0/13	15	2/75 ±0/4
7	3/76 ±0/9	16	3/17±0/01
8	2/02 ±0/09	17	3/55±0/6
9	3/17 ±0/24	18	3/07 ±0/7

جدول 4- نتایج تجزیه واریانس بررسی تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر UTS

منبع تغییرات	ضرایب رگرسیون	F	P
X <sub>1</sub>	72/94509	2/041174	0/19095
X <sub>2</sub>	18/98827	7/276471	*0/027179
X <sub>3</sub>	-1/03533	8/730298	*0/018294
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	7/565776	0/003341	0/955325
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	145/5658	5/057771	*0/054657
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-64/03061	3/783657	*0/087645
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	20/97688	1/073833	0/330386
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-23/81621	3/384744	0/103082
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	3/174382	0/367592	0/561125
مدل	-	3/506868	*0/045642
اثر خطی	-	6/015982	*0/019007
اثر درجه دوم	-	0/429231	0/737689
اثر متقابل	-	4/075391	*0/049743
باقی مانده	-	-	-
عدم تطابق داده ها	-	0/521992	0/75882
با مدل	-	-	-
خطای خالص	-	-	-
کل	-	-	-
R <sup>2</sup>	79/78	-	-
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	67/03	-	-

بررسی نموده و دریافتند که با افزایش محتوای CNC از 0 تا 30% مقدار UTS از 3/9 MPa تا 11/9 افزایش و مقدار SB از 68/2 تا 7/2% کاهش می یابد. مطابق شکل 2-c گلیسرول تأثیر تعیین کننده بر UTS را داشته و در هر مقدار TiO<sub>2</sub> افزایش گلیسرول موجب کاهش UTS می گردد. حداکثر UTS در حداقل گلیسرول و مقادیر 0-0/17 گرم TiO<sub>2</sub> مشاهده می شود و حداقل UTS در حداکثر مقدار GLY مشاهده می گردد. همچنین افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> به بالای

افزایش گلیسرول در هر غلظتی از CNC موجب کاهش UTS می گردد. حداقل مقدار UTS در حداکثر گلیسرول مشاهده می شود. عبارتی دیگر اثر افزایش دهندگی CNC با افزایش گلیسرول به شدت کاهش می یابد. در غلظت های بالای گلیسرول (2/4-1/9 میلی لیتر) و غلظت های پایین نانوکریستال سلولز (0-0/325 گرم) استحکام کشش نهایی حداقل است. Cao و همکاران (2008)، اثر غلظت CNC را بر روی ویژگی های مکانیکی نانوکامپوزیت های نشاسته

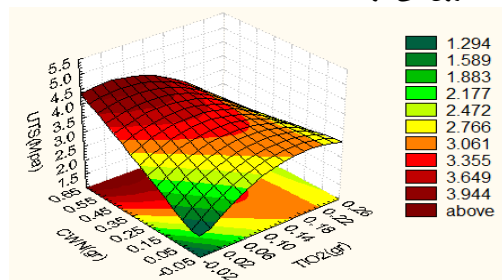
دو اجزای مدل  $X_2$  ( $P < 0.01$ )،  $X_2^2$ ،  $X_1^2$ ،  $X_3$  و  $X_2X_3$  ( $P < 0.05$ ) معنی دار می‌باشند. به عبارت دیگر میزان غلظت CNC و GLY به صورت خطی و میزان غلظت  $TiO_2$  و CNC به صورت درجه دوم و اثر متقابل CNC-GLY بر کرنش تا نقطه شکست تأثیر معنی دار دارند. مقادیر P برای مدل ( $P < 0/05$ ) و برای عدم برازش داده‌ها با مدل (0/36) تأییدی بر تطابق خوب مدل با داده‌های آزمایشی دارد. مقدار عددی ضریب تبیین  $R^2_{adj}$  برای مدل رگرسیونی به دست آمده 73/02% بود. مدل خلاصه شده بدست آمده برای پیش بینی تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر SB بعد از حذف عوامل غیرمعنی‌دار بصورت زیر بدست می‌آید:

$$Y = 303/5 - 396/8 X_2 - 176/09 X_3 + 1634/9 X_1^2 + 213/6 X_2^2 + 139/35 X_2X_3 \quad (4)$$

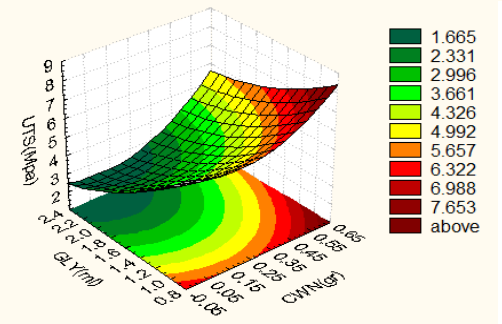
شکل نمودار 3-a بصورت کمیته یک‌طرفه است و حداقل CNC در مقادیر بالای CNC و  $TiO_2$  مشاهده می‌شود. با افزایش  $TiO_2$  مقادیر SB کاهش می‌یابد و این کاهش در غلظت‌های بالاتر  $TiO_2$  مشهودتر است. حداکثر مقدار SB در مقادیر حداقل CNC مشاهده می‌گردد حتی اگر  $TiO_2$  بالا باشد. در غلظت‌های بالای CNC (0/30-0/65 گرم) و  $TiO_2$  (0/08-0/24 گرم) کرنش تا نقطه شکست کمیته است. با افزایش میزان CNC، SB کاهش می‌یابد که به پرشدن فضاهای خالی و برقراری بر هم کنش‌های نانوذره-زنجیر نشاسته و در نتیجه کاهش تغییر شکل کلی مربوط است. که موجب کاهش SB در مقادیر بالای CNC می‌شود (Das et al., 2010). در شکل 3-b، حضور گلیسرول تا 1/6 میلی‌لیتر موجب افزایش SB تا حد معینی می‌گردد بشرطی که مقادیر CNC از حد معینی بالاتر نرود (0/25 گرم). بعبارت دیگر افزایش CNC موجب کاهش SB در تمامی غلظت‌های CNC می‌شود و این اثر در غلظت‌های پایین گلیسرول بیشتر مشهود است. حداکثر میزان SB در مقادیر 0/8-1/6 میلی‌لیتر گلیسرول و 0/05-0/25 گرم CNC مشاهده می‌شود. شکل نمودار 3-c بصورت کمیته یک‌طرفه است و در اکثر محدوده غلظت، افزایش  $TiO_2$  و GLY موجب کاهش SB می‌گردد. این نشان می‌دهد که بالاتر از غلظت معین نه تنها نرم کننده کرنش نهایی را افزایش نمی‌دهد بلکه موجب تضعیف بیش از حد ساختار، آنرا کاهش می‌دهد. حداکثر مقدار SB در مقادیر 0/8-1/4 میلی‌لیتر گلیسرول و 0/02-0/08 گرم  $TiO_2$  مشاهده می‌شود. در محدوده غلظت‌های  $TiO_2$  0/04-0/20 گرم و GLY 1/5-2/4 میلی‌لیتر، کرنش تا نقطه شکست کمیته می‌باشد. نتایج مشابهی در مورد افزایش UTS و اهش SB فیلم‌های نانوکامپوزیتی نشاسته در اثر افزودن نانوذرات ZnO توسط سایر محققین گزارش شده است (Yu et al.; Ma et al., 2009).

Souza و همکاران (2012) تأثیر گلیسرول را بر خصوصیات مکانیکی نشاسته کاساوا مورد بررسی قرار دادند و دریافتند با افزایش

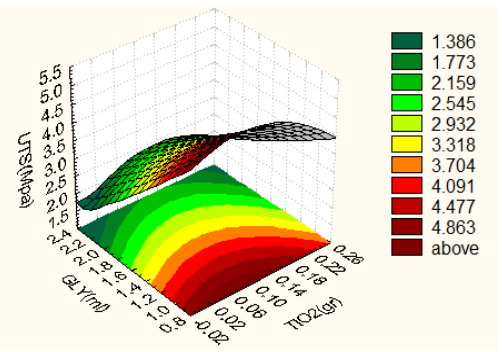
0/17 گرم موجب کاهش UTS در غلظت‌های پایین و بالای گلیسرول می‌شود.



(a)



(b)



(c)

شکل 2- نمودار سطح پاسخ تاثیر سطوح مختلف (a) CNC و  $TiO_2$  (c) و (b) CNC و GLY ( $GLY=1/65$ ), (b) CNC و GLY ( $TiO_2=0/1176$  gr) و (c)  $TiO_2$  و GLY ( $CNC=0/299$  gr) بر میزان استحکام کششی نهایی

نتایج آزمایش‌های مرحله بهینه سازی تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول روی کرنش تا نقطه شکست (SB) در جدول 5 آورده شده است. با توجه به نتایج، کم‌ترین و بیشترین کرنش تا نقطه شکست به میزان 31/9 و 97/41 درصد در نمونه شماره 16 (با مشخصات  $TiO_2$ : 0/1176 گرم، CNC: 0/299 گرم و GLY: 1/65 میلی‌لیتر) و نمونه شماره 1 (با مشخصات  $TiO_2$ : 0/0476 گرم، CNC: 0/121 گرم و GLY: 1/3 میلی‌لیتر) مشاهده شد. نتایج تجزیه و تحلیل واریانس برای کرنش تا نقطه شکست در مرحله بهینه سازی در جدول 6 نشان داده شده است. با توجه به مقادیر P و F در جدول تجزیه واریانس، اثرات خطی و درجه



جدول 5 - نمایش تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر کرنش تا نقطه شکست در مرحله بهینه سازی

کرنش تا نقطه شکست (%) *	فرمولاسیون	کرنش تا نقطه شکست (%) *	فرمولاسیون
57/82 ±0/9	10	97/41 ±0/74	1
73/76 ±1	11	52/68 ±1/3	2
38/95 ±0/6	12	57/58 ±1	3
47/6±1/5	13	50/39 ±1/5	4
48/44 ±1	14	88/82 ±1/7	5
50/55 ±2	15	59/57 ±1	6
31/9±1	16	39/02 ±0/2	7
39/7±0/6	17	41/69 ±2	8
35/69 ±1	18	61/91 ±1/8	9

\* اعداد به صورت میانگین ± انحراف استاندارد آورده شده است. داده ها میانگین 3 تکرار می باشد

جدول 6 - نتایج تجزیه واریانس بررسی تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید،

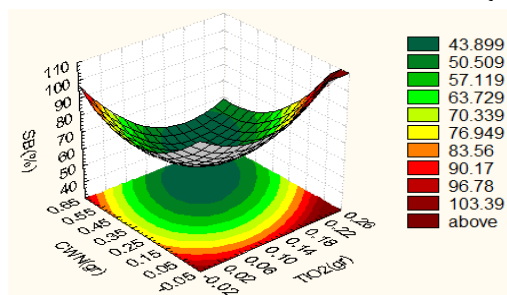
نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر SB

p	F	ضرایب رگرسیون	منبع تغییرات
0/317144	1/138319	-558/7643	X <sub>1</sub>
**0/001038	25/11279	-396/8149	X <sub>2</sub>
*0/050804	5/270616	-176/0989	X <sub>3</sub>
*0/013925	9/823668	1634/919	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>
0/349555	0/987074	-256/2701	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>
0/353132	0/971678	129/3112	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>
*0/029328	7/014073	213/6489	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>
*0/02702	7/297011	139/3559	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>
0/172714	2/241612	31/2391	X <sub>3</sub> <sup>2</sup>
**0/008997	6/112926	-	مدل
**0/003782	10/50722	-	اثر خطی
*0/03475	4/7463	-	اثر درجه دوم
0/09002	3/085255	-	اثر متقابل
-	-	-	باقی مانده
0/361102	1/648901	-	عدم تطابق داده ها با مدل
-	-	-	خطای خالص
-	-	-	کل
-	-	87/30	R <sup>2</sup>
-	-	73/02	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>

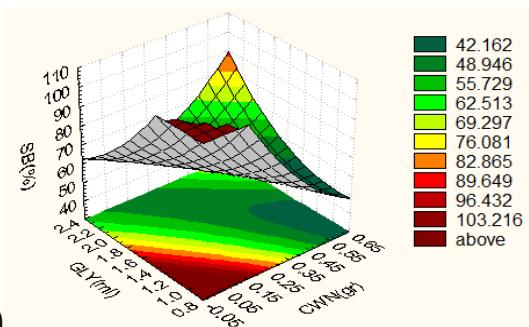
213/43% افزایش می یابد. با استفاده از مدل RSM برای ایجاد حداکثر استحکام کشش نهایی فیلم ها، مقادیر بهینه نانو ذرات

غلظت گلیسرول از 0-0/34 گرم بر 100 گرم محلول، UTS بطور معنی دار از 6/06 Mpa به 1/85 کاهش و SB از 158/78% به

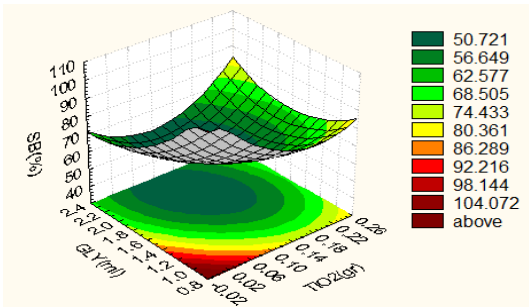
0/118TiO<sub>2</sub> گرم، 0/60 CNC و 1/06 GLY میلی‌لیتر تعیین گردید.



(a)



(b)



(c)

شکل 3- نمودار سطح پاسخ تاثیر سطوح مختلف (a) TiO<sub>2</sub> و CNC و (b) GLY و CNC (TiO<sub>2</sub>=0/1176 gr) و (c) GLY و TiO<sub>2</sub> (CNC=0/299 gr) بر میزان کرنش تا نقطه شکست

شماره 9 (با مشخصات TiO<sub>2</sub>: 0 گرم، CNC: 0/299 گرم و 1/65:GLY میلی‌لیتر و در نمونه شماره 13 (با مشخصات TiO<sub>2</sub>: 0/1176 گرم، CNC: 0/299 گرم و 1/06: GLY میلی‌لیتر) مشاهده شد. نتایج تجزیه و تحلیل واریانس برای میزان زاویه تماس در مرحله بهینه‌سازی در جدول 8 نشان داده شده است. با توجه به مقادیر P برای مدل ( $P < 0/05$ ) و برای عدم تطابق داده‌ها با مدل (0/83)، مدل با داده‌های آزمایشی تطابق دارد. هم چنین مقدار عددی ضریب تبیین  $R^2_{adj}$  برای مدل رگرسیونی به دست آمده 58/20% بود. بنابراین مدل رگرسیونی می‌تواند رابطه بین متغیرهای مستقل (نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول) و متغیر وابسته (زاویه تماس) را نشان داده و پیش بینی کند. با توجه به مقادیر P و F در جدول تجزیه واریانس (جدول 6) اثر خطی و درجه دو اجزای مدل  $X_1$  و  $X_1^2$  ( $P < 0.05$ ) معنی‌دار می‌باشد. به عبارت دیگر میزان غلظت TiO<sub>2</sub> به صورت خطی و درجه دوم بر میزان زاویه تماس تأثیر گذار می‌باشد.

مدل خلاصه شده بدست آمده برای پیش بینی تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان زاویه تماس بعد از حذف عوامل غیرمعنی‌دار بصورت زیر بدست می‌آید:

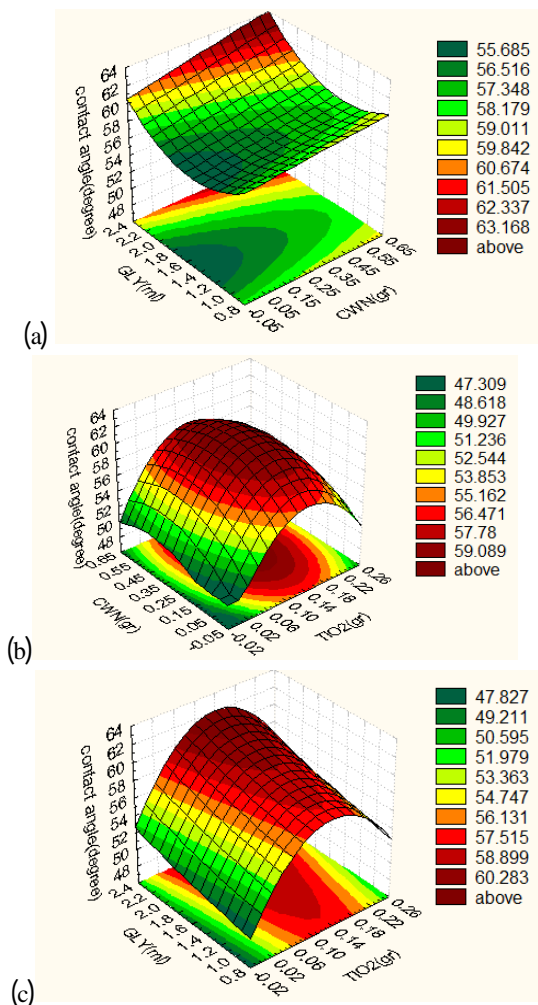
$$Y = 34/88 + 422/69 X_1 - 1653/1 X_1^2 \quad (5)$$

برای نمایش تغییرات میزان زاویه تماس با تغییرات متغیرهای مستقل، سه منحنی سطح پاسخ سه بعدی که در آن متغیر وابسته (زاویه تماس) در مقابل دو متغیر مستقل، در مقادیر مرکزی متغیر سوم، ترسیم شدند، در شکل 4 آورده شده است. همچنان که در شکل 4-a مشاهده می‌شود، غلظت TiO<sub>2</sub> و CNC به صورت درجه دوم بر میزان زاویه تماس تأثیر گذار هستند و شکل نمودار بصورت زین اسبی است. استفاده توأم TiO<sub>2</sub> و CNC باعث بهبود خواص آبدوستی سطحی زیست نانوکامپوزیت شده و تأثیرگذاری TiO<sub>2</sub> در افزایش خواص آبدوستی سطحی بیشتر از CNC می‌باشد. در غلظت‌های متوسط TiO<sub>2</sub> (0/06-0/2) گرم و غلظت‌های متوسط به بالای CNC (0/15-0/60) گرم) مقادیر زاویه تماس حداکثر است. حداقل زاویه تماس در حداقل غلظت TiO<sub>2</sub> مشاهده شد. در شکل 4-b با افزایش غلظت CNC زاویه تماس بصورت خطی افزایش می‌یابد که این افزایش در غلظت‌های بالای گلیسرول بیشتر است. حداکثر زاویه تماس در حداکثر CNC و GLY و حداقل زاویه تماس در مقادیر متوسط گلیسرول (1/1-1/9 میلی‌لیتر) و حداقل CNC مشاهده می‌شود. Cao و همکاران (2008) نیز اثر میزان CNC بر روی زاویه تماس نانوکامپوزیت‌های نشاسته/ نانوکریستال سلولز را اندازه گیری کرده و نتایج مشابهی بدست آوردند. آنها دریافتند در حضور CNC در ماتریکس نشاسته، زاویه تماس از 39/5° به 66/5° افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش آبریزی سطحی می‌باشد. همانطور که در

### نتایج بهینه‌سازی زاویه تماس

یک معیار مناسب برای تعیین میزان حساسیت به رطوبت فیلم‌های زیست پلیمری که از آب دوستی بالایی برخوردارند، آزمون زاویه تماس می‌باشد. در واقع آزمون زاویه تماس یکی از آزمون‌های رایج در مورد تعیین میزان آبدوستی و قابلیت مرطوب شونده‌گی سطحی فیلم می‌باشد. نتایج آزمایش‌های مرحله بهینه‌سازی تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول روی زاویه تماس در جدول 7 آورده شده است. با توجه به نتایج جدول کم‌ترین و بیشترین میزان زاویه تماس به میزان 48/2 و 59/9 درجه در نمونه

و دامنه طول موج آنها بین 10-400nm و انرژی 3-124eV می-باشد.



شکل 4- نمودار سطح پاسخ تاثیر سطوح مختلف (a) CNC و (b) TiO<sub>2</sub> (GLY=1/65 cc)، (c) و TiO<sub>2</sub> (GLY=0/1176 gr) و (c) TiO<sub>2</sub> (GLY=0/299 gr) بر میزان زاویه تماس

مطابق استاندارد پرتوهای خورشیدی ISO<sup>1</sup>، طیف الکترومغناطیسی UV به سه ناحیه و زیرگروه اصلی تقسیم می-گردد که عبارتند از:

- 1- ناحیه UV-C دارای طول موجهای 200-280nm، این امواج توسط لایه ازون فیلتر شده و اغلب به سطح زمین نمی-رسند.
- 2- ناحیه UV-B دارای طول موجهای 280-320nm، این امواج 1% از کل پرتوهای UV که به سطح زمین می-رسند، را تشکیل می-دهند و باعث انجام تعداد زیادی از واکنشهای فتوشیمیایی زیان آور

شکل 4-c مشاهده می-شود، با افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> میزان زاویه تماس بطور معنی دار افزایش می یابد که این افزایش در غلظت های بالای گلیسرول بیشتر است. مقادیر بهینه در محدوده غلظت 0/22-0/06 گرم TiO<sub>2</sub> وجود دارد. افزودن TiO<sub>2</sub> به فیلم نشاسته باعث افزایش معنی دار زاویه تماس می گردد. حضور نانوذرات TiO<sub>2</sub> در ماتریس زیست پلیمر، بدلیل داشتن ماهیت آبگریزتر در مقایسه با نشاسته موجب کاهش ویژگی آبدوستی و مرطوب شوندگی سطحی فیلم می-گردد. نتایج مشابهی توسط Anitha و همکارانش (2012) درباره افزودن نانوذرات ZnO به زیست پلیمر آبدوست استات سلولز ارائه شده است. آنها نشان دادند که حضور نانوذرات ZnO موجب افزایش معنی دار زاویه تماس اولیه و ثانویه قطره آب در سطح نانوبیوکامپوزیت تولید شده می-گردد. در مطالعه ای که توسط Rhim و همکاران (2006) انجام شد، گزارش گردید که افزودن 5% نانوذرات نقره به زیست پلیمر کیتوزان موجب افزایش معنی دار زاویه تماس قطره آب از 45/6° به 50/4° می-شود؛ که نشان دهنده افزایش آبگریزی سطحی می-باشد. Ghanbarzadeh و همکاران (2006) زاویه تماس فیلم زئین خالص و فیلم های زئینی نرم شده با پلی الها و قندها را اندازه گیری کردند. آنها دریافتند افزودن نرم کننده های قندی و پلی الی زاویه تماس با آب فیلم های زئینی را کاهش می دهد. آبدوستی بالاتر فیلم های نرم شده را به ظرفیت جذب آب قندها و پلی الها می توان نسبت داد. با استفاده از مدل RSM درجه دو برای ایجاد حداکثر میزان زاویه تماس فیلم ها، مقادیر بهینه نانو ذرات TiO<sub>2</sub> 0/112 گرم، نانو کریستال سلولز 0/299 گرم و گلیسرول 1/06 میلی لیتر تعیین شد.

#### نتایج بهینه سازی میزان عبور امواج فرابنفش و مرئی

پرتوهای UV، دسته ای از پرتوهای الکترومغناطیسی هستند، که نتایج تجزیه و تحلیل واریانس بر میزان عبور نور در 360nm و 600 در مرحله بهینه سازی در جدول 10 نشان داده شده است. با توجه به مقادیر P برای مدل (P > 0/05) وعدم برآزش داده ها با مدل (X < 0/01) برای میزان عبور نور در 360nm، مدل کارایی لازم برای داده های آزمایشی را ندارد. هم چنین مقدار عددی ضریب تبیین R<sup>2</sup><sub>adj</sub> برای مدل رگرسیونی به دست آمده 26/83% بود. بنابراین مدل رگرسیونی نمی تواند به خوبی رابطه بین متغیرهای مستقل (نانوذرات تیتانیم دی اکسید، نانو کریستال سلولز و گلیسرول) و متغیر وابسته (T360 nm%) را نشان داده و پیش بینی کند. مشاهده با توجه به مقادیر P در جدول تجزیه واریانس اثرات خطی و درجه دوم اجزای مدل X<sub>1</sub><sup>2</sup> و X<sub>1</sub> (P < 0/05) معنی دار می باشد. به عبارت دیگر میزان غلظت TiO<sub>2</sub> به صورت خطی و درجه دوم تأثیر معنی داری بر میزان عبور نور در 360nm دارد. با توجه به مقادیر P برای مدل (P < 0/01)

1- ISO solar irradiance standard

جدول 7- نمایش تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان زاویه تماس فیلم‌ها در مرحله بهینه سازی

میزان زاویه تماس (درجه) *	فرمولاسیون	میزان زاویه تماس (درجه) *	فرمولاسیون
56/65 ±1/06	10	51/1 ±1/7	1
54/75 ±0/6	11	55/75 ±2/05	2
57/15 ±0/9	12	54/1 ±2/1	3
59/9 ±1	13	55/65 ±2/3	4
59/35 ±0/9	14	55/35 ±0/8	5
59/35 ±0/9	15	56/9 ±1/4	6
59/4 ±1/1	16	57/8 ±1/1	7
54/85 ±1/02	17	56/8 ±1	8
58/4 ±0/9	18	48/2 ±0	9

\* اعداد به صورت میانگین ± انحراف استاندارد آورده شده است.

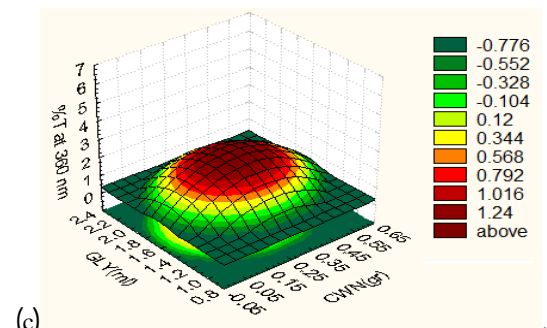
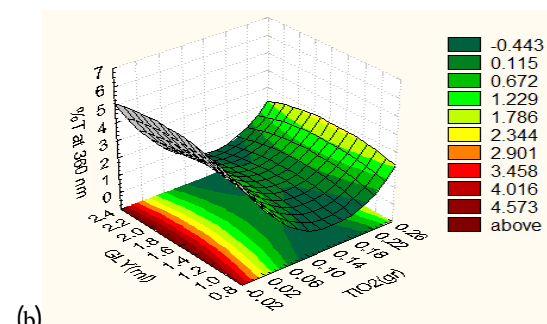
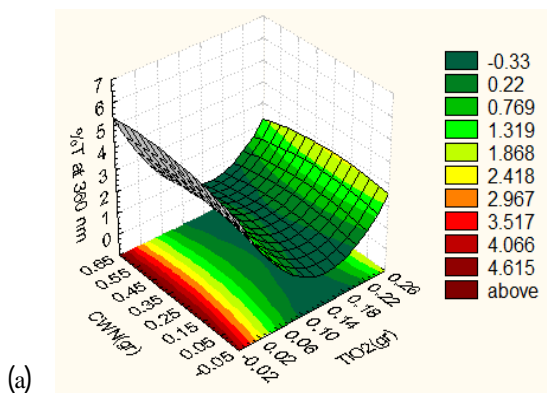
جدول 8 - نتایج تجزیه واریانس بررسی تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان زاویه تماس

P	F	ضرایب رگرسیون	منبع تغییرات
**0/002611	11/27903	422/69	X <sub>1</sub>
0/214523	1/625564	38/13	X <sub>2</sub>
0/4317	0/639603	-4/65	X <sub>3</sub>
**0/002085	11/90128	-1653/1	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>
0/922226	0/009734	-11/03	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>
0/320916	1/027246	-57/65	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>
0/197095	1/760122	-24/57	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>
0/320916	1/027246	-11/33	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>
0/384	0/786372	4/24	X <sub>3</sub> <sup>2</sup>
**0/006076	3/569559	-	مدل
*0/011995	4/514719	-	اثر خطی
**0/005056	5/505883	-	اثر درجه دوم
0/568161	0/688076	-	اثر متقابل
-	-	-	باقی مانده
0/835399	0/410704	-	عدم تطابق داده‌ها با مدل
-	-	-	خطای خالص
-	-	-	کل
-	-	67/24	R <sup>2</sup>
-	-	58/20	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>

امواج ناحیه UV-B می‌گردند (Asmatulu et al., 2011).  
به منظور سهولت در بیان اطلاعات بدست آمده، از طول موج nm-  
360 به عنوان نشانه UV-A و طول موج 600nm به عنوان نشانه

3- ناحیه UV-A دارای طول موج‌های 320-400nm، این امواج  
99% از کل پرتوهای UV که به سطح زمین می‌رسد، را تشکیل می-  
دهند و باعث واکنش‌های حساس به نور و افزایش اثرات زیان‌آور

میلی لیتر بیشینه می باشد. در صورتی که در غلظت بالای  $TiO_2$ ، از GLY استفاده گردد درصد عبور نور در 360nm نسبت به زمانی که فقط از GLY استفاده شود، کاهش می یابد.



شکل 5- نمودار سطح پاسخ تاثیر سطوح مختلف (a)  $TiO_2$  و CNC و (b)  $TiO_2$  و GLY (CNC=0/299 gr) و (c)  $TiO_2$  و GLY (CNC=0/1176 gr) بر میزان عبور نور در 360 nm

همانطور که در شکل 5-c مشاهده می شود، نمودار بصورت بیشینه است و شکل سطح پاسخ به صورت پیک می باشد. بنابراین بیشترین درصد عبور نور در 360nm، در بالای پیک و در غلظت های متوسط از هر دو ترکیب (CNC=0/20-0/40 گرم CNC و 1/9-1/4 میلی لیتر GLY) حاصل می شود و هر چه به سمت پایین پیک نزدیک

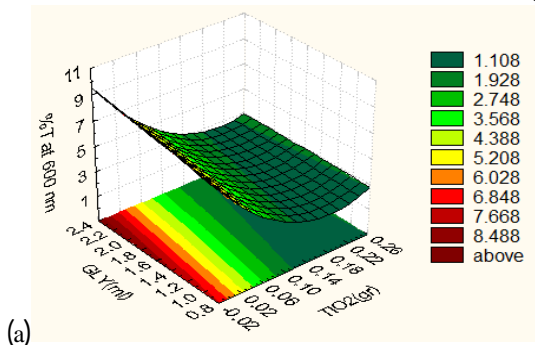
ناحیه نور مرئی (400-800nm) استفاده گردید. نتایج آزمایش های مرحله بهینه سازی تاثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان عبور نور در 360 nm و 600 nm در جدول 9 آورده شده است. با توجه به نتایج جدول کم ترین میزان عبور نور در 360nm، به میزان 0/01 در نمونه های شماره 5، 6، 7، 8 و 10 و بیشترین میزان عبور به میزان 6/14 در نمونه شماره 9 که بدون نانوذره تیتانیوم دی اکسید است، مشاهده شد و کم ترین و بیشترین درصد عبور نور در 600nm به میزان 0/46 و 8/61 در نمونه شماره 10 (با مشخصات  $TiO_2$ : 0/235 گرم، CNC: 0/299 گرم و GLY: 1/65 میلی لیتر) و در نمونه شماره 9 (با مشخصات  $TiO_2$ : 0 گرم، CNC: 0/299 گرم و GLY: 1/65 میلی لیتر) مشاهده شد.

برای عدم برازش داده ها با مدل (0/064) برای میزان عبور نور در 600 nm، تأییدی بر تطابق خوب مدل با داده های آزمایشی دارد. مقدار عددی ضریب تبیین  $R^2_{adj}$  برای مدل رگرسیونی به دست آمده 74/17% بود. با توجه به مقادیر P در جدول تجزیه واریانس (جدول 10) اثرات خطی و درجه دوم اجزای مدل  $X_1$  ( $P < 0.01$ ) و  $X_1^2$  ( $P < 0.05$ ) معنی دار می باشد. به عبارت دیگر میزان غلظت  $TiO_2$  به صورت خطی و درجه دوم تأثیر معنی داری بر میزان عبور نور در ناحیه مرئی دارد. مدل خلاصه شده بدست آمده برای پیش بینی تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان عبور نور در 600nm بعد از حذف عوامل غیرمعنی دار بصورت زیر بدست می آید:

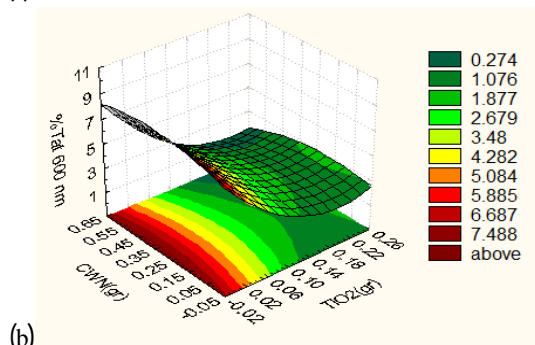
$$Y = 1/93 - 46/37 X_1 + 133/46 X_1^2 \quad (6)$$

برای نمایش تغییرات میزان 360 nm  $TiO_2$  با تغییرات متغیرهای مستقل، سه منحنی سطح پاسخ سه بعدی که در آن متغیر وابسته (میزان 360 nm  $TiO_2$ ) در مقابل دو متغیر مستقل، در مقادیر مرکزی متغیر سوم، ترسیم شدند، در شکل 5 آورده شده است. همچنان که در شکل 5-a مشاهده می شود، با افزایش غلظت  $TiO_2$  درصد عبور نور در 360nm، کاهش می یابد بطوریکه در 0/08-0/20 گرم  $TiO_2$ ، T% کمینه می باشد. این کاهش در T% هم در غلظت پایین و هم در غلظت بالای مشاهده می شود. در صورتی که در مورد CNC، در همه غلظت های CNC، T% بیشینه می باشد بعبارت دیگر در حضور CNC فیلم حاصل کمترین جذب اشعه UV را خواهد داشت، در صورتی که در غلظت بالای  $TiO_2$ ، از CNC استفاده گردد درصد عبور نور در 360nm نسبت به زمانی که فقط از CNC استفاده شود، کاهش می یابد. در شکل 5-b، با افزایش غلظت  $TiO_2$ ، درصد عبور نور در 360nm، کاهش می یابد بطوریکه در 0/08-0/21 گرم، T% کمینه می باشد. این کاهش هم در غلظت های پایین و هم در غلظت های بالای گلیسرول مشاهده می شود. اما با افزایش غلظت گلیسرول T% افزایش می یابد و در 1/1-2/4

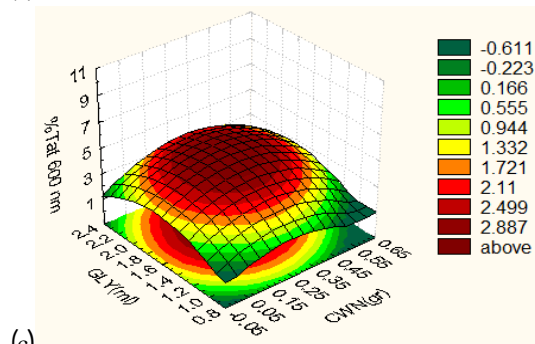
با استفاده از مدل RSM درجه دو برای ایجاد حداقل میزان عبور امواج فرابنفش و مرئی در فیلم‌ها، مقادیر بهینه نانو ذرات  $TiO_2$  0/176 گرم، نانو کریستال سلولز 0/60 گرم و گلیسرول 1/06 میلی‌لیتر تعیین شد.



(a)



(b)



(c)

شکل 6- نمودار سطح پاسخ تاثیر سطوح مختلف (a) CNC و  $TiO_2$  (b)  $TiO_2$  و GLY (CNC=0/299 gr) و (c)  $TiO_2$  و GLY (CNC=0/1176 gr) بر میزان عبور نور در 600 nm

می‌شویم، درصد عبور نور کاهش می‌یابد. افزودن CNC به فیلم نشاسته موجب کاهش درصد عبور نور و افزایش کدورت می‌شود. نانو کریستال سلولز ماده کریستالی است و افزایش غلظت CNC، ناحیه کریستالی را در فیلم افزایش و درصد عبور نور را کاهش می‌دهد (Sain & Alemdar, 2008). اما وقتی غلظت پلاستی‌سایزر (گلیسرول) متغیر باشد در غلظت‌های متوسط گلیسرول و نانو کریستال سلولز (2-1/4 میلی‌لیتر GLY و 0/20-0/40 گرم CNC)، درصد عبور نور افزایش و کدورت کاهش می‌یابد، احتمالاً دلیل ایجاد فاصله بین زنجیرها توسط گلیسرول و افزایش حجم آزاد، درصد عبور نور افزایش می‌یابد. برای نمایش تغییرات میزان %T600 nm با تغییرات متغیرهای مستقل، سه منحنی سطح پاسخ سه بعدی که در آن متغیر وابسته (میزان %T600 nm) در مقابل دو متغیر مستقل، در مقادیر مرکزی متغیر سوم، ترسیم شدند، در شکل 6 آورده شده است. همچنان که در شکل 6-a مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت  $TiO_2$  درصد عبور نور در 600nm، کاهش می‌یابد بطوریکه در 0/12-0/26 گرم  $TiO_2$ ، %T کمینه می‌باشد. این کاهش در %T هم در غلظت پایین و هم در غلظت بالای CNC مشاهده می‌شود. در صورتی که در مورد CNC، با افزایش غلظت %T افزایش می‌یابد بطوریکه در 0/05-0/65 گرم، %T بیشینه می‌باشد. در صورتی که در غلظت بالای  $TiO_2$ ، از CNC استفاده گردد درصد عبور نور در 600nm نسبت به زمانی که فقط از CNC استفاده شود، کاهش می‌یابد. در شکل 6-b، با افزایش غلظت  $TiO_2$ ، درصد عبور نور در 600nm، کاهش می‌یابد بطوریکه در 0/11-0/26 گرم، %T کمینه می‌باشد. این کاهش هم در غلظت‌های پایین و هم در غلظت‌های بالای گلیسرول مشاهده می‌شود. اما با افزایش غلظت گلیسرول %T افزایش می‌یابد و در 1/8-2/4 میلی‌لیتر بیشینه می‌باشد. در صورتی که در غلظت بالای  $TiO_2$ ، از GLY استفاده گردد درصد عبور نور در 600nm نسبت به زمانی که فقط از GLY استفاده شود، کاهش می‌یابد. افزایش غلظت گلیسرول موجب افزایش درصد عبور نور و کاهش کدورت می‌شود. ایجاد فاصله بین زنجیرها و افزایش حجم آزاد توسط گلیسرول موجب افزایش میزان عبور نور و شفافیت فیلم حاصل، می‌گردد عبارت دیگر افزایش نواحی آمورف و کاهش نواحی کریستالی مسئول افزایش عبور نور و شفافیت می‌باشد (Shimazu et al., 2007). همانطور که در شکل 6-c مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت CNC و GLY درصد عبور نور در 600nm، در بالای پیک و در غلظت‌های متوسط از هر دو ترکیب (0/15-0/45 گرم CNC و 1/4-2/1 میلی‌لیتر GLY) حاصل می‌شود و با افزایش بیشتر غلظت CNC و GLY درصد عبور نور کاهش می‌یابد.

جدول 9- نمایش تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان عبور نور در 600 و 360 nm در مرحله بهینه سازی

% T600 nm	% T 360 nm	GLY	CNC	TiO <sub>2</sub>	تیمار
3/20	0/204	1/3	0/121	0/0476	1
3/23	0/206	2	0/121	0/0476	2
3/05	0/299	1/3	0/477	0/0476	3
4/26	0/656	2	0/477	0/0476	4
0/61	0/01	1/3	0/121	0/1876	5
0/87	0/01	2	0/121	0/1876	6
0/66	0/01	1/3	0/477	0/1876	7
0/73	0/01	2	0/477	0/1876	8
8/61	6/14	1/65	0/299	-0/00012	9
0/46	0/01	1/65	0/299	0/235325	10
2/25	0/08	1/65	-0/00035	0/1176	11
1/45	0/06	1/65	0/598359	0/1176	12
1/68	0/024	1/061373	0/299	0/1176	13
2/99	0/052	2/23862	0/299	0/1176	14
1/62	0/015	1/65	0/299	0/1176	15

جدول 10- نتایج تجزیه واریانس بررسی تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان عبور نور در 600 و 360 nm

P % T600nm	P % T360 nm	درجه آزادی (df)	منبع تغییرات
**0/000127	*0/033063	1	X <sub>1</sub>
0/880665	0/912054	1	X <sub>2</sub>
0/321133	0/93082	1	X <sub>3</sub>
*0/042758	*0/035615	1	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>
0/730221	0/878896	1	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>
0/743268	0/919905	1	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>
0/309642	0/588398	1	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>
0/730687	0/920955	1	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>
0/659661	0/568345	1	X <sub>3</sub> <sup>2</sup>
**0/00769	0/235036	9	مدل
**0/000931	0/164446	3	اثر خطی
0/096438	0/104857	3	اثر درجه دوم
0/943785	0/997192	3	اثر متقابل
-	-	8	باقی مانده
0/06377	0/0001	5	عدم تطابق داده ها با مدل
%87/84	%65/57	-	R <sup>2</sup>
%74/17	%26/83	-	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>



## نتیجه گیری

معنی‌دار خطی و درجه دو اجزای مدل  $X_1$  و  $X_1^2$  ( $P < 0.05$ ) برای زاویه تماس فیلم‌ها با استفاده از روش سطح پاسخ تعیین و مشاهده گردید. استفاده توام CNW و  $TiO_2$  باعث بهبود خواص آبدوستی سطحی زیست نانوکامپوزیت شده و تاثیرگذاری  $TiO_2$  در افزایش خواص آبدوستی سطحی بیشتر از CNW می‌باشد. اثرات معنی‌دار خطی و درجه دو اجزای مدل  $X_1$  ( $P < 0.01$ ) و  $X_1^2$  ( $P < 0.05$ ) برای میزان عبور نور در 360 و 600 nm با استفاده از روش سطح پاسخ تعیین و مشاهده گردید که با افزودن  $TiO_2$  به فیلم نشاسته-PVOH، میزان عبور نور کاهش و کدورت افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده پتانسیل بالای کاربرد آنها در بسته‌بندی مواد غذایی به منظور کاهش واکنش‌های فتوشیمیایی می‌باشد.

در این پژوهش به منظور بهبود ویژگی‌های مختلف فیلم بر پایه نشاسته از PVOH به عنوان یک پلیمر سازگار با نشاسته و نانوکریستال سلولز و نانوذرات  $TiO_2$  به عنوان نانوپرکننده‌ها استفاده شد و نانوکامپوزیت‌های CNC/ $TiO_2$ /PS-PVOH با مقادیر مختلف CNC و  $TiO_2$  و GLY تولید شد. اثرات معنی‌دار خطی و متقابل اجزای مدل  $X_1X_2$ ،  $X_1X_3$ ،  $X_2$ ،  $X_3$  ( $P < 0.05$ ) بر میزان UTS با استفاده از روش سطح پاسخ تعیین و افزایش میزان UTS زیست نانوکامپوزیت با افزایش غلظت CNC و  $TiO_2$  و تاثیر کمتر در افزایش میزان UTS در غلظت‌های بالای نانوذره نسبت به غلظت‌های متوسط بدلیل تجمع و عدم توزیع یکنواخت و کاهش میزان UTS با افزایش غلظت گلیسرول مشاهده گردید. همچنین اثرات

## منابع

- Alemдар, A., and Sain, M. 2008. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues –Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, 6, 1664–1671.
- Anitha, S., Brabu, B., Thiruvadigal, D.J., Gopalakrishnan, C., and Natarajan, T.S. 2012. Optical, bactericidal and water repellent properties of electrospun nano-composite membranes of cellulose acetate and ZnO. *Carbohydrate Polymers*, 87, 1065–1072.
- Asmatulu, R., Mahmud, G.A., Hille, C., and Misak, H.E. 2011. Effects of UV degradation on surface hydrophobicity, crack, and thickness of MWCNT-based nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 72, 553–561.
- ASTM., 1996. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-91. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- Bendahou, A., Kaddami, H., and Dufresne, A. 2010. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. *Eur Polym J*, 46: 609-620.
- Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Muir, A. D., and Falk, G. 2008. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *EXPRESS Polymer Letters*, 2, 7: 502-510.
- Cinelli, P., Chiellini, E., and Imam, S. H. 2008. Hybride composite based on poly vinyl alcohol and fillers from renewable resources. *Journal Appl Polym Sci*, 109: 1684-1691.
- Das, K., Ray, D., Banerjee, C., Bandyopadhyay, N. R., Sahoo, S., Mohanty, A. K., and Misra, M. 2010. Physicomechanical and thermal properties of jute nanofiber reinforced biocopolyester composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 2775-2782.
- Follaina, N., Jolyb, C., Doleb, P., and Bliarda, C. 2005. Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties. *Carbohydrate Polymer*, 60, 185-192.
- Ghanbarzadeh, B., Musavi, M., Oromiehie, A. R., Rezavi, K., Razmi Rad, E., and Milani, J. 2007. Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. *LWT*, 40, 1191-1197.
- Ghanbarzadeh, B., Musavi, M., Oromiehie, A.R., Rezayi, K., Razmi Rad, E. and Milani, J. 2006. Effect of plasticizing sugars on rheological and thermal properties of zein resins and mechanical properties of zein films. *Food Research International* 39, 882-890.
- Kalambur, S. H., and Rizvi, S. S. 2006. An overview of starch based plastic blends from reactive extrusion. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 22: 39-58.
- Ma, X., Chang, P.R., Yang, J., and Yu, J. 2009. Preparation and properties of glycerol plasticized-peastarch/zinc oxide-starch bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 75, 472–478.
- Mahshid, S., Sasani Ghamsari, M., Askari, M., Afshar, N., and Lahuti, S. 2006. Synthesis of  $TiO_2$  nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 9, 2, 65-68.
- Majdzadeh, K., Navarchian, A.H., and Sadeghi, F. 2010. Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Carbohydr Polym*, 79: 547-554.



- Mao, L., Imam, S., Gordon, S., Cinelli, P., Chiellini, E. 2000. Extruded cornstarch glycerol polyvinyl alcohol blends: mechanical properties, morphology and biodegradability. *Journal of Polymer Environment*, 8, 4, 205-216.
- Ning, W., Xingxiang, Z., Na, H., and Shihe, B. 2008. Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 57, 494-504.
- Oksman, K.M., Mathew, A. P., Boneson, D., and Kvien, I. 2006. Manufacturing process of cellulose Whiskers / polylactic acid nanocomposites. *Compos Sci Technol* , 66 : 2776-2784.
- Rhim, J.W., Hong, S.I., Park, H.M., and Ng, P.K.W. 2006. Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54, 5814-5822.
- Roohani M, Habibi Y, Belgacem Naceur M, Ebrahim G, Karimi A N, Dufresne A. 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *Eur Polym J*, 44: 2489-2498.
- Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D., Zhou, X., Zhang, L., and Wei Tian, W. 2008. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers*, 74, 763-770.
- Shimazu, A. A., Mali, S., and Grossmann, M. V. E. 2007. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. *Semina: Ciências Agrárias*, 28, 79-88.
- Siddaramaiah, R. B., Somashekar, R. 2004. Structure property relation in polyvinyl alcohol starch composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 1, 630-635.
- 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.
- Souza, A.C., Benze, R., Ferrao, E.S., Ditchfield, C., Coelho, A.C.V., and Tadini, C.C. 2012. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT - Food Science and Technology*. 46, 110-117.
- Svagan, A. J., Hedenqvist, M. S., and Berglund, L. 2009. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Composites Science and Technology*, 69, 500-506.
- Takahashi, Y. 2007. Cellulose nanoparticles: a route from renewable resources to biodegradable nanocomposites. Thesis for degree of philosophy doctor. State University of New York.
- Xiao-e, L., Green, A.N.M., Haque, S.A., Mills, A., and Durrant, J.R. 2004. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 253-259.
- Yu, J., Yang, J., Liu, B. and Xiaofei Ma. X. 2009. Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxy methyl cellulose sodium nanocomposites. *Bioresource Technology*, 100, 2832-2841.
- 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.
- Zou, G .X., Qu, J. P., and Zou, X. L. 2007. Optimization of water absorption of starch/PVA composites. *Polym Compos*: 674-679.