

بهبودسازی نفوذپذیری فیلم کامپوزیتی زیست تخریب پذیر نشاسته PVA حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیم و سلولز

نسرین جمشیدی کلجاهی^{۱*}، بابک قنبرزاده^۲، جلال دهقان نیا^۳، علی اکبر انتظامی^۴

تاریخ دریافت مقاله: مرداد ماه ۱۳۹۲

تاریخ پذیرش مقاله: آبان ماه ۱۳۹۲

چکیده

پلاستیک‌های مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی یکی از عوامل آلاینده محیط زیست به شمار می‌روند، این ترکیبات به دلیل دارا بودن ماهیت غیر زیست تخریب پذیر در محیط زیست باقی مانده و آلودگی‌های زیست محیطی را موجب می‌شوند. برای حل این مشکل، پژوهشگران به فکر استفاده از پلی‌مرهای زیست تخریب پذیر در بسته‌بندی مواد غذایی افتاده‌اند. نشاسته یکی از این ترکیبات به شمار می‌رود که به دلیل دارا بودن قیمت ارزان، تجدیدپذیری و فراوانی در طبیعت مورد توجه زیادی قرار دارد. هر چند فیلم خالص نشاسته دارای معایبی مانند خاصیت آبدوستی شدید نشاسته و دارا بودن خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف، می‌باشد که استفاده از آن را در تولید فیلم‌های مورد استفاده در بسته‌بندی محدود می‌سازد. در این پژوهش برای بهبود ویژگی‌های نفوذپذیری فیلم نشاسته از میزان ثابت ۱۰٪ سیتریک اسید^۵ و ۱۰٪ پلی‌وینیل الکل و همچنین مقادیر مختلف دو نانوذره نانویسکرسلولز (CNW) و

دی اکسید تیتانیم (TiO₂) به صورت توأم استفاده شده و مقادیر مختلف گلیسرول^۶ (GLY) نیز مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت اثرات این ترکیبات بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب^۷ (WVP) و فیلم‌های بیونانوکامپوزیت نشاسته مورد بررسی و مقادیر بهینه آن‌ها با طرح مرکب مرکزی توسط روش سطح پاسخ^۸ (RSM) تعیین گردید. به منظور بهبود ویژگی‌های فیلم نشاسته که از CNW استفاده شد، توسط مراحل مختلف از کرک پنبه استخراج شد و ساختار و اندازه ذرات آن توسط TEM مورد بررسی قرار گرفت. اثرات غلظت TiO₂ و CNW به صورت درجه دوم، غلظت GLY به صورت خطی و درجه دوم و تأثیر متقابل CNW و GLY بر WVP معنی دار بود و مشاهده گردید استفاده توأم CNW و TiO₂ باعث بهبود خواص نفوذپذیری زیست نانوکامپوزیت حاصل شده و تأثیرگذاری CNW در کاهش میزان WVP بیشتر از TiO₂ می‌باشد و مقادیر بهینه متغیرهای TiO₂، CNW و GLY به ترتیب ۰/۱۱۸، ۰/۳۰ گرم و ۱/۰۶ سی سی بود.

واژه‌های کلیدی

نشاسته، نانویسکرسلولز^۹، دی اکسید تیتانیم^{۱۰} و نفوذپذیری نسبت به بخار آب.

- 6- Glycerol
- 7- Water vapour permeability
- 8- Response surface methodology
- 9- Cellulose nanowhiskers
- 10- Titanium dioxide

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز.

(*) نویسنده مسئول: (Nk.jamshidi@yahoo.com)

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز.

۳- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز.

۴- استاد گروه شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز.

5- Citric acid

استفاده از پلاستیک‌های مشتق شده از ترکیبات نفتی، نظیر پلی‌اولفین‌ها^۱، پلی‌استرها^۲، پلی‌آمیدها^۳ و غیره، به دلیل قابلیت دسترسی در مقادیر بالا، قیمت پائین، وزن کم و خصوصیات عملکردی مناسب (قابلیت انبساط، مقاومت به پارگی، خواص بازدارندگی و مقاومت حرارتی بالا) در ۲۰ سال گذشته، روند رو به رشدی داشته است. بر عکس این ترکیبات دارای نرخ عبور بخار آب کمی بوده و هیدروفوب^۴ می‌باشند. در نتیجه یکی از بزرگ‌ترین مشکلات این مواد، عدم زیست تخریب پذیری آن‌ها می‌باشد. مواد بسته‌بندی باید در یک زمان معقول، بدون تولید ضایعات زیست محیطی، تخریب شوند [۱].

در سال‌های اخیر، به دلیل افزایش توجه به آلودگی محیط زیست و کاهش منابع فسیلی، مطالعات زیادی برای جایگزینی پلاستیک‌های سنتزی^۵ مشتق شده از ترکیبات نفتی با پلاستیک‌های به دست آمده از منابع تجدیدپذیر صورت گرفته است [۲]. به این منظور، پلی‌مرهای زیستی به دلیل فراوانی در طبیعت و زیست تخریب پذیر بودن مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند و در این میان، پلی‌مر زیستی نشاسته به دلیل ارزان بودن، فراوانی در طبیعت، قابلیت ترموپلاستیک شدن، سهولت آماده‌سازی و تولید فیلم‌های آن به عنوان ماده بسته‌بندی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. با این وجود، پلی‌مر زیستی نشاسته دارای معایبی به شرح ذیل می‌باشد که استفاده خالص از آن را در تولید فیلم و دیگر مواد بسته‌بندی محدود می‌سازد:

(۱) خاصیت آبدوستی شدید نشاسته و مقاومت ضعیف فیلم آن در برابر رطوبت.

(۲) شکنندگی فیلم نشاسته در صورت عدم افزودن نرم‌کننده‌های مناسب (که مربوط به رشد بی‌نظم کریستال‌های آمیلوز^۶ و آمیلوپکتین^۷ با گذشت زمان می‌باشد).

(۳) دارا بودن خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف به دلیل آبدوستی بالای نشاسته و تضعیف خواص مکانیکی فیلم در شرایطی مانند رطوبت نسبی بالا.

(۴) شفافیت کم.

(۵) کریستالیزه شدن فیلم نشاسته ترموپلاستیک در حضور نرم‌کننده نامناسب و تضعیف خواص مکانیکی.

(۶) طبیعت نرم و ضعیف نشاسته در حضور نرم‌کننده‌ها [۳].

استفاده از نرم‌کننده‌هایی مانند پلی‌الها^۸ می‌تواند موجب تولید نشاسته‌ی نرم و کاهش شکنندگی و تردی آن گردد. هم‌چنین استریفیکاسیون^۹ نشاسته با اسیدهای کربوکسیلیک^{۱۰} (مانند اسید مالیک^{۱۱}، سوکسینیک^{۱۲} و تارتاریک^{۱۳}) می‌تواند موجب بهبود آب‌گریزی، خواص ترموپلاستیک^{۱۴} و کاهش سرعت رترورگراسیون^{۱۵} گردد [۴].

در سال‌های اخیر، کاربرد فناوری نانو در تولید مواد پلاستیکی با کارایی بالا توسعه زیادی یافته است [۲]. استفاده از نانوپرکننده‌ها در تولید کامپوزیت‌ها بسیار رایج شده و نانوکامپوزیت‌های حاصل، ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی بهتر و منحصر به فردی را نسبت به پلی‌مر خالص، نشان می‌دهد. قابل ذکر است که نانوکامپوزیت‌ها این ویژگی‌ها را در مقادیر کم نانوپرکننده^{۱۶} (معمولاً کمتر از ۵ درصد) نشان می‌دهند [۵]. بهبود ویژگی‌های

- 6- Amylose
- 7- Amylopectin
- 8- Polyol
- 9- Esterification
- 10- Dicarboxylic
- 11- Malic acid
- 12- Succinic acid
- 13- Tartaric acid
- 14- Thermoplastic
- 15- Retrogradation
- 16- Nanofillers

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی

- 1- Polyolfin
- 2- Polysters
- 3- Poly amid
- 4- Hydrophob
- 5- Synthetic

نانوکامپوزیت‌ها، مربوط به بالا بودن نسبت منظر^۱ نانوپرکننده‌های به کار رفته در آن و همچنین پخش یکنواخت ذرات پرکننده و پلی‌مر در هم می‌باشد[۶]. کامپوزیت‌ها، ترکیبات ساخته شده از پلی‌مر و پرکننده‌های آلی یا غیرآلی هستند. در میان پرکننده‌های آلی از نانویوسکرسلولز (CNW) به دلیل فراوانی در طبیعت، تجدیدپذیری، زیست تخریب‌پذیری، دانسیته پایین (۱/۵۶ g/cm³)، قیمت پایین، دارا بودن سطح مخصوص بالا و ویژگی‌های مکانیکی مطلوب (قدرت و استحکام بالا)، به عنوان تقویت‌کننده ماتریکس‌های^۲ پلی‌مری مورد توجه فراوان قرار گرفته است [۷]. در میان پرکننده‌های غیرآلی از دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂) که با نام‌های اکسید تیتانیوم IV^۳ یا تیتانیا شناخته می‌شود، به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند هزینه‌ی تولید نسبتاً پایین، ثبات شیمیایی و خاصیت فوتوکاتالیستی^۴، شاخص پراکندگی بالای نور (۲/۵)، جذب نسبتاً یکنواخت نور مرئی و پرتوهای فرابنفش^۵ (UV)، به عنوان اصلی‌ترین منبع رنگدانه سفید برای پلی‌مرها شناخته شده است [۸].

معایب نشاسته را هم‌چنین می‌توان با اختلاط آن با پلی‌مرهای دیگر اصلاح نمود. اولین پلاستیک‌های مرکب نشاسته - پلی‌مر سنتزی از اختلاط نشاسته با پلی‌مرهای پلی‌اتیلن با دانسیته پایین^۱ (LDPE) و پلی‌استایرن به دست آمده‌اند [۲]. اگرچه نشاسته به سادگی در محیط تجزیه می‌شود، ولی پلاستیک‌های مرکب بر پایه‌ی نشاسته - پلی‌مر سنتزی کاملاً تخریب نمی‌شوند. از این رو، توجه زیادی به اختلاط نشاسته با پلی‌مرهای سنتزی زیست‌تخریب‌پذیر مانند پلی‌وینیل‌الکل^۶ (PVA) وجود دارد. PVA محصول هیدرولیز^۸ پلی‌مر پلی‌وینیل‌استات بوده که زیست‌تخریب‌پذیر و محلول در آب می‌باشد [۲، ۹]. PVA دارای ویژگی‌های مکانیکی

مطلوبی مانند استحکام کششی و ازدیاد طول (کرنش) بالا می‌باشد، لذا اختلاط آن با پلی‌مر نشاسته باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی فیلم نشاسته می‌شود [۱۰، ۱۱].

با توجه به کارهای کتابخانه‌ای ما، در هیچ یک از پژوهش‌های انجام یافته به تأثیر همزمان دو نوع نانوذره بر خصوصیات نفوذپذیری فیلم‌های بر پایه نشاسته پرداخته نشده است. بنابراین تأثیر غلظت‌های مختلف نانویوسکرسلولز و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و گلیسرول^۹ به طور همزمان بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های بیونانوکامپوزیت PS/CNW/TiO₂ مورد بررسی و مقادیر بهینه آن‌ها با روش سطح پاسخ تعیین گردید.

۲- مواد و روش‌ها

نشاسته سیب‌زمینی (جهت تهیه فیلم)، نانوذرات TiO₂ (جهت تولید نانوکامپوزیت)، سیتریک‌اسید، پلی‌وینیل‌الکل (جهت اصلاح نشاسته)، سولفات کلسیم، سولفات پتاسیم (جهت آزمون WVP) و گلیسرول (به عنوان نرم‌کننده) خریداری گردید.

۲-۱- روش تهیه سوسپانسیون نانویوسکرسلولز

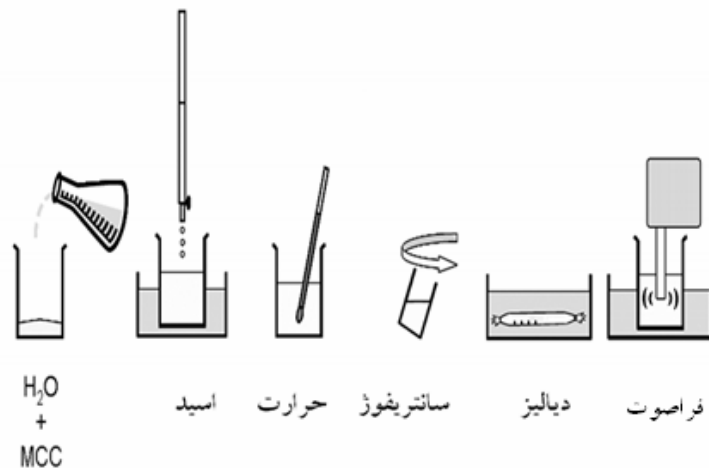
آماده‌سازی نانو رشته‌های سلولز توسط اسید سولفوریک^{۱۰} یا هیدروکلریک^{۱۱} روش شناخته شده‌ای برای تولید نانورشته‌های سلولز به شمار می‌رود. نانویوسکرسلولز یا نانورشته‌های سلولز از لینتر^{۱۲} پنبه استخراج شد. لینتر پنبه توسط قیچی به قطعات کوچکی تقسیم و در محلول ۲٪ وزنی سود به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق و با هم زدن مداوم، به منظور حذف ناخالصی‌ها تیمار شد. سرانجام با آب مقطر شسته و عمل هیدرولیز^{۱۳} اسیدی با استفاده از اسید سولفوریک ۶۵٪ وزنی صورت

- 1- Aspect ratio
- 2- Matrix
- 3- Titanium dioxid
- 4- Photocatalytic
- 5- Ultraviolet
- 6- Low density polyethylene
- 7- Poly vinyl alcohol
- 8- Hydrolysis

- 9- Glycerol
- 10- Sulfuric acid
- 11- Hydrochloric acid
- 12- Linter
- 13- Hydrolytically

فراصوتی تیمار شد. در خلال این مدت، ابتدا مقدار ثابت سیتریک‌اسید به اندازه‌ی ۱۰٪ وزن نشاسته در ۳۰ ml آب حل و سپس ۳ گرم نشاسته در آن پخش گردید. محلول فوق در ۸۰°C به مدت ۳۰ دقیقه در بن ماری همراه با هم زدن حرارت‌دهی و در ادامه مقدار ۰/۳ گرم پلی‌وینیل الکل [۳] که در ۲۰ ml آب مقطر به صورت جداگانه در ۸۰°C حرارت داده شده بود، به مخلوط فوق اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰°C تحت هم زدن ملایم قرار گرفت. سوسپانسیون نانویسکرسولوز با مقادیر ۴/۰۳، ۹/۹۷، ۱۵/۹ و ۲۰٪ تهیه [۱۳] و به مدت ۱۰ دقیقه فراصوت شده و به مخلوط نشاسته/ پلی‌وینیل الکل اضافه و در ادامه، درصدهای مختلفی از محلول مادر TiO₂ با

گرفت. هیدرولیز در دمای ۴۵°C به مدت ۱ ساعت تحت هم زدن مداوم انجام و سوسپانسیون^۱ به دست آمده با آب مقطر مخلوط و عمل سانتریفوژ^۲ توسط دستگاه سانتریفوژ مدل BHG 500، به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. سپس سوپرناتانت^۳ تخلیه و با آب مقطر جایگزین شد. عمل سانتریفوژ تا رسیدن pH سوپرناتانت بالای ۴ صورت پذیرفت. در مرحله بعد، عمل دیالیز توسط غشاهای دیالیزی^۴ جهت رساندن pH آن به pH خنثی انجام شد. بعد از رسیدن pH سوسپانسیون به pH خنثی، تیمار مکانیکی شدید توسط هموژنایزر^۵ با ۴۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱ ساعت انجام و در نهایت، سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه تحت تیمار فراصوتی با فواصل زمانی ۱۰ دقیقه قرار گرفت (شکل ۱).



شکل ۱- روش تهیه نانوکریستال سلولز از میکروکریستال سلولز [۱۲]

مقادیر ۱/۵۹، ۳/۹۲، ۶/۲۵ و ۸٪ [۱۴]، به صورت قطره‌قطره و همراه با هم‌زدن اضافه گردید. سپس به‌منظور توزیع بهتر نانوذرات، این محلول به‌مدت ۱۰ دقیقه در داخل حمام آبی دستگاه فراصوتی تیمار و در نهایت، گلیسرول به آن اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. در ادامه، حدود ۱۲/۵ ml از محلول، داخل پتری دیش^۶ پلی‌استایرنی ریخته و در دمای ۴۵°C به مدت ۱۵ ساعت خشک شدند.

۲-۲- روش تهیه فیلم نانوکامپوزیت نشاسته اصلاح شده - پلی‌وینیل‌الکل - نانوکریستال سلولز - نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

ابتدا محلول مادر ۱٪ TiO₂ به مقدار ۱۰۰ ml تهیه و به مدت ۶ ساعت توسط همزن مغناطیسی با سرعت rpm ۱۰۰۰ هم‌زده و به مدت ۱۰ دقیقه داخل حمام آبی دستگاه

- 1- Suspension
- 2- Centrifuge
- 3- Supernatant
- 4- Dialysis
- 5- Ultra Turrax

6- Petri Dish

۳-۲- آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری

برای مشاهده ریز ساختار CNC از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (LEO 906) استفاده شد. این دستگاه با ولتاژ ۸۰-۱۰۰ kV و درشت‌نمایی ۶۰۰۰-۶۰۰ کار می‌کند. برای انجام تصویربرداری نمونه سوسپانسیون CNC بر روی درجه مسی که با فرموار پوشش داده شده بود قرار گرفته و با درشت‌نمایی ۲۷۰۰۰ تصویربرداری صورت گرفت.

۴-۲- اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

سرعت انتقال بخار آب، مطابق روش ASTM E96 [۱۵] اندازه‌گیری شد. برای این کار، ظروف شیشه‌ای ویژه‌ای با قطر ۲ cm و ارتفاع ۴/۵ cm به کار گرفته شد. روی درپوش این ظرف‌ها، منفذی به قطر ۸ mm قرار دارد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این بخش قرار می‌گیرد. ۳ گرم سولفات کلسیم که RH معادل صفر ایجاد می‌کند در داخل ظرف‌ها قرار داده شد. ابتدا فیلم‌ها در رطوبت نسبی ۵۵ درصد که با استفاده از نیترات کلسیم ایجاد شده بود، به مدت ۲۴ h مشروط شدند و سپس قطعه‌ای از فیلم بریده شد و روی درپوش ظرف شیشه‌ای قرار گرفت و روی آن بسته شد. ظروف شیشه‌ای همراه با محتویات آن‌ها توزین شدند و درون دسیکاتوری حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفتند. سولفات پتاسیم سیر شده در دمای ۲۵°C، رطوبت نسبی ۹۸٪ ایجاد می‌کند. دسیکاتور^۱ در درون انکوباتور^۲ ۲۵±۱°C قرار گرفت و به مدت چهار روز هر چند ساعت یکبار، 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^۳ خطی، شیب خط حاصل محاسبه شد. از

تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ظرف، به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، سرعت انتقال بخار آب^۴ (WVTR) به دست آمد. سپس با استفاده از معادله زیر، نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) محاسبه شد:

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} \cdot X$$

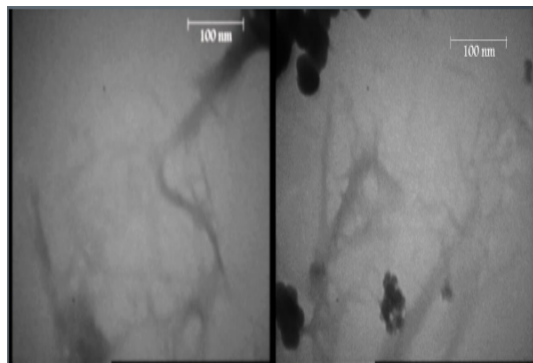
در این معادله X ضخامت فیلم (m)، P فشار بخار آب خالص در ۲۵°C (Pa)، R_۱ رطوبت نسبی در دسیکاتور (۹۸٪) و R_۲ رطوبت نسبی در داخل ظرف شیشه‌ای است. این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد. برای اطمینان از یکسان بودن ضخامت فیلم‌های مورد آزمون، ضخامت آن‌ها توسط میکرومتر و در ۵ نقطه از فیلم اندازه‌گیری شد.

۵-۲- تحلیل آماری

برای بهینه‌سازی ویژگی‌های فیزیکی بیونانوکامپوزیت‌های نشاسته - پلی‌وینیل الکل، از طرح آماری روش سطح پاسخ^۵ (RSM) استفاده شد. روش سطح پاسخ، دربرگیرنده گروهی از فناوری‌های ریاضی است که امکان رسیدن به شرایط بهینه در سامانه‌های پیچیده را فراهم می‌کند. در این پژوهش از طرح مرکب مرکزی^۶ (RSMCC0318) با ۱۸ آزمایش و ۳ تکرار که شامل ۴ آزمایش در نقطه مرکزی^۷ است، استفاده گردید. اثرات تغییرپذیری غیر قابل توجهی در پاسخ مشاهده شده به علت عامل‌های خارجی به وسیله تصادفی کردن ترتیب آزمایش‌ها کاهش داده شد. متغیرهای مستقل طرح در پنج سطح (۱/۶۸۲، -۱، ۰، +۱، +۱/۶۸۲) شامل غلظت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم (X_۱, gr) در سطوح (۰، ۰/۰۴۷۶،

4- Water vapor transmission rate
5- Response surface methodology
6- Central composite design
7- Center point

1- Desiccator
2- Incubator
3- Regression



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

سوسپانسیون نانوکریستال سلولز

۲-۳- نتایج بهینه‌سازی نفوذپذیری نسبت به

بخار آب (WVP)

بازدارندگی فیلم‌های پلی‌مری در برابر بخار آب از نظر نگهداری مواد غذایی بسیار مهم است. مواد بسته‌بندی باید تا حد امکان، حداقل نفوذپذیری نسبت به بخار آب را داشته باشند تا از تبادل رطوبت بین محیط و ماده‌ی غذایی مانع شود. نشاسته نرم شده در صورتی در بسته‌بندی مواد غذایی قابل استفاده می‌باشد که WVP فیلم آن به پایین‌ترین مقدار ممکن برسد [۱۶].

نتایج آزمایش‌های مرحله بهینه‌سازی تأثیر نانوذرات تیتانیم‌دی‌اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول روی میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب که میانگین دو تکرار می‌باشد در (جدول ۱) آورده شده است.

۰/۱۱۷۶، ۰/۱۸۷۶، ۰/۲۴ گرم)، غلظت نانویسکرسولوز (X_2 , gr) در سطوح (۰، ۰/۱۲۱، ۰/۲۹۹، ۰/۴۷۷، ۰/۶ گرم)، غلظت گلیسرول (X_3 , ml) در سطوح (۰/۰۵، ۱/۳، ۱/۶، ۲، ۲/۲ میلی‌لیتر) بودند در حالی که متغیر وابسته شامل میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب بود. نرم افزار SAS 9.1 (انگلستان) و نرم افزار Statistica 9 (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:

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

که در این فرمول Y متغیر وابسته یا پاسخ مدل، β_0 ، β_i ، β_{ii} 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 هستند و X_i و X_j متغیرهای مستقل می‌باشند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریز ساختار میکروسکوپی (TEM)

شکل و ابعاد نانوکریستال‌های سلولز توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشاهده و در (شکل ۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، یک شبکه فیبری پیوسته متشکل از نانورشته‌های سلولز دیده می‌شود که عرض نانورشته‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. نانورشته‌های سلولزی به شکل دسته رشته‌هایی با میانگین قطر برابر ۱۳ nm در تصویر TEM دیده می‌شوند. به دلیل طرز قرارگیری این نانورشته‌ها و نامشخص بودن انتهای هر رشته در تصویر، تعیین میانگین طول آن‌ها با این روش امکان‌پذیر نبود.

جدول ۱- نمایش تأثیر غلظت نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌ها در مرحله

بهینه‌سازی

فرمولاسیون	WVP ($\times 10^{-7}$) *
۱	۱/۴۶ ± ۰/۰۳
۲	۲/۵۶ ± ۰/۱۳
۳	۲/۲۲ ± ۰/۱۰
۴	۱/۹۱ ± ۰/۰۵
۵	۱/۲۱ ± ۰/۰۶
۶	۲/۶۶ ± ۰/۰۵
۷	۲/۰۷ ± ۰/۱۲
۸	۲/۱۶ ± ۰/۰۲
۹	۱/۳۲ ± ۰/۱۰
۱۰	۲/۲۵ ± ۰/۳۰
۱۱	۱/۷۸ ± ۰/۱۰
۱۲	۱/۶۴ ± ۰/۰۷
۱۳	۱/۲۹ ± ۰/۰۳
۱۴	۲/۱۴ ± ۰/۰۵
۱۵	۱/۲۸ ± ۰/۰۱
۱۶	۱/۶۲ ± ۰/۰۲
۱۷	۱/۳۳ ± ۰/۱۱
۱۸	۱/۴۱ ± ۱/۰۳

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

مدل به دست آمده برای پیش‌بینی تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب به صورت ذیل به دست می‌آید:

$$Y = 3.81 \times 10^{-7} - 1.56 \times 10^{-6} X_1 + 5.62 \times 10^{-7} X_2 - 3.83 \times 10^{-7} X_3 + 3.86 \times 10^{-6} X_1^2 - 2 \times 10^{-7} X_1 X_2 + 5.10 \times 10^{-7} X_1 X_3 + 5.42 \times 10^{-7} X_2^2 - 5.21 \times 10^{-7} X_2 X_3 + 1.69 \times 10^{-7} X_3^2$$

با حذف عوامل غیرمعنی دار می‌توان معادلات ساده زیر را نوشت:

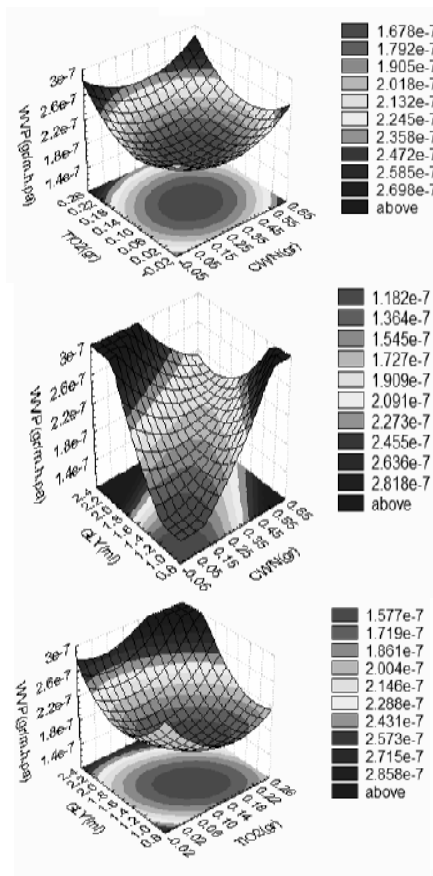
$$Y = 3.81 \times 10^{-7} - 3.83 \times 10^{-7} X_3 + 3.86 \times 10^{-6} X_1^2 + 5.42 \times 10^{-7} X_2^2 - 5.21 \times 10^{-7} X_2 X_3 + 1.69 \times 10^{-7} X_3^2 \quad (2)$$

برای نمایش تغییرات میزان WVP با تغییرات متغیرهای مستقل، سه منحنی سطح پاسخ سه بعدی که در آن متغیر وابسته (میزان WVP) در مقابل دو متغیر مستقل، در مقادیر مرکزی متغیر سوم، ترسیم شدند، در (شکل ۳) آورده شده است. همچنان که در شکل a-۳ مشاهده می‌شود، غلظت TiO₂ و CNW به صورت درجه دوم بر میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب تأثیرگذار هستند و شکل منحنی به صورت مینیمم است. در غلظت‌های متوسط CNW (۰/۱-۰/۴۵ گرم) و TiO₂ (۰/۱۶-۰/۰۴) گرم) میزان نفوذپذیری در حداقل است و با افزایش بیش از حد هر دو نانوذره نفوذپذیری افزایش می‌یابد. با افزایش CNW تا حد معین میزان نفوذپذیری کاهش یافت، این کاهش می‌تواند ناشی از کاهش حلالیت در ماتریکس و کاهش گروه‌های OH آزاد در ماتریکس پلی‌مر مربوطه باشد [۱۷] (جدول ۲).

دوماً حضور CNW در ماتریکس پلی‌مر فضاهای آزاد را پر کرده و مسیر پریپیچ و خمی را برای عبور مولکول‌های آب فراهم نموده و سرعت انتشار را کندتر می‌سازد و در نتیجه نفوذپذیری را کاهش می‌دهد [۱۸، ۷].

با توجه به مقادیر P و F در جدول تجزیه واریانس (جدول ۱)، میزان غلظت TiO₂ و CNW به صورت درجه دوم و GLY به صورت خطی و درجه دوم روی میزان WVP تأثیرگذار هستند. با توجه به مقادیر P برای مدل (P < ۰/۰۵) و برای عدم تطابق داده‌ها با مدل (۰/۲۴۵) تأییدی بر تطابق خوب مدل با داده‌های آزمایشی دارد. مقدار عددی ضریب تبیین R²_{adj} برای مدل رگرسیونی به دست آمده ۰/۶۴/۸۰ بود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مدل رگرسیونی توانسته رابطه بین متغیرهای مستقل (نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، نانوکریستال سلولز و گلیسرول) و متغیر وابسته (WVP) را نشان داده و پیش‌بینی کند.

محدوده غلظت ۰/۲۰-۰/۰۴ گرم TiO_2 و غلظت ۱/۷-۰/۹ میلی‌لیتر GLY وجود دارد. در مطالعاتی که توسط محققان [۲۱] در خصوص تأثیر افزودن TiO_2 به ایزوله‌ی پروتئین‌های آب‌پنیر بر میزان WVP انجام شد، مشاهده گردید که با افزایش غلظت نانوذره در ماتریس بیوپلی‌مری WPI، میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌ها به طور معنی‌داری کاهش می‌یابد.



شکل ۳- نمودار سطح پاسخ تأثیر سطوح مختلف (a) TiO_2 و CNW (b) $(GLY=1/65 \text{ cc})$ ، و CNW و TiO_2 (c) و $GLY (TiO_2=0/1176 \text{ gr})$ بر میزان WVP $(CNW=0/299 \text{ gr})$

با استفاده از مدل RSM برای ایجاد حداقل میزان WVP فیلم‌ها، مقادیر بهینه نانوذرات TiO_2 ۰/۱۱۸ گرم، نانویسکرسولوز ۰/۳۰ گرم و گلیسرول ۱/۰۶ میلی‌لیتر تعیین شد.

جدول ۲ - نتایج تجزیه واریانس بررسی تأثیر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، نانویسکرسولوز و گلیسرول بر میزان WVP

منبع تغییرات	F	P
X_1	۱/۳۲	۰/۲۸
X_2	۰/۰۰۳	۰/۹۵
X_3	۱۳/۴۶	***۰/۰۰۶
X_1^2	۵/۹۵	*۰/۰۴
X_1X_2	۰/۰۶	۰/۸۰
X_1X_3	۱/۶۳	۰/۲۳
X_2^2	۴/۸۹	*۰/۰۵
X_2X_3	۱۱/۰۷	*۰/۰۱
X_3^2	۷/۱۱	*۰/۰۳
مدل	۴/۴۷	*۰/۰۲
اثر خطی	۴/۹۳	*۰/۰۳
اثر درجه دوم	۴/۲۳	*۰/۰۴
اثر متقابل	۴/۲۵	*۰/۰۴
عدم تطابق داده‌ها با مدل	۲/۴۵	۰/۲۴

* نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح احتمال ۵٪ است.

** نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح احتمال ۱٪ است.

افزایش مجدد WVP در غلظت‌های بالای نانوذرات را می‌توان به تجمع آن‌ها و جلوگیری از کپ شدن زنجیرهای پلی‌مر نسبت داد. همان‌طور که در شکل ۳-b ملاحظه می‌گردد CNW و GLY به صورت خطی بر روی میزان نفوذپذیری تأثیرگذار است. در غلظت‌های پایین CNW (۰/۱۵-۰/۰۵ گرم) و GLY (۱/۳-۰/۸ میلی‌لیتر) میزان نفوذپذیری در حد مینیمم است و با افزایش CNW و GLY میزان نفوذپذیری افزایش می‌یابد. محققان [۱۹]، تأثیر 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 معنی‌داری از ۴ به ۷/۰۸ $\text{gr mm m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ kpa}^{-1}$ افزایش می‌یابد. شکل نمودار ۳-c به صورت مینیمم یک‌طرفه است و در غلظت پایین گلیسرول و غلظت متوسط TiO_2 ، WVP در حداقل مقدار است. مقادیر بهینه برای متغیرهای غلظت TiO_2 و GLY در

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور بهبود ویژگی‌های نفوذپذیری فیلم بر پایه نشاسته از PVA به عنوان یک پلی‌مر سازگار با نشاسته و نانووایسکروسلولز و نانوذرات TiO_2 به عنوان نانوپرکننده‌ها استفاده و نانوکامپوزیت‌های PS/PVA/CNW/ TiO_2 تولید شد. CNW که توسط مراحل مختلف از لیتر پنبه استخراج گردید، ساختار و اندازه ذرات آن توسط TEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر TEM نشان داد که عرض ذرات سلولز کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. با استفاده از روش سطح پاسخ تعیین و مشاهده گردید که با افزایش غلظت CNW و TiO_2 میزان WVP بیونانوکامپوزیت کاهش و با افزایش غلظت گلیسرول میزان WVP افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه مواد بسته‌بندی باید تا حد امکان حداقل نفوذپذیری نسبت به بخار آب را داشته باشند تا از تبادل رطوبت بین محیط و ماده غذایی ممانعت شود، نشاسته نرم شده در صورتی در بسته‌بندی مواد غذایی می‌تواند قابل استفاده باشد که WVP فیلم آن به پایین‌ترین مقدار ممکن برسد که این امر در مقادیر بهینه نانوذرات اتفاق می‌افتد که با استفاده از مدل RSM، مقادیر بهینه نانوذرات TiO_2 ۰/۱۱۸ گرم، نانووایسکروسلولز ۰/۳۰ گرم و گلیسرول ۱/۰۶ میلی‌لیتر تعیین گردید.

۵- منابع

1. Kalambur, S, Rizvi, S. S. H. "An overview of starch based plastic blends from reactive extrusion. Journal of plastic film and sheeting". 22, 39-58, 2006.
2. Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., and Zahedi, Y. "Biodegradable edible biopolymers in food and drug

packaging". Amir Kabir university of technology, tehran, 1-20, 2009.

3. Kvien, I., Sugiyama, J., Votrubic, M., and oksmanbec, K. "Characterization of starch based nanocomposites". Journal of material science, 42, 8163-8171, 2007.

4. 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". Carbohydrate polymer, 60, 185-192, 2005.

5. Sorrentino, A., Gorrasi, G., and Vittoria, V. "Potential perspectives of bio- nanocomposites for food packaging applications". Critical reviews in food science and Nutrition, 18, 84-95, 2007.

6. 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.

7. Chen, Y., Cao, X., Chang, P.R., and Huneault, M.A. "Comparative study on the films of poly vinyl alcohol pea starch nanocrystals and polyvinyl alcohol native pea starch". Carbohydrate polymers, 73, 8-17, 2008.

8. Mahshid, S., Sasani Ghamsari, M., Askari, M., Afshar, N., and Lahuti, S. "Synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution". Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics, 9, 2, 65-68, 2006.

9. Yang, S.Y., and Huang, C.Y. "Plasma treatment for enhancing mechanical and thermal properties of biodegradable PVA/starch blends". Journal of applied polymer science, 109, 2452-2459, 2008.

10. Cinelli, P., Chiellini, E., and Imam, S. H. "Hybride composite based on poly vinyl alcohol and fillers from reneeeable resources".

- 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 science and technology*, 46, 110-117, 2012.
20. Zhou, J.J., Wang, S.Y., and Gunasekaran, S. "Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO₂ nanoparticles". *Journal of food science*, 74, 7, 50-56, 2009.
21. 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.
- Journal of applied polymer science, 109, 1684-1691, 2008.
11. Majdzadeh, K., and Nazari, B. "Improving the mechanical properties of thermoplastic starch poly vinyl alcohol clay nanocomposites". *Composte science and technology*, 70, 1557-1563, 2010.
12. Bondeson, D., Mathew, A., and Oksman, K. "Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis". *Cellulose*, 13, 171-180, 2006.
13. Noushirvani, N. "Study of the physical properties of starch - poly vinyl alcohol bionanocomposites contain celluos nanocrystal and nanoclay". MSc thesis, university of Tabriz, 2011.
14. Oleyaei, A. "Preparation and Comparing of the physical properties of starch nanobiocomposites contain nanoclay and titanium dioxide". M. Sc. Thesis. Faculty of agriculture. Tabriz university, 2012.
15. ASTM. "Standard test methods for water vapor transmission of material.E96-95". Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for testing and materials, 1995.
16. 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". *Journal of materials science*, 38, 909-915, 2003.
17. Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., and Entezami, A.A. "Physical properties of edible modified starch /carboxymethyl cellulose films". *Innovative food science and emerging technology*, 11, 697-702, 2010.
18. Chang, P. R., Ruijuan, J., Zheng, P., Yu, J., and Ma, X. "Preparation and properties of glycerol plasticized starch (GPS) cellulose nanoparticle (CN) composites". 8,117-125, 2010.
19. Souza, A.C., Benze, R., Ferrao, E.S., Ditchfield, C., Coelho, A.C.V.,

آدرس نویسنده

تهران - سعادت‌آباد، بالاتر از میدان فرهنگ -
۲۴ متری کوچه سوم شرقی - پلاک ۶ - واحد ۵۲۱.