

Plasticized Starch Based Bionanocomposites Containing Cellulose Nanowhiskers and Titanium Dioxide Nanoparticles: Study of Structure and Water Vapor Permeability

Nasrin Jamshidi Kaljahi¹, Babak Ghanbarzadeh^{1*}, Jalal Dehghannya¹, Ali Akbar Entezami², and Mahmoud Sowti Khiyabani¹

1. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture,
2. Department of Polymer Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz,
Postal Code: 51666-16471, Tabriz, Iran

Received 16 July 2013, accepted 3 May 2014

ABSTRACT

The starch-based films have some disadvantages such as weak mechanical and poor water barrier properties that restrict their applications in food packaging. In the present research, to improve the properties of the starch films, a constant level of citric acid and polyvinyl alcohol (PVA) (10%) with different amounts of glycerol (GLY) as a lubricating agent, crystal nanowhiskers (CNW) and titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles were used together. Finally, the effects of these compounds on permeability properties of the obtained starch-based bionanocomposites were studied and their optimum values were determined by central composite design of response surface methodology. The results of X-Ray diffraction test showed that at low levels of TiO₂ and CNW there was no diffractogram peak obtained. However, at high levels of TiO₂ and CNW there emerged distinct and sharp peak which was attributed to greater crystalline region and probably non-homogeneity in particle distribution. The Fourier transmission infrared data showed that addition of CNW and TiO₂ increased hydrogen binding between the nanofillers and biopolymer matrix. The effects of TiO₂ and CNW concentrations as quadratic and glycerol concentration as linear and quadratic were significant on water vapor permeability (WVP). The optimum levels of TiO₂, CNW and GLY for obtaining minimum WVP corresponded to 0.118, 0.3 g and 1.06 mL, respectively.

Keywords:

starch,
cellulose nanowhisiker,
titanium dioxide,
FTIR,
XRD

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

زیست‌نانوکامپوزیت بر پایه نشاسته نرم‌شده شامل نانوتار بلور سلولوز و نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید: مطالعه ساختار و نفوذپذیری بخار آب

نسرین جمشیدی کلجاهی^۱، بابک قنبرزاده^{۱*}، جلال دهقان‌نیا^۱، علی‌اکبر انتظامی^۲، محمود صوتی خیابانی^۱

تبریز، دانشگاه تبریز، کد پستی ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶

۱- دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، ۲- دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر

دریافت: ۹۲/۴/۲۵، پذیرش: ۹۳/۲/۱۳

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هفتم، شماره ۳،
صفحه ۱۹۲-۱۷۹، ۱۳۹۳
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

فیلم خالص نشاسته معایبی مانند خاصیت آبدوستی شدید و خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف دارد که استفاده از آن را برای تولید فیلم‌های مصرفی در صنایع بسته‌بندی محدود می‌سازد. در این پژوهش براساس مطالعات پیشین، برای بهبود خواص فیلم نشاسته نرم شده (PS) از مقدار ثابت ۱۰٪ سیتریک اسید و ۱۰٪ پلی‌وینیل‌الکل (PVA) و نیز مقادیر مختلف نرم‌کننده گلیسرول (GLY)، نانوتار بلور سلولوز (CNW) و تیتانیم دی‌اکسید (TiO₂) استفاده شد. آثار این ترکیبات روی نفوذپذیری بخار آب (WVP) فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته بررسی و مقادیر بهینه آنها با طرح مرکب مرکزی به روش پاسخ رویه معین شد. نتایج آزمون پراش پرتو X نشان داد، در مقادیر کم TiO₂ و CNW، به دلیل پراکنش یکنواخت نانوذرات در ماتریس زیست‌پلیمر، پیکی در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود. اما، با افزودن مقادیر زیادی TiO₂ و CNW پیکی ظاهر می‌شود که ممکن است، مربوط به افزایش نواحی بلوری یا احتمالاً توزیع ناهمگن ذرات باشد. طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه نشان داد، افزودن CNW و TiO₂ موجب تشکیل و افزایش تعداد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عاملی پرکننده و ماتریس پلیمری زیست‌نانوکامپوزیت می‌شود. آثار غلظت TiO₂ و CNW به شکل درجه دوم، غلظت GLY خطی و درجه دوم و اثر متقابل CNW و GLY بر WVP معنی‌دار بود. مشاهده شد، مقادیر بهینه TiO₂، CNW و GLY برای دستیابی به WVP کمینه به ترتیب برابر ۰/۱۱۸ و ۰/۳ g و ۱/۰۶ mL است.

واژه‌های کلیدی

نشاسته،
نانوتار بلور سلولوز،
تیتانیم دی‌اکسید،
FTIR
XRD

مقدمه

در سال‌های اخیر، به دلیل افزایش توجه به آلودگی محیط زیست و کاهش منابع فسیلی، مطالعات زیادی برای جایگزینی پلاستیک‌های سنتزی مشتق شده از ترکیبات نفتی با پلاستیک‌های به دست آمده از منابع تجدیدپذیر انجام شده است [۱-۳]. به همین دلیل، پلیمرهای زیستی به دلیل فراوانی در طبیعت و زیست‌تخریب‌پذیری توجه زیادی را جلب کرده‌اند [۴]. از این میان، زیست‌پلیمر نشاسته به دلیل فراوانی در طبیعت (دومین زیست‌پلیمر در طبیعت)، ارزان بودن و گرمانرمی به عنوان ماده بسته‌بندی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. هر چند نشاسته به تنهایی، دارای معایبی مانند آبدوستی زیاد و خواص مکانیکی ضعیف (شکنندگی) است [۵، ۶]. استفاده از نرم‌کننده‌هایی مانند پلی‌ال‌ها می‌تواند موجب تولید نشاسته نرم و کاهش شکنندگی و تردی آن شود. همچنین، استری شدن نشاسته با اسیدهای کربوکسیلیک (مانند مالئیک، سوکسینیک و تارتاریک اسید) می‌تواند موجب بهبود آبگریزی و خواص گرمانرمی و کاهش سرعت رسوب‌سازی (retrogradation) شود [۷].

معایب نشاسته را نیز می‌توان با اختلاط آن با سایر پلیمرها اصلاح کرد. اولین کامپوزیت‌های پلاستیکی نشاسته - پلیمر سنتزی از اختلاط نشاسته با پلی‌اتیلن با چگالی کم (LDPE) و پلی‌استیرن به دست آمد [۸]. نشاسته به سادگی در محیط تجزیه می‌شود، اما کامپوزیت‌های پلاستیکی بر پایه نشاسته - پلیمر سنتزی کاملاً تخریب نمی‌شوند. از این رو، اختلاط نشاسته با پلیمرهای سنتزی زیست‌تخریب‌پذیر مانند پلی‌وینیل‌الکل (PVA) مورد توجه زیادی قرار گرفته است. PVA محصول آبکافت پلیمر پلی‌وینیل‌استات بوده که زیست‌تخریب‌پذیر و محلول در آب است [۹، ۱۰]. خواص مکانیکی مطلوبی مانند استحکام کششی و ازدیاد طول (کرنش) زیاد دارد، بنابراین اختلاط آن با پلیمر نشاسته باعث بهبود خواص مکانیکی فیلم نشاسته می‌شود [۱۱، ۱۰].

در سال‌های اخیر، کاربرد نانوفناوری در تولید مواد پلاستیکی کارآمد توسعه زیادی یافته [۲] و استفاده از نانوپرکننده‌ها در تولید کامپوزیت‌های پلاستیکی بسیار رایج شده است. نانوکامپوزیت‌های حاصل، خواص مکانیکی و بازدارندگی بهتر و منحصر به فردی را نسبت به پلیمر خالص نشان می‌دهند. نانوکامپوزیت‌ها این خواص را در مقادیر کم نانوپرکننده (معمولاً کمتر از ۵٪) نشان می‌دهند [۱۲]. بهبود خواص نانوکامپوزیت‌ها، مربوط به زیاد بودن نسبت منظر نانوپرکننده‌های به کار رفته در آنها و نیز پراکنش یکنواخت ذرات پرکننده در پلیمر است [۴].

کامپوزیت‌ها، ترکیبات ساخته شده از پلیمر و پرکننده‌های آلی یا غیرآلی هستند. از میان پرکننده‌های آلی، نانوتاربلور سلولوز (cellulose nanowhisker, CNW) به دلیل فراوانی در طبیعت،

تجدیدپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری، چگالی کم (1.350 g/cm^3)، ارزانی، داشتن سطح ویژه زیاد و خواص مکانیکی مطلوب (قدرت و استحکام زیاد)، به عنوان تقویت‌کننده ماتریس‌های پلیمری مورد توجه زیادی قرار دارد [۱۳]. در سال‌های اخیر از میان پرکننده‌های غیرآلی، تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2) که با نام‌های تیتانیم اکسید IV یا تیتانیا شناخته می‌شود، به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند هزینه تولید نسبتاً کم، خاصیت نورکاتالیزوری، شاخص پراکندگی زیاد نور ($> 2/5$)، جذب نسبتاً یکنواخت نور مرئی و پرتوهای فرابنفش (UV) مورد توجه قرار گرفته و نیز به عنوان اصلی‌ترین منبع رنگدانه سفید برای پلیمرها شناخته شده است [۱۴]. با توجه به مرور کارهای انجام شده، در هیچ یک از پژوهش‌های انجام گرفته اثر هم‌زمان دو نوع نانوذره بر فیلم‌های بر پایه نشاسته بررسی نشده است. در این پژوهش، برای مطالعه ساختار نانوکامپوزیت‌های به دست آمده از پراش پرتو X و طیف‌سنجی زیرقرمز استفاده شد. اثر هم‌زمان غلظت‌های مختلف نانوتاربلور سلولوز و نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید و گلیسرول بر نفوذپذیری بخار آب فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS/CNW/TiO₂ بررسی و مقادیر بهینه آنها به روش پاسخ رویه معین شد.

تجربی

مواد

نشاسته سیب‌زمینی (رطوبت ۱۲٪) از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. نانوتاربلور استفاده شده در این پژوهش از آبکافت اسیدی الیاف پنبه به دست آمد. نانوذرات TiO_2 ، از شرکت Evonik Degussa GmbH خریداری شد. سیتریک اسید خوراکی، به شکل گرانول‌های ریز سفیدرنگ از فروشگاه محلی تهیه شد. پلی‌وینیل‌الکل با درجه پلیمرشدن ۱۴۵۰۰۰، کلسیم سولفات، پتاسیم سولفات و گلیسرول از Merck خریداری شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای انجام آزمون پراش پرتو X، پراش‌سنج Bruker مدل Advance D 5000 ساخت شرکت Siemens آلمان و برای بررسی طیف زیرقرمز در حالت عبور فیلم‌ها، طیف‌سنج FTIR مدل S 8400 ساخت شرکت Shimadzu ژاپن، به کار گرفته شد.

تهیه تعلیق نانوتاربلور سلولوز [۱۵]

نانوتاربلور سلولوز یا نانورشته‌های سلولوز از لیتر پنبه استخراج شد.

نانوبلورهای سلولوز با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشاهده و در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود، شبکه لیفی پیوسته متشکل از نانوتاربلورهای سلولوز دیده می‌شود که عرض نانوتاربلورها کمتر از ۱۰۰ nm است.

تهیه محلول مادر ۱٪ TiO_2

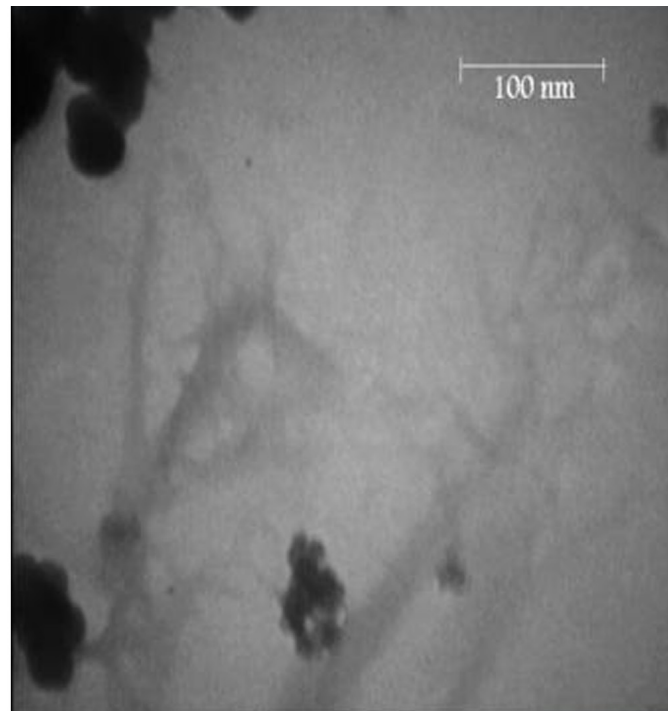
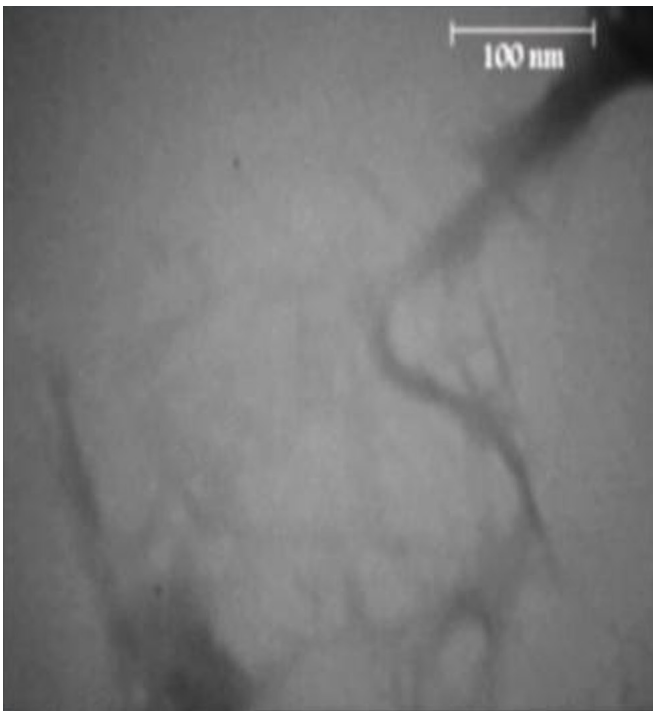
ابتدا، مقدار ۱ g از تیتانیوم دی‌اکسید در آب مقطر حل و به حجم ۱۰۰ mL رسانده شد تا محلول ۱٪ TiO_2 تهیه شود. درصدهای مختلف از TiO_2 (۱/۵۹، ۳/۹۲، ۶/۲۵ و ۸٪) که به محلول فیلم نشاسته نرم شده - پلی‌وینیل‌الکل اضافه شده از محلول اصلی ۱٪ TiO_2 در حجم میلی‌لیتر برداشته شد.

تهیه فیلم نانوکامپوزیت نشاسته اصلاح شده-پلی‌وینیل‌الکل-نانوتاربلور سلولوز-نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید

ابتدا، محلول مادر ۱٪ TiO_2 به مقدار ۱۰۰ mL تهیه و به مدت ۶ h با همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ rpm همزده شد. سپس به مدت ۱۰ min درون حمام آب دستگاه فراصوت قرار گرفته و با امواج حاصل از این دستگاه، عمل آوری شد. در این مدت، ابتدا مقدار ثابت سیتریک اسید به مقدار ۱۰٪ وزن نشاسته (۰/۳ g) در ۳۰ mL آب حل و سپس ۳ g نشاسته در آن پخش شد. محلول تهیه شده در ۸۰°C به مدت ۳۰ min در بن‌ماری همراه با همزدن گرمادهی شد. در ادامه،

لیتر پنبه با قیچی به قطعات کوچک بریده شد، سپس در محلول ۲٪ وزنی سدیم هیدروکسید به مدت ۱۲ h در دمای محیط با همزدن مداوم، برای حذف ناخالصی‌ها عمل‌آوری و در نهایت با آب مقطر شسته شد. آبکافت اسیدی با سولفوریک اسید ۶۵٪ وزنی در دمای ۴۵°C به مدت ۱ h با همزدن مداوم انجام شد. تعلیق به دست آمده با آب مقطر مخلوط و عمل مرکزگریزی با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm با دستگاه مرکزگریز مدل BHG 500 ساخت شرکت Zentrifuge آلمان به مدت ۱۵ min انجام شد. سپس، فاز شناور (supernatant) تخلیه و با آب مقطر جایگزین شد. عمل مرکزگریزی تا رسیدن pH فاز شناور به بیش از ۴ حدوداً ۸ مرتبه تکرار شد (به دلیل حساسیت غشاهای دیالیز به pH کم و از دست رفتن کارایی آنها بخشی از اسید با دستگاه مرکزگریز جدا شد).

در مرحله بعد، عمل دیالیز با غشاهای دیالیزی برای حذف یون‌های سولفات از تعلیق و رساندن pH آن به pH خنثی انجام شد. تعلیق در غشاهای دیالیز ریخته شد. غشاها در داخل آب مقطر قرار داده شدند و روزی چند مرتبه آب مقطر تعویض شد. پس از رسیدن pH تعلیق به pH خنثی، عمل‌آوری مکانیکی شدید به وسیله همگن‌ساز Ultra Turrax با سرعت ۴۵۰۰ rpm به مدت ۱ h با فواصل زمانی ۱۵ min کار و ۱۵ min استراحت (برای جلوگیری از افزایش دمای تعلیق) انجام شد. در نهایت، تعلیق به مدت ۳۰ min در عمل‌آوری فراصوتی با فواصل زمانی ۱۰ min قرار گرفت. شکل‌شناسی و ابعاد



شکل ۱- تصویر TEM از تعلیق نانوتاربلور سلولوز.

آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

برای بررسی طیف زیرقرمز (FTIR) در حالت عبور فیلم‌ها از طیف‌نورسنج FTIR استفاده شد. طیف زیرقرمز در گستره $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ و تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} مطابق روش شرح داده شده توسط Perez-Mateos و همکاران [۱۹] معین شد. ابتدا به روش ریخته‌گری، فیلم‌هایی با ضخامت $20 \mu\text{m}$ تهیه شد. هر یک از فیلم‌ها به شکل دایره‌ای با قطر 1 cm بریده شده و داخل سلول دستگاه قرار گرفتند.

اندازه‌گیری مقدار نفوذپذیری بخار آب

سرعت انتقال بخار آب مطابق روش ASTM E96 [۲۰] اندازه‌گیری شد. برای این کار، ظروف شیشه‌ای ویژه‌ای با قطر 2 cm و ارتفاع $4/5 \text{ cm}$ به‌کارگرفته شد. روی درپوش این ظرف‌ها منفذی به قطر 8 mm قرار دارد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این بخش قرار می‌گیرد. 3 g کلسیم سولفات که RH معادل صفر ایجاد می‌کند، در داخل ظرف‌ها قرار داده شد. ابتدا، فیلم‌ها در رطوبت نسبی 55% که با استفاده از کلسیم نترات ایجاد شده بود، به مدت 24 h تثبیت شدند. سپس، قطعه‌ای از فیلم بریده شد و روی درپوش ظرف شیشه‌ای قرار گرفت و بسته شد. ظروف شیشه‌ای همراه با محتویات آنها وزن شدند و درون خشکانه حاوی محلول اشیاع پتاسیم سولفات قرار گرفتند.

پتاسیم سولفات اشیاع شده در دمای 25°C ، رطوبت نسبی 98% ایجاد می‌کند. خشکانه درون انکوباتور با دمای $1 \pm 25^\circ\text{C}$ قرار گرفت و به مدت چهار روز هر چند ساعت یک مرتبه، وزن ویال‌ها اندازه‌گیری شد. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ظرف‌ها معین شد. منحنی افزایش وزن ظرف‌ها با گذشت زمان رسم و از روی معادله رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه شد. از تقسیم‌کردن شیب خط مربوط به هر ظرف، به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، سرعت انتقال بخار آب به دست آمد. سپس از معادله (۳)، نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) محاسبه شد:

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

در این معادله، X ضخامت فیلم (m)، P فشار بخار آب خالص در 25°C (Pa)، R_1 رطوبت نسبی در خشکانه (98%) و R_2 رطوبت نسبی در داخل ظرف شیشه‌ای است. این آزمون برای هر کدام از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد. برای اطمینان از یکسان‌بودن ضخامت فیلم‌های مورد آزمون، ضخامت آنها با میکرومتر در 5 نقطه از فیلم اندازه‌گیری شد.

مقدار $0/3 \text{ g}$ پلی‌وینیل الکل (10% وزن نشاسته) که در 20 mL آب مقطوع جداگانه در 80°C گرم‌ا داده شده بود، به مخلوط اضافه شد و به مدت 10 min دیگر در دمای 80°C زیر همزدن ملایم قرار گرفت. تعلیق نانوتار بلور سلولوز با مقادیر $4/03$ ، $9/97$ ، $15/9$ و 20% تهیه [۱۶] و به مدت 10 min فراصوت‌دهی شد. تعلیق حاصل به مخلوط نشاسته-پلی‌وینیل الکل اضافه شد.

در ادامه، درصد‌های مختلفی از محلول مادر TiO_2 با مقادیر $1/59$ ، $3/92$ ، $6/25$ و 8% قطره‌قطره همراه با همزدن به مخلوط اضافه شد [۱۷]. سپس برای پراکنش بهتر نانوذرات، این محلول به مدت 10 min داخل حمام آب دستگاه فراصوت قرار گرفته و با فراصوت‌دهی عمل‌آوری شد. در نهایت، درصد‌های مختلفی از گلیسرول شامل 35 ، $43/33$ ، $53/33$ ، $66/66$ و $73/33$ به آن اضافه و به مدت 10 min همزده شد. در ادامه، حدود $12/5 \text{ mL}$ از محلول، داخل پتری‌دیش پلی‌استیرنی ریخته شده و در دمای 45°C به مدت 15 h خشک شد.

آزمون پراش پرتو X (XRD)

برای مطالعه ساختار فیلم‌های نانوکامپوزیت، از آزمون پراش پرتو X استفاده شد. برای انجام آزمون، مولد پرتو X در 40 kV و 30 mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج $0/1539 \text{ nm}$ قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه برابر $2-80^\circ$ جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها، رسم شد. سرعت انجام آزمون، $1^\circ/\text{min}$ و اندازه گام‌ها $0/05^\circ$ بود. فاصله بین لایه‌ها از معادله براگ معین شد:

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

d فاصله بین لایه‌های بلوری (nm) است و θ از روی 2θ محاسبه می‌شود. 2θ نقطه‌ای روی منحنی است که پیک پراش در آن نقطه مشاهده می‌شود. λ طول موجی است که دستگاه در آن کار می‌کند ($0/1539 \text{ nm}$). اندازه بلورهای سلولوزی نیز از معادله شرر معین شد [۱۸]:

$$t_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{B_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \quad (2)$$

t_{hkl} ضخامت بلور در واحدهای بلوری مشابه، λ طول موج پرتو X، B_{hkl} کل عرض پیک در نصف ارتفاع بیشینه آن بر حسب رادیان است و θ_{hkl} از روی 2θ محاسبه می‌شود.

تحلیل آماری

برای بهینه‌سازی خواص فیزیکی زیست‌نانوکامپوزیت‌های نشاسته - پلی‌وینیل الکل، از طرح آماری روش پاسخ رویه (RSM) استفاده شد. در این پژوهش، از طرح مرکب مرکزی (RSMCC0318) با ۱۸ آزمون و ۳ مرتبه که شامل ۴ آزمون در نقطه مرکزی است، استفاده شد. آثار تغییرات غیرقابل توجه در پاسخ ناشی از عامل‌های خارجی با تصادفی کردن ترتیب آزمون‌ها کاهش داده شد. متغیرهای مستقل طرح در پنج سطح (۱/۶۸۲، -۱، ۰، +۱ و ۱/۶۸۲) شامل غلظت نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید (X_1, g) در سطوح ۰، ۰/۰۴۷۶، ۰/۱۱۷۶، ۰/۱۸۷۶ و ۰/۲۴ g و غلظت نانوتار بلور سلولوز (X_2, g) در سطوح ۰، ۰/۱۲۱، ۰/۲۹۹، ۰/۴۷۷ و ۰/۶ g و غلظت گلیسرول (X_3, mL) در سطوح ۰/۰۵، ۱/۳، ۱/۶، ۲ و ۲/۲ mL بودند، در حالی که متغیر وابسته شامل مقدار نفوذپذیری به بخار آب بود. در جدول ۱ مشخصات نمونه‌ها آمده است. نرم‌افزار SAS 9.1 (انگلستان) و نرم‌افزار Statistica 9 (آمریکا) برای تجزیه و تحلیل داده‌ها و رسم نمودارهای پاسخ رویه استفاده شدند. معادله چندجمله‌ای درجه دوم استفاده شده در تجزیه و تحلیل به شکل معادله (۴) است:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^k \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (4)$$

که در آن، Y متغیر وابسته یا پاسخ مدل، $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ و β_{ij} به ترتیب ضرایب رگرسیون برای عامل‌های ضریب ثابت (عرض از مبدأ)، ضریب اثر خطی، ضریب اثر درجه دوم و ضریب اثر متقابل و X_1 و X_2 متغیرهای مستقل هستند. طرح آزمون استفاده شده در این مرحله در جدول ۲ آمده است.

نتایج و بحث

آزمون XRD

پراش پرتو X ، روشی مناسب و غیرمخرب برای شناسایی فازهای

بلوری موجود در مواد جامد و پلیمری است که برای اندازه‌گیری خواص ساختاری مانند اندازه ذرات، ترکیب فازها و جهت‌یابی بلورها به کار برده می‌شود. الگوی پراش پرتو X هر ترکیب منحصر به فرد است. شکل ۲-الف، الگوهای XRD تعلیق رقیق نانوتار بلور سلولوز و نمونه‌های زیست‌نانوکامپوزیت حاوی غلظت‌های متغیر CNW را در غلظت ثابت TiO_2 نشان می‌دهد. الگوی پراش به ترتیب از پایین به بالا مربوط به تعلیق نانوتار بلور عمل‌آوری شده با امواج فراصوت، فیلم کامپوزیت نشاسته - PVA و فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت حاوی ۰، ۱۰ و ۲۰٪ نانوتار بلور سلولوز در غلظت ثابت ۴٪ TiO_2 است. با استفاده از معادله شرر، میانگین ضخامت نانوتار بلورها برابر با ۶/۳۳ nm به دست آمد.

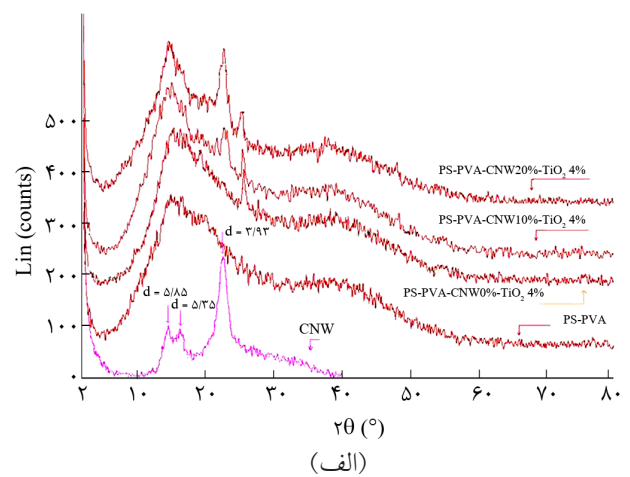
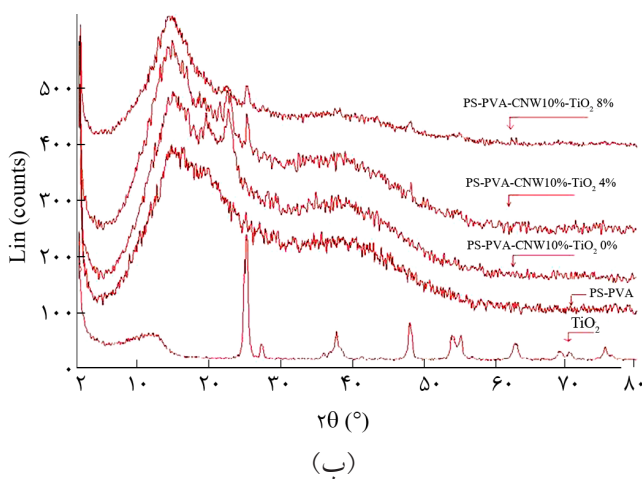
همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، آزمون پراش پرتو X برای نانوتار بلور سلولوز، پیک‌هایی در ۲۲/۵، ۱۶/۷ و ۱۴/۵° نشان می‌دهد. مقادیر d متناظر با زاویه‌های گفته شده به ترتیب برابر با ۳/۹۳، ۵/۳۵ و ۵/۸۵ Å بوده که مطابق با الگوی پراش چندشکلی سلولوز I است. یعنی ساختار بلورهای نانوتار بلورهای سلولوز شامل بلورهای سلولوز I است [۲۱]. در فیلم نشاسته-PVA هیچ پیک پراشی در پراش‌نگاشت (diffractogram) مشاهده نمی‌شود که می‌توان آن را به بی‌شکل بودن ماتریس نشاسته و وجود نواحی بلوری جزئی که قابل ثبت با دستگاه نیست، نسبت داد. با افزودن CNW با غلظت ۱۰ و ۲۰٪، پیک پراشی در 2θ برابر ۲۲/۵° با d معادل ۳/۹۳ Å مشاهده شد که به وجود قابل توجه بلورهای سلولوز I نسبت داده شد. این موضوع نشان می‌دهد، ساختار بلوری CNW در ماتریس حفظ شده است. با افزایش مقدار CNW، شدت پیک پراش تغییر می‌یابد، ولی هیچ پیک اضافی یا انتقال پیک در زاویه‌های پراش با افزایش غلظت نانوذرات مشاهده نشد. بنابراین می‌توان گفت، نمودار پراش نانوکامپوزیت‌ها، تنها حاصل جمع منحنی‌های پراش مربوط به نشاسته - PVA و نانوتار بلورها بوده و به علت پراکنش مناسب نانوذرات در ماتریس پلیمری شدت پیک نانوتار بلورها در نانوکامپوزیت‌های حاصل، در مقایسه با نانوتار بلور خالص، کاهش یافته است. افزودن غلظت زیاد

جدول ۱- متغیرهای اصلی در ۵ سطح برای بهینه‌سازی نفوذپذیری بخار آب زیست‌نانوکامپوزیت‌های PS/PVA/CNW/ TiO_2 .

سطوح کدبندی شده متغیر					نماد ریاضی متغیر	نوع متغیر
-۱/۶۸۲	-۱	۰	+۱	+۱/۶۸۲		
۰	۰/۰۴۷۶	۰/۱۱۷۶	۰/۱۸۷۶	۰/۲۴	X_1	نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید (g)
۰	۰/۱۲۱	۰/۲۹۹	۰/۴۷۷	۰/۶	X_2	نانوتار بلور سلولوز (g)
۱/۰۵	۱/۳	۱/۶	۲	۲/۲	X_3	گلیسرول (mL)

جدول ۲- طرح مرکب مرکزی برای بهینه‌سازی مقدار نفوذپذیری بخار آب زیست نانوکامپوزیت‌های PS/PVA/CNW/TiO₂.

متغیرهای بدون کد			متغیرهای کددار			نمونه
GLY	CNW	TiO ₂	X ₃	X ₂	X ₁	
۱/۳	۰/۱۲۱	۰/۰۴۷۶	-۱	-۱	-۱	۱
۲	۰/۱۲۱	۰/۰۴۷۶	۱	-۱	-۱	۲
۱/۳	۰/۴۷۷	۰/۰۴۷۶	-۱	۱	-۱	۳
۲	۰/۴۷۷	۰/۰۴۷۶	۱	۱	-۱	۴
۱/۳	۰/۱۲۱	۰/۱۸۷۶	-۱	-۱	۱	۵
۲	۰/۱۲۱	۰/۱۸۷۶	۱	-۱	۱	۶
۱/۳	۰/۴۷۷	۰/۱۸۷۶	-۱	۱	۱	۷
۲	۰/۴۷۷	۰/۱۸۷۶	۱	۱	۱	۸
۱/۶۵	۰/۲۹۹	-۰/۰۰۰۱۲۵۳	۰	۰	-۱/۶۸۲	۹
۱/۶۵	۰/۲۹۹	۰/۲۳۵۳۲۵۵۱	۰	۰	۱/۶۸۲	۱۰
۱/۶۵	-۰/۰۰۰۳۵۸۶۲	۰/۱۱۷۶	۰	-۱/۶۸۲	۰	۱۱
۱/۶۵	۰/۵۹۸۳۵۹۱۵۷	۰/۱۱۷۶	۰	۱/۶۸۲	۰	۱۲
۱/۰۶۱۳۷۳۵	۰/۲۹۹	۰/۱۱۷۶	-۱/۶۸۲	۰	۰	۱۳
۲/۲۳۸۶۲۷۵۵	۰/۲۹۹	۰/۱۱۷۶	۱/۶۸۲	۰	۰	۱۴
۱/۶۵	۰/۲۹۹	۰/۱۱۷۶	۰	۰	۰	۱۵
۱/۶۵	۰/۲۹۹	۰/۱۱۷۶	۰	۰	۰	۱۶
۱/۶۵	۰/۲۹۹	۰/۱۱۷۶	۰	۰	۰	۱۷
۱/۶۵	۰/۲۹۹	۰/۱۱۷۶	۰	۰	۰	۱۸



شکل ۲- الگوهای XRD: (الف) تعلیق نانوتاربلور عمل‌آوری شده با امواج فراصوت، فیلم کامپوزیت PS-PVA و فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف CNW در غلظت ثابت TiO₂ و (ب) پودر TiO₂ و فیلم کامپوزیت PS-PVA و فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف TiO₂ در غلظت ثابت CNW.

تشکیل می‌دهد. هر ماده‌ای، طیف زیرقرمز ویژه‌ای دارد و همانند اثر انگشت، مختص آن مولکول است. تقریباً تمام ترکیباتی که پیوند کووالانسی دارند، اعم از آلی یا معدنی، بسامدهای متفاوتی از پرتو الکترومغناطیس ناحیه زیرقرمز را جذب می‌کنند. زیرقرمز، ناحیه‌ای از طیف الکترومغناطیس است که طول موجی بلندتر از نور مرئی و کوتاه‌تر از امواج مایکروویو (طول موج بلندتر از 1 nm) دارد.

طیف‌های FTIR تعلیق نانوتاربلور سلولوز و فیلم‌های نشاسته - PVA، نشاسته - CNW - PVA و نشاسته - TiO₂ - CNW - PVA در شکل ۳-الف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نانوتاربلور سلولوز پیک جذب^۱ ۳۳۵۰-۳۴۱۶ cm^{-۱} مربوط به کشش O-H، ۲۹۰۰ cm^{-۱} مربوط به کشش C-H، ۱۶۵۰ cm^{-۱} مربوط به خمش O-H مولکول‌های آب، ۱۳۷۱ و ۱۴۲۸ cm^{-۱} مربوط به تغییر شکل C-H، ۱۱۶۵ cm^{-۱} مربوط به کشش C-O-C، ۱۱۱۶ cm^{-۱} مربوط به کشش حلقه گلوکوز و ۶۹۹ cm^{-۱} مربوط به خمش حلقه است. Oh و همکاران [۲۴]، در بررسی طیف FTIR سلولوز، کشش پیوند هیدروژنی در ۳۳۴۴ cm^{-۱}، کشش CH در ۲۹۰۰ cm^{-۱}، خمش درون‌صفحه‌ای CH و در ۱۴۴۶ cm^{-۱}، کشش CH در ۱۳۷۳ cm^{-۱} و خمش خارج‌صفحه‌ای C-OH در ۶۷۰ cm^{-۱} را مشاهده کردند.

پیک جذب^۱ مشخصه نشاسته خالص در عدد موجی ۳۳۹۳ cm^{-۱} قرار دارد. دلیل این موضوع، وجود پیوند بین گروه‌های H و OH است که موجب بروز ارتعاشات کششی پیچیده وابسته به گروه‌های هیدروکسیلی آزاد بین‌مولکولی و درون‌مولکولی موجود در ساختار زیست‌پلیمر طبیعی نشاسته می‌شود [۲۵]. در طیف FTIR نشاسته - PVA، کشش پیوند هیدروژنی در عدد موجی ۳۳۴۹ cm^{-۱} قرار دارد که به دلیل قابلیت نرم‌کننده و پلی‌وینیل‌الکل، در ایجاد پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های OH مولکول نشاسته و جابه‌جا کردن محل پیک‌ها از ۳۳۹۳ cm^{-۱} به ۳۳۴۹ cm^{-۱} است. عدد موجی ۲۹۳۰ cm^{-۱} مربوط به کشش CH عوامل CH₂ حلقه‌های گلوکوز و کشش CH پلی‌وینیل‌الکل است.

عدد موجی ۱۷۲۴ cm^{-۱} به دلیل وجود سیتریک اسید در فیلم و هم ناشی از پیوند استری ایجاد شده بین مولکول‌های نشاسته و سیتریک اسید است که احتمالاً به ایجاد پیوند کووالانسی بین زنجیرهای نشاسته و سیتریک اسید مربوط است. عدد موجی ۱۳۶۹ cm^{-۱} مربوط به C-C-H، C-O-H و O-C-H نشاسته و عدد موجی ۱۱۵۲ و ۱۰۲۷ cm^{-۱} به ترتیب مربوط به کشش پیوند C-O گروه C-O-H و کشش پیوند C-O گروه C-O-C در حلقه آنیدروگلوکوز است [۲۶]. پیک‌های جذب^۱ ۸۵۶ و ۹۳۰ cm^{-۱} مربوط به ارتعاش حلقه C-O-C

نانوتاربلور سلولوز (۱۰ و ۲۰٪)، می‌تواند موجب تجمع و پراکنش نایک‌نواخت نانوذرات در ماتریس زیست‌پلیمری و افزایش شدت پیک پراش شود که منجر به تضعیف خواص بازدارندگی و مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل می‌شود. نوشیروانی [۱۶]، در بررسی پراش پرتو X زیست نانوکامپوزیت‌های نشاسته - PVA حاوی نانوتاربلور سلولوز، مشاهده کرد، افزودن ۲۰٪ نانوذرات CNW به ماتریس فیلم، پیک پراشی در ۲θ برابر ۲۲/۷° پدید می‌آورد که این موضوع را می‌توان به افزایش نواحی بلوری در نانوکامپوزیت‌ها نسبت داد.

شکل ۲-ب الگوهای XRD پودر TiO₂ و نمونه‌های زیست نانوکامپوزیت حاوی غلظت‌های متغیر TiO₂ را در غلظت ثابت CNW نشان می‌دهد. الگوهای پراش به ترتیب از پایین به بالا مربوط به پودر TiO₂، فیلم کامپوزیت نشاسته - PVA و فیلم‌های زیست نانوکامپوزیت حاوی ۰، ۴ و ۸٪ TiO₂ در غلظت ثابت ۱۰٪ CNW هستند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های پراش شاخص فاز آناتاز (فاز اصلی نانوذره) پودر TiO₂ در ۲θ برابر ۲۵/۲، ۳۷/۷، ۴۸، ۵۴، ۶۲/۵، ۷۰ و ۷۵° قرار دارند. از آنجا که بیشترین بخش ماتریس فیلم از نشاسته تشکیل شده است، الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها، الگوی مشابهی را نشان می‌دهند و با افزایش غلظت نانوذرات، فقط شدت پیک تغییر می‌کند. الگوهای پراش نشان می‌دهد، با افزودن ۴ و ۸٪ TiO₂، پیک‌های TiO₂ با شدت کمتری نسبت به نانوذرات خالص ظاهر می‌شوند. با توجه به اینکه اندازه نانوذرات پیش از افزودن به ساختار فیلم، ۲۱ nm بوده است، بنابراین، افزایش اندک اندازه آنها تا ۹۳ nm در فیلم‌های نشاسته - PVA - TiO₂، به توده‌ای شدن این نانوذرات در ماتریس زیست‌پلیمر نشاسته نسبت داده شد [۲۲]. Li و همکاران [۲۳]، دلیل بروز این رفتار را در الگوی پراش پرتو X فیلم حاصل از پروتئین آب پنیر (WPI) حاوی سطوح مختلف TiO₂ را این‌طور بیان کردند که نانوذرات مجزای TiO₂ به علت داشتن سطح متخلخل شکسته شده و الگوی پراش پرتو X بی‌شکل دارند، اما انبوهش و توده‌شدن نانوذرات باعث ایجاد الگوی پراش پرتو X با پیک‌های تیزتر می‌شود.

آزمون FTIR

طیف‌سنجی FTIR از روش‌های متداولی است که از سال‌ها پیش برای تجزیه و شناسایی پلیمرها و برخی افزودنی‌های آنها، استفاده می‌شود. بسامد تابش الکترومغناطیس در ناحیه زیرقرمز (IR) مطابق با بسامد ارتعاش طبیعی اتم‌های یک پیوند است و پس از جذب امواج زیرقرمز در یک مولکول، باعث ایجاد مجموعه‌ای از حرکت‌های ارتعاشی در آن می‌شود که اساس و مبنای طیف‌سنجی زیرقرمز را

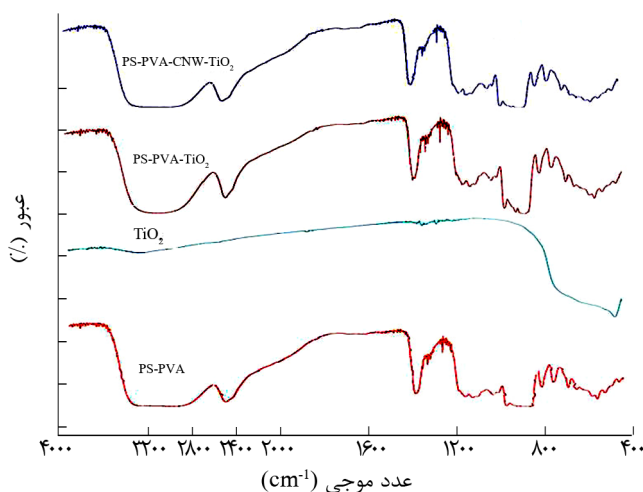
طیف IR به دست آمده از TiO_2 ، ظاهر شدن پیک‌های جذبی در 3416 و 1633 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی گروه‌های OH آزاد ذکر شده یا ارتعاش پیوندهای هیدروژنی موجود در سطح نانوذرات TiO_2 است. پیک ضعیف در عدد موجی 1650 cm^{-1} به جذب آب به وسیله نانوذرات TiO_2 و پیوند نسبتاً پهن مشاهده شده در ناحیه $800-450 \text{ cm}^{-1}$ به پیوند کششی Ti-O نسبت داده می‌شود [29]. مقایسه نتایج طیف‌های FTIR نانوذرات TiO_2 ، فیلم نشاسته - PVA و زیست نانوکامپوزیت حاوی $\%1$ از TiO_2 نشان می‌دهد، پیک‌های ظاهر شده در عدد موجی 3416 cm^{-1} طیف TiO_2 به عدد موجی کوچک‌تر یعنی 3355 cm^{-1} در طیف PS/ TiO_2 منتقل شده است. دلیل این پدیده، تشکیل و افزایش تعداد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عامل پرکننده و ماتریس پلیمری زیست نانوکامپوزیت است. دلیل دیگر انتقال محل این پیک، احتمالاً ایجاد برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک بین گروه‌های OH نشاسته و Ti^+ (O...Ti) است.

شایان ذکر است، کاهش شدت جذب گروه‌های OH آزاد در طیف نشاسته - TiO_2 - PVA نسبت به طیف نشاسته - PVA، وجود پیوند هیدروژنی بین عوامل OH زنجیرهای نشاسته و نانوذرات TiO_2 را تأیید می‌کند. مقایسه طیف فیلم‌های نشاسته - PVA و نشاسته - TiO_2 - PVA، ظاهر شدن و افزایش شدت جذب در ناحیه $800-400 \text{ cm}^{-1}$ در اثر افزایش سطح TiO_2 طیف فیلم را نشان می‌دهد که به ارتعاش پیوندهای Ti-O-Ti نسبت داده می‌شود.

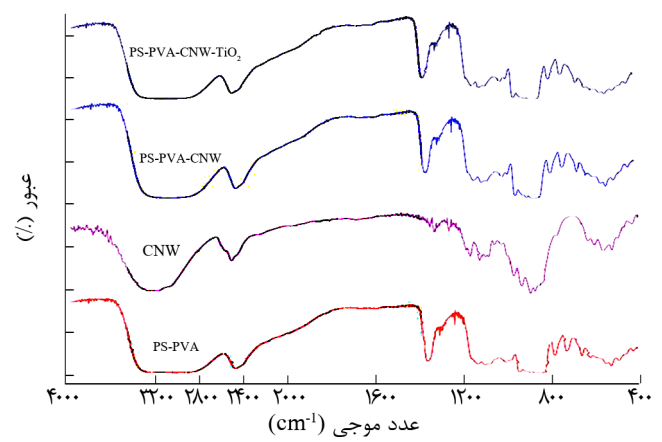
همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن CNW و TiO_2 به فیلم نشاسته - PVA و تولید فیلم زیست نانوکامپوزیت سه‌تایی PS/CNW/ TiO_2 موجب افزایش مقدار جذب و کاهش نسبی ارتفاع پیک در بسامدهای

نشاسته است. پیک جذبی موجود در عدد موجی 2927 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی پیوند C-H، عوامل حلقه‌های گلوکوز زنجیر نشاسته است. پیک‌های مشاهده شده در ناحیه $1500-1200 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش خمشی پیوندهای گروه‌های C-H و پیوندهای گروه‌های الکلی O-H نسبت داده می‌شود [27].

Han و همکاران [28]، طیف FTIR نشاسته و پلی‌وینیل‌الکل را بررسی کردند. آنها برای نشاسته کشش OH را در 3426 cm^{-1} ، ارتعاش حلقه C-O-C در 928 cm^{-1} و 858 cm^{-1} و برای PVOH پیک پهنی در $3400-3100 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل کشش OH، در 2936 cm^{-1} کشش CH و در 922 cm^{-1} کشش C-C، مشاهده کردند. بنابراین می‌توان از وضعیت پیک‌ها نتیجه گرفت، افزودن سیتریک اسید به نشاسته موجب ظاهر شدن پیک گروه کربونیل در عدد موجی 1724 cm^{-1} شده و افزودن PVA به نشاسته اصلاح شده موجب جابه‌جا کردن محل پیک از 3393 cm^{-1} به 3349 cm^{-1} شده که به دلیل قابلیت PVA در ایجاد پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های OH مولکول نشاسته است. افزودن نانوتار بلور سلولوز به نشاسته - PVA، موجب جابه‌جا کردن محل پیک پیوند هیدروژنی و جذب بیشتر امواج IR در ناحیه مربوط به پیوندهای هیدروژنی نسبت به نشاسته - PVA می‌شود که نشان‌دهنده ایجاد پیوندهای هیدروژنی جدید و گسترده و نیز وجود گروه‌های OH آزاد بیشتر در ساختار است و نیز جذب بیشتر امواج در $2000-400 \text{ cm}^{-1}$ نیز مشاهده می‌شود. طیف‌های FTIR پودر TiO_2 ، نشاسته - PVA، نشاسته - PVA - TiO_2 و نشاسته - PVA - CNW - TiO_2 در شکل 3-ب نشان داده شده است. دلیل تمایل شدید نانوذرات TiO_2 به توده شدن در ماتریس‌های پلیمری آلی، وجود گروه‌های هیدروکسیل (OH) آزاد در سطح آنهاست. در



(ب)



(الف)

شکل 3- طیف زیرقرمز: (الف) نانوتار بلور سلولوز، نشاسته - PVA، نشاسته - CNW - PVA و نشاسته - TiO_2 - CNW - PVA - TiO_2 ، (ب) پودر TiO_2 ، نشاسته - PVA، نشاسته - TiO_2 - PVA و نشاسته - TiO_2 - CNW - PVA - TiO_2 .

نتایج تجزیه و تحلیل واریانس برای مقدار WVP در مرحله بهینه‌سازی در جدول ۴ آمده است. با توجه به مقادیر P و F در جدول تجزیه واریانس (جدول ۴) آثار خطی و درجه دو اجزای مدل X_3 ($P < 0/01$)، X_1^2 ، X_2X_3 ، X_2^2 و X_3^2 ($P > 0/05$) معنی دارند. به عبارت دیگر، مقدار غلظت CNW و TiO_2 به شکل درجه دوم و GLY به شکل خطی و درجه دوم روی مقدار WVP اثر گذارند. P سطح زیر منحنی منطقه بحرانی است. هر قدر این سطح کوچک‌تر باشد، بین داده‌های تجربی با میانگین اختلاف معنی‌داری وجود دارد.

اگر مقدار عددی P کوچک‌تر از ۰/۰۱ باشد، در سطح احتمال ۹۹٪ و کوچک‌تر از ۰/۰۵، در سطح احتمال ۹۵٪ معنی‌دار است. با توجه به جدول، مقادیر P برای مدل ($P < 0/05$) و برای عدم برازش داده‌ها با مدل (۰/۲۴۵) حاکی از تطابق خوب مدل با داده‌های تجربی است. همچنین، مقدار عددی ضریب تبیین تنظیم شده (R_{adj}^2) برای مدل رگرسیونی به‌دست آمده ۷۴/۸۰٪ بود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، مدل رگرسیونی تقریباً توانسته رابطه بین متغیرهای مستقل (نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید، نانوبلور سلولوز و گلیسرول) و متغیر وابسته (WVP) را نشان داده و پیش‌بینی کند. مدل خلاصه شده به‌دست آمده برای پیش‌بینی اثر نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید، نانوتاربلور سلولوز و گلیسرول بر مقدار WVP پس از حذف عوامل غیرمعنی‌دار به شکل معادله (۵) به‌دست می‌آید:

۳۰۰۰ و 1650 cm^{-1} می‌شود. مقدار جذب مربوط به ارتعاش خمشی پیوندهای C-H و O-H در طیف PS/CNW/ TiO_2 نسبت به طیف PS/ TiO_2 و PS/CNW افزایش می‌یابد. تغییرات مشاهده شده، احتمالاً مربوط به ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین عوامل O-H نانوتاربلور سلولوز با نشاسته یا TiO_2 است. همچنین ممکن است، مربوط به وجود برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک بین گروه‌های OH نشاسته و نانوتاربلور سلولوز با Ti^{+} باشد.

بهینه‌سازی نفوذپذیری بخار آب

بازدارندگی فیلم‌های پلیمری در برابر بخار آب از نظر حفظ کیفیت و افزایش ماندگاری مواد غذایی بسیار مهم است. مواد بسته‌بندی باید تا حد امکان، حداقل نفوذپذیری بخار آب (WVP) را داشته باشند تا از تبادل رطوبت بین محیط و ماده غذایی ممانعت شود. نشاسته نرم شده در شرایطی در بسته‌بندی مواد غذایی قابل استفاده است که WVP فیلم آن به کمترین مقدار ممکن برسد [۳۰].

نتایج آزمون‌های مرحله بهینه‌سازی اثر متغیرهای مستقل روی مقدار نفوذپذیری بخار آب که میانگین سه تکرار بوده در جدول ۳ آمده است. با توجه به نتایج جدول کمترین مقدار WVP برابر $1/21 \times 10^{-7} \text{ g/mhPa}$ در نمونه ۵ (با مشخصات TiO_2 : ۰/۱۸۷۶ g، CNW: ۰/۱۲۱ g، GLY: ۱/۳ mL) و بیشترین مقدار آن $2/66 \times 10^{-7} \text{ g/mhPa}$ در نمونه ۶ (با مشخصات TiO_2 : ۰/۱۸۷۶ g، CNW: ۰/۱۲۱ g، GLY: ۲ mL) مشاهده شد.

جدول ۳- نتایج اثر غلظت نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید، نانوتاربلور سلولوز و گلیسرول بر مقدار WVP فیلم‌ها در مرحله بهینه‌سازی.

مقدار نفوذپذیری بخار آب* $\times 10^{-7}$ (g/mhPa)	فرمول‌بندی	مقدار نفوذپذیری بخار آب* $\times 10^{-7}$ (g/mhPa)	فرمول‌بندی
$2/25 \pm 0/30$	۱۰	$1/46 \pm 0/03$	۱
$1/78 \pm 0/10$	۱۱	$2/56 \pm 0/13$	۲
$1/64 \pm 0/07$	۱۲	$2/22 \pm 0/10$	۳
$1/29 \pm 0/03$	۱۳	$1/91 \pm 0/05$	۴
$2/14 \pm 0/05$	۱۴	$1/21 \pm 0/06$	۵
$1/28 \pm 0/01$	۱۵	$2/66 \pm 0/05$	۶
$1/62 \pm 0/02$	۱۶	$2/07 \pm 0/12$	۷
$1/33 \pm 0/11$	۱۷	$2/16 \pm 0/02$	۸
$1/41 \pm 1/03$	۱۸	$1/32 \pm 0/10$	۹

* اعداد به شکل میانگین \pm انحراف استاندارد آورده شده است.

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس بررسی اثر نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید، نانوتار بلور سلولوز و گلیسرول بر مقدار WVP.

P	F	میانگین مربعات (MS)	مجموع مربعات (SS)	درجه آزادی (df)	ضرایب رگرسیون	منبع تغییرات
۰/۲۸۲۱۰۴	۱/۳۲۹۹۵۱	۱/۰۱×۱۰ ^{-۱۵}	۱/۰۱×۱۰ ^{-۱۵}	۱	-۱/۵۶۸×۱۰ ^{-۶}	X ₁
۰/۹۵۱۸۲۱	۰/۰۰۳۸۸۶	۲/۹۷×۱۰ ^{-۱۸}	۲/۹۷×۱۰ ^{-۱۸}	۱	۵/۶۲۶×۱۰ ^{-۷}	X ₂
**۰/۰۰۶۳۱۸	۱۳/۴۶۱۷۴	۱/۰۳×۱۰ ^{-۱۴}	۱/۰۳×۱۰ ^{-۱۴}	۱	-۳/۸۳۸×۱۰ ^{-۷}	X ₃
*۰/۰۴۰۵۶۱	۵/۹۵۳۹۰۳	۴/۵۴×۱۰ ^{-۱۵}	۴/۵۴×۱۰ ^{-۱۵}	۱	۳/۸۶۸×۱۰ ^{-۶}	X ₁ ²
۰/۸۰۴۴۲۴	۰/۰۶۵۵۲۷	۵×۱۰ ^{-۱۷}	۵×۱۰ ^{-۱۷}	۱	-۲/۰۰۶×۱۰ ^{-۷}	X ₁ X ₂
۰/۲۳۶۴۴۳	۱/۶۳۸۱۶۸	۱/۲۵×۱۰ ^{-۱۵}	۱/۲۵×۱۰ ^{-۱۵}	۱	۵/۱۰۲×۱۰ ^{-۷}	X ₁ X ₃
*۰/۰۵۷۸۵۹	۴/۸۹۴۹۶۱	۳/۷۴×۱۰ ^{-۱۵}	۳/۷۴×۱۰ ^{-۱۵}	۱	۵/۴۲۴×۱۰ ^{-۷}	X ₂ ²
*۰/۰۱۰۴۱۹	۱۱/۰۷۴۰۲	۸/۴۵×۱۰ ^{-۱۵}	۸/۴۵×۱۰ ^{-۱۵}	۱	-۵/۲۱۷×۱۰ ^{-۷}	X ₂ X ₃
*۰/۰۲۸۴۶۵	۷/۱۱۶۴۲۵	۵/۴۳×۱۰ ^{-۱۵}	۵/۴۳×۱۰ ^{-۱۵}	۱	۱/۶۹۱×۱۰ ^{-۷}	X ₃ ²
*۰/۰۲۳۱۱۷	۴/۴۷۷۰۲۳	۳/۴۲×۱۰ ^{-۱۵}	۳/۰۷×۱۰ ^{-۱۴}	۹	-	مدل
*۰/۰۳۱۶۳۴	۴/۹۳۱۸۷۳	۳/۷۶×۱۰ ^{-۱۵}	۱/۱۳×۱۰ ^{-۱۴}	۳	-	اثر خطی
*۰/۰۴۵۴۲۱	۴/۲۳۹۹۵۷	۳/۲۴×۱۰ ^{-۱۵}	۹/۷۱×۱۰ ^{-۱۵}	۳	-	اثر درجه دوم
*۰/۰۴۴۹۴۵	۴/۲۵۹۲۳۸	۳/۲۵×۱۰ ^{-۱۵}	۹/۷۵×۱۰ ^{-۱۵}	۳	-	اثر متقابل
-	-	۷/۶۳×۱۰ ^{-۱۶}	۶/۱×۱۰ ^{-۱۵}	۸	-	باقی مانده
۰/۲۴۵۴۶۱	۲/۴۵۲۱۸۹	۹/۸۱×۱۰ ^{-۱۶}	۴/۹×۱۰ ^{-۱۵}	۵	-	عدم تطابق داده‌ها با مدل
-	-	۴×۱۰ ^{-۱۶}	۱/۲×۱۰ ^{-۱۵}	۳	-	خطای خالص
-	-	-	۳/۶۸×۱۰ ^{-۱۴}	۱۷	-	کل
-	-	-	-	-	۸۳/۴۳	R ²
-	-	-	-	-	۷۴/۸۰	R ² _{adj}

* نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح احتمال ۵٪ و ** نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح احتمال ۱٪ است.

بازدارندگی زیست‌نانوکامپوزیت حاصل شده و اثرگذاری CNW کاهش مقدار WVP بیشتر از TiO₂ است. نفوذپذیری بخار آب و گازها در پلیمر، به دو عامل ضریب انحلال‌پذیری و ضریب انتشار بستگی دارد. با افزایش غلظت CNW تا حد معین، مقدار نفوذپذیری کاهش یافت، این کاهش می‌تواند ناشی از کاهش انحلال‌پذیری در ماتریس و کاهش گروه‌های OH آزاد در ماتریس پلیمر مربوط باشد [۳۱]. همچنین، وجود CNW در ماتریس پلیمر فضاهای آزاد را پر کرده و مسیر پریچ و خمی را برای عبور مولکول‌های آب فراهم کرده و سرعت انتشار را کندتر می‌سازد. در نتیجه، نفوذپذیری را کاهش می‌دهد [۸،۳۱].

افزایش مجدد WVP در غلظت‌های زیاد نانوذرات را می‌توان به تجمع آنها و جلوگیری از کیپ‌شدن زنجیرهای پلیمر نسبت داد. Chang و همکاران [۳۲] نیز نتایج مشابهی را برای نانوکامپوزیت‌های

$$Y = 3.81 \times 10^{-7} - 3.83 \times 10^{-7} X_3 + 3.86 \times 10^{-6} X_1^2 + 5.42 \times 10^{-7} X_2^2 + 5.21 \times 10^{-7} X_2 X_3 + 1.69 \times 10^{-7} X_3^2 \quad (5)$$

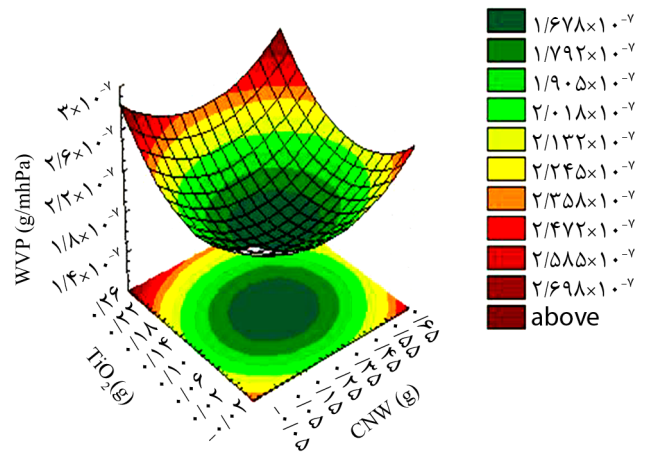
برای نشان‌دادن تغییرات مقدار WVP با تغییرات متغیرهای مستقل، سه منحنی پاسخ رویه سه‌بعدی که در آن متغیر وابسته (مقدار WVP) در برابر دو متغیر مستقل، در مقادیر مرکزی متغیر سوم، رسم شده‌اند، در شکل ۴ نشان داده شده است. همچنان که در شکل ۴-الف مشاهده می‌شود، غلظت‌های TiO₂ و CNW به شکل درجه دوم بر مقدار نفوذپذیری بخار آب اثرگذارند و شکل منحنی کمینه است. در غلظت‌های متوسط CNW (۰/۱-۰/۴۵ g) و TiO₂ (۰/۰۴-۰/۱۶ g) مقدار نفوذپذیری حداقل است و با افزایش بیش از حد هر دو نانوذرات نفوذپذیری افزایش می‌یابد.

با توجه به شکل، استفاده هم‌زمان CNW و TiO₂ باعث بهبود خواص

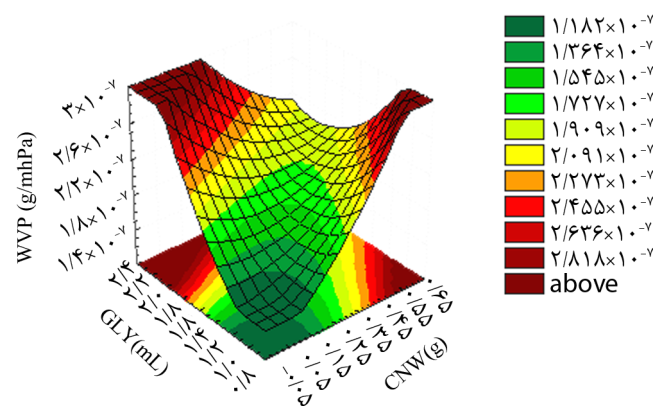
حاوی نشاسته نرم شده و CNW به دست آوردند. آنها دریافتند، WVP در فیلم نشاسته نرم شده از $5/75 \times 10^{-1}$ g/msPa به $3/43 \times 10^{-1}$ g/msPa در فیلم نانوکامپوزیت نشاسته نرم شده حاوی ۲٪ CNW، کاهش یافت. با افزایش مقدار CNW تا ۵٪، WVP به طور تدریجی کاهش یافت. همان طور که در شکل ۴-ب ملاحظه می‌شود، CNW و GLY به شکل خطی روی مقدار نفوذپذیری اثرگذارند. در غلظت‌های کم CNW (۰/۱۵-۰/۰۵ g) و GLY (۱/۳-۰/۸ mL) مقدار نفوذپذیری در حد کمینه است و با افزایش CNW و GLY زیاد می‌شود.

Souza و همکاران [۳۳] اثر گلیسرول را بر WVP فیلم نشاسته کاساوا بررسی و مشاهده کردند با افزایش غلظت گلیسرول از ۰/۱۷ به ۰/۷۵ گرم بر ۱۰۰ گرم نشاسته، WVP به طور معنی داری از $4 \text{ g/mm}^2 \text{dkPa}$ به $7/08 \text{ g/mm}^2 \text{dkPa}$ افزایش می‌یابد. شکل ۴-ج به شکل کمینه یک طرفی است و در غلظت کم گلیسرول و غلظت متوسط TiO_2 ، WVP در حداقل مقدار است. مقادیر بهینه برای متغیرهای غلظت TiO_2 و GLY به ترتیب در محدوده $0/04-0/2 \text{ g}$ و $0/9-1/7 \text{ mL}$ وجود دارد. در مطالعات انجام شده توسط Zhou و همکاران [۲۲] و نیز Li و همکاران [۲۳] درباره اثر افزودن TiO_2 به پروتئین‌های جدا شده آب پنیر بر مقدار WVP، مشاهده شد که با افزایش غلظت نانوذرات در ماتریس فیلم پروتئین آب پنیر (WPI)، مقدار WVP فیلم‌ها به طور معنی داری کاهش می‌یابد.

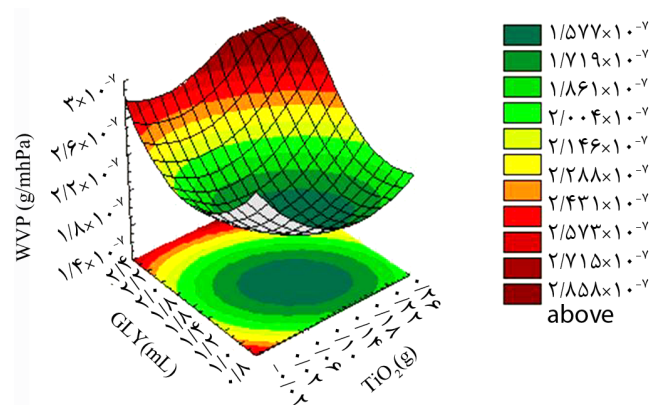
همچنین، جمشیدی و همکاران [۳۴] در بررسی خواص فیزیکی مشاهده کردند، استفاده هم‌زمان CNC و TiO_2 باعث بهبود خواص جذب رطوبت و انحلال در آب زیست‌نانوکامپوزیت شده و اثرگذاری CNC بر کاهش مقدار جذب رطوبت و انحلال در آب، بیشتر از TiO_2 است. همچنین آثار معنی دار خطی و متقابل اجزای مدل X_1^2 ، X_2^2 ، X_3^2 و X_1X_2 ، X_1X_3 ، X_2X_3 (با استفاده از روش پاسخ رویه معین و افزایش مقدار UTS) زیست‌نانوکامپوزیت با افزایش غلظت CNC و TiO_2 مشاهده شد. همچنین، اثر کمتر بر افزایش مقدار UTS در غلظت‌های زیاد نانوذرات نسبت به غلظت‌های متوسط به دلیل تجمع و عدم توزیع نایک‌نواخت و کاهش مقدار UTS با افزایش غلظت گلیسرول مشاهده شد. با استفاده از مدل RSM برای ایجاد حداقل مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌ها، مقادیر بهینه نانوذرات TiO_2 ۰/۱۱۸ g، نانوتاربلور سلولوز ۰/۳۰ g و گلیسرول ۱/۰۶ mL معین شد.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴- نمودار پاسخ رویه اثر سطوح مختلف: (الف) TiO_2 و CNW، (ب) $\text{TiO}_2=0/1176 \text{ g}$ ، CNW و $\text{GLY}=1/65 \text{ mL}$ ، و (ج) TiO_2 و GLY ($\text{CNW}=0/299 \text{ g}$) بر مقدار نفوذپذیری به بخار آب.

نتیجه گیری

تضعیف خواص بازدارندگی و مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل می‌شود. طیف‌سنجی FTIR نانوکامپوزیت‌های حاصل نشان داد، افزودن نانوتار بلور سلولوز به نشاسته - PVA، موجب جذب بیشتر امواج IR در ناحیه مربوط به پیوندهای هیدروژنی نسبت به نشاسته - PVA و نیز جذب بیشتر امواج در $400-2000 \text{ cm}^{-1}$ می‌شود. با افزودن TiO_2 به نشاسته - PVA، نیز تعداد پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های عاملی پرکننده و ماتریس پلیمری نانوزیست کامپوزیت افزایش می‌یابد. آثار معنی‌دار خطی و درجه دو اجزای مدل X_3 ، $(P < 0/01)$ ، X_1^2 ، X_2X_3 و X_2^2 و X_3^2 ($P > 0/05$) بر مقدار WVP با استفاده از روش پاسخ رویه معین و مشاهده شد، استفاده هم‌زمان از CNW و TiO_2 باعث بهبود خواص بازدارندگی زیست‌نانوکامپوزیت حاصل می‌شود. همچنین، اثرگذاری CNW بر کاهش مقدار WVP بیشتر از TiO_2 است و با افزایش غلظت گلیسرول مقدار WVP افزایش می‌یابد.

در این پژوهش، برای بهبود خواص مختلف فیلم بر پایه نشاسته از PVA به‌عنوان پلیمر سازگار با نشاسته و نانوتار بلور سلولوز و نانوذرات TiO_2 به‌عنوان نانوپرکننده استفاده و نانوکامپوزیت‌های PS/PVA/CNW/TiO_2 با مقادیر مختلف CNW، TiO_2 و GLY تولید شد. ساختار نانوکامپوزیت‌های حاصل، با XRD بررسی شد. نتایج نشان داد، با افزودن مقادیر کم CNW به ماتریس نشاسته، به دلیل پراکنش یکنواخت نانوذرات در ماتریس نشاسته - PVA، پیک پراشی مشاهده نمی‌شود. در غلظت‌های بیشتر CNW، پیک‌ها ظاهر شدند که نشان‌دهنده حفظ ساختار بلوری در ماتریس فیلم است. با افزودن ۴ و ۸٪ از TiO_2 به ماتریس نشاسته - PVA، پیک‌ها واضح‌تر می‌شوند که نمایانگر تجمع و پراکنش نایکنواخت نانوذرات TiO_2 در ماتریس زیست‌پلیمری است. این موضوع منجر به

مراجع

- Ghanbarzadeh B., Almasi H., and Zahedi Y., *Food and Drug Packaging*, Amirkabir University of Technology, Tehran, 1-20, 2009.
- Chivrac F., Pollet E., and Averous L., *Progress in Nanobiocomposites based on Polysaccharides and Nanoclays*, *Mater. Sci. Eng.*, **67**, 1-17, 2009.
- Yu L., Petinakis S., Katherine D., Bilyk A., and Wu D., *Green Polymeric Blends and Composites from Renewable Resources*, *Macromol. Symposia Adv. Polym. Emerg. Technol.*, **249-250**, 535-539, 2007.
- Pandey J.K. and Singh R.P., *Green Nanocomposites from Renewable Resources: Effect of Plasticizer on the Structure and Material Properties of Clay Filled Starch*, *Starch*, **57**, 8-15, 2005.
- Ghanbarzadeh B., Musavi M., Oromiehie A.R., Rezavi K., Razmi Rad E., and Milani J., *Effect of Plasticizing Sugars on Water Vapor Permeability, Surface Energy and Microstructure Properties of Zein Films*, *LWT-Food Sci. Technol.*, **40**, 1191-1197, 2007.
- Kvien I., Sugiyama J., Votrubic M., and Oksmanbec K., *Characterization of Starch based Nanocomposites*, *J. Mater. Sci.*, **42**, 8163-8171, 2007.
- Follaina N., Jolyb C., Doleb P., and Bliarda C., *Properties of Starch based Blends. Part 2. Influence of Poly(vinyl alcohol) Addition and Photocrosslinking on Starch based Materials Mechanical Properties*, *Carbohydr. Polym.*, **60**, 185-192, 2005.
- McGlashan S.A. and Halley P.J., *Preparation and Characterization of Biodegradable Starch based Nanocomposite Material*, *Polym. Int.*, **52**, 1767-1773, 2003.
- Yang S.Y. and Huang C.Y., *Plasma Treatment for Enhancing Mechanical and Thermal Properties of Biodegradable PVA/Starch Blends*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2452-2459, 2008.
- Cinelli P., Chiellini E., and Imam S.H., *Hybride Composite based on Poly(vinyl alcohol) and Fillers from Reneeable Resources*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1684-1691, 2008.
- Majdzadeh K. and Nazari B., *Improving the Mechanical Properties of Thermoplastic Starch Poly(vinyl alcohol) Clay Nanocomposites*, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1557-1563, 2010.
- Sorrentino A., Gorrasi G., and Vittoria V., *Potential Perspectives of Bionanocomposites for Food Packaging Applications*, *Crit. Rev. Food Sci.*, **18**, 84-95, 2007.
- Chen Y., Cao X., Chang P.R., and Huneault M.A., *Comparative Study on the Films of Poly(vinyl alcohol) Pea Starch Nanocrystals and Poly(vinyl alcohol) Native Pea Starch*, *Carbohydr. Polym.*, **73**, 8-17, 2008.
- Mahshid S., Sasani Ghamsari M., Askari M., Afshar N., and

- Lahuti S., Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Hydrolysis and Peptization of Titanium Isopropoxide Solution, *Semiconductor Physics, Quantum Electron. Optoelectron.*, **9**, 65-68, 2006.
15. Roohani M., Habibi Y., Belgacem Naceur M., Ebrahim G., Karimi A.N., and Dufresne A., Cellulose Whiskers Reinforced Poly(vinyl alcohol) Copolymers Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2489-2498, 2008.
 16. Noushivani N., *Study of the Physical Properties of Starch-Poly(vinyl alcohol) Bionanocomposites Contain Cellulose Nanocrystal and Nanoclay*, MSc Thesis, University of Tabriz, 2011.
 17. Oleyaei A., *Preparation and Comparing of the Physical Properties of Starch Nanobiocomposites Contain Nanoclay and Titanium Dioxide*, MSc Thesis, Faculty of Agriculture, Tabriz University, 2012.
 18. Li Y., Jiang Y., Liu F., Ren F., Zhao G., and Leng X., Fabrication and Characterization of TiO₂/Whey Protein Isolate Nanocomposite Film, *Food Hydrocolloid.*, **25**, 1098-1104, 2011.
 19. Perez-Mateos M., Montero P., and Gomez-Guillen M.C., Formulation and Stability of Biodegradable Films Made from Cod Gelatin and Sunflower Oil Blends, *Food Hydrocolloid.*, **23**, 53-61, 2009.
 20. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material, Annual Book of ASTM Standard, E96-95, 1995.
 21. Wang S., Cheng Q., Rials T.G., and Lee S.H., Cellulose Microfibril/Nanofibril and its Nanocomposites, *Proceedings of the 8th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium*, 301-308, 2007.
 22. Zhou J.J., Wang S.Y., and Gunasekaran S., Preparation and Characterization of Whey Protein Film Incorporated with TiO₂ Nanoparticles, *J. Food Sci.*, **74**, 50-56, 2009.
 23. Li Y., Chen C., Li J., and Sun X.S., Synthesis and Characterization of Bionanocomposites of Poly(lactic acid) and TiO₂ Nanowires by In Situ Polymerization, *Polymer*, **52**, 2367-2375, 2011.
 24. Oh S.Y., Yoo D.I., Shin Y., and Seo G., FTIR Analysis of Cellulose Treated with Sodium Hydroxide and Carbon Dioxide, *Carbohydr. Res.*, **340**, 417-428, 2005.
 25. Ibrahim S.M., Characterization, Mechanical, and Thermal Properties of Gamma Irradiated Starch Films Reinforced with Mineral Clay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 685-692, 2010.
 26. Rosa M.F., Medeiros E.S., and Malmonge J.A., Cellulose Nanowhiskers from Coconut Husk Fibers: Effect of Preparation Conditions on their Thermal and Morphological Behavior, *Carbohydr. Polym.*, **81**, 83-92, 2010.
 27. Bož'anic D.K., Djokovic V., Bibic N., Sreekumari Nair P., Georges M.K., and Radhakrishnan T., Biopolymer-protected CdSe Nanoparticles, *Carbohydr. Res.*, **344**, 2383-2387, 2009.
 28. Han X., Chen S., and Hu X., Controlled-release Fertilizer Encapsulated by Starch/Poly(vinyl alcohol) Coating, *Desalination*, **240**, 21-26, 2009.
 29. Mallakpour S. and Barati A., Efficient Preparation of Hybrid Nanocomposite Coatings based on Poly(vinyl alcohol) and Silane Coupling Agent Modified TiO₂ Nanoparticles, *Prog. Organ. Coat.*, **71**, 391-398, 2011.
 30. Park H.M., Lee W.K., Park C.W., Cho W.J., and Ha C.S., Environmentally Friendly Polymer Hybrids, Part I: Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Thermoplastic Starch/Clay Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **38**, 909-915, 2003.
 31. Ghanbarzadeh B., Almasi H., and Entezami A.A., Physical Properties of Edible Modified Starch/Carboxymethyl Cellulose Films, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **11**, 697-702, 2010.
 32. Chang P.R., Ruijuan J., Zheng P., Yu J., and Ma X. Preparation and Properties of Glycerol Plasticized Starch (GPS) Cellulose Nanoparticle (CN) Composites, *Carbohydr. Polym.*, **73**, 8-17, 2010.
 33. Souza A.C., Benze R., Ferrao E.S., Ditchfield C., Coelho A.C.V., and Tadini C.C., Cassava Starch Biodegradable Films: Influence of Glycerol and Clay Nanoparticles Content on Tensile and Barrier Properties and Glass Transition Temperature, *LWT - Food Sci. Technol.*, **46**, 110-117, 2012.
 34. Jamshidi N., *Comparison of Physical Properties of Modified Starch-Poly(vinyl alcohol) Bionanocomposites Containing Cellulose Nanocrystal and Titanium Dioxide Nanoparticles Using Response Surface Methodology*, MSc Thesis, University of Tabriz, 2012.