

اثرات نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم و اسانس دارچین بر ویژگی‌های فیزیکی-

شیمیایی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه نشاسته

شهریار سعیدیان^{۱*}، سپیده نوری^۲، نبی خلیلی اقدم^۳

۱-استادیار بیوشیمی، علوم پایه، دانشگاه پیام نور، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: saeedyan@pnu.ac.ir

۲-کارشناس ارشد بیوشیمی، دانشگاه علوم پزشکی، معاونت غذا و دارو، ایران

۳-استادیار کشاورزی، دانشگاه پیام نور، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۴/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۵/۱۵

چکیده

نگرانی‌های زیست محیطی باعث استفاده از جایگزین‌های زیست تخریب‌پذیر از منابع تجدیدپذیر شده است. استفاده از اسانس دارچین و فعالیت ضد میکروبی آن در تولید فیلم‌های نانوکامپوزیت بر پایه نشاسته مدنظر می‌باشد. استحکام کششی نهایی و کرنش تا نقطه شکست، نفوذپذیری نسبت به بخار آب، جذب رطوبت، حلالیت در آب و ویژگی‌های حرارتی مطالعه شد. با افزودن اسانس دارچین در فیلم‌های TiO_2 ، کرنش تا نقطه شکست به‌طور معنی‌داری کاهش و میزان استحکام کششی افزایش یافت. افزودن همزمان اسانس دارچین و نانوذره TiO_2 ، نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی را کاهش داد. نتایج آزمون جذب رطوبت، کاهش میزان جذب رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیتی را تایید کرد. در فیلم‌های حاوی ۵٪ اسانس دارچین، با افزودن نانوذره TiO_2 ، میزان جذب بخار آب کاهش یافت. اثر هم‌افزایی اسانس دارچین با TiO_2 منجر به کاهش حلالیت در آب فیلم‌ها شد. افزودن همزمان TiO_2 و اسانس دارچین ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی را بهبود داد. با افزایش TiO_2 و اسانس دارچین میزان جذب رطوبت، حلالیت و نفوذپذیری کاهش یافت. TiO_2 باعث افزایش بازدارندگی فیلم‌های نشاسته می‌شود. با افزایش TiO_2 میزان جذب رطوبت، WVP و حلالیت کاهش و درجه زاویه تماس افزایش یافت. پس خواص عملکردی فیلم‌های نشاسته را می‌توان با افزودن توأم CEO و TiO_2 بهبود بخشید.

کلمات کلیدی

نشاسته، دارچین، دی اکسید تیتانیوم، نانوکامپوزیت، زیست تخریب‌پذیر.

Effects of titanium dioxide nanocomposite and cinnamon extract on physicochemical and antimicrobial properties of Films based on starch

Shahriar saeidian^{1*}, ²sepideh Noori, ³Nabi khalili aghdam

¹Assistant professor of Biochemistry, Payame Noor university, Iran

2 M.S of Biochemistry, Medical Science, Iran

³Assistant professor of Agriculture, Payame Noor university, Iran

Abstract

Environmental concerns make interest in the use of biodegradable alternatives from renewable sources. The use of cinnamon essential oil and its antimicrobial activity in the production of starch-based nanocomposite films is considered. By adding cinnamon essential oil in TiO_2 films, the strain to the breaking point significantly decreased and the tensile strength increased. By simultaneously adding cinnamon essential oil and TiO_2 nanoparticles, the permeability to water vapor in nanocomposite films is strongly reduced. The results of moisture absorption test confirmed the decrease of moisture absorption of nanocomposite films. In films containing 5% cinnamon essential oil, the amount of water absorption decreased by adding TiO_2 nanoparticles. The synergistic effect of cyanide essential oil with TiO_2 resulted in a sharp decrease in solubility in water films. Simultaneous addition of TiO_2 and cinnamon has improved mechanical properties and deterioration. With increasing content of TiO_2 and cinnamon, moisture absorption, solubility and permeability decreased. Also, TiO_2 increased the inhibitory properties of starch films, with the increase of TiO_2 concentration decreasing the moisture absorption, WVP and solubility and increasing the angle of contact. The research findings indicated that the functional properties of starch films can be improved by adding the combined CEO and TiO_2 .

Keywords:

Starch, CEO, TiO_2 , Nano composite, Biodegradable

۱- مقدمه

مثبت وجود دارد که باعث شده نانوذره ماهیت قطبی داشته باشد و با بیوپلیمرهای طبیعی مانند نشاسته سازگار باشد (Buzarovska & Grozdanov, 2012). اخیراً اثر TiO_2 بر خواص فیزیکی و شیمیایی نانو کامپوزیت های مختلف بر پایه بیوپلیمری مانند (Buzarovska PLA) (Grozdanov, 2012) & کیتوزان (Tao, et al., 2007)، چپوتانس / پلی (وینیل الکل) (Ozerin, et al., 2009)، ژلاتین (He, et al., 2016)، جدایه پروتئین آب پنیر (Zhuang, et al., 2009) و پروتئین کافیران-پنیر ایزو-دیر (Zolfi, et al., 2014) توسط چندین گروه تحقیق گزارش شده است. تحقیقات قبلی به ندرت بر فیزیکی و شیمیایی و ضد میکروبی نانو کامپوزیت های مختلف بر پایه بیوپلیمر اشاره کرده اند. اسانس دارچین^۲ دارای خاصیت ضد میکروبی و آنتی اکسیدانی بوده که توسط محققین زیادی به اثبات رسیده است. ترکیب بازدارنده اسانس دارچین ناشی از سینام آلدئید است. سینام آلدئید از فعالیت آنزیم های آمیلاز و پروتاز و نیز تخریب دیواره سلولی جلوگیری می کند. همچنین استفاده از اسانس دارچین و فعالیت ضد میکروبی آن در تولید فیلم های فعال مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است (Ranjbarian, et al., 2017). ترکیب TiO_2 (دی اکسید تیتانیوم) و CEO (اسانس دارچین) به طور صریح اثر آستانه ای بر تقویت ماتریس داشته اند. مساله تحقیق این است تا چه اندازه، شکل و خواص فیزیکی شیمیایی و ضد میکروبی TiO_2 نانومتری با ویژگی های اسانس دارچین میتواند اثرات سینرژیک برای رسیدن به عملکرد بهتر در برابر آب و مقاومت مکانیکی داشته باشد؟ در این مطالعه فیلم های تولید شده از ترکیب TiO_2 و اسانس دارچین از لحاظ خصوصیات کاربردی ترکیب مانند بازدارندگی نسبت به بخار آب، آبدوستی سطحی، ویژگی های مکانیکی، حرارتی و نحوه پراکنش مورد ارزیابی قرار گرفته است. کاربرد فیلم های تولید شده از ترکیب TiO_2 و اسانس دارچین که بر پایه مواد طبیعی سنتز شوند به دلیل زیست تخریب پذیر بودن، می تواند راه حل مناسبی برای حل مشکلات محیطی ناشی از پلیمرهای سنتزی به منظور رفع آلودگی های ناشی از پلاستیک های پتروشیمی غیر تخریب پذیر به ویژه در صنایع بسته بندی مواد غذایی باشند. این فیلم ها علاوه بر زیست تخریب پذیری و خصوصیات ممانعتی خوب در برابر گازها، از خواص مکانیکی و نفوذپذیری ضعیفی نسبت به بخار آب نیز برخوردار هستند و برای بسته بندی و حفاظت در برابر مواد غذایی و دارویی قابل استفاده هستند.

۲- روش انجام تحقیق

نشاسته سیب زمینی دارای رطوبت ۱۲ درصد، گرانیروی CP ۴۱۰ و وزن مولکولی ۱۰۶ Da از شرکت کیمیا گستر فرسام تهیه شد. نانوذره TiO_2 (دگوسا P25) دارای متوسط اندازه نانوذرات ۲۱ nm و مساحت سطح واکنش $15 \pm 50 \text{ m}^2/\text{gr}$ حاوی ۸۰ درصد فرم بلوری آناز و ۲۰ درصد فرم روتایل، از شرکت Evonik Degussa GmbH (آلمان) تهیه شد. اسانس دارچین نیز از شرکت طیب دارو تهیه شد. گلیسرول، سولفات کلسیم و سولفات پتاسیم شرکت مرک آلمان مورد استفاده قرار گرفت. گیاه دارچین، درختی کوچک، بوته ای و همیشه سبز است که به خانواده ی Lauraceae تعلق دارد. نام انگلیسی دارچین، یعنی cinnamon از واژه ی عبری qinnamon گرفته شده است. دارچین دارای نزدیک به ۰/۵ درصد اسانس بوده که جز اصلی آن سینام آلدئید (۶۵-۸۰ درصد)، اوژنل و

آلودگی سفید ناشی از پلاستیک های پتروشیمی غیر قابل تخریب باعث به وجود آمدن نگرانی های زیستی شده تا جایی که امروزه جهت رفع این نگرانی ها جایگزین های زیست تخریب پذیر حاصل از منابع تجدید پذیر مورد استفاده قرار گرفته اند. (Ghanbarzadeh & Almasi, 2013). پلیمرهای زیست تخریب پذیر مانند نشاسته (Mohammadi Nafchi, et al., 2011). پلی (اسید لاکتیک) (PLA) (Almasi, et al., 2014)، ژلاتین (Nassiri & Mohammadi Nafchi, 2013)، پلی ساکرایدوسویا (Teymourpour et al., 2015) و مشتقات سلولز (Ding, et al., 2015) جایگزین های تخریب پذیری هستند که مورد استفاده قرار گرفته که از مزایای ویژه این پلیمرها آلوده نکردن محیط زیست است. از بین پلیمرهای زیست تخریب پذیر، نشاسته به دلیل قابلیت دست یابی، کم هزینه بودن و فقدان آلودگی محیط زیست بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (Ghanbarzadeh, et al., 2014). خواص مکانیکی و نفوذپذیری نشاسته نسبت به بخار آب و گازها (اکسیژن و دی اکسید کربن) باعث استفاده آن شده است؛ اما علی رغم داشتن ماهیت آبدوستی، بازدارندگی آنها نسبت به بخار آب ضعیف است (Sadegh-Hassani & Mohammadi Nafchi, 2014). بنابراین برای رفع این ضعف از نانو کامپوزیت های زیست پلیمری حاوی پرکننده های دارای ابعاد نانومتری به عنوان یکی از جدیدترین روش های بهبود خواص کاربردی فیلم های زیست پلیمری استفاده می شود. تحقیقات نشان داده است که استفاده از نانو کامپوزیت ها، موجب بهبود ویژگی هایی مانند بازدارندگی در مقابل گازها، مقاومت حرارتی، سختی و چقرمگی شده است. متداول ترین سیلیکات لایه ای مورد استفاده در تولید نانو کامپوزیت های زیست پلیمری، تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) است (Li, et al., 2015). دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به عنوان نانو ساختارهای سه بعدی در طول دهه گذشته به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است، زیرا این ماده یک ماده بی ضرر و ارزان قیمت است. تحقیقات نشان داده است که تقویت پلیمرها با استفاده از نانو مواد TiO_2 باعث تغییرات خواص ایتیکی، الکتریکی، مانع شونده، حرارتی و مکانیکی جدید شده است که پلیمر TiO_2 را به عنوان یک طبقه جدید از مواد نانو کامپوزیت معرفی می نماید (Polizos, et al., 2010). همچنین TiO_2 می تواند حفاظت خوبی در برابر میکروارگانیسم های مواد غذایی و آرزن ها در حضور اشعه ماوراء بنفش (Tsai, et al., 2010) ارائه دهد. نانو کامپوزیت های پلیمری TiO_2 بارگذاری شده برای اهداف مختلف مانند بهبود خواص فیزیکی (Zan, et al., 2004)، افزایش زیست تجزیه پذیر پلیمرهای مصنوعی (Kubacka, et al., 2007)، بسته بندی فعال مواد غذایی برای فعالیت ضد میکروبی (Chorianopoulos, et al., 2011)، تخریب آلاینده های آلی (Yuan, et al., 2011)، دفع زباله های پلاستیکی (Meng, et al., 2009) استفاده می شود. نانوذره TiO_2 ، غیرسمی و دارای فعالیت ضد میکروبی علیه انواع میکروارگانیسم ها هستند و در صنعت مواد غذایی به عنوان یک افزودنی در نظر گرفته می شود. کاربرد TiO_2 در مواد غذایی و سطوح در تماس مستقیم، توسط سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA)، اتحادیه اروپا و استاندارد کدکس تأیید شده است (Li, et al., 2011). به علاوه بر روی سطح نانوذره TiO_2 گروه های دارای بار

² cinnamon essential oil¹ Titanium dioxide

ایجاد می‌کند. ظرف درون انکوباتور $1 \pm 25^\circ\text{C}$ قرار گرفت و به مدت ۴ روز، هر چند ساعت یکبار، وزن ویال‌ها اندازه‌گیری شد. از روی افزایش وزن ویال‌ها، مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها تعیین شد. منحنی افزایش وزن ویال‌ها با گذشت زمان رسم و پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم شیب خط مربوط به هر ویال به مساحت فیلم، آهنگ انتقال بخار آب^۱ (WVTR) به دست آمد. نفوذپذیری نسبت به بخار آب از رابطه زیر محاسبه شد:

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_i - R_r)} \cdot X$$

X: ضخامت فیلم (m)

P: فشار بخار آب خالص در دمای 25°C (۳۱۶۹ Pa).

R1: رطوبت نسبی در دسیکاتور (۹۷ درصد).

R2: رطوبت نسبی در داخل ویال (صفر درصد).

جذب رطوبت: برای اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت فیلم‌ها از روش Kampeerappun و همکاران (۲۰۰۳) استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم با ابعاد 20×20 mm تهیه شد و در آون 50°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به ظرف حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم دارای $RH = 97\%$ و دمای $20-25^\circ\text{C}$ منتقل شدند. سپس وزن نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه‌گیری شده و میزان جذب رطوبت از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\% \text{MU} = (W_1 - W_0) \times 100 / W_0$$

W0: وزن اولیه نمونه

W0: وزن نمونه پس از زمان t در $RH = 97\%$ این آزمون در مورد

هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

حالیات در آب: حالیت در آب عبارت است از درصد ماده خشک فیلم که پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب مقطر، به حالت محلول در می‌آید. (Gontard, et al., 1994) نمونه‌های فیلم با ابعاد 40×20 mm بریده شد و برای رسیدن به وزن خشک اولیه، به مدت ۲۴ ساعت در آون دارای دمای 105°C قرار داده شد. هر قطعه از نمونه در داخل ظروف درب‌دار حاوی ۵۰ ml آب مقطر غوطه‌ور شد. ظروف در حالی که به صورت مقطعی همزده می‌شدند؛ به مدت ۲۴ ساعت در دمای 23°C قرار گرفتند. فیلم‌ها از داخل آب خارج و دوباره به مدت ۲۴ ساعت در آون 105°C قرار گرفتند تا به وزن ثابت برسند. با توزین دوباره نمونه‌ها، وزن خشک نهایی به دست آمد. درصد کل ماده محلول از رابطه زیر محاسبه گردید:

$100 \times \text{[وزن خشک اولیه / (وزن خشک نهایی - وزن خشک اولیه)]} = \% \text{WS}$
خواص حرارتی: برای اندازه‌گیری خواص حرارتی از دستگاه کالریتری اسکنی افتراقی ۲ (DSC) مدل Netzsch DSC 200 F3 ساخت کشور آلمان) واقع در آزمایشگاه معاونت غذا و دارو دانشگاه علوم پزشکی کردستان استفاده شد. کالیبراسیون دستگاه توسط ایندیوم و نقره صورت گرفت. ظرف خالی آلومینیومی به عنوان مرجع و اتمسفر ازت مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۳ میلی‌گرم با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در گستره دمایی 30 تا 320°C اسکن شدند. از روی ترموگرام بدست آمده، دمای

اسیدسینامیک (۵-۱۰ درصد) تشکیل می‌دهد. ذکر شده است که طعم شیرین دارچین به علت وجود مانیتول است.

تهیه فیلم زیست‌نانو کامپوزیت نشاسته: ابتدا ۴ گرم نشاسته در ml آب مقطر حل گردید و این محلول در دمای 80°C به مدت ۱۵ دقیقه در حمام آبی همراه با همزدن حرارت داده شد و در ادامه ۲۰ ml آب مقطر اضافه شد و جهت خروج حباب‌های هوا و تولید فیلم یکنواخت، ژل نشاسته زلاتینه شده توسط پمپ خلأ هواگیری شد. به منظور حذف اختلاف اثر امواج فراصوت بر ساختار ژل نمونه شاهد و نمونه‌های تیمار شده با نانوذره، این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در داخل حمام آبی دستگاه اولتراسوند AS ONE مدل USD 4R (ساخت ژاپن) واقع در آزمایشگاه معاونت غذا و دارو دانشگاه علوم پزشکی کردستان دستگاه قرار گرفته و توسط امواج اولتراسوند منتشر شده از این دستگاه، تیمار شد. ۲ ml گلیسرول (۵۰٪) وزن نشاسته به عنوان پلاستی‌سایزر به آن اضافه و به مدت ۶۰ ثانیه با سرعت ۵۰۰ rpm توسط همزن مغناطیسی همزده شد. به منظور خروج حباب‌های هوا از محلول، مجدداً از پمپ خلأ استفاده شد. در ادامه، ۲۳ گرم از این محلول، داخل پتری‌دیش پلی‌استایرنی ریخته شد تا پس از خشک شدن فیلمی با ضخامت تولید شود. این پتری‌دیش به مدت ۱۵ ساعت در آون 45°C خشک شدند و سپس فیلم خشک شده به آرامی از سطح پتری‌دیش جدا گردید.

ضخامت فیلم: ضخامت فیلم‌ها با استفاده از میکرومتر Alton ساخت (کشور چین) با دقت $0.1/1$ mm تعیین شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام گرفت و سپس میانگین نتایج در آزمون‌های مکانیکی و نفوذپذیری نسبت به بخار آب مورد استفاده قرار گرفت.

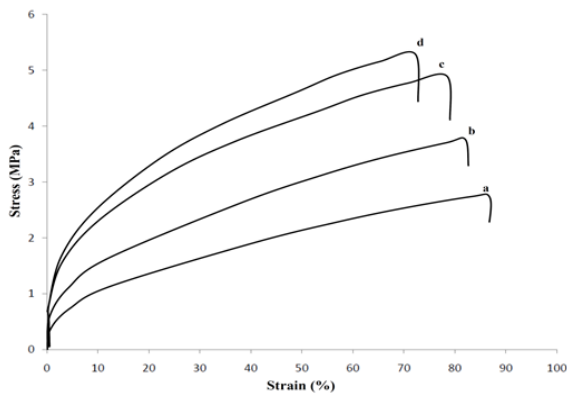
خواص مکانیکی: استحکام کششی نهایی و کرنش تا نقطه شکست (SB) فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی Zwich/Roell مدل FR010 (ساخت کشور آلمان) و مطابق استاندارد ASTM D882-10 (۲۰۱۰) اندازه‌گیری شد. فیلم‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵ درصد و دمای 25°C واجد شرایط شدند و توسط تیغه مخصوص سه نمونه دمبلی شکل با ابعاد 6×0.5 cm بریده شد در بین دو فک دستگاه قرار گرفتند. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب 5 mm/min و 5 mm تعیین و داده‌ها توسط کامپیوتر ثبت گردید. برای هر فیلم، میانگین نتایج مقادیر استحکام کششی نهایی و کرنش تا نقطه شکست گزارش شد.

نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP): از روش ذکر شده در استاندارد ASTM E96-05 (2010) برای اندازه‌گیری انتقال بخار آب از فیلم‌ها استفاده شد. در درپوش ظروف پلاستیکی مخصوص (ویال) با قطر ۲ cm و ارتفاع ۴/۵ cm، منفذی به قطر ۸ mm ایجاد شد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار می‌گرفت. ۳ گرم سولفات کلسیم به منظور ایجاد رطوبت نسبی صفر در داخل ظروف پلاستیکی ریخته شد. قطعه‌ای از فیلم بریده و پس از واجد شرایط شدن به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵ درصد و دمای 25°C در درپوش ویال قرار داده شد. ویال‌ها توزین شدند و درون ظرف حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفتند. جهت اطمینان از حفظ حالت اشباع، مقداری رسوب سولفات پتاسیم در کف ظرف ایجاد شد. محلول سولفات پتاسیم اشباع در دمای 25°C ، رطوبت نسبی ۹۷ درصد

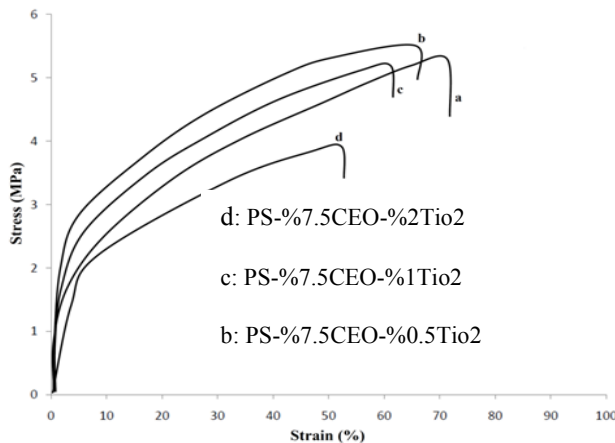
1- Water vapor transmission rate

2- Differential Scanning Calorimetry

فیلم	UTS (MPa)	SB (MPa)
کربوکسی متیل سلولز - نشاسته	۹/۸۳	۶۳/۵۲
فیلم امولسیون بر پایه کربوکسی متیل سلولز	۱۰/۲۴	۵۸/۳۶
فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه نشاسته (PS)	۲/۶۶	۷۹
PS + 5% CEO	۴/۸۶	۷۸/۲۳
PS + 5% CEO + 0.5%TiO2	۵/۳۲	۷۲/۳۹
PS + 5% CEO + 1%TiO2	۵/۷۶	۵۹/۶۶
PS + 5% CEO + 2%TiO2	۵/۴۶	۷۱/۹۳
PS + 7.5% CEO	۵/۲۴	۷۶/۱۹
PS + 7.55% CEO + 0.5%TiO2	۵/۴	۶۶/۱۸
PS + 7.55% CEO + 1%TiO2	۵/۱۱	۶۱/۷۲
PS + 7.55% CEO + 2%TiO2	۳/۸۳	۵۳/۳



شکل ۲- منحنی‌های تنش به کرنش فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت نشاسته حاوی ۵٪ CEO و سطوح متفاوت TiO₂.



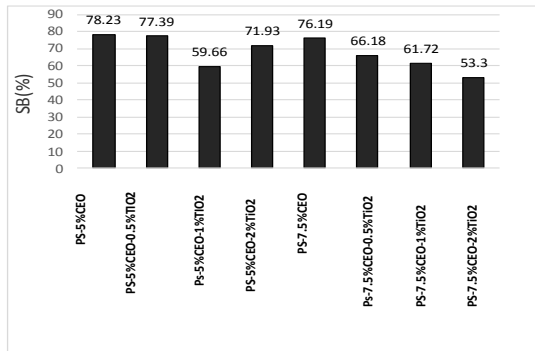
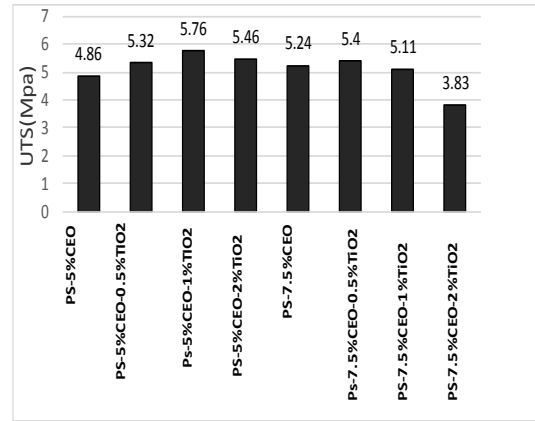
شکل ۳- منحنی‌های تنش به کرنش فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت نشاسته حاوی ۷/۵٪ CEO و سطوح متفاوت TiO₂.

ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) تعیین شد. T_g به عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

۳- نتایج

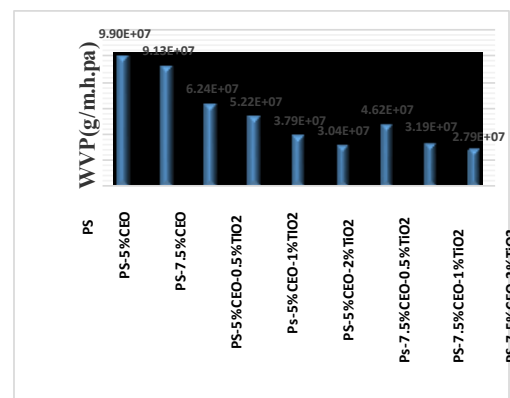
ویژگی‌های مکانیکی: خصوصیات مکانیکی، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های مواد پلیمری مورد استفاده برای بسته‌بندی محصولات غذایی می‌باشد. مهم‌ترین پارامترهای مورد نظر در بررسی نتایج آزمون ویژگی‌های مکانیکی، مقاومت و انعطاف‌پذیری فیلم‌های بسته‌بندی هستند. مقاومت مکانیکی بالا باعث می‌شود که فیلم در اثر وارد شدن تنش‌های مکانیکی زمان حمل‌ونقل و انبارداری، دچار صدماتی مانند پارگی و سوراخ‌شدگی نگردد و ضمن ممانعت از نشت محتویات خود به خارج از بسته، بازدارندگی خود را نسبت به گازها، ترکیبات فرار و بخار آب حفظ نماید. انعطاف‌پذیری بالا باعث می‌شود که فیلم بدون ایجاد ترک و شکستگی با شکل ماده غذایی تطابق داشته باشد و به راحتی به‌عنوان پوشش مورد استفاده قرار گیرد. نتایج حاصل از انجام آزمون کشش بر روی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی نشاسته حاوی سطوح مختلف CEO و TiO₂ در شکل‌های ۲ تا ۴ ارائه شده است. منحنی‌های ارائه شده در شکل‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهد که افزودن مقادیر ۵ و ۷/۵٪ اسانس دارچین به همراه سطوح مختلف TiO₂، موجب افزایش مقاومت مکانیکی فیلم‌ها می‌گردد. شکل ۲ تا ۴، تأثیر افزایش میزان TiO₂ بر مقدار استحکام کشش نهایی (UTS) و کرنش تا نقطه شکست (SB) فیلم‌های PS/CEO/TiO₂ حاوی ۵ و ۷/۵٪ اسانس دارچین را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار TiO₂ از صفر تا ۱٪، UTS به‌طور معنی‌داری از ۴/۸۶ تا ۵/۷۶ MPa افزایش و در نمونه حاوی ۲٪ TiO₂، میزان استحکام کششی به ۵/۴۷ MPa کاهش می‌یابد. میزان کرنش تا نقطه شکست در فیلم‌های PS/CEO/TiO₂ دارای ۵٪ اسانس دارچین، با افزودن ۰/۵ و ۱٪ نانوذره TiO₂ از ۷۸/۲۳٪ به ترتیب به ۷۶/۱۹ و ۷۲/۳۹٪ کاهش می‌یابد. این کاهش با افزودن ۰/۵٪ TiO₂ به فیلم شاهد (حاوی فقط ۵٪ اسانس دارچین) معنی‌دار نیست ولی تفاوتی بین SB فیلم حاوی ۱٪ TiO₂ و فیلم شاهد معنی‌دار است. میزان SB فیلم حاوی ۰/۵ و ۱٪ TiO₂ اختلاف معنی‌داری با هم ندارد. اما با افزایش ۲٪ TiO₂ به فرمولاسیون تولید فیلم، با تفاوت معنی‌دار و فاحشی به ۵۹/۶۶٪ کاهش می‌یابد. نتایج مشابهی در مورد تأثیر هیبرید اسانس دارچین و نانوذره TiO₂ بر ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های نشاسته‌ای منتشر نشده است. دو نمونه از فیلم‌های امولسیونی بر پایه کربوکسی متیل سلولز و نشاسته بر پایه کربوکسی متیل سلولز به ۹/۸۳ و ۶۳/۵۲ مگاپاسکال و نیز ۱۰/۲۴ و ۵۸/۳۶ مگاپاسکال به ترتیب در جدول زیر ذکر شده است.

میزان جذب رطوبت فیلم‌های نانویوکامپوزیت نشاسته حاوی مقادیر مختلف اسانس دارچین و نانوذره TiO_2 در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش همزمان CEO و TiO_2 ، کاهش شدید در میزان جذب رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیتی مشاهده می‌گردد. در فیلم‌های حاوی ۵٪ اسانس دارچین، با افزودن ۰/۵ و ۱٪ نانوذره TiO_2 ، به ترتیب ۹۹/۹٪ و ۱۲/۷٪ کاهش در میزان جذب بخار آب مشاهده شد. فیلم حاوی ۵٪ اسانس دارچین و ۲٪ نانوذره TiO_2 ، بیشترین کاهش در میزان جذب رطوبت یعنی ۱۳/۸۶٪ را نشان داد. نانوذره TiO_2 و گروه‌های هیدروکسیل اسانس دارچین پخش شده در ماتریس بیوپلیمری با گروه‌های هیدروکسیل نشاسته پیوند ایجاد می‌کند و ضمن کاهش تعداد محل‌های فعال برای جذب ملکول‌های آب، با ایجاد ممانعت فضایی و کاهش حفرات آزاد بین زنجیرها موجب کاهش جذب رطوبت نانویوکامپوزیت تولید شده می‌گردد. همچنین، همانگونه که قبلاً توضیح داده شد؛ نانوذره TiO_2 ، از طریق پیوندهای هیدروژنی و الکترواستاتیک یا فرآیند تعویض یونی کاتیونی با لایه‌های اسانس دارچین اتصال ایجاد نموده و همین امر احتمالاً منجر به پخش یکنواخت نانوذره و ممانعت از انبوه شدن TiO_2 در نانوکامپوزیت و القای خاصیت آبریزی نسبی بیشتر به فیلم حاصل کمک می‌نماید. به منظور مطالعه میزان توده‌ای و انبوه شدن نانوذرات TiO_2 ، تخمین اندازه بلورها و آنالیز چگونی شرکت آن‌ها در ساختار فیلم‌های نانویوکامپوزیتی نشاسته از آزمون پراش پرتو X (XRD) استفاده شد. دیفرکتوگرام اشعه X فیلم نشاسته نرم‌شده، پودر TiO_2 و فیلم‌های نانویوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف TiO_2 (۰/۵، ۱ و ۲٪) در شکل ۶ آورده شده است. پیک‌های پراش شاخص فاز آناتاز (فاز اصلی نانوذره) پودر TiO_2 در 2θ برابر با 35.1° ، 38.4° ، 48.2° ، 50.3° ، 53.7° و 62.8° قرار دارند. ثابت‌های شبکه نانوذرات TiO_2 مورد استفاده در ماتریس پلیمری \AA همکاران (۲۰۱۱) و همچنین استاندارد شبکه کریستالی فاز آناتاز TiO_2 (JCPdS card nr 21-1272) تطابق دارند. از آنجایی که قسمت اعظم ماتریس فیلم از نشاسته تشکیل شده است؛ منحنی‌های پراش پرتو X نمونه‌ها، الگوی مشابهی را نشان می‌دهند و با افزایش سطح نانوذره، فقط شدت پیک تغییر می‌کند. هنگامی که غلظت نانوذره TiO_2 در فیلم ۰/۵٪ می‌باشد، منحنی پراش اشعه X الگوی مشابه مواد آمورف است؛ اما با افزایش محتوی نانوذره در ماتریس پلیمری از ۲٪-۰/۵٪، پیک‌ها در $2\theta = 35.1^\circ$ بطور نامحسوسی واضح‌تر می‌شوند. لذا، به منظور انجام مطالعه دقیق‌تر و تخمین اندازه متوسط بلورها از رابطه شرر $(D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta)$ استفاده شد. اندازه متوسط بلورهای TiO_2 در فیلم‌های نشاسته حاوی ۰/۵، ۱٪ نانوذره، به ترتیب ۴۲ nm و ۹۳ nm می‌باشد؛ که با متوسط زبری بدست آمده در آزمون AFM برای فیلم دارای غلظت مشابه نانوذره همخوانی دارد. با افزایش محتوی TiO_2 ، اندازه کریستال‌ها افزایش یافته و در فیلم حاوی ۲٪ TiO_2 به بالاترین میزان خود یعنی ۱۴۸ nm می‌رسد. با توجه به اینکه اندازه نانوذرات قبل از افزودن به ساختار فیلم ۲۱ nm بوده است؛ لذا افزایش اندک اندازه آن‌ها در فیلم‌های PS/ TiO_2 به توده‌ای شدن آن‌ها در ماتریس بیوپلیمر نشاسته نسبت داده می‌شود (Li et al, 2011). Li و همکاران (۲۰۱۱) دلیل بروز این رفتار در دیفرکتوگرام اشعه X نانویوکامپوزیت WPI حاوی سطوح مختلف TiO_2 را اینگونه بیان نمودند که، نانوذرات مجزا از هم TiO_2 ، بعلاوه داشتن سطح متخلخل شکسته شده



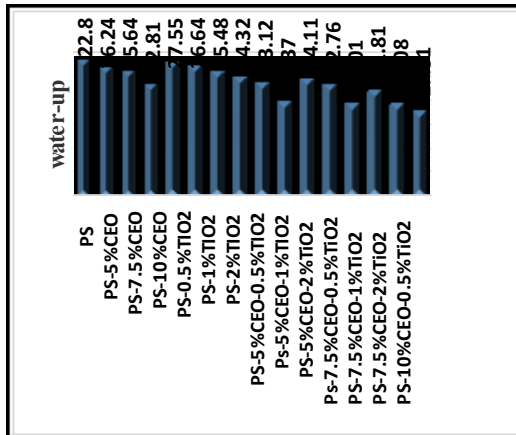
شکل ۴- اثر مخلوط CEO و TiO_2 بر استحکام کشش نهایی (UTS) و کرنش تا نقطه شکست (SB) فیلم‌ها.

با افزایش محتوی TiO_2 از صفر تا ۰/۵٪، UTS به طور معنی‌داری تغییر نمی‌کند. اما در نمونه حاوی ۱ و ۲٪ TiO_2 ، میزان استحکام کششی بصورت معنی‌دار و به ترتیب به ۵/۱۱ و ۸۳/۳ MPa کاهش می‌یابد. کرنش تا نقطه شکست این فیلم‌ها، با افزودن ۰/۵ و ۱ و ۲٪ نانوذره TiO_2 به طور معنی‌داری از ۷۰/۹۳٪ به ترتیب به ۶۱/۷۲، ۶۶/۱۸ و ۵۳/۳۰٪ کاهش می‌یابد. شکل ۴ تأثیر افزودن همزمان اسانس دارچین و نانوذره TiO_2 بر میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های نشاسته را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌گردد، با افزایش همزمان CEO و TiO_2 ، میزان WVP فیلم‌های نانویوکامپوزیتی به شدت کاهش می‌یابد. WVP فیلم‌های نشاسته‌ای دارای ۵٪ اسانس دارچین و ۰/۵، ۱ و ۲٪ نانوذره TiO_2 به ترتیب ۷-۱۰، ۵/۲۲×۱۰، ۳/۷۹×۱۰-۷ و ۳/۰۴×۱۰-۷ g/m.h.Pa می‌باشد، که با WVP فیلم نشاسته خالص و فیلم نشاسته حاوی نانوذره به تنهایی تفاوت معنی‌داری دارد.



شکل ۵- تأثیر مقادیر مختلف CEO و TiO_2 و مخلوط آنها بر میزان WVP فیلم‌های نشاسته نرم‌شده

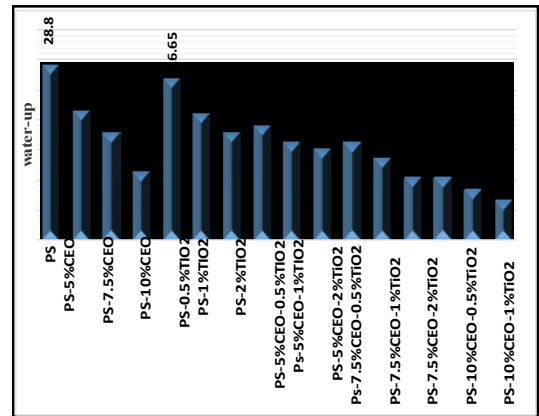
نشاسته حاوی مقادیر مختلف اسانس دارچین و نانوذره TiO_2 در شکل ۸ آورده شده است. مشاهده می‌گردد که با افزایش همزمان CEO و TiO_2 در فیلم‌ها، حلالیت در آب فیلم‌های نانویوکامپوزیتی به شدت کاهش می‌یابد. این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.



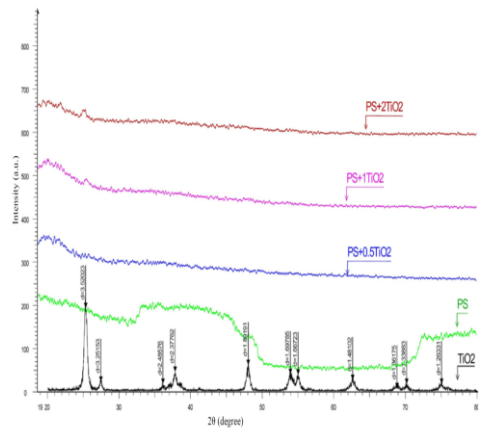
شکل ۸- تأثیر مقادیر مختلف CEO و TiO_2 و مخلوط آنها بر حلالیت در آب فیلم‌های نانویوکامپوزیتی نشاسته.

ویژگی‌های حرارتی: نمودار DSC ترموگرام (دمانگاشت) نام دارد و در ماهایی که فرایند فیزیکی یا شیمیایی رخ می‌دهد، تغییر در منحنی دیده می‌شود. معمولاً در ترموگرام DSC پلیمرهای نیمه کریستالی مانند نشاسته، سه نوع تغییر در منحنی یا به عبارتی انتقال فاز مشاهده می‌شود: (۱) انتقال فاز مرتبه اول یا ظهور پیک اندوترمیک مربوط به دمای ذوب (mT) نواحی کریستالی بیوپلیمر. (۲) انتقال فاز مرتبه دوم یا انتقال شیشه‌ای مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای (gT) نواحی آمورف و (۳) دمای انتقال مربوط به کریستالیزاسیون. دمای انتقال شیشه‌ای را می‌توان به کمک میزان حجم فضای آزاد (حجم فضای قابل دسترس برای تحرک و جنبش یک ملکول) موجود در پلیمر توضیح داد. با افزایش دما، حجم فضای آزاد برای تحرک پیوندها (خمش و کشش) و زنجیرهای جانبی فراهم می‌گردد. انتقال مربوط به خمش و کشش پیوندها، انتقال گاما^۱ نامیده می‌شود. انتقال بتا مربوط به تحرک زنجیرهای جانبی می‌باشد و میزان چقرمگی مواد را بیان می‌کند. با افزایش هرچه بیشتر دما، حجم فضای آزاد قابل دسترس برای تحرک گسترده زنجیرهای اصلی پلیمر افزایش می‌یابد. این نقطه دمایی، دمای انتقال آلفا^۲ یا دمای انتقال شیشه‌ای (gT) نام دارد (Kumar, et al., 2009). دمایی است که در آن دما، مواد از حالت سخت شیشه‌ای به حالت نرم و لاستیکی درمی‌آیند. در دماهای کمتر از gT ، فیلم حالت سخت و شکننده دارد ولی در دمای بالاتر از آن فیلم انعطاف‌پذیری و قابلیت خمش بیشتری دارد. در دماهای بالاتر از gT ، تحرک زنجیرها افزایش یافته و در نتیجه فیلم‌ها انعطاف‌پذیرتر می‌شوند. همچنین، در دمای بالاتر از gT ، ویژگی‌های بازدارندگی فیلم در مقابل نفوذ گازها و ملکول‌های بخار آب تضعیف می‌شود. بنابراین، باید سعی نمود، همواره از پلیمرهایی برای بسته‌بندی مواد غذایی استفاده گردد که دمای انتقال شیشه‌ای آن بالاتر از دمای محل نگهداری ماده غذایی باشد و یا اینکه حداقل اختلاف دمایی بین محل نگهداری ماده غذایی و دمای gT پلیمر مورد استفاده، وجود داشته باشد. ترموگرام‌های DSC و دمای ذوب و انتقال شیشه‌ای فیلم‌های نشاسته

دارای الگوی پراش پرتو X آمورف می‌باشند، اما انبوهه و توده شده نانوذرات باعث ایجاد الگوی پراش اشعه X دارای پیک‌های تیزتر می‌گردد.



شکل ۶- تأثیر مقادیر مختلف ترکیب CEO و TiO_2 بر جذب آب فیلم‌های نانویوکامپوزیتی نشاسته.



شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس TiO_2 ، PS و نشاسته حاوی سطوح مختلف TiO_2 .

حلالیت در آب: یکی از فاکتورهای کیفی مهم در خصوص مواد مورد استفاده در بسته‌بندی محصولات غذایی، حلالیت در آب می‌باشد. پلیمر یا بیوپلیمری که برای بسته‌بندی مواد غذایی به کار می‌رود باید دارای کمترین حساسیت نسبت به رطوبت باشد. در غیر این صورت، در زمان انبارداری کارایی خود را از دست داده و نمی‌تواند از بروز انواع فسادهای میکروبی و شیمیایی در ماده غذایی درون خود، جلوگیری به عمل آورد. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، حساسیت نسبت به رطوبت و حلالیت بالاتر نسبت به پلیمرهای سنتزی، یکی از معایب اصلی بیوپلیمرها به حساب می‌آید. به همین دلیل، به‌منظور جایگزینی پلیمرهای سنتزی با مواد بسته‌بندی تولید شده از بیوپلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، بایستی این عیب در آنها تا حد قابل قبولی رفع شود. میزان حلالیت در فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته بسته به روش تهیه متغیر است اما به طور حدودی این میزان در محدوده ۲۶/۶۵ گرم بر ۱۰۰ گرم فیلم تولید شده به دست می‌آید که هر چه این میزان کاهش یابد به معنی بهبود و بهینه کردن روش و فیلم مورد استفاده است (Slavutsky and et al, 2012). حلالیت فیلم‌های نانویوکامپوزیت

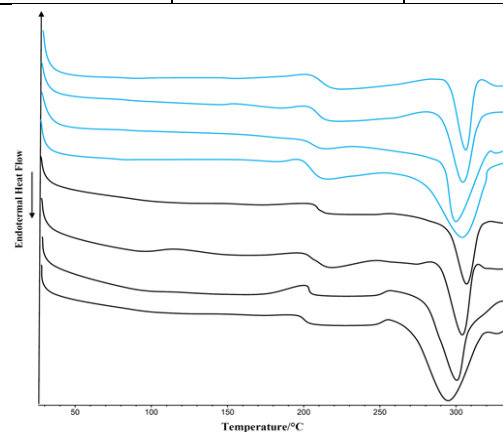
1- γ -transition
2- α -transition

محلول تشکیل‌دهنده فیلم و بخصوص در زمان خشک‌کردن فیلم، بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و گروه‌های هیدروکسیل CEO پیوندهای هیدروژنی تشکیل و بین زنجیرهای نشاسته و نانوذره TiO_2 نیز جاذبه الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی یا پیوند O-Ti-O ایجاد می‌شود. وجود این پیوندها باعث افزایش مقاومت مکانیکی فیلم در مقابل پاره‌شدن می‌گردد. همچنین، در فیلم PS/CEO/ TiO_2 نانوذرات نیز با یکدیگر برهمکنش‌هایی از نوع جاذبه الکترواستاتیکی و هیدروژنی برقرار می‌نمایند. این برهمکنش‌ها بر نحوه پراکنش نانوذره TiO_2 و مورفولوژی پخش لایه-های CEO تاثیر گذاشته و با ایجاد اثر هم افزایی ضمن ایجاد توزیع یکنواخت‌تر نانوذره TiO_2 و ممانعت از کلوخه و انبوه‌شدن آنها در ماتریس پلیمری باعث پخش بهتر صفحات اسانس دارچین و بالطبع بهبود خواص مکانیکی فیلم‌ها می‌گردد. بروز اثر هم افزایی ناشی از تشکیل زیرمجموعه-های $CEO-TiO_2$ و ایجاد یک شبکه بهم‌فشرده حاوی لایه‌های اسانس دارچین D_2 و نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید D_1 در ماتریس نانوبیوکامپوزیت می‌باشد. با افزایش میزان نانوذره TiO_2 به ۲٪ در ساختار فیلم PS/3CEO/ TiO_2 ، بدلیل ایجاد انبوه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید و بوجود آمدن نقاط ضعف در شبکه میکروساختاری بیوپلیمر، از میزان مقاومت به کشش فیلم کاسته می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانوذره TiO_2 در نانوکامپوزیت PS/3CEO/ TiO_2 ، میزان کشش‌پذیری فیلم کاهش می‌یابد. این امر نشان‌دهنده اثر ضد نرم‌کنندگی اسانس دارچین و نانوذره TiO_2 وارد شده به ماتریس پلیمری و کاهش میزان نرم‌سازی و انعطاف‌پذیری نشاسته توسط گلیسرول می‌باشد. تاثیر افزایش میزان TiO_2 بر مقدار استحکام کشش نهایی (UTS) و کرنش تا نقطه شکست (SB) فیلم‌های PS/CEO/ TiO_2 حاوی ۷/۵٪ اسانس دارچین در شکل ۴ نشان داده شده است. مقایسه نتایج بدست آمده آزمون مکانیکی فیلم‌های PS/CEO/ TiO_2 حاوی ۵ و ۷/۵٪ اسانس دارچین و سطوح مختلف TiO_2 ، نشان می‌دهد که با افزایش درصد اسانس دارچین مورفولوژی پخش نانوذره دچار تغییر شده و خواص مکانیکی فیلم‌های سه‌تایی دارای ۷/۵٪ اسانس دارچین ضعیف‌تر از فیلم‌های دارای ۵٪ اسانس دارچین می‌باشد. به عبارتی می‌توان گفت که اثر هم افزایی بین این نانوذره در محتوی اسانس دارچین کمتر از ۷/۵٪ بروز می‌کند. به‌منظور ممانعت از تبادل گاز و رطوبت بین محیط و ماده غذایی بسته‌بندی شده، پلیمر مورد استفاده برای بسته‌بندی باید تا حد امکان کمترین نفوذپذیری نسبت به گازها و بخار آب را داشته باشد. یکی از مهم‌ترین الزامات در استفاده از زیست‌پلیمرهای طبیعی، به‌عنوان ماده بسته‌بندی مواد غذایی، کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب به پایین‌ترین مقدار مورد نیاز می‌باشد. انتقال بخار آب از بیوفیلم‌های آب‌دوست مانند نشاسته، به آهنگ جذب (حلالیت) مولکول‌های بخار آب به ماتریس و آهنگ انتشار آنها در ماتریس بیوپلیمر بستگی دارد (Müller, et al., 2011). آهنگ جذب به سرعت تشکیل حفرات خالی ایجادشده توسط جنبش‌های تصادفی (براونی) یا گرمایی زنجیرهای پلیمری وابسته است و آهنگ انتشار به انتقال مولکولی، مولکول‌های گاز به حفره خالی مجاور بستگی دارد؛ بنابراین، نفوذپذیری فیلم پلیمری به اندازه حفرات خالی، میزان جنبش زنجیرهای پلیمر و تعداد و شدت برهمکنش‌های بین زنجیرهای پلیمر با هم و با مولکول‌های گاز بستگی دارد. تمامی این پارامترها به ویژگی‌های شیمیایی ذاتی پلیمر و عوامل محیطی مانند دما و فشار وابسته است (غلامی و همکاران، ۱۳۹۲).

حاوی سطوح مختلف اسانس دارچین و TiO_2 به‌ترتیب در جدول ۲ و شکل ۹ نشان داده شده‌است.

جدول ۲- دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای فیلم‌های PS حاوی مقادیر مختلف مخلوط CEO و TiO_2 .

ترکیب فیلم	دمای انتقال شیشه‌ای (T _g) (°C)	دمای ذوب (T _m) (°C)
PS-%5CEO	199.1	295.1
PS-%5CEO-%0.5TiO ₂	201.4	300.2
PS-%5CEO-%1TiO ₂	205.8	304.6
PS-%5CEO-%2TiO ₂	207.6	306.3
PS-%7.5CEO	203.5	304.6
PS-%7.5CEO-%0.5TiO ₂	204.4	301.9
PS-%7.5CEO-%1TiO ₂	206.2	303.4
PS-%7.5CEO-%2TiO ₂	208.3	302.1



شکل ۹- منحنی‌های DSC نانوبیوکامپوزیت نشاسته نرم‌شده حاوی سطوح مختلف مخلوط CEO و TiO_2 .

دمای ذوب نانوبیوکامپوزیت حاوی ۵٪ اسانس دارچین $295/1^{\circ}C$ می‌باشد. با افزایش ۲-۵٪ درصد نانوذره TiO_2 به فیلم حاوی ۵٪ اسانس دارچین، دمای ذوب به $203/5-306/3^{\circ}C$ افزایش می‌یابد. دمای انتقال شیشه‌ای فیلم‌ها نیز از $199/1^{\circ}C$ در فیلم دوتایی 3CEO/نشاسته به $207/8^{\circ}C$ در فیلم سه‌تایی 3CEO/2TiO₂/نشاسته افزایش یافته است.

۴- نتیجه‌گیری

ایجاد پیوندهای قوی بین زنجیرهای نشاسته با نانوذره TiO_2 و لایه‌های پخش‌شده اسانس دارچین موجب افزایش استحکام مکانیکی فیلم‌ها می‌گردد، چرا که میتوان گفت با افزودن نانوذره TiO_2 دمای ذوب افزایش یافته و مقاومت نانو فیلم را ارتقا داده است و نمودار ترموگرام هم میتواند تایید کننده این موضوع باشد. از اطلاعات حاصل از XRD و DSC و اندازه گیری‌های مکانیکی و حرارتی و ... میتوان گفت احتمالاً در طول فرآیند تولید

TiO₂ بر روی ویژگی حلالیت در آب فیلم‌های نانویوکامپوزیت نشاسته گزارش نشده است. در این پژوهش، فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر نشاسته سیب‌زمینی به روش کاستینگ تهیه شدند. با توجه به اینکه فیلم نشاسته خالص بسیار ترد و شکننده می‌باشد، گلیسرول به عنوان نرم کننده در فرمولاسیون تولید فیلم بکار رفت. به منظور بهبود ویژگی‌های کاربردی فیلم نشاسته از TiO₂ و اسانس دارچین و ترکیب آنها در سطوح مختلف استفاده شد. ابتدا فیلم‌های نانویوکامپوزیتی دوتایی PS-CEO، PS-TiO₂، PS-TiO₂ تهیه شدند و پس از ثابت نگه‌داشتن میزان CEO در سطوح ۷/۵ و ۱۰٪، به تولید فیلم بیونانوکامپوزیت سه‌تایی PS-CEO-TiO₂ اقدام شد و تأثیر TiO₂ بر روی خواص فیلم‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد افزودن هم‌زمان TiO₂ و اسانس دارچین ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی را بهبود داده است. با افزایش محتوی TiO₂ و اسانس دارچین میزان جذب رطوبت، حلالیت و نفوذپذیری کاهش یافته است. همچنین TiO₂ باعث افزایش ویژگی‌های بازدارندگی فیلم‌های نشاسته می‌شود به شکلی که با افزایش غلظت TiO₂ میزان جذب رطوبت، WVP و حلالیت کاهش و درجه زاویه تماس افزایش یافت. در نتیجه فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته-اسانس دارچین-تیتانیوم‌دی‌اکسید، فیلمی کاملاً هموزن، یکنواخت و شفاف بوده و به‌آسانی قابل تولید است. این مورد استفاده از این ترکیبات در غلظت‌های کم، هیچ اختلالی در عملکرد ترکیبات دیگر ایجاد نموده و حضور توأم این سه ترکیب، می‌تواند خواص بازدارندگی در برابر رطوبت، ویژگی‌های مکانیکی، خواص حرارتی و ویژگی‌های ظاهری فیلم نشاسته را تا حد زیادی بهبود می‌دهد. مقادیر دمای ذوب و T_g فیلم‌های حاوی مخلوط بیشتر از T_m و T_g فیلم‌های دارای هر کدام به‌تنهایی می‌باشد. دمای ذوب نانویوکامپوزیت حاوی ۵٪ اسانس دارچین ۳۰۴/۶°C می‌باشد. با افزایش ۰/۵، ۱ و ۲٪ TiO₂ به آن، دمای ذوب به‌ترتیب به ۳۰۱/۹، ۳۰۳/۴ و ۳۰۲/۱°C تغییر می‌یابد، که این تغییرات معنی‌دار نمی‌باشد. T_g فیلم‌ها از ۲۰۳/۵°C فیلم دوتایی 5CEO/نشاسته به ۲۰۸/۳°C در فیلم سه‌تایی 5CEO/2TiO₂/نشاسته افزایش می‌یابد. دلیل بروز این رفتار حرارتی را می‌توان به تأثیر هم افزایی هیبرید نسبت داد. لایه‌های اسانس دارچین و نانوذره TiO₂ دارای عوامل هیدروکسیلی می‌باشند، که آنها را قادر می‌سازد با هم پیوندهای هیدروژنی برقرار نمایند. همچنین، لایه‌های اسانس دارچین و TiO₂ به‌ترتیب دارای بار منفی و مثبت هستند و بین آنها جاذبه الکترواستاتیکی وجود دارد. بنابراین، مطالعات XRD نشان داد که در اثر هم افزایی این دو، صفحات اسانس دارچین از انبوه‌شدن نانوذره TiO₂ ممانعت نموده و TiO₂ نیز موجب افزایش فاصله بین لایه‌های اسانس دارچین (d₀₀₁) و در نتیجه بهبود پخش صفحات اسانس دارچین در ماتریس نشاسته و بروز هم افزایی بین آنها می‌گردد. تاکنون مطالعه مشابهی در خصوص بررسی تأثیر هیبرید نانوذرات بر خواص حرارتی فیلم نشاسته انجام نشده است.

سپاسگزاری

نهایت سپاسگزاری خود را از دانشگاه علوم پزشکی کردستان و دانشگاه پیام نور استان کردستان اعلام می‌داریم.

بیوفیلم‌های نشاسته‌ای حاوی ۷/۵٪ اسانس دارچین و سطوح مختلف نانوذره TiO₂ به ترتیب دارای نفوذپذیری نسبت به بخار آب ۷-۴/۶۲×۱۰^{-۷} و ۳/۱۹×۱۰^{-۷} و ۲/۷۹×۱۰^{-۷} یگ/m.h.Pa می‌باشند، صفحات از هم جدا شده اسانس دارچین و نانوذره TiO₂، ضمن پخش شدن در ماتریس پلیمر با ایجاد ممانعت فضایی و طولانی نمودن مسیرهای عبور گازها، باعث کاهش ضریب انتشار جزء منتشرشونده خواهند شد. همچنین برهمکنش نانوذره با زنجیره‌های نشاسته موجب کاهش حفرات و فضاهای آزاد موجود در ماتریس و کاهش آبدوستی بیوپلیمر و در نتیجه کاهش آهنگ انتقال ملکول‌های بخار آب می‌گردد. نکته قابل توجه در استفاده از این دو بعنوان پرکننده در تولید نانویوکامپوزیت نشاسته‌ای، مشاهده اثر تشدیدکنندگی آنها در بهبود ویژگی‌های کاربردی فیلم حاصل می‌باشد؛ که احتمالاً دلیل برهمکنش بین صفحات اسانس دارچین و TiO₂ و بهبود پخش نانوذره TiO₂ در ماتریس پلیمر می‌باشد. همچنین، باتوجه به کوچکتر بودن نانوذره TiO₂ نسبت به صفحات اسانس دارچین، امکان قرار گرفتن آنها بین لایه‌های اسانس دارچین پخش شده در پلیمر وجود داشته و همچنین موجب انسداد میکروکانال‌ها و نانوکنال‌های احتمالی باقیمانده پس از لایه برداری صفحات اسانس دارچین می‌گردد. از جمله دلایل دیگر برای توضیح اثر هم افزایی اسانس دارچین و نانوذره TiO₂ در کاهش WVP فیلم‌های نشاسته‌ای را می‌توان این‌گونه بیان نمود که، ملکول‌های اسانس دارچین بدلیل داشتن گروه‌های OH دارای خاصیت آبدوستی می‌باشند، اما نانوذره TiO₂ دارای خاصیت آبدوستی کمتری هستند، بنابراین با افزودن نانوذره TiO₂ به محلول تشکیل‌دهنده فیلم نشاسته حاوی لایه‌های اسانس دارچین و قرارگرفتن بخشی از این دو در کنار هم و ایجاد برهمکنش الکترواستاتیک بین آنها، نانوذره TiO₂ بعنوان یک پوشش آگریز برای صفحات اسانس دارچین عمل نموده و با افزایش خاصیت هیدروفوبی لایه‌های اسانس دارچین و موجب تشدید افزایش اثر استفاده از مخلوط در بهبود ویژگی‌های بازدارندگی فیلم می‌شوند.

جذب رطوبت: یکی از فاکتورهای مهم در تشخیص کاربرد یک پلیمر، میزان جذب رطوبت آن می‌باشد. از آنجایی‌که مواد غذایی معمولاً دارای رطوبت نسبی بالایی می‌باشند و یا اینکه در محیطی دارای رطوبت نسبی متفاوت با ماده غذایی نگهداری می‌شوند؛ در انتخاب ماده پلیمری مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی، توجه به میزان جذب رطوبت ماده بسته‌بندی امری مهم بشمار می‌آید. اگر ماده بسته‌بندی به رطوبت حساسیت زیادی داشته باشد؛ با قرار گرفتن در محیط دارای رطوبت نسبی بالا، علاوه بر تغییر خواص کاربردی ماده بسته‌بندی، موجب افت کیفیت ماده بسته‌بندی شده و کاهش زمان ماندگاری آن خواهد شد. گروه‌های هیدروکسیل نشاسته با گروه‌های هیدروکسیل ملکول‌های CEO، پیوند هیدروژنی برقرار می‌نماید و ملکول‌های TiO₂ نیز با زنجیره‌های نشاسته و همچنین با ملکول‌های CEO، پیوند هیدروژنی و برهمکنش الکترواستاتیکی برقرار نموده بدین ترتیب باعث افزایش برهمکنش بین زنجیره‌ها می‌شود. از طرف دیگر ملکول‌های TiO₂، در محیط آبی دارای بار مثبت (Ti⁴⁺) می‌باشند. بنابراین، حضور اسانس دارچین به پخش یکنواخت نانوذره TiO₂ کمک می‌نماید و اثر هم افزایی^۱ آنها سبب افزایش هرچه بیشتر برهمکنش‌ها و پیوستگی ماتریس بیوپلیمری شده و در نتیجه حلالیت ماکروملکول نشاسته در آب، کاهش می‌یابد. نتایج مشابهی در مورد تأثیر هم‌زمان اسانس دارچین و

غلامی، ر. دهقان نیا، ج. قنبرزاده، ب. ۱۳۹۲، مدل سازی نفوذپذیری بخار آب و جذب رطوبت در فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته- مونت موریلونیت (MMT)، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۲۶، ۳، ۲۲۱-۲۳۲.

ASTM. 2010. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-10. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for testing and Materials.

Almasi, H. Ghanbarzadeh, B. Dehghannya, J. Entezami, A. A. & Khosrowshahi Asl, A. 2014. Development of a novel controlled-release nanocomposite based on poly (lactic acid) to increase the oxidative stability of soybean oil. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 31(9), 1586-1597.

Buzarovska, A. & Grozdanov, A. 2012. Biodegradable poly (L-lactic acid)/TiO₂ nanocomposites: Thermal properties and degradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(4), 2187-2193.

Chorianopoulos, N. G. Tsoukleris, D. S. Panagou, E. Z. Falaras, P. & Nychas, G. J. E. 2011. Use of titanium dioxide (TiO₂) photocatalysts as alternative means for *Listeria monocytogenes* biofilm disinfection in food processing. *Food Microbiology*, 28(1), 164-170.

Ding, C. Zhang, M., & Li, G. 2015. Preparation and characterization of collagen/hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) blend film. *Carbohydrate Polymers*, 119(30), 194-201.

Ghanbarzadeh, B. Almasi, H. & Oleyaei, A. A. 2014. Novel modified starch/carboxymethyl cellulose/montmorillonite bionanocomposite film: Structural and physical properties. *International Journal of Food Engineering*, 10(1), 121-130.

Ghanbarzadeh, B. & Almasi, H. (2013). Biodegradable polymers. In R. Chamy, & F. Rosenkranz (Eds.), *Biodegradation-life of science* (pp. 141-186). Croatia: In Tech Publications.

Gontard, N. Duchez, C. CUQ, J. L. & Guilbert, S. 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *International journal of food science & technology*, 29(1), 39-50.

He, Q. Zhang, Y. Cai, X. & Wang, S. 2016. Fabrication of gelatin-TiO₂ nanocomposite film and its structural, antibacterial and physical properties. *International journal of biological macromolecules*, 84, 153-160.

Kampeerappun, P. Srikulkit, K. & Pentrakoon, D. 2003. Preparation of cassava starch/montmorillonite nanocomposite film (Doctoral dissertation, Chulalongkorn University).

Kubacka, A. Serrano, C. Ferrer, M. Lunsdorf, H., Bielecki, P. Cerrada, M. et al. 2007. High-performance dual-action polymer-TiO₂ nanocomposite films via melting processing. *Nano Letters*, 7(8), 2529-2534.

Kumar, A. P. Depan, D. Tomer, N. S. & Singh, R. P. 2009. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends and future perspectives. *Progress in polymer science*, 34(6), 479-515.

Li, Y. Jiang, Y. Liu, F., Ren, F. Zhao, G. & Leng, X. 2011. Fabrication and characterization of TiO₂/whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloids*, 25(5), 1098-1104.

Li, J. Ye, F. Liu, J. & Zhao, G. 2015. Effects of octenylsuccination on physical: Mechanical and moisture-proof properties of stretchable sweet potato starch film. *Food Hydrocolloids*, 46, 226-232.

Polizos, G. Tuncer, E. Sauers, I. & More, K. L. 2010. Physical properties of epoxyresin/titanium dioxide nanocomposites. *Polymer Engineering Science*, 102, 87-93.

Meng, X. Wang, H., Qian, Z. Gao, X. Yi, Q. Zhang, S. & Yang, M. 2009. Preparation of photodegradable polypropylene/clay composites based on nanoscaled TiO₂ immobilized organoclay. *Polymer Composites*, 30(5), 543-549.

Mohammadi Nafchi, A. Cheng, L. H. & Karim, A. A. 2011. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. *Food Hydrocolloids*, 25, 56-60.

Müller, C. M. Laurindo, J. B. & Yamashita, F. 2011. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. *Industrial Crops and Products*, 33(3), 605-610.

Nassiri, R. & Mohammadi Nafchi, A. 2013. Antimicrobial and barrier properties of bovine gelatin films reinforced by nano TiO₂. *Journal of Chemical Health Risks*, 3(3), 12-28.

Ozerin, A. N. Perov, N. S. Zelenetskii, A. N. Akopova, T. A. Ozerina, L. A. Kechev'yan, A. S. ... & Yulovskaya, V. D. 2009. Hybrid nanocomposites based on graft copolymer of chitosan with poly (vinyl alcohol) and titanium oxide. *Nanotechnologies in Russia*, 4(5-6), 331-339.

Ranjbaryan, s. Rezazadeh, b. m. Almasi, h. & Amiri, s. 2017. Effect of sodium caseinate based nanocomposite active films and coatings containing cinnamon essential oil on the quality improving and shelf life extension of chicken fillets.

Teymourpour, S. Mohammadi Nafchi, A. & Nahidi, F. 2015. Functional, thermal, and antimicrobial properties of soluble soybean polysaccharide biocomposites reinforced by nano TiO₂. *Carbohydrate Polymers*, 134, 726–731.

Sadegh-Hassani, F. & Mohammadi Nafchi, A. 2014. Preparation and characterization of bio nanocomposite films based on potato starch/halloysite nanoclay. *International Journal of Biological Macromolecules*, 67, 458–462.

Slavutsky, A.M. Bertuzzi, M.A. Armada, M. 2012. Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. *Brazilian Journal of Food Technology*, 15, 3, 208-218.

Tao, Y. Pan, J. Yan, S. Tang, B. & Zhu, L. 2007. Tensile strength optimization and characterization of chitosan/TiO₂ hybrid film. *Materials Science and Engineering: B*, 138(1), 84-89.

Tsai, T. M. Chang, H. H. Chang, K. C. Liu, Y. L. & Tseng, C. C. 2010. A comparative study of the bactericidal effect of photocatalytic oxidation by TiO₂ on antibiotic-resistant and antibiotic-sensitive bacteria. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85, 1642–1653.

Yuan, L. Huang, D. Guo, W., Yang, Q. & Yu, J. 2011. TiO₂/montmorillonite nanocomposite for removal of organic pollutant. *Applied Clay Science*, 53(2), 272-278.

Zan, L. Tian, L. Liu, Z. & Peng, Z. 2004. A new polystyrene–TiO₂ nanocomposite film and its photocatalytic degradation. *Applied Catalysis Part A: General*, 264, 237–242.

Zhuang, W. Liu, J. Zhang, J. H., Hu, B. X. & Shen, J. 2009. Preparation, characterization, and properties of TiO₂/PLA nanocomposites by in situ polymerization. *Polymer composites*, 30(8), 1074-1080.

Zolfi, M. Khodaiyan, F. Mousavi, M. & Hashemi, M. 2014. Development and characterization of the kefiran-whey protein isolate-TiO₂ nanocomposite films. *International journal of biological macromolecules*, 65, 340-345.