

## تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید و نقره بر ویژگی‌های مکانیکی و ترموفیزیکی نانوکامپوزیت مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی

جابر سلیمانی<sup>۱</sup>، بابک قنبرزاده<sup>۲\*</sup> و جلال دهقان‌نیا<sup>۲</sup>

تاریخ دریافت: ۹۶/۹/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۳

<sup>۱</sup> استادیار پژوهشی مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی استان آذربایجان شرقی

<sup>۲</sup> استاد و دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه تبریز

\*مسئول مکاتبه: Email: babakg1359@yahoo.com

### چکیده

نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌استایرن با استفاده توام از نانوتیتانیوم دی‌اکسید و نانونقره (نسبت ۷ به ۳) به وسیله فرآیند اختلاط با نوب در دمای  $190^{\circ}\text{C}$  و در دو سطح ۵٪ و ۱٪ تولید شدند. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) متصل شده با طیف‌نگاری پاشندگی انرژی اشعه‌ی x (EDS)، حضور و مقادیر نانوذرات تیتانیوم و نقره تایید شد. تصاویر حاصل از SEM نشان داد که نانوذرات به صورت مجزا و تجمع یافته وجود دارند و به تبع آن، EDS هم نشان داد که تنها سه عنصر کربن، تیتانیوم و نقره در ساختار نانوکامپوزیت وجود دارد، همچنین، نسبت نانوتیتانیوم به نانونقره حدود ۱۰ برابر بود. نتایج حاصل از آزمون کشش نشان داد که افزودن نانوذرات منجر به کاهش جزئی مدول یانگ و تنش در نقطه‌ی شکست نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با پلی‌استایرن خالص شد و از نقطه نظر کرنش در نقطه‌ی شکست تفاوت معنی‌داری بین نانوکامپوزیت‌ها و پلی‌استایرن خالص مشاهده نشد ( $P > 0.05$ ). تأثیر نانوذرات بر ویژگی‌های حرارتی شبکه‌ی پلیمری با استفاده از کالریمتری روبشی افتراقی و وزن‌سنجی حرارتی ارزیابی شد. ویژگی‌های حرارتی نانوکامپوزیت‌ها از نقطه نظر دمای انتقال شیشه‌ای و پایداری حرارتی در مقایسه با پلی‌استایرن خالص بهبود جزئی نشان داد.

**واژگان کلیدی:** بسته‌بندی، پلی‌استایرن، نانوکامپوزیت، مکانیکی، ترموفیزیکی

### مقدمه

یک عنصر کلیدی در نانوتکنولوژی مدرن مطرح می‌باشند. نانو کامپوزیت‌ها سیستم‌های دو فازی متشکل از بستر و پرکننده هستند که حداقل یکی از ابعاد فاز پرکننده بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد (سواگان و همکاران ۲۰۰۹). در پلیمرهای نانوکامپوزیتی به دلیل افزایش معنی‌دار برهم‌کنش بین سطحی بین فازهای آلی (پلیمر) و معدنی (نانو پرکننده‌ها) ویژگی‌های

نانوتکنولوژی یک ابزار موثر در جهت توسعه و بهبود محصولات مدرن می‌باشد. پیش‌بینی می‌شود که تا سال ۲۰۲۰، نانوتکنولوژی حداقل سه تریلیون دلار در اقتصاد جهانی نقش ایفا کند و حداقل ۶ میلیون شغل ایجاد کند (دانکن ۲۰۱۱). در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمری توجه زیادی به خود جلب کرده اند و به عنوان

(۲۰۱۱). اخیراً در برخی از کشورها مانند آمریکا و ژاپن، استفاده از نانو نقره در بسته‌بندی یا ظروف مواد غذایی به منظور ایجاد ویژگی‌های ضد میکروبی و توسعه‌ی بسته‌بندی‌های فعال به کار برده می‌شود (بومبودسانفاروک و کو ۲۰۱۵).

اغلب پلیمرهای سنتزی مشتق‌شده از نفت برای تهیه‌ی مواد بسته‌بندی رایج و بسته‌بندی‌های فعال (مانند فیلم‌های ضد میکروبی، جاذب‌های اکسیژن و اتیلن) به کار برده می‌شود. پلیمرهای سنتزی استفاده شده برای بسته‌بندی‌های فعال شامل پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌استایرن (PS)، پلی‌آمید، پلی‌وینیل‌کلراید، پلی‌اتیلن‌تترافتالات و غیره می‌باشند (باستاراجیا ۲۰۱۱). در دنیا، سالانه بیش از ۱۲ میلیون تن پلی‌استایرن تولید می‌گردد و از نظر تولید بعد از پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و پلی‌وینیل‌کلراید در رتبه‌ی چهارم قرار دارد. PS به طور وسیعی در بسته‌بندی مواد غذایی مانند ظروف ماست، خامه، پنیر کاتیج، بستنی و آب‌میوه‌ها، سینی گوشت، سینی‌های بیسکویت، کارتن‌های تخم مرغ، مواد غذایی مختلف و لیوان‌های نوشیدنی و جعبه‌های محصولات تازه استفاده می‌شود (پرینجر و بانر ۲۰۰۸؛ آروانیتویانیس و کوستاناپولوس ۲۰۱۴).

تا به حال، کارهای متعددی بر روی بررسی ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی پلیمرها که از نانوذرات مختلف در ساختار آن‌ها به کار برده شده، انجام گرفته است، مانند: نانورس (جانگ و همکاران ۲۰۰۵؛ گرکو و همکاران ۲۰۱۰؛ گرکو و همکاران ۲۰۱۲)، نانوسیلیکا (وزیری و همکاران ۲۰۱۱؛ کاتانچیچ و همکاران ۲۰۱۱؛ یزدی‌مقانی و همکاران ۲۰۱۳)، نانوآکسیدروی (ما و همکاران ۲۰۰۵؛ علم و همکاران ۲۰۱۴)، نانوتیتانیوم دی‌اکسید (زان و همکاران ۲۰۰۴؛ رونغ و همکاران ۲۰۰۴؛ اومک و همکاران ۲۰۰۹؛ پاشایی و همکاران ۲۰۱۷)، نانونقره (مرینیسکا و دوژکووا ۲۰۱۱؛ پالومبا و همکاران ۲۰۱۲؛ ازلین-هسیم و همکاران ۲۰۱۵)، نانوکربن (منصور ۲۰۱۳؛ امر ۲۰۱۵)، نانونیکل (کومار و همکاران ۲۰۰۲)، نانوپالادیوم (لی و همکاران ۲۰۰۶) و گرافن (لیو و همکاران ۲۰۱۶؛ لی و همکاران ۲۰۱۶).

بازدارندگی، حرارتی و مکانیکی در مقایسه با هوموپلیمرها یا میکروکامپوزیت‌های متداول، بهبود می‌یابد (سوجانیا و راداکرشنان ۲۰۰۱).

دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) ماده‌ای خنثی از نظر شیمیایی، غیر سمی، نسبتاً ارزان، دارای شاخص رفرکتیو بالا، فیلتر پهنای باند UV، کشنده‌ی باکتری‌ها (به وسیله‌ی تشعشع نوری)، مقاوم در برابر خوردگی و دارای سختی بالا و دوست‌دار محیط زیست می‌باشد (سولومون و هاوثرن ۱۹۸۳). در بین اکسیدهای فلزی،  $TiO_2$  بطور وسیعی در رنگ‌های نقاشی، مواد غذایی و لوازم بهداشتی و همچنین مواد بسته‌بندی غذایی استفاده می‌شود. همچنین، اغلب به عنوان رنگدانه‌ی سفید و ماده‌ی ضد میکروبی در پلاستیک‌ها بکار می‌رود. وقتی  $TiO_2$  در داخل ماتریکس پلیمری نظیر مواد بسته‌بندی پخش می‌شود، آن‌را در مقابل میکروارگانیسم‌های مسمومیت‌زای غذایی و همچنین، بو، لکه‌دار شدن، تخریب و حساسیت در حضور تشعشع طول موج نزدیک ماورای بنفش (طول موج کمتر از ۳۸۸ nm) محافظت می‌کند (ریم و همکاران ۲۰۱۳؛ لین و همکاران ۲۰۱۴).

از بین تعداد زیاد نانوذراتی که در پلیمرها استفاده می‌شوند، نانوذرات نقره به دلیل ویژگی‌های بی‌همتای الکتریکی، نوری، کاتالیتیک و به ویژه ضد میکروبی جایگاه ویژه‌ای دارد. نانوذرات نقره در ساختار پلاستیک‌ها، پارچه‌ها، کاغذ، رنگ‌ها و پوشش‌های سطحی به کار برده می‌شود. هم‌اکنون، افزون بر ۲۰۰ محصول حاوی نانوذرات نقره برای استفاده‌های عمومی در دسترس می‌باشد (وارنر و همکاران ۲۰۱۰؛ دست‌افکن و همکاران ۲۰۱۵). برای بهره‌مندی از کاربردهای عملی متعدد نانوذرات نقره، بایستی آن‌ها را در سوبستراها و ماتریکس‌های مختلف به تله انداخت. از این نقطه نظر، پلیمرهای سنتزی به دلیل ریخت‌شناسی خاص آن‌ها، طبیعت شیمیایی و ساختاری دارای زنجیره‌های پلیمری طویل که منجر به اتصال و ترکیب خوب و پخش مطلوب در شبکه‌ی پلیمری می‌گردند، می‌توانند به عنوان اولین مواد انتخابی مد نظر قرار گیرند (دالاس و همکاران

<sup>1</sup>.High hardness

با سرعت روتور rpm ۶۰، حجم چمبر ۴۴/۸۸ گرم و فاکتور پرکنندگی ۰/۸۵ استفاده شد. برای شکل‌دهی پلیمر، از پرس داغ (Dr. Collin (P200P; 25 MPa) laboratory hot press, Germany) تحت فشار ۵۰ (bar) در دمای °C ۱۹۰ به مدت ۳ دقیقه استفاده گردید. اشکال دمبلی شکل برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی به ابعاد (ضخامت: ۱/۹۵mm، طول: ۴۰mm، عرض: ۵/۳۳mm) تولید شد.

#### ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی

ریخت‌شناسی، اندازه نانوذرات نقره و تیتانیوم و همچنین میزان نانوذرات نقره و تیتانیوم، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی/آنالیز پاشندگی انرژی اشعه‌ی x<sup>۲</sup> (SEM/EDS) (MIRA3 TESCAN, Czech Republic) تعیین شد. تصاویر SEM در ولتاژ ۱۰ کیلوولت به دست آمد. چون پلیمرها نارسای الکتریکی هستند، برای رسانا کردن آن از پوشش خیلی نازک طلا استفاده شد.

#### اندازه‌گیری خواص مکانیکی

برای اندازه‌گیری مدول یانگ، تنش در نقطه‌ی شکست و ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست، آزمون کشش با استفاده از دستگاه (Zwick/Roell (Z010), Germany) انجام گرفت. برای انجام آزمون‌های کشش در کلیه‌ی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D-638 در سرعت کشش برابر با ۵ mm/min استفاده شد. حداقل ۴ تکرار برای هر نمونه انجام و نتایج به‌صورت میانگین گزارش گردید.

#### ویژگی‌های حرارتی

برای به دست آوردن دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌استایرن و نانوکامپوزیت‌های مربوطه از دستگاه گرماسنجی روبشی افتراقی (NETZSCH DSC 200 F3, Germany) استفاده شد. نمونه‌ها در حدود ۵ میلی‌گرم وزن شدند و در فواصل °C ۱۰ بر دقیقه، از دمای اتاق تا °C ۲۱۰، تحت گاز ازت آزمایش شدند. از پن خالی به عنوان رفرنس استفاده شد.

نانونقره در بسته‌بندی مواد غذایی به عنوان ضد میکرب به کار می‌رود و وجود عناصری مانند نقره خاصیت ضد میکروبی تیتانیوم را تشدید می‌کند، اما تاثیر هر یک از نانوذرات نقره و دی‌اکسید تیتانیوم به تنهایی یا همراه با سایر نانوذرات بر ویژگی‌های مکانیکی و ترموفیزیکی بر پلیمرهای بسته‌بندی روشن شده است. طبق آخرین بررسی‌های ما تاثیر هر دو نانوذره با هم بر این ویژگی‌ها بررسی نگردیده است. بنابراین، هدف از این تحقیق، مطالعه و ارزیابی ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های پلی‌استایرن/نانوتیتانیوم دی‌اکسید/نانونقره از نقطه نظر ساختار، ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی با سطوح مختلف بارگذاری نانوذرات در مقایسه با پلی‌استایرن خالص بود.

#### مواد و روش‌ها

پلی‌استایرن مورد استفاده در این پژوهش از نوع پلی‌استایرن برای اهداف عمومی بود (GPPS 1540) که به منظور تهیه‌ی ظروف مواد غذایی به کار می‌رود و از شرکت پتروشیمی تبریز تهیه گردید. این پلی‌استایرن با شاخص جریان مذاب (MFI) (5 Kg) (g 10min<sup>-1</sup>) ۱۱ و نقطه نرم‌شدگی ویکت<sup>۲</sup> (1Kg) (°C / hr) ۹۱ می‌باشد. نانو نقره به شکل پودر با اندازه‌ی ۲۰ nm و درجه‌ی خلوص % ۹۹/۹۹ با دانسیته‌ی واقعی<sup>۱</sup> g ml<sup>-۱</sup> ۱۰/۵ و به شکل کروی و همچنین، نانو تیتانیوم دی‌اکسید به شکل پودر و درجه‌ی خلوص % ۹۹ با دانسیته‌ی توده‌ای<sup>۱</sup> g ml<sup>-۱</sup> ۰/۴۶ به رنگ سفید و به شکل پودر، از شرکت (NANOSANY COPRPORATIONTM, USA) از طریق شرکت نانو پیشگامان مشهد تهیه شدند.

#### تولید نانوکامپوزیت

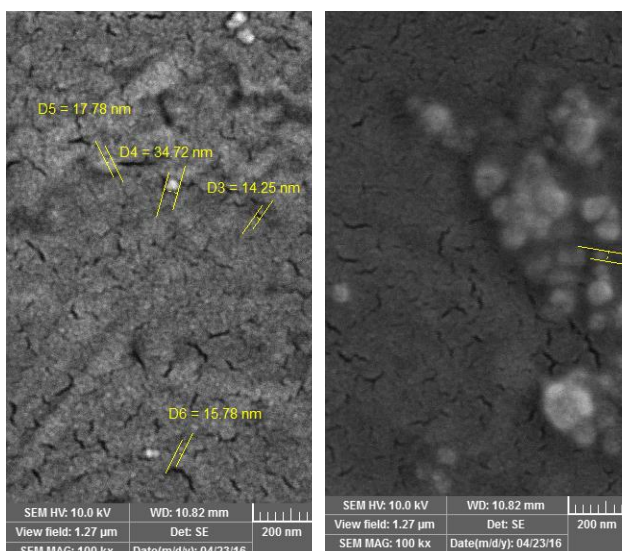
نانو کامپوزیت‌های ۰/۵٪ و ۱٪ نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید و نقره (با نسبت‌های وزنی/ وزنی ۷۰٪ نانوتیتانیوم دی‌اکسید و ۳۰٪ نانونقره) بر پایه‌ی پلی‌استایرن و بدون هیچ ماده‌ی افزودنی توسط دستگاه اینترنال میکسر (Brabender W50 EHT, Germany) تولید شد. برای تولید نانو کامپوزیت‌ها از دمای °C ۱۹۰

<sup>۱</sup>. Melting flow index

<sup>۲</sup>. Vicat softening point

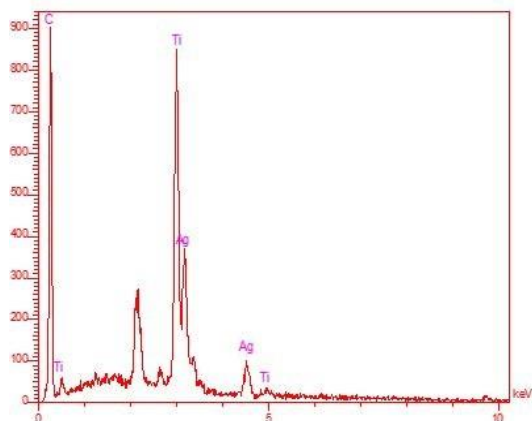
<sup>۳</sup>. Energy dispersive x ray analysis

تمایل دارند تجمع بیابند و یا ذرات بزرگتری تشکیل دهند تا انرژی سطحی خودشان را کاهش دهند (کائو ۲۰۰۴). همچنین ترک‌هایی در فیلم مشاهده شد، با توجه به اینکه فیلم دارای سختی زیادی بود هنگام برش برای مشاهده با SEM ناگزیر ترک‌هایی ایجاد می‌شد.



شکل ۱- SEM از پلی‌استایرن حاوی نانوتیتانیوم و نانوقره

آنالیزهای کمی با استفاده از اسپکتروم EDS در شکل ۲، نشان داده شده است. اسپکتروم EDS وجود نانوذرات نقره و تیتانیوم در توده‌ی پلیمر را تایید کرد.



شکل ۲- طیف EDS برگرفته شده از نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ نانوذرات تیتانیوم و نقره

### پایداری حرارتی

برای به دست آوردن پایداری حرارتی نانوکامپوزیت از دستگاه وزن‌سنجی حرارتی (TGA) (L81A1750, Germany Linseis) استفاده شد. نمونه‌ها در حدود ۱۵ میلی‌گرم وزن شده و در فواصل  $5^{\circ}\text{C}$  بر دقیقه و تا  $550^{\circ}\text{C}$  تحت گاز ازت مورد آزمایش قرار گرفتند.

### روش انجام تجزیه و تحلیل آماری

برای بررسی آماری ویژگی‌های مکانیکی پلی‌استایرن خالص و نانوکامپوزیت‌ها از طرح آماری کاملاً تصادفی استفاده شد. صفات مورد بررسی شامل مدول یانگ، تنش در نقطه‌ی شکست و کرنش در نقطه‌ی شکست بود. نتایج با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS (version 16) تجزیه و تحلیل شد. مقایسه‌ی میانگین صفات مورد بررسی با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵٪ اجرا شد.

### نتایج و بحث

#### ریخت‌شناسی

برای تعیین کردن ترکیب عناصر موجود در نانوکامپوزیت، اندازه‌ی ذرات، نحوه‌ی پخش و توزیع نانوذرات و پی بردن به اینکه آیا نانوذرات در سطح ماتریکس پلیمر یا در بخش داخلی ماتریکس جاسازی شده‌اند، از تصویر برداری الکترونی روبشی به همراه طیف‌نگاری پاشندگی انرژی اشعه‌ی x (SEM/EDS) استفاده شد. وجود نانوذرات نقره و دی اکسیدتیتانیوم در فیلم نانوکامپوزیت، با استفاده از SEM مشاهده شد. همچنانکه در شکل ۱ نشان داده شده است، در لایه‌های پلیمر، اندازه‌ی ذرات در حدود ۱۲ تا ۶۰ نانومتر بود. در لایه‌های پلیمری، نانوذرات نقره و تیتانیوم به صورت تصادفی همراه با برخی تجمع آنها پخش شده بودند. علیرغم اینکه هر دو نانو ذره در برخی نقاط به صورت جدا از هم دیده می‌شوند، اما به دلیل طبیعت غیر کنترلی فرآیند و حضور نانوذرات در داخل توده‌ی پلیمر، نانوذرات تجمع یافته بودند (متاک ۲۰۱۵). چون نانوذرات دارای انرژی سطحی بالا و اندازه‌ی خیلی کوچک هستند،

### ویژگی‌های مکانیکی

بر اساس نتایج به دست آمده از آنالیز واریانس داده‌ها برای پلی‌استایرن خالص، نانوکامپوزیت ۵٪ و نانوکامپوزیت ۱٪، در مورد پارامترهای مدول یانگ ( $E$ )، تنش در نقطه‌ی شکست ( $\sigma_b$ ) اختلاف معنی‌دار بود ( $P > 0.05$ ). در مورد پارامتر کرنش در نقطه‌ی شکست ( $\epsilon_b$ ) اختلاف معنی‌دار نبود ( $P > 0.05$ ). مقایسه‌ی میانگین نتایج حاصل از صفات مورد بررسی در پلی‌استایرن خالص و نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح ۵٪ در جدول ۲ نشان داده شده است.

نتایج EDS بیان می‌کند که این نانوکامپوزیت از کربن، تیتانیوم و نقره تشکیل شده است و ناخالصی وجود ندارد (شکل ۲). همچنین، مطابق با جدول ۱، درصد وزنی نانوذرات تیتانیوم حدود ۱۰ برابر بیشتر از نانوذرات نقره موجود در توده‌ی پلیمر بود. البته با توجه به غلظت بیشتر نانوتیتانیوم دی‌اکسید به نانونقره (نسبت ۷ به ۳) این نتیجه قابل انتظار هم بود.

جدول ۱- داده‌های حاصل از آزمون EDS بر اساس درصد وزنی و

عناصر	درصد وزنی (W%)	درصد اتمی (A%)
کربن (C)	۴۵/۸۱	۸۷/۳۸
تیتانیوم (Ti)	۵۰/۰۲	۱۰/۶۲
نقره (Ag)	۴/۱۷	۱/۹۹

جدول ۲- خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های برپایه‌ی پلی‌استایرن حاوی نانوذرات

داده‌ها تیمارها	مدول یانگ ( $E_t$ ) (Mpa)	تنش در نقطه شکست ( $\sigma_b$ ) (Mpa)	کرنش تا نقطه‌ی شکست ( $\epsilon_b$ ) (%)
پلی‌استایرن خالص	<sup>a</sup> ۲۸۹۹/۰۰	<sup>a</sup> ۳۸/۰۳	۱/۴۶
نانوکامپوزیت ۵٪ (نانوتیتانیوم/نانونقره)	<sup>b</sup> ۲۷۰۷/۲۰	<sup>b</sup> ۳۱/۳۷	۱/۴۰
نانوکامپوزیت ۱٪ (نانوتیتانیوم/نانونقره)	<sup>c</sup> ۲۶۶۲/۹۰	<sup>b</sup> ۳۱/۳۳	۱/۳۸

حروف متفاوت در هر ردیف نشان‌دهنده‌ی اختلاف معنی‌داری در سطح ۵٪ با آزمون دانکن می‌باشد.

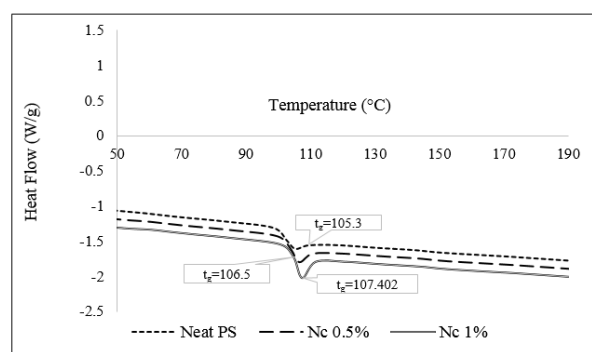
اندکی کاهش داد. به نظر می‌رسد، بر هم‌کنش شیمیایی ضعیف بین نانوپرکننده‌ها و شبکه‌ی پلیمری منجر به تضعیف خواص مکانیکی گردیده است. مطابق با تصاویر پوشش میکروسکوپ الکترونی، در برخی نقاط نانوکامپوزیت‌ها تجمعات نانوذرات مشاهده گردیده است که این تجمعات می‌تواند منجر به کاهش استحکام نانوکامپوزیت‌ها گردد. برهم‌کنش‌های بین سطحی ضعیف بین زنجیرهای پلیمر و پرکننده موجب ایجاد ریز حفره‌ها می‌شود که برای انجام کرنش در تمام پلیمر ایجاد مانع می‌کند. همچنین، در مقادیر بالاتر ذرات تجمع پیدا می‌کنند و در نتیجه سطح بین پرکننده و ماتریکس کاهش می‌یابد و موجب ایجاد نقاط ضعف و ساختار نامنظم در ماتریکس را فراهم می‌آورند و در نتیجه انتقال تنش از ماتریکس به پرکننده تضعیف می‌شود و در

نتایج نشان داد که پارامترهای مدول یانگ و تنش در نقطه‌ی شکست برای پلی‌استایرن خالص و نانوکامپوزیت‌ها در سطح احتمال ۵٪ تفاوت معنی‌دار داشتند، اما از نقطه نظر تنش در نقطه‌ی شکست، تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد. نتایج به دست آمده در جدول ۳، نشان داد که مدول یانگ برای نانوکامپوزیت ۵٪ و نانوکامپوزیت ۱٪ در مقایسه با پلی‌استایرن خالص به ترتیب در حدود ۶/۷۲٪ و ۸/۴٪ کاهش یافته است. همچنین، در مقایسه با پلی‌استایرن خالص، تنش در نقطه‌ی شکست و کرنش در نقطه‌ی شکست در حدود ۱۷/۵۱٪ و ۱۱/۴٪ به ترتیب، برای نانوکامپوزیت ۵٪ و حدود ۱۷/۶۲٪ و ۵/۶۸٪ به ترتیب، برای نانوکامپوزیت ۱٪ کاهش نشان داد. نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات تیتانیوم و نقره به پلی‌استایرن، ویژگی‌های مکانیکی

### پایداری حرارتی

آنالیز TGA، برای به‌دست آوردن پایداری حرارتی و تایید تجزیه‌ی بستر پلیمر انجام شد. شکل ۳، ترموگرام تجزیه‌ی حرارتی سه نمونه مورد نظر را نشان می‌دهد. این شکل نشان داد که تجزیه‌ی حرارتی به حالت تک مرحله‌ای صاف بود. طبق این شکل، هر سه نمونه‌ی پلی استایرن خالص و نانوکامپوزیت‌ها منحنی‌های شبیه به هم نشان دادند. دمای شروع تجزیه‌ی حرارتی ( $T_{Onset}$ )، دمایی که در آن دما نمونه‌ها ۵۰٪ کاهش وزن نشان می‌دهند ( $T_{50\%}$ ) و دمای نهایی که نمونه‌ها نهایت وزن خود را از دست داده‌اند ( $T_d$ ) در جدول ۳، نشان داده شده است. آغاز تجزیه‌ی حرارتی  $T_{Onset}$  نقش مهمی در مطالعه‌ی رفتار تجزیه‌ی کامپوزیت‌ها ایفا می‌کند. دمای مطابق با ۵۰٪ تجزیه‌ی حرارتی یک شناساگر مهمی است. در این کاهش وزن، زنجیره‌ی پلیمر توسط اکسیداسیون یا قیچی شدن زنجیره‌ی پلیمری تجزیه شده و ماده به ویژگی‌های اولیه‌ی خود نمی‌رسند (وزیری و همکاران ۲۰۱۱). با افزودن نانونقره و تیتانیوم،  $T_{Onset}$  تجزیه‌ی حرارتی افزایش می‌یابد، افزودن نانوذرات می‌تواند آغاز تجزیه‌ی حرارتی نانوکامپوزیت‌ها را تقویت کند، همچنین، به دلیل ممانعت از توانایی حرکت زنجیر پلیمری توسط نانوذرات،  $T_{Onset}$  با تأخیر همراه می‌باشد (لی و همکاران ۲۰۰۶). رفتار تجزیه‌ی نانوکامپوزیت پلی‌استایرن/ نانوتیتانیوم دی‌اکسید/ نانونقره در آغاز کاهش وزن، می‌تواند بر اساس توانایی نفوذ رادیکال آزاد در شبکه‌ی پلیمری توضیح داده شود. در پلی‌استایرن خالص بر اثر نفوذ رادیکال‌های آزاد زنجیره‌ی پلیمری قیچی می‌شوند، ولی با افزودن نانوذرات زنجیره‌ی پلیمری با تحرک کم ایجاد می‌شود که مانند یک سد فیزیکی، نفوذ رادیکال آزاد را کاهش می‌دهند، بنابراین، تجزیه‌ی پلیمر به تأخیر می‌افتد (پاندی و همکاران ۲۰۰۵؛ لی و همکاران ۲۰۰۶).

کرنش پایین شکست انجام می‌شود (جنون و همکاران ۲۰۱۰؛ علم و همکاران ۲۰۱۵). چا و کیم (۲۰۰۵)، گزارش کردند که استحکام کششی و کشش تا شکست فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی‌پروپیلن وقتی که غلظت نانوذرات نقره بیش از ۱ (wt)٪ بود، کاهش یافت. کنمانی و ریم (۲۰۱۴)، دریافتند که این رفتار ممکن است به دلیل ناپیوستگی شبکه‌ی پلیمری، کاهش ظرفیت کششی و کاهش تحرک فیلم‌های نانوکامپوزیتی باشد.

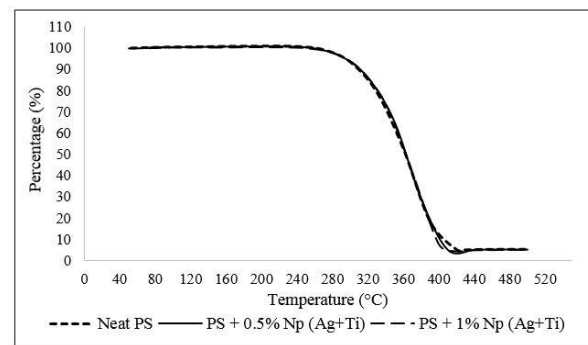


شکل ۳- دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌استایرن خالص، نانوکامپوزیت ۰/۵٪ و نانوکامپوزیت ۱٪

### دمای انتقال شیشه‌ای

DSC یکی از عمومی‌ترین فن‌آوری‌ها برای ارزیابی دمای انتقال شیشه‌ای در پلیمرها و نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد. دمای انتقال شیشه‌ای مرتبط با حرکت براونی زنجیره‌های اصلی در گذار از شکل شیشه‌ای به حالت لاستیکی می‌باشد. پلی‌استایرن یک پلیمر آمورف بوده و انتقال شیشه‌ای را نشان می‌دهد. شکل ۳، دمای انتقال شیشه‌ای در پلی‌استایرن خالص، نانوکامپوزیت ۰/۵٪ و ۱٪ را نشان داده است. در این شکل، دمای انتقال شیشه‌ای برای پلی‌استایرن خالص برابر با  $105/3^{\circ}\text{C}$ ، نانوکامپوزیت ۰/۵٪ برابر با  $106/5^{\circ}\text{C}$  و برای نانوکامپوزیت ۱٪ برابر با  $107/4^{\circ}\text{C}$  بود. ملاحظه شد که دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش بارگذاری نانوذرات افزایش ملایمی را نشان داد. این اثر به دلیل افزایش محدودیت تحرک زنجیره‌ی پلیمری در حضور نانوذرات می‌باشد، این نانوذرات از حرکت زنجیره‌ها ممانعت می‌کنند (جانگ و همکاران ۲۰۰۵).

کاهش توانایی حرکت زنجیرها را می‌توان به پخش نانوذرات ریز به داخل ماتریکس‌های پلیمری نسبت داد. بنابراین، مساحت سطح بالای نانوذرات از تجزیه حرارتی زنجیرهای ماکرومولکولی محافظت می‌کنند (وزیری و همکاران ۲۰۱۱). در دمای °C ۴۳۰/۲، ۹۵/۰۵ نانوکامپوزیت ۰/۵٪ و در دمای °C ۴۳۳/۶، ۹۵/۰۷۸ از نانوکامپوزیت ۱٪ کاملاً تجزیه می‌شوند.



شکل ۴- ترموگرام حاصل از داده‌های TGA برای پلی‌استایرن خالص، نانوکامپوزیت ۰/۵٪ و نانوکامپوزیت ۱٪

جدول ۳- داده‌های TGA برای پلی‌استایرن خالص، نانوکامپوزیت ۰/۵٪ و نانوکامپوزیت ۱٪

ویژگی دماهای برگرفته از TGA			نمونه
T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>Onset</sub> (°C)	
۴۲۳/۵	۳۶۲/۴۹	۲۵۹/۲	پلی‌استایرن خالص
۴۳۰/۲	۳۶۳/۶۳	۲۶۲/۳	نانوکامپوزیت ۰/۵٪
۴۳۳/۶	۳۶۴/۱۴	۲۶۵/۶	نانوکامپوزیت ۱٪

حدود ۱۰ برابر بیشتر از نانونقره بود. با افزودن نانوذرات تیتانیوم و نقره به پلی‌استایرن ویژگی‌های مکانیکی به طور ملایمی کاهش یافت که می‌تواند به تجمع نسبی نانوذرات نسبت داده شود. DSC و TGA، نتایج مشابهی نشان دادند. در هر دوی آن‌ها با افزودن نانوذرات، دمای انتقال شیشه‌ای و دمای تجزیه‌ی حرارتی بطور جزئی افزایش نشان داد. این اثرات به دلیل محدودیت حرکت زنجیره‌های پلیمری در نتیجه‌ی حضور نانوذرات بود.

## نتیجه‌گیری

ویژگی‌های ساختاری، مکانیکی و حرارتی پلی‌استایرن خالص و نانوکامپوزیت‌های ۰/۵٪ و ۱٪ پلی‌استایرن/ نانوتیتانیوم دی‌اکسید و نانونقره تهیه شده به روش اختلاط ذوبی مورد مطالعه قرار گرفت. مشاهده تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی/ طیف‌نگاری پراکنش اشعه‌ی X نشان داد که نانوذرات به طور نسبتاً یکنواخت در شبکه‌ی پلیمری پخش شده‌اند و به دلیل نسبت بیشتر نانوتیتانیوم به نانو نقره، میزان نانوتیتانیوم

## منابع مورد استفاده

- Akay M, 2012. Introduction to Polymer Science and Technology, Mostafa Akay & Ventus publishing ApS. Bookboon.com.
- Alam MA, Arif S and Shariq M, 2014. Enhancement in Mechanical Properties of Polystyrene-ZnO Nanocomposites. International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering, 2: 122-129.
- Amr IT, Al-Amer A, Thomas SP, Sougrat R and Atieh MA, 2015. Mechanical, Rheological and Thermal Properties of Polystyrene/1-Octadecanol Modified Carbon Nanotubes Nanocomposites. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 23: 209-217.
- Arvanitoyannis IS and Kotsanopoulos KV, 2014. Migration phenomenon in food packaging. Food-package interactions, mechanisms, types of migrants, testing and relative legislation-a review. Food and Bioprocess Technology, 7, 21-36.

- ASTM D638, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics
- Azlin-Hasim S, Cruz-Romero MC, Morris MA, Cummins E and Kerry JP, 2015. Effects of a combination of antimicrobial silver low density polyethylene nanocomposite films and modified atmosphere packaging on the shelf life of chicken breast fillets. *Food Packaging and Shelf Life*, 4: 26-35.
- Bastarrachea L, Dhawan S and Sablani SS, 2011. Engineering properties of polymeric-based antimicrobial films for food packaging: a review. *Food Engineering Reviews*, 3, 79-93.
- Beltrami D, Calestani D, Maffini M, Suman M, Melegari B, Zappettini A, Zanotti L, Casellato U, Careri M and Mangia A, 2011. Development of a combined SEM and ICP-MS approach for the qualitative and quantitative analyses of metal microparticles and sub-microparticles in food products. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 401: 1401-1409.
- Bumbudsanpharoke N and Ko S, 2015. Nano-food packaging: An overview of market, migration research, and safety regulations. *Journal of Food Science*, 80: 910-923.
- Cao G, 2004. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications. Imperial College Press, London.
- Chae DW and Kim BC, 2005. Physical properties of isotactic poly (propylene)/silver nanocomposites: Dynamic crystallization behavior and resultant morphology. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290: 1149-1156.
- Dallas P, Sharma VK and Zboril R, 2011. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: classification, synthetic paths, applications, and perspectives. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166, 119-135.
- Dastafkan K, Khajeh M, Ghaffari-Moghaddam M and Bohlooli M, 2015. Silver nanoparticles for separation and preconcentration processes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 64: 118-126.
- Duncan TV, 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of colloid and interface science*, 363: 1-24.
- Greco A, Corcione CE, Strafella A, Maffezzoli A, 2010. Analysis of the structure and mass transport properties of clay nanocomposites based on amorphous PET. *Journal of applied polymer science*, 118: 3666-3672.
- Greco A, Gennaro R, Rizzo M, 2012. Glass transition and cooperative rearranging regions in amorphous thermoplastic nanocomposites. *Polymer International*, 61: 1326-1333.
- Hashimoto K, Fujishima A and Watanabe, T, 1999. *TiO<sub>2</sub> photocatalysis fundamentals and applications*: BKC Incorporated, Tokyo.
- Jang I, Sung J, Choi H, Chin I, 2005. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/polystyrene hybrid nanoparticles via admicellar polymerization. *Journal of materials science*, 40: 3021-3024.
- Jeon IY and Baek JB, 2010. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. *Materials*, 3: 3654-3674.
- Kanmani P and Rhim JW, 2014. Physicochemical properties of gelatin/silver nanoparticle antimicrobial composite films. *Food chemistry*, 148: 162-169.
- Katancic Z, Travas-Sejdic J, Hrnjak-Murgic Z, 2011. Study of flammability and thermal properties of high-impact polystyrene nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 96: 2104-2111.
- Kumar RV, Koltypin Y, Palchik O and Gedanken A, 2002. Preparation and characterization of nickel-polystyrene nanocomposite by ultrasound irradiation. *Journal of applied polymer science*, 86: 160-165.
- Lee JY, Liao Y, Nagahata R and Horiuchi S, 2006. Effect of metal nanoparticles on thermal stabilization of polymer/metal nanocomposites prepared by a one-step dry process. *Polymer*, 47: 7970-7979.
- Lee MW, Wang TU and Tsai JL, 2016. Mechanical properties of nanocomposites with functionalized graphene. *Journal of composite materials*, 50: 3779-3789.
- Li B, Wang X, Yan M and Li L, 2003. Preparation and characterization of nano-TiO<sub>2</sub> powder. *Materials Chemistry and Physics*, 78: 184-188.
- Liu Y, Wu H and Chen G, 2016. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content based on in situ ball milling. *Polymer composites*, 37: 1190-1197.



- Lin QB, Li H, Zhong HN, Zhao Q, Xiao DH and Wang ZW, 2014. Migration of Ti from nano-TiO<sub>2</sub>-polyethylene composite packaging into food simulants. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 31, 1284-1290.
- Ma CCM, Chen YJ and Kuan HC, 2005. Polystyrene nanocomposite materials: preparation, morphology, and mechanical, electrical, and thermal properties. *Journal of applied polymer science*, 98: 2266-2273.
- Mansour SA, 2013. Study of thermal stabilization for polystyrene/carbon nanocomposites via TG/DSC techniques. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 112: 579-583.
- Merinska D and Dujkova Z, 2011. Polystyrene (nano) composites with possible antibacterial effect. Pp. 377-381. *Proceedings of the 13<sup>th</sup> WSEAS international conference on Mathematical and computational methods in science and engineering*, World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS).
- Palomba M, Carotenuto G, Cristino L, Di Grazia M, Nicolais F, De Nicola S, 2012. Activity of antimicrobial silver polystyrene nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1-7.
- Pandy JK, Reddy KR, Kumar AP and Singh R, 2005. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 88: 234-250.
- Pashaei S, Hosseinzadeh S and Moludpoor N, 2017. Fabrication and characterization of nanostructured TiO<sub>2</sub> and turmeric spent incorporated polystyrene hybrid nanocomposites. *Iranian Chemical Communication*, 5, 16-27.
- Piringer OG and Baner AL, 2008. *Plastic packaging: interactions with food and pharmaceuticals*: John Wiley and Sons, New York.
- Rhim JW, Park HM and Ha CS, 2013. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, 38, 1629-1652.
- Rong Y, Chen HZ, Wu G and Wang M, 2005. Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticle/polystyrene composites via radical polymerization. *Materials Chemistry and Physics*, 91: 370-374.
- Saujanya C and Radhakrishnan S, 2001. Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite. *Polymer*, 42: 6723-6731.
- Solomon DH and Hawthorne DG, 1983. *Chemistry of pigments and fillers*. Wiley, New York.
- Svagan AJ, Hedenqvist MS and Berglund L, 2009. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Composites Science and Technology*, 69: 500-506.
- Umek P, Huskic M, Škapin AS, Florjancic U, Zupancic B, Emri I and Arcon D, 2009. Structural and mechanical properties of polystyrene nanocomposites with 1D titanate nanostructures prepared by an extrusion process. *Polymer Composites*, 30: 1318-1325.
- Varner K, Sanford J, El-Badawy A, Feldhake D and Venkatapathy R, 2010. State of the science literature review: everything nanosilver and more. *US Environmental Protection Agency*, Washington DC, 363.
- Vaziri HS, Omaraei IA, Abadyan M, Mortezaei M, Yousefi N, 2011. Thermophysical and rheological behavior of polystyrene/silica nanocomposites: investigation of nanoparticle content. *Materials & Design*, 32: 4537-454
- Venkatachalam N, Palanichmy M and Murgesan V, 2007. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO<sub>2</sub>: its photocatalytic performance. *Materials Chemistry and Physics*, 104: 454-459.
- Xing Y, Li X, Zhang L, Xu Q, Che Z, Li W, Bai Y and Li K, 2012. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film. *Progress in Organic Coatings*, 73: 219-224.
- Yazdimamaghany M, Pourvala T, Motamedi E, Fathi B, Vashae D and Tayebi L, 2013. Synthesis and characterization of encapsulated nanosilica particles with an acrylic copolymer by in situ emulsion polymerization using thermoresponsive nonionic surfactant. *Materials*, 6: 3727-3741.
- Zan L, Tian L, Liu Z and Peng Z, 2004. A new polystyrene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite film and its photocatalytic degradation. *Applied Catalysis A: General*, 264: 237-242.

## The effect on titanium dioxide and silver nanoparticles on the mechanical and thermophysical properties of nanocomposite used in the food packaging

J Soleymani<sup>1</sup>, B Ghanbarzadeh<sup>2\*</sup> and J Dehghannya<sup>2</sup>

Received: December 5, 2017

Accepted: January 23, 2018

<sup>1</sup>Assistant Professor, Agricultural Engineering Department, Agricultural Research Center of East Azarbaijan for Agricultural Research and National Resource

<sup>2</sup>Professor and Associate Professor, respectively, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

\*Corresponding author: E mail: Babakg1359@yahoo.com

### Abstract

Polystyrene nanocomposites were prepared with varying amounts of nanotitanium dioxide and nanosilver by melt mixing process at 190°C. The nanocomposites structure was characterised by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The mechanical properties were obtained with tensile test. The influence of nanoparticles on the thermal properties of polystyrene matrix was examined using differential scanning calorimetry (DSC) and thermo gravimetric analysis (TGA). The results of the SEM showed that both nanoparticles were present in nanocomposite, and the distribution of nanoparticles in the polymer was relatively good, despite the fact that in some places aggregation (with maximum size of 55 nm) were observed. The EDS spectrum showed that the nanocomposite was non-impure and contained three elements of carbon, titanium and silver, and the amount of nanotitanium was about 10 times that of silver. The augment of nanoparticles leading to decrease Young's modules and stress at break point slightly. But, a point of view yield at break had not seen significantly different ( $P>0.05$ ). The investigating of the thermal properties of the samples showed they did not differ significantly from the point of view of glass temperature and thermal stability of the polystyrene and nanocomposites.

**Key words:** Packaging, Polystyrene, Nanocomposite, Mechanical, Thermophysical