

## تأثیر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی ویژگیهای مکانیکی و خواص انتقالی بسته بندیهای پلی اتیلن ترفتالات (PET)

مهدی فرهودی<sup>۱\*</sup>، سید محمد موسوی<sup>۲</sup>، رحمت ستوده قره باغ<sup>۳</sup>، زهرا امام جمعه<sup>۴</sup>،

عبدالرسول ارومیه ای<sup>۵</sup>

۱- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه ای و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی

شهید بهشتی، تهران، ایران،

۲- استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳- استاد دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۴- استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۵- دانشیار پژوهشکده پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

(تاریخ دریافت: ۹۳/۴/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۵)

### چکیده

امروزه نانوذرات جایگاه گسترده ای در صنایع غذایی بویژه صنعت بسته بندی پیدا کرده اند. حضور این مواد در ساختار ماده بسته بندی می تواند سبب بهبود ویژگیهای مکانیکی، حرارتی و نفوذپذیری ماده بسته بندی شود. در این بررسی از نانوذرات  $TiO_2$  در ساختار بسته بندیهای پلی اتیلن ترفتالات استفاده شد. برای تولید فیلمهای نانوکامپوزیتی، اختلاط نانوذرات با PET به روش مخلوط کردن مذاب انجام شد. مورفولوژی این فیلمها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. شفافیت فیلمها با استفاده از اسپکتروفتومتری مرئی-فرابنفش و نفوذپذیری فیلمها نسبت به بخار آب با استفاده از روش وزنی ارزیابی شد. خواص حرارتی نانوکامپوزیتها با استفاده از روش کالریمتری روبشی افتراقی (DSC) و بررسی ویژگیهای مکانیکی با استفاده از تست کشش انجام شد. نتایج آزمایشها نشان داد که میزان عبور نور از فیلمهای نانوکامپوزیتی در محدوده مرئی و ماوراء بنفش در مقایسه با پلیمر خالص کاهش پیدا کرد. حضور نانوذرات بویژه در سطح ۳٪ سبب افزایش درجه بلورینگی نانوکامپوزیتها حاصل شده و در ارتباط با خواص مکانیکی حضور نانوذرات  $TiO_2$  در ماتریس PET سبب افزایش چقرمگی نانوکامپوزیت شد. پارامترهای انرژی اتلاف و ازدیاد طول در نقطه شکست معیارهای مرتبط با چقرمگی پلیمر هستند. افزایش نانوذرات تأثیر قابل ملاحظه ای در کاهش نفوذپذیری فیلمهای PET نسبت به بخار آب داشت. بطور کلی افزودن نانوذرات  $TiO_2$  سبب بهبود ویژگیهای مکانیکی و حرارتی بسته بندیهای PET شده و نفوذپذیری فیلمها را به علت طولانی کردن مسیر عبور گازها کاهش می دهد. بهبود ویژگیهای ماده بسته بندی می تواند نقش موثری در افزایش زمان ماندگاری مواد غذایی داشته باشد.

**کلید واژگان:** بسته بندیهای نانوکامپوزیتی، نفوذ پذیری، خواص مکانیکی، پلی اتیلن ترفتالات، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

## ۱- مقدمه

به پرکردن داغ دارند امکان انجام این عمل در دماهای بالاتر فراهم می شود. همچنین کاربرد ذرات نانو با هدف کاهش مواد پلیمری مصرفی نقش موثری در کاهش هزینه و انرژی صرف شده برای تولید خواهد داشت. بطور کلی می توان گفت بسته بندیهای دارای ذرات نانو خواص مکانیکی، ممانعت کنندگی، حرارتی و خواص فیزیکوشیمیایی بهتری نسبت به بسته بندیهای معمول دارند. بالطبع محصولات غذایی بسته بندی شده با این ترکیبات کیفیت خود را تا مدت زمان بیشتری حفظ کرده و زمان ماندگاری آنها افزایش خواهد یافت. پلی اتیلن ترفتالات یک ماده بسته بندی پلاستیکی است که دارای کاربرد فراوان در صنایع غذایی است. ماهیت خنثی بودن این ترکیب از نظر شیمیایی همراه با دیگر خواص فیزیکی، این ماده را برای بسته بندی مواد غذایی بسیار مناسب ساخته است. پلی اتیلن ترفتالات بطور معمول برای بسته بندی آب معدنی، نوشابه ها، ماء الشعیر و روغنهای خوراکی مورد استفاده قرار می گیرد [۴]. هدف این پژوهش این است که تاثیر نانوذرات کروی  $TiO_2$  بر روی خواص ظروف بسته بندی PET مورد ارزیابی قرار گیرد. در این بررسی خواص حرارتی، ویژگیهای مکانیکی و نفوذ پذیری نانوکامپوزیتهای PET/ $TiO_2$  بررسی شده و نتایج حاصله با پلیمر خالص مورد مقایسه قرار گرفت.

## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱- مواد لازم

در این بررسی از گرانولهای پلی اتیلن ترفتالات (گرید بطری<sup>۱</sup>) با ویسکوزیته ذاتی  $0.82 \text{ dl/g}$  به عنوان پلیمر پایه مورد استفاده قرار گرفت. گرانولها از مجتمع پتروشیمی شهید تندگویان و نانوذرات  $TiO_2$  از شرکت نانوشل (آمریکا) تهیه شدند و قطر متوسط ذرات ۲۰ نانومتر بود.

### ۲-۲- آماده سازی نانوکامپوزیتهای PET

نانوکامپوزیتهای PET دارای ۱، ۳ و ۵٪ نانوذرات  $TiO_2$  از طریق مخلوط کردن مذاب در یک اکسترودر دو مارپیچه غیر هم جهت (مدل Collin ESC-T10) با قطر مارپیچ ۵۰ میلیمتر و

اولین و بزرگترین هدف از بسته بندی مواد غذایی محافظت محصول و حفظ کیفیت آنها می باشد. برای رسیدن به این هدف بسته بندی مواد غذایی می بایست نفوذپذیری بسیار کمی به اکسیژن، نور و ترکیبات مسئول عطر و طعم غذا داشته باشد. نفوذ پذیری کمتر نسبت به گازها منجر به افزایش مدت ماندگاری مواد و جلوگیری از تغییرات کیفی آنها می شود [۱]. امروزه کاربرد علم فناوری نانو در جنبه های مختلف صنایع غذایی حائز اهمیت است. کاربرد این فناوری بخصوص در صنایع بسته بندی، ایمنی و بهینه سازی فرآوری مواد غذایی مورد توجه خاص قرار گرفته است. از جنبه تولید محصولات غذایی ایجاد ارزش افزوده فناوری نانو می تواند منجر به بهبود سلامتی، ایجاد طعم و مزه بهتر و نیز افزایش ماندگاری ماده غذایی از طریق اصلاح ساختار ماده بسته بندی باشد.

گسترش فناوری نانو در صنایع غذایی بویژه در بسته بندی سبب ظهور ترکیبات نانوکامپوزیتی در بسته بندی مواد غذایی و دیگر سطوح در تماس با غذا شده است [۲]. استفاده از پوششهای محافظ و بسته بندی مناسب به خاطر افزایش زمان ماندگاری محصولات غذایی همواره از موضوعات قابل توجه در صنایع غذایی بوده است. انتخاب صحیح ماده بسته بندی این امکان را بوجود می آورد که کیفیت و تازگی محصول در طی زمان لازم برای توزیع و مصرف حفظ شود. پلیمرهای دارای ذرات نانو دارای خاصیت ممانعت کنندگی بالایی هستند به این علت که این ذرات قادرند مسیر پیچیده تری را جهت نفوذ سایر مولکولها ایجاد کنند. به عنوان مثال در ارتباط با محصولات حساس به اکسیژن نظیر روغن، حضور ترکیبات نانو در ماده بسته بندی سبب کاهش سرعت انتقال اکسیژن<sup>۱</sup> به داخل بسته بندی ماده غذایی می شود. در ارتباط با پلیمرهایی که خواص مکانیکی ضعیفی دارند، حضور ترکیبات نانو در ساختار ماده بسته بندی سبب بهبود خواص مکانیکی آنها شده و استحکام و مقاومت آنها را افزایش می دهد [۳].

از طرفی استفاده از ذرات نانو در ساختار بسته بندی ماده غذایی سبب بهبود مقاوت حرارتی شده و در مورد محصولاتی که نیاز

## ۲-۵- کالریمتری روبشی افتراقی (DSC)

ویژگیهای ذوب و کریستالیزاسیون نمونه ها با استفاده از دستگاه کالریمتری روبشی افتراقی مدل DSC 200 F3 Maia<sup>®</sup> NETZSCH ساخت کشور آلمان انجام شد. آزمایش در محدوده دمایی ۲۵ تا ۲۷۰ درجه سانتیگراد و با سرعت ۱۰ °C/min انجام شد. درجه بلورینگی نمونه ها با استفاده از معادله ذیل حاصل شد:

رابطه (۲)

$$X_C = \left( \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} \right) \times 100$$

که در این معادله  $\Delta H_{m0}$  آنتالپی ذوب پلی اتیلن ترفتالات با درجه بلورینگی ۱۰۰٪ ( $\Delta H_{m0} = 105.97 \text{ J/g}$ )<sup>[۹]</sup> و  $\Delta H_m$  آنتالپی ذوب نمونه هاست.

## ۲-۶- آزمون نفوذ پذیری به بخار آب

آزمون نفوذ پذیری با استفاده از روش بشقابی طبق استاندارد ASTM E 96 [۶] و با استفاده از کلرید کلسیم بدون آب به عنوان ماده جاذب رطوبت استفاده شد. نمونه های بدست آمده از روش پرس حرارتی که دارای ضخامت  $0.1 \pm 0.16$  میلیمتر بودند در آون ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس نمونه ها بصورت دایره ای با قطر  $2.87 \text{ cm}^2$  بریده شدند. آزمایش نفوذپذیری به بخار آب در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی ۷۵٪ صورت گرفت. ابتدا درون سل های مورد استفاده در آزمون نفوذ پذیری، کلرید کلسیم بدون آب ریخته و سپس سطح سل ها به وسیله فیلم مورد آزمایش پوشانده و کاملاً درزبندی شد. سل ها درون دسیکاتور حاوی آب نمک اشباع قرار گرفتند. بدین ترتیب درون سل ها رطوبت نسبی صفر درصد و بیرون سل ها با استفاده از آب نمک اشباع رطوبت نسبی ۷۵ درصد ایجاد شد. اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد، فشار بخاری معادل ۳۱۸۵ پاسکال (جدول ۱) ایجاد می کند. تغییرات وزن سل ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت  $0.0001$  گرم اندازه گیری شده و در نهایت ضریب نفوذ پذیری بخار آب بر حسب  $\text{g.m}/(\text{m}^2.\text{pa.h})$  با استفاده از رابطه ذیل محاسبه گردید:

نسبت طول به قطر ۱۵ تهیه شدند. اکسترودر حاوی ۵ ناحیه حرارتی و یک بخش قالبگیری (die) بود که به ترتیب در دماهای ۲۵۰، ۲۷۰، ۲۷۵، ۲۷۰، ۲۶۵ و ۲۶۵ درجه سانتیگراد تنظیم شدند و سرعت ماریچ اکسترودر در ۹۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. قبل از فرایند اکستروژن اجزای نانوکامپوزیت در یک آون ۱۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت خشک شدند. نانوکامپوزیتهای حاصل از فرایند اکستروژن با آب خنک شده و بوسیله یک دستگاه آسیاب به صورت گرانول درآمدند.

## ۲-۳- ساخت فیلم

برای تولید فیلم از دستگاه پرس حرارتی استفاده شد. گرانولهای پلیمری در داخل قالب ساخت فیلم قرار گرفته و بین صفحات دستگاه به دمای ذوب (۲۷۰ درجه سانتیگراد) رسیدند. سپس توسط دستگاه، فشار ۲۵ مگاپاسکال بر روی صفحات حاوی نمونه اعمال شده و اجازه داده شد نمونه به مدت یک دقیقه در این دما و فشار باقی بماند تا شکل قالب را به خود بگیرد. سپس فشار را برداشته و با جریان آب سرد دمای قالب و نمونه داخل آن به دمای محیط کاهش یافت.

## ۲-۴- طیف سنجی فرابنفش و مرئی (UV-Visible)

طیف فرابنفش-مرئی با استفاده از اسپکتروفتومتر مدل Analytik- Jena Specord 250 PLUS بدست آمده است. از هر فیلم سه نمونه بریده شده و برای آزمایش طیف سنجی مورد استفاده قرار گرفت. در روش طیف سنجی هرچه تعداد مولکولهای جاذب نور با طول موج معین بیشتر باشد، مقدار جذب نور نیز افزایش می یابد. این روش بر پایه قانون بیر - لامبرت استوار است (رابطه ۱):

رابطه (۱)

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot c \cdot l$$

در این رابطه  $I_0$  شدت نور ورودی،  $I$  شدت نور خروجی،  $C$  غلظت مولی جزء حل شونده،  $L$  طول سل حاوی نمونه و  $\epsilon$  قدرت جذب مولی است. عبارت  $A$  به عنوان مقدار جذب یا چگالی نوری شناخته می شود.

شکل با استفاده از دستگاه کشش Galdabini Sun2500 (ساخت کشور ایتالیا) بدست آمد. کشیدن نمونه با سرعت 5 mm/min انجام شد. هر نمونه حداقل در 5 تکرار مورد آزمایش قرار گرفت. خواص مکانیکی مورد آزمایش استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه شکست، مدول الاستیسیته و انرژی اتلاف بودند. مقایسه میانگین داده ها بر اساس آزمون دانکن با استفاده از نرم افزار SAS نسخه 9/1 در سطح احتمال 5 درصد انجام گرفت.

### ۲-۸- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به منظور بررسی نحوه توزیع نانوذرات در شبکه پلیمر تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع عرضی نمونه ها تهیه شد. صفحات نانوکامپوزیتی ساخته شده بوسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل Hitachi S-4160 تحت شرایط ولتاژ تشدید شده 15 kV مورد بررسی قرار گرفتند. سطح نمونه ها قبل از بررسی توسط دستگاه SEM با لایه طلا پوشش داده شد.

### ۲-۹- روش های آماری

اختلاف بین تیمار های مختلف بر اساس آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملا تصادفی با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA) در سطح احتمال 5 درصد تعیین شد. مقایسه میانگین داده ها بر اساس آزمون دانکن با استفاده از نرم افزار SAS نسخه 9.1 در سطح احتمال 5 درصد انجام گرفت. تیمارهای مورد بررسی شامل فیلمهای PET فاقد نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (PET0) و فیلمهای PET دارای 1٪ (PET1)، 3٪ (PET3) و 5٪ (PET5) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بودند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مورفولوژی

تصاویر SEM حاصل از برش عرضی نمونه های نانوکامپوزیتی در شکل 1 نشان داده شده است. تصاویر نشان دهنده این است که زمانی که 1 و 3 درصد از نانوذرات TiO<sub>2</sub> به ماتریس پلیمر افزوده می شود توزیع ذرات همگن و یکنواخت است ولی زمانی

$$P = \frac{\frac{m}{t.A}}{\frac{P_s(RH_1 - RH_2)}{100}}.L$$

در این رابطه L ضخامت فیلم (متر)، m مقدار افزایش وزن فیلم پلیمری (گرم)، t زمان لازم برای افزایش وزن (ساعت)، A سطح نمونه فیلم (متر مربع)، P<sub>s</sub> فشار بخار اشباع (پاسکال) در دمای آزمایش، RH<sub>1</sub> رطوبت نسبی ایجاد شده در محفظه آزمایش و RH<sub>2</sub> رطوبت نسبی موجود در طرف خشک فیلم که برابر با صفر در نظر گرفته می شود. فشار بخار آب در رطوبت نسبی 75 درصد و در دماهای مختلف در جدول 1 نشان داده شده است.

جدول 1 فشار بخار آب در رطوبت نسبی 75 درصد در محدوده

دمایی 0-100 °C

دما (°C)	فشار بخار مطلق (Pa)
0	۴۵۸/۳
5	۶۵۴/۴
10	۹۲۱/۰
20	۱۷۵۴
30	۳۱۸۵
40	۵۵۳۹
50	۹۲۶۵
60	۱۴۹۶۲
70	۲۳۴۰۱
80	۳۵۵۴۷
90	۵۲۵۶۲
100	۷۵۸۰۳

به دلیل اینکه هدف این آزمایش بررسی حضور نانوذرات در نفوذپذیری پلیمر بوده است نمونه های فیلم تهیه شده در این آزمایش پس از خروج از دستگاه پرس حرارتی بلافاصله وارد آب سرد شدند تا از کریستاله شدن نمونه ها جلوگیری شود.

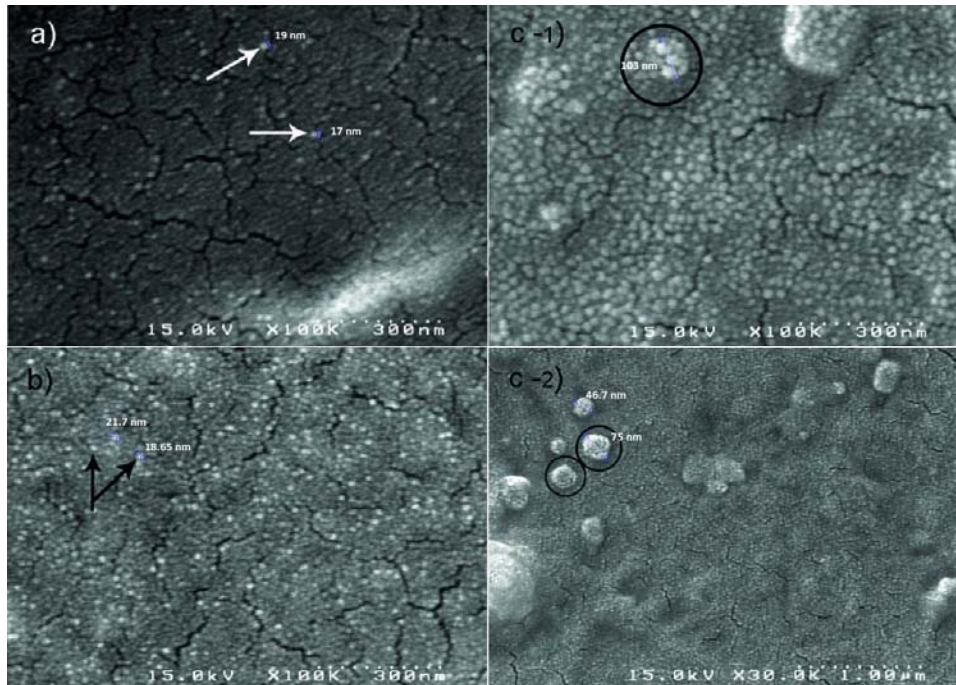
#### ۲-۷- آزمون کشش

منحنی های تنش- کرنش از طریق آزمونهای کشش تک محوری (طبق استاندارد ASTM D638<sup>[۷]</sup>) بر روی نمونه های دمبلی

1. Field emission scanning electron microscopy

می یابد خوشه های ایجاد شده در محدوده ۵۰-۱۰۰ nm به چشم می خورد. خوشه ای شدن نانوذرات می تواند بر روی ویژگیهای نانوکامپوزیت و همچنین خواص مرزی (نفوذپذیری) فیلم حاصله تاثیر گذارد.

که درصد نانوذرات به ۵٪ افزایش می یابد ذرات  $TiO_2$  تمایل به خوشه ای شدن دارند. همانطور که در شکل نشان داده شده است در سطوح ۱ و ۳ اندازه ذرات منفرد  $TiO_2$  در محدوده ۱۷-۲۱ nm است ولی زمانی که اندازه نانوذرات به ۵٪ افزایش



شکل ۱ میکروگرافهای SEM از سطوح نانوکامپوزیتهای PET دارای ۱ (a)، ۳ (b) و ۵ (c-1 و c-2) نانوذرات  $TiO_2$

شکل ۲ نشان دهنده کاهش قابل ملاحظه در میزان عبور نور فیلمهای نانوکامپوزیتی در مقایسه با فیلم پلیمری خالص است. کاهش شفافیت در نانوکامپوزیتهای  $TiO_2$  مربوط به ماهیت کدر کننده ذاتی دی اکسید تیتانیوم است. اگرچه توزیع نامناسب نانوذرات در غلظتهای بالاتر می تواند عامل دیگری در کاهش عبور نور در فیلمهای نانوکامپوزیتی باشد.

Espejo و همکاران (۲۰۱۲) مشاهده کردند که حضور ۲٪ از نانوذرات  $TiO_2$ ،  $SiO_x$  و  $ZnO$  میزان عبور نور مرئی را از فیلمهای LDPE بترتیب از ۸۶/۵٪ به ۳۲/۷٪، ۸۳/۲۵٪ و ۷۵/۱۸٪ کاهش دادند. در این بررسی بیشترین کاهش در عبور پرتو ماوراء بنفش در مورد نانوکامپوزیتهای  $TiO_2$  دیده شده است [۸].

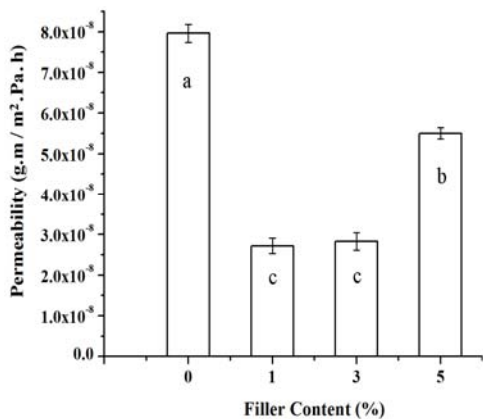
### ۳-۲- خواص نوری

شکل ۲ طیف ماوراء بنفش-مرئی را برای فیلمهای تولید شده نشان می دهد. تاثیر نانوذرات  $TiO_2$  بر روی عبور نور<sup>۱</sup> فیلمهای نانوکامپوزیتی در محدوده ماوراء بنفش (۲۵۰-۴۰۰ نانومتر) و محدوده مرئی (۴۰۰-۸۰۰ نانومتر) قابل مشاهده است. میزان عبور در محدوده UV کمتر از ۳۰۰ نانومتر صفر است.

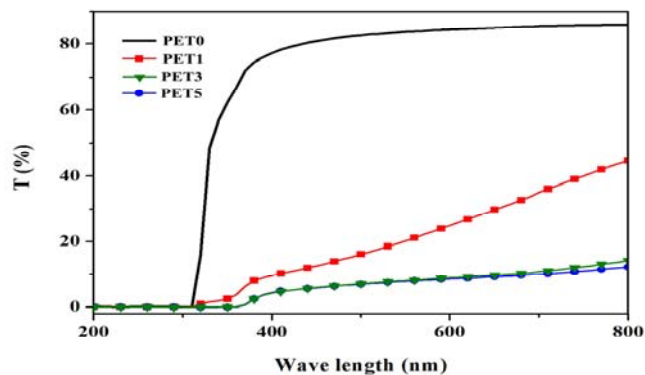
جدول ۲ مقادیر داده های عبور<sup>۲</sup> را برای PET خالص و نانوکامپوزیتهای PET نشان می دهد. میزان عبور در ۳۷۰، ۵۰۰، ۶۵۰ و ۸۰۰ نانومتر ثبت شده است. نانوذرات سبب کاهش قابل ملاحظه در عبور نور مرئی شدند بطوری که نور مرئی در طول موج ۵۰۰ نانومتر از مقادیر بالای ۸۰٪ به کمتر از ۲۰٪ در نانوکامپوزیتهای PET رسید.

1. Optical Transmission  
2. Transmittance data

میزان نفوذپذیری کاسته شده و این کاهش بیشتر در نانوکامپوزیتهای حاوی ۱ و ۳٪ نانو ذرات به چشم می خورد. نانوذرات وقتی در ساختار پلیمر قرار می گیرند یک مسیر پر پیچ و خم به وجود می آورند و در نتیجه مولکول های نفوذ کننده برای عبور از عرض فیلم باید مسیر طولانی تری را طی کنند که منجر به افزایش زمان عبور این مولکولها از عرض فیلم می شود. افزودن نانوذرات در سطح ۱ و ۳٪ تاثیر بهتری را در کاهش نفوذپذیری فیلم حاصل به بخار آب داشته است. در نانوکامپوزیتهای PET1 و PET3 توزیع نانوذرات در ماتریس پلیمر یکنواخت است درحالیکه افزایش نانوذرات به ۵٪ سبب ایجاد توده های با اندازه بزرگ و توزیع غیریکنواخت می شود. نانوذرات زمانی که در ماتریس پلیمری توزیع یکنواخت دارند خاصیت ممانعت کنندگی در برابر رطوبت بهتری را در مقایسه با حالت توده ای نانوذرات ایفا می کنند به همین دلیل نفوذ پذیری فیلمهای نانوکامپوزیتی نسبت به بخار آب در PET دارای ۵ درصد دی اکسید تیتانیوم بیشتر از PET دارای ۱ و ۳٪ نانوذرات دی اکسید تیتانیوم است.



شکل ۳ تغییرات ضریب نفوذپذیری در نانوکامپوزیتهای مختلف (ستونهای نشان داده شده با حروف متفاوت در سطح  $P < 0.05$  با یکدیگر اختلاف معنی دار دارند).



شکل ۲ طیف UV و مرئی مربوط به فیلمهای نانوکامپوزیتی PET: PET0: فیلمهای PET فاقد نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، PET1: فیلمهای PET دارای ۱٪ نانوذره، PET3: فیلمهای PET دارای ۳٪ نانوذره، PET5: فیلمهای PET دارای ۵٪ نانوذره

در بررسی Sunay و همکاران (۲۰۱۲) نیز شفافیت فیلمهای پلی استایرن زمانی که از نانوذرات  $TiO_2$  در شبکه پلیمر استفاده شد، کاهش پیدا کرد [۹]. بطور کلی شفافیت نانوکامپوزیتهای وابسته به ماهیت ماتریس پلیمری و اندازه و نحوه توزیع نانوذرات است. در مقادیر بالای افزودن نانوذرات  $TiO_2$ ، تمایل نانوذرات به انباشتگی<sup>۱</sup> منجر به کاهش قابل ملاحظه در شفافیت فیلمها می شود.

### ۳-۳- نفوذ پذیری

از آنجایی که آب از عوامل مهم در واکنش های فاسد کننده مواد غذایی می باشد، سرعت عبور بخار آب ( $WVTR$ ) و نفوذپذیری نسبت به بخار آب ( $WVP$ ) از ویژگی های مهم در پلیمرهای بسته بندی مواد غذایی، محسوب می شود. میزان نفوذ پذیری به بخار آب و سرعت عبور بخار آب از فیلم ها تحت تاثیر طبیعت آبدوست یا آبگریز مواد، فرایند ساخت، نوع، مقدار و نحوه توزیع افزودنی های مورد استفاده، وجود حفرات، شکاف ها، پیچ و خم و در نهایت نظم در ساختار پلیمر می باشد [۱۰]. نتایج بدست آمده از اندازه گیری میزان نفوذپذیری فیلم های PET و نانوکامپوزیت های آن در شکل ۳ آورده شده است. در نتیجه الحاق نانو ذرات به ماتریس پلیمری، به طور معنادار از

1 - agglomeration  
2 - Water Vapor Transmission Rate  
3 - Water Vapor Permeation

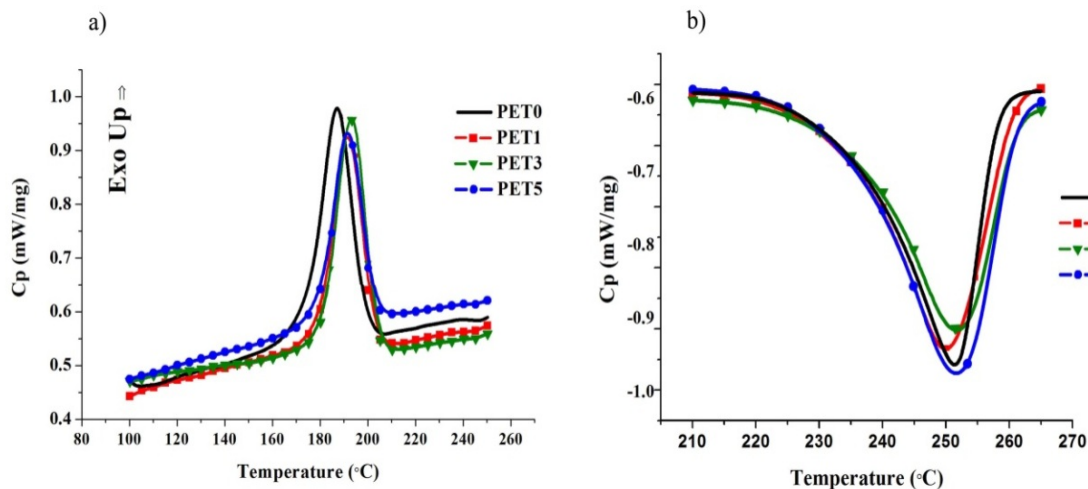
جدول ۲ داده های عبور برای فیلم PET خالص و نانوکامپوزیتهای PET

میزان عبور (%)				نمونه
۸۰۰ nm	۶۵۰ nm	۵۰۰ nm	۳۷۰ nm	
۸۵/۹۸	۸۴/۹۷	۸۲/۶۷	۷۲/۰۴	PET0
۴۴/۶۴	۲۹/۸۳	۱۶/۱۲	۶/۲۲	PET1
۱۴/۲۵	۹/۷۲	۷/۰۴	۰/۸۰	PET3
۱۲/۲۰	۹/۲۰	۶/۸۹	۰/۶۷	PET5

\*PET0: فیلمهای PET فاقد نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، PET1: فیلمهای PET دارای ۱٪ نانوذره، PET3: فیلمهای PET دارای ۳٪ نانوذره، PET5: فیلمهای PET دارای ۵٪ نانوذره

خالص، دمای کریستالیزاسیون نانوکامپوزیت ( $T_c$ ) به سمت دماهای بالاتر میل می کند.

۳-۴- خواص حرارتی: منحنی های گرم کردن و سرد کردن نمونه خالص PET و نانوکامپوزیتهای PET/TiO<sub>2</sub> بترتیب در شکل ۴ (a و b) نشان داده شده است. در مقایسه با PET



شکل ۴- منحنی های DSC مربوط به PET خالص و نانوکامپوزیتهای PET/TiO<sub>2</sub> (a) سیکل سرد کردن (b) سیکل گرم کردن  
\*PET0: فیلمهای PET فاقد نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، PET1: فیلمهای PET دارای ۱٪ نانوذره، PET3: فیلمهای PET دارای ۳٪ نانوذره، PET5: فیلمهای PET دارای ۵٪ نانوذره

مقایسه با پلیمر خالص افزایش می یابد ولی زمانی که مقدار TiO<sub>2</sub> به ۵٪ افزایش می یابد  $X_c$  تمایل به کاهش دارد. همانطور که مشاهده می شود نمونه دارای ۳٪ وزنی TiO<sub>2</sub> بالاترین درصد کریستالیزاسیون ( $X_c$ ) را داشته است.

طبق نتایج مربوط به دمای انتقال شیشه ای ( $T_g$ ) که در جدول ۳ نشان داده شده است، با افزایش مقدار TiO<sub>2</sub> در ماتریس پلیمر تغییر قابل توجهی در مقدار  $T_g$  مشاهده نمی شود. از طرفی با افزایش مقدار TiO<sub>2</sub> درصد کریستالیزاسیون نانوکامپوزیتهای در

جدول ۳ نتایج آنالیز DSC مربوط به نانوکامپوزیتهای مختلف PET

نمونه	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>C</sub> (%)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>C</sub> (J/g)
PET0	۸۰/۵	۲۴۹/۲	۳۵/۴۸	۳۳/۴۸	۱۸۷/۵	۳۷/۷۳
PET1	۷۹/۳	۲۵۰	۳۵/۰۲	۳۳/۰۴	۱۹۱/۸	۳۵/۶۲
PET3	۸۰/۷	۲۴۹/۹	۴۲/۰۵	۳۹/۶۸	۱۹۳/۲	۳۸/۱۲
PET5	۸۰/۸	۲۵۰	۳۴/۳	۳۲/۳۶	۱۹۱/۸	۳۵/۸۳

PET0: فیلمهای PET فاقد نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، PET1: فیلمهای PET دارای ۱٪ نانوذره، PET3: فیلمهای PET دارای ۳٪ نانوذره، PET5: فیلمهای PET دارای ۵٪ نانوذره

می توانند یک ممانعت فیزیکی در برابر حرکت زنجیره های پلیمری ایجاد کنند. بنابراین تجمع نانوذرات رشد پلیمرها را محدود کرده و منجر به کاهش درصد کریستالیزاسیون می شود.

### ۳-۵- آزمون مکانیکی

اگرچه با افزایش نانوذرات افزایش در مدول الاستیک به چشم می خورد ولی مقادیر بالای انحراف معیار سبب هم پوشانی نتایج شده و تغییر قابل ملاحظه ای در مدول الاستیک مشاهده نمی شود (جدول ۴).

در ارتباط با خواص حرارتی، بالا رفتن دمای کریستالیزاسیون نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر خالص ممکن است به خاطر اثر هسته زایی غیرهمگن سطوح نانوذرات بر روی کریستالیزاسیون ماکرومولکولهای PET باشد [۱۱]. عدم تغییر دمای انتقال شیشه ای نانوکامپوزیتهای نسبت به پلیمر خالص ممکن است به خاطر اتصال ضعیف ایجاد شده بین زنجیره های پلیمری PET و نانوذرات TiO<sub>2</sub> باشد. در ارتباط با ویژگی بلورینگی می توان گفت در مقادیر بالای نانوذرات (سطح ۵٪ نانوذرات)، تحرک زنجیره های پلیمری تا حد زیادی محدود می شود. نانوذرات

جدول ۴ ویژگیهای مکانیکی PET خالص و نانوکامپوزیتهای آن

استحکام کششی (Mpa)	مدول الاستیک (Mpa)	ازدیاد طول در نقطه شکست (%)	انرژی اتلاف <sup>۱</sup> (ژول)	نمونه
۵۹/۶ ± ۲/۹ <sup>a</sup>	۲۴۶۷/۲ ± ۶۸/۵ <sup>a</sup>	۵/۲ ± ۱/۱۷ <sup>d</sup>	۳/۸ ± ۰/۴۴ <sup>c</sup>	PET0
۲۸/۳ ± ۴/۶ <sup>c</sup>	۲۴۸۷/۷۹ ± ۷۸/۶ <sup>a</sup>	۲۱/۵ ± ۴/۲۸ <sup>b</sup>	۴/۷ ± ۰/۶۳ <sup>c</sup>	PET1
۳۰/۷ ± ۲/۰ <sup>bc</sup>	۲۵۶۱/۳ ± ۸۸/۷ <sup>a</sup>	۲۸/۳ ± ۳/۱۴ <sup>a</sup>	۹/۴ ± ۱/۳ <sup>a</sup>	PET3
۳۶/۹ ± ۵/۲ <sup>b</sup>	۲۵۷۲/۸ ± ۵۳/۳ <sup>a</sup>	۱۵/۳ ± ۲/۴۸ <sup>c</sup>	۷/۱ ± ۰/۵۶ <sup>b</sup>	PET5

\*مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح  $P < 0.05$  در هر ستون با یکدیگر اختلاف معنی دار دارند.

\*\*PET0: فیلمهای PET فاقد نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، PET1: فیلمهای PET دارای ۱٪ نانوذره، PET3: فیلمهای PET دارای ۳٪ نانوذره، PET5: فیلمهای PET دارای ۵٪ نانوذره



#### ۴- نتیجه گیری

بطور کلی می توان گفت سطوح کمتر نانوذرات سبب توزیع یکنواخت تر نانوذرات در ماتریس ماده بسته بندی و حصول ویژگیهای بهتر شود، درحالی که خوشه ای شدن نانوذرات سبب افت خواص مکانیکی (کاهش چقرمگی پلیمر پس از رسیدن به یک حد اپتیمم) و خواص ممانعت کنندگی پلیمر (افزایش نفوذپذیری پلیمر در مقایسه با سطوح کم نانوذرات) می شود. استفاده از نانوذرات  $TiO_2$  سبب کاهش شفافیت ماده بسته بندی می شود. این موضوع می تواند در ارتباط با مواد غذایی حساس به نور نظیر روغنهای خوراکی مفید واقع شود. از طرفی تولید نانوکامپوزیتهای  $PET/TiO_2$  کاهش قابل ملاحظه در نفوذ پذیری ماده بسته بندی را به دنبال داشت. افزایش سرعت کریستاله شدن در حضور نانوذرات در فرایند تولید بطریهای PET حائز اهمیت است و همچنین بهبود چقرمگی ماده بسته بندی در حضور نانوذرات می تواند فرایند شکل گیری بطریها را در زمان قالبگیری دمشی تسهیل نماید.

#### ۵- منابع

- [1] Robertson, G., Food packaging: principles and practice 1993: Marcel Dekker.
- [2] Azeredo, H., Nanocomposites for food packaging applications. Food Research International, 2009. 42(9): p. 1240-1253.
- [3] Arora, A. and G. Padua, Review: nanocomposites in food packaging. Journal of Food science, 2010. 75(1): p. R43-R49.
- [4] Mutsuga, M., et al., Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in polyethylene terephthalate food-packaging materials. Food Additives and contaminants, 2005. 22(8): p. 783-789.
- [5] Yamada T, et al., Crystallization characteristics of  $PET/TiO_2$  nanocomposites. Material Science, 2006. 2: p. 154-160.
- [6] Standard, A., Standard test methods for water vapor transmission of materials. Annual book of ASTM standards. Designation E96-E80, 1989: p. 730-739.
- [7] Standard, A., D638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM International, West Conchohocken, 2008.

استحکام کششی نانوکامپوزیتهای در مقایسه با پلیمر خالص کاهش یافته است که این پدیده ممکن است به علت نقش ممانعت کنندگی نانوذرات در کریستالیزاسیون ناشی از کرنش<sup>۱</sup> زنجیره های پلیمری بعد از کشش سرد<sup>۲</sup> باشد.

همانطور که مشاهده می شود پارامتر ازدیاد طول در نقطه شکست و میزان اتلاف انرژی یا چقرمگی<sup>۳</sup> پس از افزودن نانوذرات  $TiO_2$  افزایش یافته است.

در ارتباط با کاهش استحکام کششی پلیمر در حضور نانوذرات می توان به این نکته اشاره کرد که پدیده کریستالیزاسیون ناشی از کرنش نقش اساسی در پایداری پلیمرها در مقابل موضعی شدن کرنش و ایجاد شکستگی دارد [۱۲]. بنابراین نانوذرات به عنوان ذرات سخت غیرهمگن می توانند مقاومت ماتریس پلیمری را در برابر شکسته شدن کاهش دهند. افزایش چقرمگی نانوکامپوزیتهای  $PET/TiO_2$  ممکن است به علت ایجاد مکانیسمهای جدید اتلاف انرژی در حضور نانوذرات باشد [۱۳].

از این مکانیسم ها می توان مکانیسم شکستن خوشه ها، پدیده تشکیل ریزحفره ها در فصل مشترک، تغییر مسیر رشد ترک ها و تغییر شکل ماتریس را نام برد. تنشی که سبب شکست (ایجاد ریزحفره ها) می شود در مقایسه با تنش ایجاد شده در ساختار پلیمر خالص مقدار آن کمتر است. بنابراین تشکیل خوشه های ریز ایجاد ترک را تسهیل کرده و در نتیجه تعداد شکافهای بیشتری ایجاد می شود که نقش مثبت در مکانیزم اتلاف انرژی و چقرمگی دارند. هنگامی که اندازه ذرات بزرگتر شده و خوشه ها شکل می گیرند مساحت ناحیه فصل مشترک پلیمر/ذره موجود برای اتلاف انرژی کاهش می یابد بنابراین تنش بحرانی برای جدایش فصل مشترک پلیمر/ذره نیز کاهش می یابد که این می تواند دلیل رسیدن به یک حد اپتیمم از چقرمگی (در سطح ۳٪ نانوذرات  $TiO_2$ ) و کاهش چقرمگی در سطوح بالاتر باشد. تحقیقات مشابه نشان داده است که حضور  $TiO_2$  در ماتریس PET می تواند سبب افزایش پارامتر ازدیاد طول در نقطه شکست باشد [۱۴].

1. Strain hardening
2. Cold drawing
3. Ductility

- nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2006. 42(5): p. 1128-1134.
- [12] Mergler, Y. and R. Schaake, Relation between strain hardening and wear resistance of polymers. *Journal of applied polymer science*, 2004. 92(4): p. 2689-2692.
- [13] Sun, L., et al., Energy absorption capability of nanocomposites: a review. *Composites Science and Technology*, 2009. 69(14): p. 2392-2409.
- [14] Todorov, L. and J. Viana, Characterization of PET nanocomposites produced by different melt based production methods. *Journal of applied polymer science*, 2007. 106(3): p. 1659-1669.
- [8] Espejo, C., et al., Nanocomposite films with enhanced radiometric properties for greenhouse covering applications. *Journal of plastic film and sheeting*, 2012. 28(4): p. 336-350.
- [9] Sunay, M.S., O. Pekcan, and S. Ugur, The effect of film thickness and TiO<sub>2</sub> content on film formation from PS/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by dip-coating method. *Journal of Nanomaterials*, 2012. 2012: p. 16.
- [10] Vásconez, M.B., et al., Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings. *Food Research International*, 2009. 42(7): p. 762-769.
- [11] He, J.-P., et al., In situ preparation of poly(ethylene terephthalate)-SiO<sub>2</sub>

## Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on mechanical and transport properties of polyethylene terephthalate (PET) packages

Farhoodi, M. <sup>1\*</sup>, Mousavi, M. <sup>2</sup>, Sotudeh-Gharebagh, R. <sup>3</sup>, Emam-Djomeh, Z. <sup>4</sup>, Oromiehie, A. R. <sup>5</sup>

1. PhD Assistant prof, Department of Food Science and Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

2. PhD Professor, Department of Food Science & Engineering, Faculty of Agricultural Engineering, University of Tehran, Karaj, Iran

3. PhD Professor, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

4. PhD Professor, Department of Food Science & Engineering, Faculty of Agricultural Engineering, University of Tehran, Karaj, Iran

5. PhD Associate Professor, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

(Received: 93/4/14 Accepted: 93/11/5)

Nowadays the nanoparticles have been extensively developed in food industry, particularly food packaging systems. The incorporation of nanoparticles in the packaging material can improve the mechanical, thermal and barrier properties of the packaging material. In this study, polyethylene terephthalate (PET)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites were prepared by melt blending of PET and TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The morphology of the prepared nanocomposite films was investigated by scanning electron microscopy (SEM). UV-Visible spectroscopy was used to study the transparency of prepared films. Gravimetric method was employed for measuring water vapor permeability of films. Thermal and mechanical properties were performed using differential scanning calorimetry (DSC) and tension test, respectively. The transmittance decreased considerably in TiO<sub>2</sub> nanocomposites compared to neat polymer in both UV and visible range. The incorporation of nanofillers especially at 3% wt. loading level increased the crystallinity of PET. The results of mechanical test showed that the ductility of nanocomposites was enhanced compared to neat polymer. The parameters elongation at break and dissipated energy are measures of polymer ductility. Incorporation of nanoparticles into packaging material matrix noticeably decreased the water vapor permeability of PET. In general, TiO<sub>2</sub> nanoparticles improved the mechanical and thermal properties of PET packages. Gas permeability of prepared nanocomposite films decreased due to increased diffusion path. Improvement of packaging material characteristics could have an interactive role in extending the shelf life of foods.

**Keywords:** Nanocomposite packages, Permeability, Mechanical properties, Poly(ethylene terephthalate), Titanium dioxide nanoparticles

---

\* Corresponding Author E-Mail Address: farhoodi@sbmu.ac.ir