

## بررسی سینتیک جذب رطوبت و نفوذپذیری بخار آب در فیلم‌های نانوکامپوزیتی نشاسته - نانوکریستال سلولز

روناک غلامی<sup>۱</sup> - جلال دهقان نیا<sup>۲\*</sup> - بابک قنبرزاده<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۹/۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۸

### چکیده

هدف از این پژوهش، بررسی انتقال جرم در فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته-نانوکریستال سلولز (CNC) بود. تأثیر افزودن درصد‌های مختلف CNC، بر میزان جذب رطوبت و نفوذپذیری نسبت به بخار آب و نیز سینتیک جذب رطوبت و نفوذپذیری نسبت به بخار آب در نمونه‌های نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. از قانون دوم فیک و چهار معادله تجربی برای بررسی سینتیک جذب رطوبت استفاده شد. همچنین، تأثیر غلظت گلیسرول بر میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب بررسی و داده‌های تجربی با یک مدل نمایی برازش شدند. نتایج نشان داد که رابطه تغییرات نفوذپذیری نسبت به بخار آب و غلظت نرم‌کننده از یک تابع نمایی تبعیت می‌کند و نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب با افزایش غلظت CNC و گلیسرول به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد. مقادیر ضریب انتشار مؤثر رطوبت برای نمونه‌های نانوکامپوزیت نسبت به فیلم نشاسته خالص بیشتر بود و با افزایش غلظت نانوکریستال سلولز از صفر تا ۹٪، مقدار آن از  $0.293 \times 10^{-13}$  تا  $0.547 \times 10^{-13}$  متر مربع بر ثانیه افزایش یافت. مراحل ابتدایی جذب رطوبت به خوبی توسط قانون فیک توصیف شد؛ اما در اثر سست شدن تدریجی پلیمر (در فاصله زمانی ۲/۵ تا ۹ ساعت)، رفتار آن از این قانون منحرف گردید.

**واژه‌های کلیدی:** سینتیک، جذب رطوبت، نفوذپذیری، بخار آب، نانوکامپوزیت، نشاسته، نانوکریستال سلولز

### مقدمه

حاصل از نشاسته معمولاً خواص مکانیکی ضعیف دارند و نسبت به بخار آب، نفوذپذیر هستند (Bahattacharya, 1998). استفاده از نانوپرکننده‌ها (مانند سیلیکات‌های لایه‌ای و نانوکریستال سلولز) در ساختار فیلم‌های نشاسته‌ای و تولید نانوکامپوزیت‌ها، یکی از راه‌های اصلاح فیلم‌های حاصل از آن است (Hasebawa et al, 1998). نانوکریستال سلولز معمولاً رشته‌ای با ۲ تا ۳ نانومتر ضخامت می‌باشد و طول آن به ۱ میکرومتر می‌رسد و به دلیل دارا بودن سطح مخصوص بالا و ویژگی‌های مطلوب مکانیکی (قدرت و استحکام بالا)، به‌عنوان تقویت‌کننده ماتریس‌های پلیمری مورد توجه زیادی قرار دارد (Cinelli et al, 2008; Cao et al, 2009; Aulin et al, 2009). به دلیل سطح مخصوص بالای نانوکریستال‌های سلولز و امکان برقراری اتصال بین آن و ماتریس پلیمر، استفاده از این نانوذرات به‌عنوان پرکننده امکان‌پذیر است. اثر تقویت‌کنندگی نانوالیاف سلولز، مربوط به ایجاد پیوندهای قوی هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل سلولز و نشاسته و ایجاد شبکه سفت و محکم و ساختار کریستالی سلولز می‌باشد (Bondeson, 2007).

مهم‌ترین هدف از کاربرد فیلم‌های خوراکی، جلوگیری از انتقال جرم و نفوذ آب یا سایر ترکیبات مانند دی‌اکسید کربن و یا ترکیبات

در سال‌های اخیر، تقاضا برای استفاده از فیلم‌های خوراکی و زیست‌تخریب‌پذیر افزایش یافته است. یکی از دلایل این مسئله، افزایش آلودگی‌های ناشی از پلیمرهای سنتزی می‌باشد (Rakeuchi et al, 1999). فیلم‌های خوراکی از بیوپلیمرهای مختلف مانند لیپیدها، پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها تولید می‌شوند. این بیوپلیمرها ممکن است به تنهایی و یا در ترکیب با سایر پلیمرها استفاده شوند. نشاسته، از پلی‌ساکاریدهای رایج در تهیه فیلم‌های خوراکی است که به دلیل قیمت پایین و دسترسی راحت، مورد توجه قرار گرفته است (Abdul-Hatiz, 1997; Psomiadou et al, 1997; Arvanitoyannis et al, 1998; Fishman et al, 2000; Oya et al, 2000).

ساختار و ترکیب فیلم‌های نشاسته‌ای، ویژگی‌های فیلم حاصل مانند جذب رطوبت، نفوذ گاز، کریستالیزاسیون نرم‌کننده، دمای انتقال شیشه‌ای و خواص مکانیکی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. فیلم‌های

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشیار و استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز  
\* - نویسنده مسئول: (Email: J\_dehghannya@tabrizu.ac.ir)

۳ مدل BET, GAB و Peleg مقایسه شدند. با اندازه‌گیری میزان خطای هر مدل مشخص شد که مدل GAB و Peleg برای پیش-بینی محتوای رطوبت، مناسب‌تر از مدل BET هستند. میزان جذب رطوبت فیلم‌ها نیز با افزایش محتوای گلیسرول افزایش یافت. در یک پژوهش دیگر، از قانون دوم فیک و مدل‌های نمایی و مدل قانون توان برای بررسی ایزوترم‌های جذب و دفع آب استفاده شد (Marcel *et al*, 2009). نتایج نشان داد که ایزوترم‌های جذب در محدوده رطوبت نسبی پایین به خوبی با مدل فیک متناسب هستند؛ اما در رطوبت‌های نسبی بالاتر، از این مدل منحرف می‌شوند. علت این امر به سست شدن پلیمر در رطوبت‌های نسبی بالا نسبت داده شد.

هدف از این پژوهش، بررسی سینتیک جذب رطوبت و نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های نانوکامپوزیتی نشاسته-نانوکریستال سلولز بود. فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی غلظت‌های مختلف نانوکریستال سلولز تهیه و ضمن برآزش داده‌های تجربی جذب رطوبت فیلم‌ها با مدل‌های مختلف، ضریب انتشار مؤثر رطوبت در آنها محاسبه و مقایسه گردید. همچنین، تأثیر غلظت نرم‌کننده بر میزان نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب بررسی شد.

## مواد و روش‌ها

### مواد

نشاسته سیب‌زمینی مورد استفاده در این پژوهش با ناخالصی پروتئینی % ۰/۱۶-۰/۳۵، چربی % ۰/۵ و رطوبت % ۱۲ از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. گلیسرول با درجه خلوص % ۹۹/۵، اسید سولفوریک، نیتريت کلسیم، سولفات کلسیم و سولفات پتاسیم نیز از شرکت مرک آلمان خریداری گردید. دستگاه اولتراسوند (AS ONE مدل 4R - USD) نیز ساخت ژاپن بود.

### استخراج نانوکریستال سلولز

در این پژوهش، استخراج نانوکریستال سلولز از پنبه صورت گرفت (Roohani *et al*, 2008). به منظور اطمینان از عدم وجود ناخالصی و بالا بردن درجه خلوص سلولز، لینتر پنبه تحت تیمار با محلول % ۲ وزنی NaOH قرار گرفت. برای این منظور، لینتر پنبه به مدت ۱۲ ساعت در محلول NaOH در دمای اتاق همزنی شد. سپس، الیاف از محلول به وسیله صافی جدا شده و مورد شستشوی کامل با آب مقطر قرار گرفت تا NaOH باقی‌مانده به طور کامل شسته شود. پس از شستشو و اطمینان از عدم وجود NaOH به وسیله شناساگر فنل فتالئین، الیاف آب‌گیری شده و برای هیدرولیز آماده شد. هیدرولیز اسیدی در دمای ۴۵°C با محلول % ۶۴ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (w/w) به مدت ۱/۵ ساعت با نسبت ۱:۱۷ اسید به خمیر انجام گرفت. پس از اتمام هیدرولیز، به منظور جداسازی محلول اسیدی از سلولز، از روش

فرار بین محصول و محیط اطراف و یا بین لایه‌های مختلف از محصول می‌باشد. برای بسیاری از مواد غذایی با محتوای رطوبت پائین، آب می‌تواند بعنوان نرم‌کننده عمل کرده و باعث آسیب‌های بافتی شود. بنابراین، کنترل میزان جذب رطوبت در طول نگهداری این غذاها بسیار ضروری می‌باشد (Han, 2002).

مدل‌سازی انتقال جرم و نفوذ رطوبت در فیلم‌های خوراکی، می‌تواند در پیش‌بینی خواص فیلم و محصول بسته‌بندی شده در طول مدت نگهداری مؤثر باشد. به طور مثال، می‌توان پیش‌بینی کرد که در دمای معین، رطوبت نسبی و زمان مشخص، ماده بسته‌بندی چه مقدار رطوبت جذب خواهد کرد. بنابراین، قبل از استفاده از فیلم خوراکی بعنوان پوشش و محافظ برای ماده غذایی، محاسبه میزان جذب رطوبت و نفوذپذیری آن نسبت به بخار آب (WVP)، ضروری است. سه پارامتر مهم در بررسی انتقال جرم شامل انتشار رطوبت، انحلال‌پذیری و نفوذپذیری نسبت به بخار آب می‌باشند. نفوذپذیری نسبت به بخار آب نتیجه دو پدیده انتشار و انحلال‌پذیری است (Cuq *et al*, 1995). سیستم به قسمت دیگر که در نتیجه حرکت تصادفی مولکول‌ها انجام می‌شود؛ این پدیده وابسته به غلظت موضعی ماده نفوذکننده است. نفوذ و انتشار ترکیبات با وزن مولکولی پایین در ساختار پلیمر، معمولاً وابسته به دو پدیده هم‌زمان است: ۱. نفوذپذیری وابسته به گرادیان غلظت که ناشی از حرکت براونی مولکول‌های نفوذکننده است و توسط قانون فیک توصیف می‌شود. گرادیان غلظت، نیروی محرکه انتشار ترکیبات با وزن مولکولی پایین در ساختار پلیمر است. ۲. سست شدن تدریجی پلیمر که ناشی از برقراری اتصالات هیدروژنی بین مولکول‌های آب و زنجیره‌های پلیمر، کاهش اتصال بین زنجیره‌ها و نهایتاً انبساط حجم می‌باشد (Buonocore *et al*, 2003). مدل‌سازی انتقال جرم در پلیمرها به کمک مدل‌های تجربی و بنیادی مختلف مانند قانون فیک انجام می‌شود و معمولاً در این مدل‌سازی‌ها، تغییرات تدریجی ساختار پلیمر و به عبارت دیگر انبساط حجم و تغییرات حجم ناشی از جذب تدریجی رطوبت نادیده گرفته می‌شود؛ به همین دلیل معمولاً در برآزش داده‌های تجربی با این مدل‌ها تا حدی انحراف رخ می‌دهد.

در پژوهشی، تأثیر غلظت و فشار بخار آب بر WVP و ضریب انتشار مؤثر رطوبت در فیلم‌های حاصل از چیتوزان بررسی شد (Wiles *et al*, 2003). در این پژوهش، با فرض انتشار پایا از قانون انتشار فیک استفاده گردید. نتایج نشان داد که WVP و ضریب انتشار مؤثر رطوبت با تغییر فشار جزئی بخار آب تغییر می‌کنند. در پژوهش دیگری، تأثیر گلیسرول بر میزان جذب رطوبت در فیلم‌های حاصل از پروتئین آب پنیر مدل‌سازی گردید (Coupland *et al*, 1999). در این پژوهش، مقدار جذب رطوبت توسط فیلم‌ها در رطوبت‌های نسبی مختلف بررسی شده و داده‌های تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده توسط

(water) ثابت‌های معادله Peleg هستند.  $k_1$  فاکتور سرعت Peleg می‌باشد و وابسته به سرعت اولیه جذب آب است و  $k_2$  فاکتور ظرفیت Peleg می‌باشد که وابسته به ظرفیت نهایی جذب آب است.

دومین مدل تجربی مورد استفاده، مدل قانون توان (معادله ۳) بود. استفاده از این مدل برای مدل‌سازی جذب آب در پوسته نان نشان داد که دینامیک جذب رطوبت در بازه زمانی کوچک به خوبی توسط آن توصیف می‌شود (Maraso et al, 1999).

$$M - M_0 = at^n \quad (3)$$

در معادله ۳،  $a$  ثابت معادله و  $n$  ثابت وابسته به سازوکار حاکم بر فرآیند انتشار می‌باشد. در مطالعه انتشار حلال در ساختار پلیمر بر اساس معادله فوق، رفتارهای مختلفی دیده شده است. روند انتشار، وابسته به ویژگی‌های فیزیکی شبکه پلیمر و واکنش بین پلیمر و حلال می‌باشد. رده‌بندی مکانیسم‌های حاکم بر انتشار بر اساس سرعت سست‌شدن پلیمر و سرعت انتشار حلال به شرح زیر می‌باشد: انتشار فیک (n=0.5):

اگر دمایی که پدیده انتشار در آن اتفاق می‌افتد، از دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر بالاتر و پلیمر در حالت لاستیکی باشد، انتشار فیک مشاهده می‌شود (Grinsted et al, 1992). در این حالت، زنجیره‌های پلیمر، آزادی زیادی دارند و سرعت انتشار کمتر از سرعت سست‌شدن پلیمر است. از آنجایی که پدیده انتشار معمولاً در دماهای پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر اتفاق می‌افتد، بنابراین، انتشار فیک مشاهده نمی‌شود. اما این نوع انتشار در سیستم‌های پلیمری که حاوی نرم‌کننده هستند، در دمای پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای اتفاق می‌افتد (Grinsted et al, 1992; Ercken et al, 1996). علت این مسئله افزایش تحرک زنجیره‌های پلیمر در اثر افزودن نرم‌کننده می‌باشد.

انتشار غیر فیک (0.5 < n < 1 و n=1):

انتشار غیر فیک معمولاً در پلیمرهای شیشه‌ای و در حالتی که دما پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر است، مشاهده می‌شود. در این حالت، تحرک زنجیره‌های پلیمر پایین می‌باشد (Grinsted et al, 1992). در صورتی که سرعت انتشار بالاتر از سرعت سست‌شدن پلیمر باشد، مقدار  $n$  برابر ۱ می‌باشد و در شرایطی که سرعت انتشار و سرعت سست‌شدن پلیمر برابر باشند، مقدار  $n$  عددی بین ۰/۵ و ۱ خواهد بود (Alfrey et al, 1966).

فرآیند جذب رطوبت در طول زمان نیز به وسیله یک رابطه نمایی توصیف شد که تغییرات محتوای رطوبت را به شرح زیر بیان می‌کند (Berens et al, 1978):

$$\frac{M - M_0}{M_\infty - M_0} = 1 - \exp(-kt) \quad (4)$$

در معادله ۴،  $k$  ثابت وابسته به سرعت انتقال جرم و  $M_\infty$  رطوبت تعادلی بر پایه خشک می‌باشد. استفاده از این مدل در مدل‌سازی

سانتریفوژ استفاده شد. خشک‌سازی نهایی به کمک لوله دیالیز انجام گرفت و از تیمارهای مکانیکی برای خردتر کردن کریستال‌های سلولزی استفاده شد.

### تهیه فیلم

در این پژوهش، بمنظور پخش بهتر نانوذرات در ماتریس پلیمر از تیمار اولتراسوند استفاده گردید (Dean et al, 2007) و از روش قالب‌ریزی برای تولید فیلم استفاده شد. به این صورت که ابتدا میزان ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول نشاسته ۴٪ (w/v) با پخش کردن نشاسته در آب مقطر تهیه و در دمای ۹۰°C به مدت ۵ دقیقه ژلاتینه شد. سطوح مختلف نانوکریستال سلولز (۰، ۳، ۵، ۷ و ۹٪ وزنی نشاسته) را در آب مقطر حل کرده و بعد از تیماردهی با اولتراسوند به مدت ۱۰ دقیقه به نشاسته ژلاتینه‌شده اضافه گردید. سپس، گلیسرول با غلظت‌های ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴٪ وزنی نشاسته به‌عنوان پلاستی‌سایزر اضافه شد. محلول فیلم بر روی سطوح پلی‌استایرنی پخش شده و فیلم‌های حاصل به مدت ۲۴ ساعت در ۴۰°C خشک شدند.

### جذب رطوبت

نمونه‌های فیلم برای رسیدن به وزن ثابت در دمای ۴۰°C به مدت ۳ روز نگهداری شدند. سپس، در اتاقک با رطوبت نسبی ۷۵٪ (ایجاد شده به وسیله محلول اشباع NaCl) و دمای ۲۳°C قرار گرفته و در فواصل زمانی منظم از اتاقک خارج شده و با استفاده از ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم توزین شدند. محتوای رطوبت فیلم‌ها در زمان‌های مختلف با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

$M_t$  محتوای رطوبت نمونه‌ها بر اساس وزن خشک در زمان  $t$ ،  $W_0$  وزن اولیه نمونه‌ها و  $W_t$  وزن نمونه‌ها در زمان  $t$  بود. این آزمون، در مورد هر کدام از نمونه‌ها با سه تکرار انجام شد.

### مدل‌سازی جذب رطوبت

مدل Peleg به‌عنوان اولین مدل تجربی رایج برای توصیف فرآیند جذب رطوبت مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از این مدل برای توصیف فرآیند جذب رطوبت در سیستم‌های غذایی مانند پودر شیر، برنج و فیلم‌های خوراکی رایج است (Coupland et al, 2000; Nashed et al, 2003). این رابطه محتوای رطوبت در هر زمان را به محتوای رطوبت اولیه ( $M_0$ ) مرتبط می‌سازد:

$$M_t = M_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (2)$$

در معادله فوق  $k_1$  (h/(g water/g solid)) و  $k_2$  (g solid/g)

تقسیم WVTR به اختلاف فشار بخار در دو طرف فیلم، WVP<sup>۲</sup> به دست آمد. به دلیل وجود سولفات کلسیم در داخل ویال، فشار بخار داخل ویال صفر در نظر گرفته شد. فشار بخار خارج ویال نیز از حاصلضرب رطوبت نسبی (RH) داخل دسیکاتور و فشار بخار آب خالص در دمای ۲۵°C حاصل شد. از حاصلضرب WVPN و ضخامت فیلم نیز نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) به دست آمد.

$$WVP = \frac{\Delta W y}{A \Delta t (p_2 - p_1)} \quad (۸)$$

در معادله ۸،  $\Delta W$  وزن آب جذب شده توسط ویال‌ها (gr)،  $\Delta t$  مدت زمان تغییرات وزن (h)،  $A$  سطح فیلم ( $m^2$ )،  $y$  ضخامت فیلم (m) و  $p_2 - p_1$  اختلاف فشار بخار آب در دو طرف فیلم (Pa) می‌باشد. نفوذپذیری نسبت به بخار آب برای نمونه‌های نانوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف گلیسرول، مطابق با روش گفته شده اندازه‌گیری شده و داده‌های تجربی با معادله ۹ برآزش شدند (Hernandez-Munos et al, 2004):

$$WVP = WVP_0 \exp(kX) \quad (۹)$$

در معادله ۹،  $WVP_0$  نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم فاقد گلیسرول،  $X$  غلظت گلیسرول و  $k$  ثابت وابسته به کارایی گلیسرول در انعطاف‌پذیر کردن فیلم‌ها می‌باشد.

### تجزیه و تحلیل داده‌ها

تحلیل و ارزیابی ANOVA با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS 20 در سطح احتمال ۵٪ ( $p < 0.05$ ) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

### نتایج و بحث

#### مدل‌سازی جذب رطوبت در نانوکامپوزیت نشاسته - CNC

شکل ۱، محتوای رطوبت نانوکامپوزیت‌های نشاسته-نانوکریستال سلولز را به صورت تابعی از زمان در رطوبت نسبی ۷۵٪ نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نانوذرات، محتوای رطوبت نانوکامپوزیت‌های نشاسته - CNC کاهش یافت. جدول ۱ نیز نشان می‌دهد که مقادیر ضریب انتشار مؤثر رطوبت برای نمونه‌های نانوکامپوزیت نسبت به فیلم نشاسته خالص بیشتر بود و با افزایش غلظت نانوکریستال سلولز، مقدار آن افزایش یافت. این نتیجه‌گیری در تضاد با نتایج به دست آمده توسط برخی از پژوهش‌گران می‌باشد (Lu et al, 2006; Svagan et al, 2009). علت این مسئله را می‌توان به نفوذ نانوالیاف سلولز به ماتریس پلیمر و کاهش نظم آن

جذب آب در پوسته نان نشان داد که دینامیک جذب رطوبت در شرایط با رطوبت نسبی بالا، به خوبی توسط آن توصیف می‌شود (Maraso et al, 1999).

آخرین مدل تجربی مورد استفاده در این پژوهش، معادله ۵ بود که نخستین بار برای مدل‌سازی میزان خروج رطوبت طی سرخ‌کردن سیب‌زمینی استفاده شد (Moyano et al, 2006):

$$M = \frac{M_{\infty} kt}{1 + kt} \quad (۵)$$

در این معادله،  $k$  سرعت ویژه جذب رطوبت ( $s^{-1}$ ) می‌باشد. مدل‌های بنیادی که جذب رطوبت را در فیلم‌ها توصیف می‌کنند، معمولاً بر اساس قانون دوم فیک هستند که در مورد انتقال جرم از طریق یک صفحه مسطح به صورت زیر می‌باشد (Crank, 1956):

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{(2n-1)^2} \right) \exp\left( -\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right) \quad (۶)$$

در معادله ۶،  $M_t$  محتوای رطوبت بر اساس وزن خشک در زمان  $t$ ،  $M_{\infty}$  رطوبت تعادلی بر پایه خشک،  $D$  ضریب انتشار مؤثر رطوبت ( $m^2/s$ )،  $L$  ضخامت فیلم (m) و  $t$  زمان (s) است. استفاده از این مدل در مدل‌سازی جذب آب در پوسته نان نشان داد که دینامیک جذب رطوبت در شرایط با رطوبت نسبی پایین، به خوبی توسط آن توصیف می‌شود (Maraso et al, 1999).

علاوه بر چهار معادله تجربی مورد اشاره، از یک مدل پیشنهادی نیز برای برآزش داده‌ها به شرح زیر استفاده شد:

$$M = \frac{a.t}{1+t} \quad (۷)$$

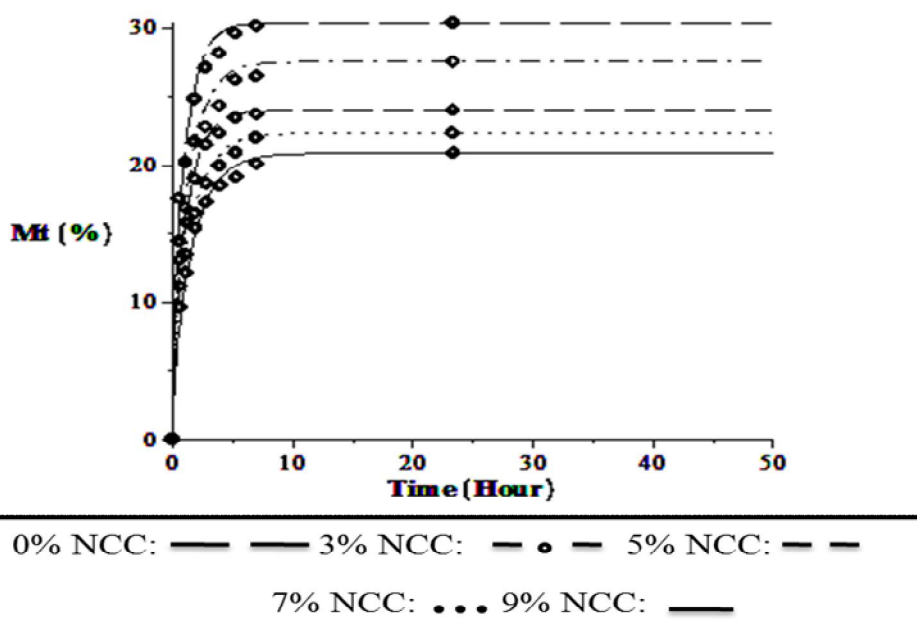
در معادله فوق  $a$  ثابت معادله می‌باشد. با استفاده از نرم افزار Maple 14 و Matlab R2011a و  $D$  ثابت‌های معادلات تجربی محاسبه شدند.

#### نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

نفوذپذیری نسبت به بخار آب ( $g.m/m^2.h.Pa$ ) در فیلم‌ها بر اساس روش وزن‌سنجی و روش ASTM-E96-95 اندازه‌گیری شد. نمونه‌های فیلم تا رسیدن به وزن ثابت در اتاقک حاوی سولفات کلسیم قرار گرفتند. سپس، قطعات فیلم بر روی درب ویال‌های حاوی سولفات کلسیم قرار داده شده (رطوبت نسبی ۱۰٪) و در اتاقک با رطوبت نسبی ۹۹٪ (ایجادشده توسط محلول اشباع سولفات پتاسیم در دمای ۲۵°C) نگهداری شدند. منحنی افزایش وزن ویال‌ها با گذشت زمان رسم شده و با استفاده از رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم‌کردن شیب خط مربوط به هر ویال به کل سطح فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، WVTR<sup>۱</sup> و از

شد. این نتایج نشان‌دهنده مکانیسم‌های چندگانه حاکم بر انتقال جرم است. بنابراین، حرکت براونی وابسته به گرادین غلظت، تنها مکانیسم حاکم بر انتقال جرم نیست و در اثر سست شدن تدریجی پلیمر، رفتار آن از قانون فیک منحرف می‌شود (Buonocore *et al*, 2003; Marcel & Vliet, 2009). در نهایت پس از حدود ۹ ساعت، مشاهده شد که محتوای رطوبت تعادلی نمونه‌های نانوکامپوزیت، به خوبی با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل فیک متناسب بود. علت این مسئله را به این ترتیب می‌توان بیان کرد که محتوای رطوبت تعادلی، وابسته به مکان‌های هیدروفیل موجود در ساختار نانوکامپوزیت می‌باشد که توانایی جذب رطوبت را دارا هستند و این مسئله تحت تأثیر تغییرات ساختار پلیمر در طول فرآیند جذب قرار نمی‌گیرد.

و ایجاد فضاهای خالی در ناحیه آمورف نسبت داد که این مسئله انتشار رطوبت را به ساختار پلیمر تسهیل می‌کند. البته باید توجه داشت که حضور نرم‌کننده در ساختار نانوکامپوزیت می‌تواند عامل مهمی در بروز این مسئله باشد. با توجه به این که نرم‌کننده باعث تحرک بیشتر زنجیره‌های پلیمر می‌شود (Grinsted *et al*, 1992)، حضور هم‌زمان نانوذرات و نرم‌کننده، باعث ایجاد فضاهای خالی در ساختار نانوکامپوزیت می‌گردد. به طوری که انتظار می‌رود در عدم حضور نرم‌کننده، با افزایش غلظت نانوذرات، ضریب انتشار مؤثر رطوبت در نمونه‌های نانوکامپوزیت به دلیل عدم تحرک بیشتر زنجیره‌های پلیمر کاهش یافت. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد، در تمام نمونه‌های فیلم، در مراحل اولیه جذب رطوبت (۲/۵ ساعت از ابتدای فرآیند جذب)، رفتار نانوکامپوزیت از قانون فیک پیروی کرد؛ اما به تدریج (در فاصله زمانی ۲/۵ تا ۹ ساعت) از قانون فیک منحرف



شکل ۱- جذب رطوبت برای نانوکامپوزیت‌های نشاسته - CNC با غلظت‌های مختلف CNC و ۳٪ گلیسرول به عنوان تابعی از زمان (داده‌های تجربی به صورت نقطه و داده‌های حاصل از مدل فیک به صورت خطوط ممتد نشان داده شده‌اند).

جدول ۱- ضریب انتشار مؤثر رطوبت برای فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - CNC با غلظت‌های مختلف CNC و ۳٪ گلیسرول

R <sup>2</sup>	D (×10 <sup>-13</sup> m <sup>2</sup> /s)	فیلم
۰/۹۸	۰/۲۹۳ <sup>a</sup>	نشاسته
۰/۹۸	۰/۲۷۹ <sup>b</sup>	نشاسته - CNC ۳٪
۰/۹۹	۰/۴۰۶ <sup>c</sup>	نشاسته - CNC ۵٪
۰/۹۹	۰/۵۱۱ <sup>d</sup>	نشاسته - CNC ۷٪
۰/۹۹	۰/۵۴۷ <sup>e</sup>	نشاسته - CNC ۹٪

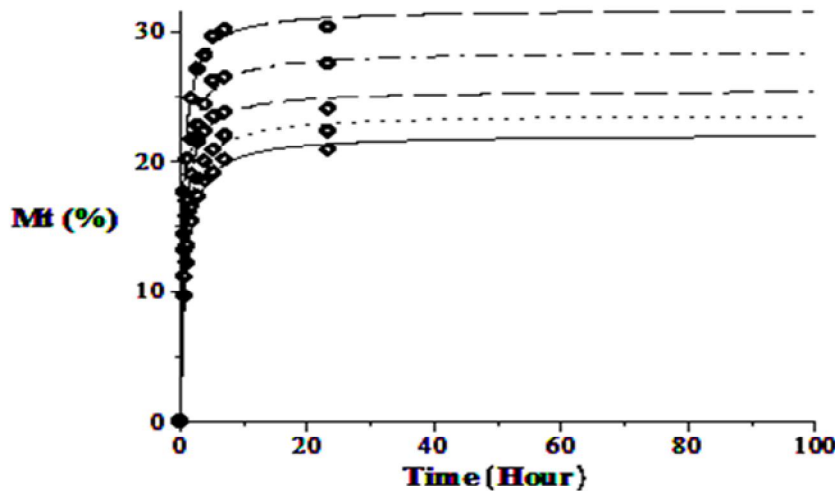
حروف متفاوت، بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۵٪ است.

ظرفیت Peleg و داده‌های تجربی جذب رطوبت نشان داد که افزودن نانوالیاف سلولز، میزان آب‌دوستی پلیمر نشاسته را کاهش می‌دهد و احتمالاً باعث افزایش فضاهای خالی در ناحیه آمورف می‌گردد (Cao *et al*, 2008).

جدول ۳، نتایج حاصل از مقایسه داده‌های جذب رطوبت را با معادله ۳ نشان می‌دهد. مقادیر  $R^2$  نشان دادند که این مدل به خوبی با داده‌های تجربی جذب رطوبت برازش می‌شود (شکل ۳). همان‌طور که گفته شد، ثابت  $n$  در این معادله، ثابت وابسته به مکانیسم حاکم بر انتشار می‌باشد. از آنجا که نمونه‌های نانوکامپوزیت بررسی شده در این پژوهش حاوی نرم‌کننده گلیسرول بودند، انتظار می‌رفت که مقادیر  $n$  برابر با  $0/5$  باشند (انتشار فیک). علت این مسئله افزایش تحرک زنجیره‌های پلیمر در اثر افزودن نرم‌کننده می‌باشد. اما داده‌های جدول ۳ نشان می‌دهند که در نانوکامپوزیت‌های حاوی CNC، مقادیر  $n$  کوچکتر از  $0/5$  می‌باشند. علت این مسئله را می‌توان به حضور نانوذرات در ساختار نانوکامپوزیت نسبت داد. حضور نانوالیاف سلولزی در ماتریس پلیمر، انتشار رطوبت و سست شدن پلیمر و اثر نرم‌کنندگی گلیسرول را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

مقایسه ضریب انتشار مؤثر رطوبت و محتوای رطوبت نمونه‌های نانوکامپوزیت نشان داد که در نانوکامپوزیت‌های نشاسته - CNC با وجود مقادیر بالاتر ضریب انتشار مؤثر رطوبت نسبت به فیلم خالص نشاسته، محتوای رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیتی پایین‌تر بود. احتمالاً این نتایج به دلیل ماهیت مقاوم به آب و سازگار نانوکریستال سلولز با پلیمر نشاسته است که توانایی برقراری پیوندهای هیدروژنی زیادی با گروه‌های آب‌دوست ماتریس پلیمر داشته و میزان آب‌دوستی نشاسته را کاهش داده است (Svagan *et al*, 2009; Mao *et al*, 2000).

شکل ۲، نتایج حاصل از مقایسه داده‌های جذب رطوبت مربوط به فیلم‌های نشاسته را با مدل Peleg نشان می‌دهد. مقادیر  $R^2$  نشان داد که این مدل به خوبی با داده‌های تجربی برازش می‌شود (جدول ۲). با افزایش غلظت CNC، مقادیر  $k_1$  (فاکتور سرعت Peleg) افزایش پیدا کرد که این امر با توجه به رابطه عکس  $k_1$  با جذب آب، نشان‌دهنده کاهش سرعت جذب آب در مراحل اولیه جذب رطوبت بود. همچنین، با افزایش غلظت CNC، مقادیر  $k_2$  (فاکتور ظرفیت Peleg) افزایش یافت و این مسئله نیز با توجه به رابطه عکس  $k_2$  با جذب آب، نشان‌دهنده کاهش ظرفیت نهایی جذب آب بود. بررسی هم‌زمان ضریب انتشار مؤثر رطوبت به‌دست‌آمده از قانون فیک، فاکتور



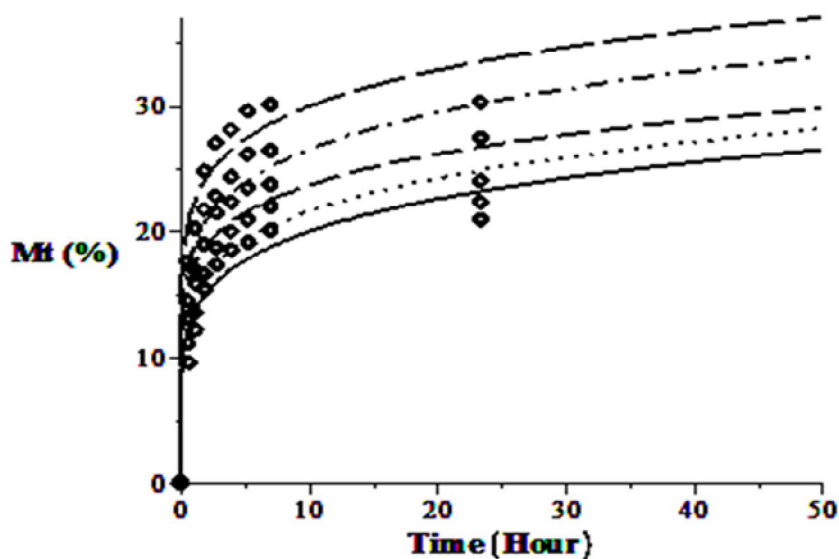
0% NCC: — 3% NCC: —●— 5% NCC: — — —  
7% NCC: ... 9% NCC: —

شکل ۲- جذب رطوبت برای نانوکامپوزیت‌های نشاسته - CNC با غلظت‌های مختلف CNC و ۳٪ گلیسرول به عنوان تابعی از زمان (داده‌های تجربی به صورت نقطه و داده‌های حاصل از مدل Peleg به صورت خطوط ممتد نشان داده شده‌اند).

جدول ۲: ثابت‌های معادله Peleg برای فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - CNC

R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min /%weight)	(1/%weight) <sup>۲</sup> × k <sub>2</sub>	فیلم
۰/۹۹	۰/۹۳ <sup>c</sup>	۳/۱۶ <sup>c</sup>	نشاسته
۰/۹۹	۱/۳۸ <sup>d</sup>	۳/۵۳ <sup>d</sup>	نشاسته - ۳٪ CNC
۰/۹۹	۱/۴۶ <sup>c</sup>	۳/۹۲ <sup>c</sup>	نشاسته - ۵٪ CNC
۰/۹۹	۱/۹۳ <sup>b</sup>	۴/۲۴ <sup>b</sup>	نشاسته - ۷٪ CNC
۰/۹۷	۲/۲۱ <sup>a</sup>	۴/۵۰ <sup>a</sup>	نشاسته - ۹٪ CNC

حروف متفاوت، بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۵٪ است.

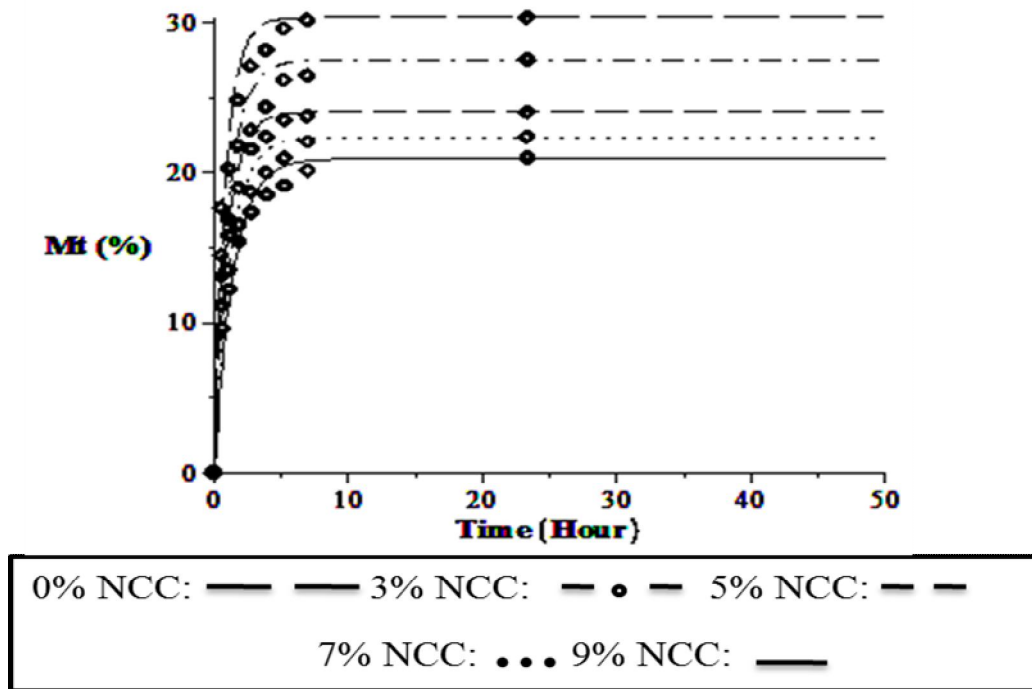


0% NCC: — 3% NCC: — ● — 5% NCC: — —  
7% NCC: ... 9% NCC: —

شکل ۳- جذب رطوبت برای نانوکامپوزیت‌های نشاسته - CNC با غلظت‌های مختلف CNC و ۳٪ گلیسرول به عنوان تابعی از زمان (داده‌های تجربی به صورت نقطه و داده‌های حاصل از معادله ۳ به صورت خطوط ممتد نشان داده شده‌اند).

جدول ۳- ثابت‌های معادله ۳ برای فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - CNC

R <sup>2</sup>	n	a	فیلم
۰/۹۵	۰/۱۳	۱۲/۹۲	نشاسته
۰/۹۵	۰/۱۵	۱۰/۰۳	نشاسته - ۳٪ CNC
۰/۹۵	۰/۱۴	۹/۵۲	نشاسته - ۵٪ CNC
۰/۹۴	۰/۱۶	۷/۴۷	نشاسته - ۷٪ CNC
۰/۹۳	۰/۱۷	۶/۴۴	نشاسته - ۹٪ CNC



شکل ۴- جذب رطوبت برای نانوکامپوزیت‌های نشاسته - CNC با غلظت‌های مختلف CNC و ۰/۳٪ گلیسرول به عنوان تابعی از زمان (داده‌های تجربی به صورت نقطه و داده‌های حاصل از معادله ۴ به صورت خطوط ممتد نشان داده شده‌اند).

جدول ۴- ثابت‌های معادله ۴ برای فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - CNC

R <sup>2</sup>	k	فیلم
۰/۹۷	۱/۱۱ <sup>e</sup>	نشاسته
۰/۹۷	۰/۹۰ <sup>c</sup>	نشاسته- CNC ۳٪
۰/۹۸	۰/۹۸ <sup>d</sup>	نشاسته- CNC ۵٪
۰/۹۸	۰/۷۹۹ <sup>a</sup>	نشاسته- CNC ۷٪
۰/۹۸	۰/۸۳۵ <sup>b</sup>	نشاسته- CNC ۹٪

حروف متفاوت، بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۵٪ است.

نمونه‌های نانوکامپوزیت، با افزایش غلظت نانوذرات، روند منظمی در تغییرات k مشاهده نشد (جدول ۵). این نتایج نشان می‌دهند که افزودن نانوذرات به فیلم نشاسته، لزوماً سرعت جذب رطوبت را در نانوکامپوزیت کاهش نمی‌دهد و در بررسی تغییرات مقاومت رطوبت فیلم‌های نشاسته‌ای در اثر افزودن نانوذرات، باید به ضریب حلالیت و حضور هم زمان نانوذرات و نرم کننده توجه شود. این در حالی است که مقادیر رطوبت تعادلی با افزایش غلظت CNC به دلیل کاهش میزان آب‌دوستی نشاسته و احتمالاً افزایش فضاهای خالی در ناحیه آمورف کاهش پیدا کرد (Cao et al, 2008).

شکل ۶ نیز نتایج حاصل از مقایسه داده‌های تجربی را با مدل پیشنهادی در این پژوهش نشان می‌دهد. مقادیر R<sup>2</sup> نشان داد که این مدل به خوبی با داده‌های تجربی متناسب است (جدول ۶). با توجه به

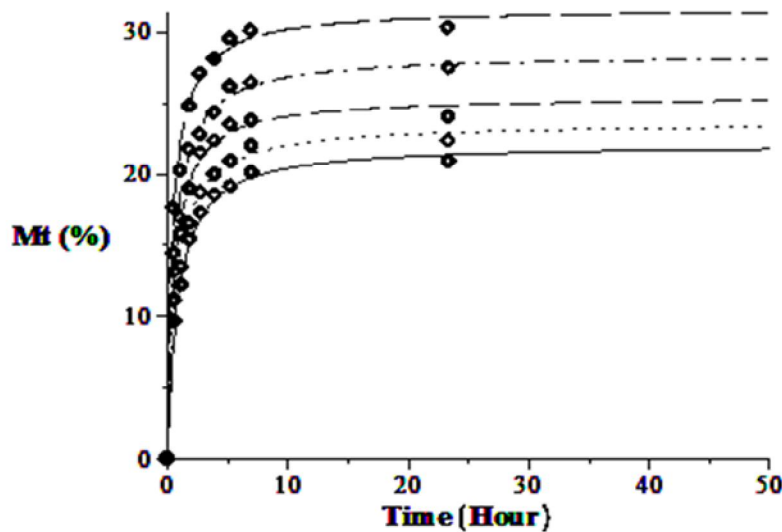
شکل ۴، نتایج حاصل از مقایسه داده‌های جذب رطوبت مربوط به فیلم‌های نشاسته را با معادله ۴ نشان می‌دهد. مقادیر R<sup>2</sup> نشان داد که این مدل نیز به خوبی با داده‌های تجربی برازش می‌شود (جدول ۴). با افزایش غلظت CNC، روند تغییرات مقادیر k منظم بود و روند مشخصی در تغییرات سرعت انتقال جرم مشاهده نشد. بنابراین، نمی‌توان کاهش مشاهده شده در محتوای رطوبت را به کاهش در سرعت انتقال جرم نسبت داد.

شکل ۵، نتایج حاصل از مقایسه داده‌های تجربی جذب رطوبت را با معادله ۵ نشان می‌دهد. مقادیر R<sup>2</sup> نشان داد که این مدل به خوبی تغییرات محتوای رطوبت را در طول زمان توصیف می‌کند. بررسی مقادیر k (سرعت ویژه جذب رطوبت) نشان داد که در فیلم نشاسته خالص نسبت به نمونه‌های نانوکامپوزیت، مقادیر k بزرگتر است. اما در



نانوکامپوزیت حاوی غلظت‌های کمتر نانوذرات بیشتر بود. ساختار پلیمر در طول فرآیند جذب رطوبت به تدریج سست شده و تغییر می‌کند (Buonocore *et al*, 2003). سست شدن و تغییر تدریجی ساختار پلیمر عامل انحراف روند جذب رطوبت از مدل پیشنهادی در طول فرآیند جذب می‌باشد. در نانوکامپوزیت‌های حاوی غلظت‌های بالاتر نانوذرات، برقراری پیوندهای هیدروژنی بین ماتریس پلیمر و نانوذرات باعث استحکام ساختاری پلیمر می‌گردد و میزان سست شدن پلیمر کمتر است.

مقادیر به دست آمده برای  $a$  و مقایسه این مقادیر با محتوای رطوبت تعادلی نمونه‌های نانوکامپوزیت ( $M_{\infty}$ )، ملاحظه شد که برای فیلم‌های نشاسته-CNC مقادیر  $a$  تا حدودی نزدیک به مقادیر  $M_{\infty}$  بود؛ بنابراین در معادله ۷، به عنوان یک تخمین اولیه، می‌توان به جای  $a$ ، رطوبت تعادلی نمونه‌های نانوکامپوزیت را قرار داد. بررسی داده‌های برازش شده با این مدل نشان داد که این مدل مراحل ابتدایی جذب رطوبت را به خوبی پیش‌بینی می‌کند. در مراحل نهایی جذب رطوبت، روند تغییرات محتوای رطوبت از این مدل منحرف می‌شود. میزان انحراف داده‌های تجربی جذب رطوبت از این مدل در نمونه‌های



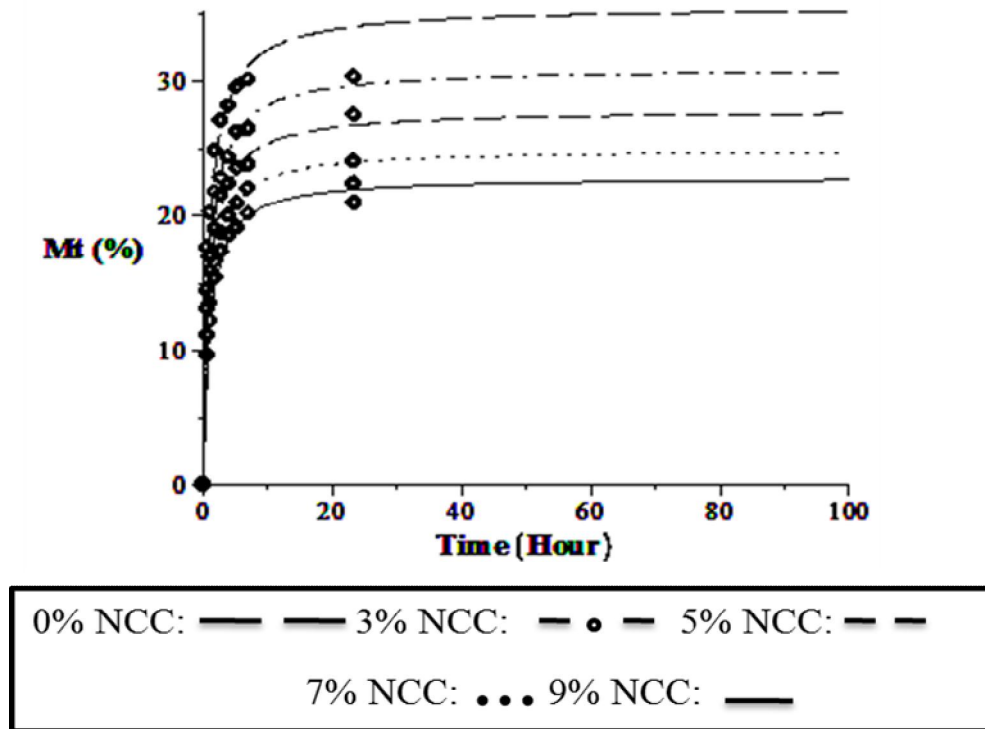
0% NCC: — — 3% NCC: - ● - 5% NCC: - - -  
7% NCC: . . . 9% NCC: —

شکل ۵- جذب رطوبت برای نانوکامپوزیت‌های نشاسته - CNC با غلظت‌های مختلف CNC و ۳٪ + گلیسرول به عنوان تابعی از زمان (داده‌های تجربی به صورت نقطه و داده‌های حاصل از معادله ۵ به صورت خطوط ممتد نشان داده شده‌اند).

جدول ۵- ثابت‌های معادله ۵ برای فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - CNC

$R^2$	$k$	$M_{\infty}$	فیلم
۰/۹۹	۲/۰۰ <sup>e</sup>	۳۱/۷	نشاسته
۰/۹۹	۱/۶۳ <sup>c</sup>	۲۸/۴۶	نشاسته- ۳٪ CNC
۰/۹۹	۱/۷۶ <sup>d</sup>	۲۵/۵۱	نشاسته- ۵٪ CNC
۰/۹۹	۱/۳۳ <sup>b</sup>	۲۳/۶۶	نشاسته- ۷٪ CNC
۰/۹۷	۱/۱۷ <sup>a</sup>	۲۲/۲۹	نشاسته- ۹٪ CNC

حروف متفاوت، بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۵٪ است.



شکل ۶- جذب رطوبت برای نانوکامپوزیت‌های نشاسته - CNC با غلظت‌های مختلف CNC و ۳٪ گلیسرول به عنوان تابعی از زمان (داده‌های تجربی به صورت نقطه و داده‌های حاصل از معادله ۷ به صورت خطوط ممتد نشان داده شده‌اند).

جدول ۶- ثابت‌های معادله ۷ برای فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - CNC

فیلم	a	R <sup>2</sup>
نشاسته	۳۵/۴۴	۰/۹۵
نشاسته - ۳٪ CNC	۳۰/۹۳	۰/۹۷
نشاسته - ۵٪ CNC	۲۷/۸۰	۰/۹۷
نشاسته - ۷٪ CNC	۲۴/۹۱	۰/۹۸
نشاسته - ۹٪ CNC	۲۲/۰۸	۰/۹۹

(Yano et al, 1997). همچنین، در تمام نمونه‌ها با افزایش غلظت نرم‌کننده، میزان WVP افزایش یافت. نفوذ نرم‌کننده به ماتریس پلیمر، باعث کاهش باندهای هیدروژنی بین زنجیره‌های پلیمر و ایجاد فضاهای بیشتر برای انتشار و اتصال مولکول‌های آب به ساختار پلیمر می‌گردد. از طرفی، با توجه به ماهیت آب‌دوست گلیسرول، افزایش غلظت آن باعث افزایش ظرفیت جذب آب در نمونه‌های نانوکامپوزیت می‌شود (Kolodziejska et al, 2007).

جدول ۸، مقادیر  $k$  و  $WVP_0$  و  $R^2$  حاصل از برازش داده‌های تجربی (داده‌های جدول ۷) توسط معادله ۹ را نشان می‌دهد. ضرایب همبستگی به‌دست‌آمده نشان داد که مدل نمایی مذکور به خوبی داده‌های تجربی را برازش نمود (شکل ۷). پژوهش‌های انجام‌شده بر روی فیلم‌های پروتئینی و پلی‌ساکاریدی نیز تأییدکننده رابطه نمایی

#### مدل‌سازی WVP در نانوکامپوزیت نشاسته - CNC

جدول ۷، مقادیر WVP محاسبه‌شده برای فیلم نشاسته خالص و نانوکامپوزیت‌های نشاسته-CNC را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در تمام نمونه‌ها با افزایش غلظت نانوذرات، میزان WVP کاهش یافت. به‌عنوان مثال، میزان WVP در فیلم نشاسته نرم‌شده حاوی ۴٪ گلیسرول،  $2/62 \times 10^{-7} \text{ g.m/m}^2.\text{h.Pa}$  بود که با افزودن نانوکریستال سلولز تا ۹٪ مقدار آن تا  $1/8 \times 10^{-7} \text{ g.m/m}^2.\text{h.Pa}$  کاهش یافت. نانوکریستال‌های سلولز دارای نسبت بعد بالا می‌باشند و به خوبی در ماتریس پلیمر نشاسته پخش می‌شوند. از طرفی، به دلیل ماهیت آب‌گریز نانوالیاف سلولزی و ایجاد مسیر پر پیچ و خم برای انتشار مولکول‌های آب، WVP با افزایش غلظت نانوذرات در ساختار نانوکامپوزیت، کاهش می‌یابد

فیلم‌های حاصل را بهبود بخشید. علت این مسئله، ماهیت آب‌گریز و کریستالی این نانوذرات می‌باشد. همچنین، داده‌های تجربی جذب رطوبت به خوبی با مدل‌های تجربی متناسب بودند. رفتار فیلم‌های نشاسته‌ای در مراحل اولیه جذب رطوبت، مطابق با قانون فیک بود؛ اما سست شدن تدریجی پلیمر باعث انحراف آن از قانون فیک گردید. مقادیر ضریب انتشار مؤثر رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیت، با افزایش غلظت نانوذرات افزایش پیدا کرد که علت این مسئله به نفوذ رشته‌های سلولزی در ناحیه آمورف و ایجاد فضاهای خالی در این ناحیه نسبت داده شد. علاوه بر این، تغییرات نفوذپذیری نسبت به بخار آب به‌عنوان تابعی از غلظت نرم‌کننده، از یک رابطه نمایی تبعیت نمود

میان WVP و محتوای نرم‌کننده می‌باشند (Gontard *et al*, 1993; Gounga *et al*, 2007; Mchugh *et al*, 1994; Mate *et al*, 1996). با توجه به این که نفوذپذیری نسبت به بخار آب وابسته به ضریب انتشار مؤثر رطوبت و ضریب حلالیت در آب می‌باشد، کاهش مشاهده شده در نفوذپذیری نسبت به بخار آب که بر خلاف روند تغییرات ضریب انتشار مؤثر رطوبت است، نشان‌دهنده این امر است که ضریب انحلال‌پذیری بیشترین تأثیر را بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب دارد (Muller *et al*, 2008).

## نتیجه‌گیری

افزودن نانوکریستال‌های سلولز به فیلم نشاسته، مقاومت رطوبتی

جدول ۷- نفوذپذیری نسبت به بخار آب برای فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - CNC با غلظت‌های مختلف CNC و نرم‌کننده

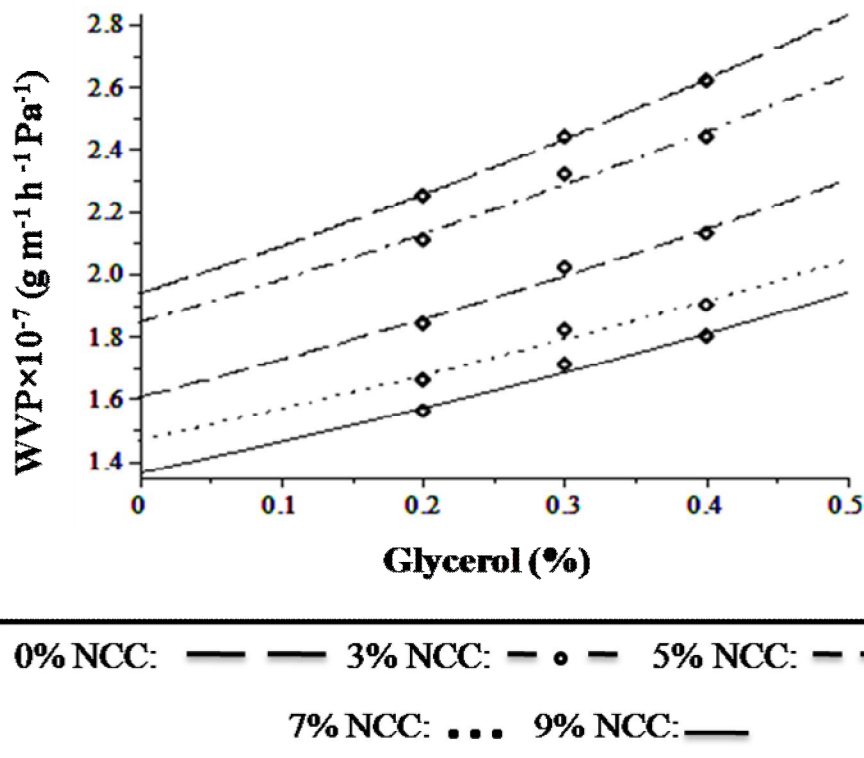
فیلم	WVP ( $\times 10^{-7}$ g.m/m <sup>2</sup> .h.Pa)	غلظت کلیسرول (%)
نشاسته	۲/۲۵ <sup>f,g</sup>	۰/۲
نشاسته	۲/۴۴ <sup>g,h</sup>	۰/۳
نشاسته	۲/۶۳ <sup>h</sup>	۰/۴
نشاسته - CNC ۳٪	۲/۱۱ <sup>d,e</sup>	۰/۲
نشاسته - CNC ۳٪	۲/۳۳ <sup>f,g</sup>	۰/۳
نشاسته - CNC ۳٪	۲/۴۴ <sup>g,h</sup>	۰/۴
نشاسته - CNC ۵٪	۱/۸۴ <sup>b,c</sup>	۰/۲
نشاسته - CNC ۵٪	۲/۰۲ <sup>d,e</sup>	۰/۳
نشاسته - CNC ۵٪	۲/۱۳ <sup>e,f</sup>	۰/۴
نشاسته - CNC ۷٪	۱/۶۶ <sup>a,b</sup>	۰/۲
نشاسته - CNC ۷٪	۱/۸۲ <sup>b,c</sup>	۰/۳
نشاسته - CNC ۷٪	۱/۹۰ <sup>c,d</sup>	۰/۴
نشاسته - CNC ۹٪	۱/۵۶ <sup>a</sup>	۰/۲
نشاسته - CNC ۹٪	۱/۷۱ <sup>a,b</sup>	۰/۳
نشاسته - CNC ۹٪	۱/۸۰ <sup>b,c</sup>	۰/۴

حروف متفاوت، بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۵٪ است.

جدول ۸- مقادیر  $k$ ،  $WVP_0$  و  $R^2$  حاصل از برازش داده‌های تجربی توسط معادله ۹ برای فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته-CNC

فیلم	WVP <sub>0</sub> ( $\times 10^{-7}$ g.m/m <sup>2</sup> .h.Pa)	$1 + \times k$	R <sup>2</sup>
نشاسته	۱/۹۳۷ <sup>e</sup>	۰/۷۰۵ <sup>b</sup>	۰/۹۹
نشاسته - CNC ۳٪	۱/۸۴ <sup>d</sup>	۰/۷۱ <sup>b,c</sup>	۰/۹۶
نشاسته - CNC ۵٪	۱/۶۰۸ <sup>c</sup>	۰/۷۳ <sup>c</sup>	۰/۹۶
نشاسته - CNC ۷٪	۱/۴۶۷ <sup>b</sup>	۰/۶۶۴ <sup>a</sup>	۰/۹۵
نشاسته - CNC ۹٪	۱/۳۶۸ <sup>a</sup>	۰/۷۰۱ <sup>b</sup>	۰/۹۶

حروف متفاوت، بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۵٪ است.



شکل ۷- نفوذپذیری نسبت به بخار آب در نانوکامپوزیت‌های نشاسته-CNC (داده‌های تجربی به صورت نقطه و داده‌های حاصل از معادله ۹ به صورت خطوط ممتد نشان داده شده‌اند.)

## منابع

- Alfrey Jr, T., Gurnee, E. F. & Lloyd, W. G., 1966, Diffusion in glassy polymers. *Journal of Polymer Science*, 12, 249-261.
- Abdul-Hatiz, S. A., 1997, Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized poly(methacrylic acid)-starch composites. *Polymer Degradation and Stability*, 55 (1), 9-16.
- Arvanitoyannis, I. & Biliaderis, C. G., 1999, Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. *Carbohydrate Polymer*, 38, 47-58.
- Aulin, Ch., Ahola, S., Josefsson, P., Nishino, T., Hirose, Y., Osterberg, M. & Wagberg, L., 2009, Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures: their surface properties and interaction with water. *Langmuir*, 25 (13), 7675-7685.
- Berens, A. R. & Hopfenberg, H. B., 1978, Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. separation of diffusion and relaxation parameters. *Polymer*, 19, 489-496.
- Bhattacharya, M., 1998, Stress relaxation of starch/synthetic polymer blends. *Journal of Material Science*, 33, 4131-4139.
- Buonocore, G. G., Del Nobile, M. A., Di Martino, C., Gambacorta, G., La Notte, E. & Nicolais, L., 2003, Modeling the water transport properties of casein-based edible coatings. *Journal of Food Engineering*, 60, 99-106.
- Bondeson, D., 2007, Biopolymer-based nanocomposites: processing and properties. Thesis for degree of philosophiae doctor. Norwegian University of Science and Technology.
- Crank, J., 1956, *The Mathematics of diffusion*. 1st ed., Clarendon: Oxford.
- Cuq, B., Gontard, N. & Guilbert, S., 1995, Edible films and coatings as active layers. In *active Food Packaging*, ed., M. L. Rooney, London: Blackie Academic and Professional, pp, 111-142.
- Coupland, G. N., Shaw, N. B., Monahan, F. J., O'Riordan, E. D. & O'Sullivan, M., 2000, Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. *Journal of Food Engineering*, 43, 25-30.
- Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Muir, A. D. & Falk, G., 2008, Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *Express Polymer letters*, 2, 502-510.
- Cinelli, P., Chiellini, E. & Imam, S. H., 2008, Hybride composite based on polyvinyl alcohol and fillers from renewable resources. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 1684-1691.

- Dean, K., Yu, L. & Yang Wu, D., 2007, Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 67, 413-421.
- Ercken, M., Adriaenssens, P., Reggers, G., Carleer, R., Vanderzande, D. & Gelan, J., 1996, Effect of plasticizer in fickian diffusion models. *Macromolecules*, 29, 5671-5677.
- Fishman, M. L., Coffin, D. R., Konstance, R. P. & Onwulate, C. I., 2000, Extrusion of pectin /starch blends plasticized with glycerol. *Carbohydrate Polymer*, 41, 317-325.
- Gontard, N., Guilbert, S. & Cuq, J. L., 1993, Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of edible wheat gluten films. *Journal of Food Science*, 58(1), 206-211.
- Gounga, M. E., Xu, S. & Wang, Z., 2007, Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation. *Journal of Food Engineering*, 83, 521-530.
- Grinsted, R. A., Clark, L. & Koenig, J. L., 1992, Study of cyclic sorption-desorption into poly (methyl methacrylate) rods using NMR imaging. *Macromolecules*, 25, 1235-1241.
- Hasebawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A. & Okada, A., 1998, Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 67(1), 87-92.
- Han, J. H., 2002, Protein based edible films and coatings carrying antimicrobial agents. In A. Gennadios (Ed), *Protein based edible films and coatings*. Boca Raton, FL: CRC press LCC.
- Hernandez-Munos, P., Lopez-Rubio, A., Lagaron, J. M. & Gavara, R., 2004, Effect of glycerol and humidity on mechanical and barrier properties of chemically modified gliadin films. *Biomacromolecules*, 5, 415-421.
- Kolodziejska, I. & Piotrowska, B., 2007, The water vapor permeability, mechanical properties and solubility of fish gelatin-chitosan films modified with transglutaminas or 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) and plasticized with glycerol. *Food Chemistry*, 103, 295-300.
- Lu, Y., Weng, L. & Cao, X., 2005, Biocomposites of plasticized starch reinforced with cellulose crystallite from cottonseed linter. *Macromolecular Bioscience*, 5, 1101-1107.
- Lu, Y., Weng, L. & Cao, X., 2006, Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites - reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 63, 198-204.
- Mchugh, T. H., Aujard, J. F. & Krochta, J. M., 1994, Plasticized whey protein edible films: water vapor permeability properties. *Journal of Food Science*, 59, 416-423.
- Mate, J. I. & Krochta, J. M., 1996, Competition of oxygen and water vapor permeability of whey protein isolate and  $\beta$ -lactoglobuline edible films. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 44, 3001-3004.
- Masaro, L. & Zhu, X. X., 1999, Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Progress in Polymer Science*, 24, 731-775.
- Mao, L., Imam, S., Gordon, S., Cinelili, P. & Chiellini, E., 2000, Extruded cornstarch glycerol polyvinyl alcohol blends: mechanical properties, morphology and biodegradability. *Journal of Polymer Environment*, 8, 4, 205-216.
- Moyano, P. C. & Pedreschi, F., 2006, Kinetics of oil uptake during frying of potato slices: Effect of pre-treatments. *Lwt-Food Science and Technology*, 39, 285-291.
- Muller, M. O., Yamashita, F. & Laurindo, J. B., 2008, Evaluation of the effect of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, 72, 82-87.
- Marcel, B. J. & Vliet, T. V., 2009, Modeling water sorption dynamic of cellular solid food systems using free volume theory. *Food Hydrocolloids*, 23, 2234-2242.
- Nashed, G., Rutgers, R. P. G. & Sopade, P. A., 2003, The plasticization effect of glycerol and water on the gelatinization of wheat starch. *Starch*, 55, 131-137
- Oya, A., Kurokawa, Y. & Yasuda, H., 2000, Factors controlling mechanical properties of clay mineral/polypropylene nanocomposites. *Journal of Material Science*, 35, 1045-1050.
- Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C. G., Ogawa, H. & Kawasaki, N., 1997, Biodegradable films made from low-density polyethylene, rice starch and potato starch for food packaging applications: part2. *Carbohydrate Polymer*, 33, 227-242.
- Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N. M., Ebrahim, G. H., Karimi, A. N. & Dufresne, A., 2008, Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44, 2489-2498.
- Rakeuchi, H. & Cohen, C., 1999, Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) by chain-end anchoring to clay particles. *Macromolecules*, 32, 6792-6799.
- Svagan, A. J., Hedenqvist, M. S. & Berglund, L., 2009, Reduced water vapor sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Composites Science and Technology*, 69, 500-506.
- Wiles, J. L., Vergano, P. J., Barron, F. H., Bunn, J. M. & Testin, R. F., 2003, Effect of water concentration and water vapor pressure on the water vapor permeability and diffusion of chitosan films. CRC press LLC.
- Yano, K., Usuki, A. & Okada, A. J., 1997, Synthesis and properties of polyamide-clay hybrid films. *Polymer Science*, 35, 89-94.

## The kinetic investigation of moisture sorption and water vapor permeability of starch - cellulose nanocrystal films

R. Gholami<sup>1</sup>, J. Dehghannya<sup>2,\*</sup> B. Ghanbarzadeh<sup>3</sup>

Received: 2013.11.24

Accepted: 2014.02.27

**Introduction:** In recent years, demand for edible and biodegradable films has increased. One reason for this increase is the pollution caused by synthetic polymers. Edible films are produced from different biopolymers such as lipids, polysaccharides and proteins. Starch is a common polysaccharide in the preparation of edible films which is taken into consideration because of its low price and easy access. Structure and composition of starch-based films affects the resulting film properties such as moisture sorption, gas permeability, plasticizer crystallization, glass transition temperature and its mechanical properties. Starch films have usually poor mechanical properties and are permeable to water vapor. The use of nanofillers such as cellulose nanocrystal (CNC) in the structure of starch films and production of nanocomposite films is one way to modify properties of the films. The most important purpose of the application of edible films is to prevent moisture or other compounds such as carbon dioxide or volatile components transfer between the product and the environment or between different layers of the product. Modeling mass transfer and moisture permeability of edible films can be effective in predicting film properties and packaged product during storage. For example, it can be predicted that at a certain temperature, relative humidity and time, how much moisture packaging material will absorb. Therefore, before using edible film as a protective coating for food, calculation of the amount of moisture sorption and permeability to water vapor is essential. The purpose of this study was to investigate mass transfer in starch - CNC nanocomposite films. The effect of adding different percentages of CNC on the water vapor permeability and moisture sorption kinetics of nanocomposite films was studied

**Materials and Methods:** First, 100 ml of potato starch solution with a concentration of 4% (w/v) was prepared by dispersion of the starch in distilled water and was gelatinized at 90°C for 5 min. Different levels of CNC (0, 3, 5, 7 and 9% w/w) were dissolved in distilled water and were added to the gelatinized starch after treatment with ultrasound for 10 min. Then, glycerol, as a plasticizer, with concentrations of 0.2, 0.3 and 0.4% (w/w) were added to the solution. The film solutions were distributed on polystyrene surfaces and the resulting films were dried in an oven at 40°C for 24 hours. The Fick's second law and four empirical equations were used for moisture sorption modeling of samples. The effect of glycerol concentration on water vapor permeability was investigated and the experimental data were fitted with an exponential model.

**Results and Discussion:** By increasing the concentration of CNC, moisture content of the nanocomposite films declined. Effective moisture diffusion coefficient values for nanocomposite samples were higher than the pure starch film. The coefficient increased from  $0.293 \times 10^{-13}$  to  $0.547 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s by increasing CNC concentration from 0 to 9%. This result can be attributed to the influence of cellulose nanofibers on the polymer matrix and gaps creation in the polymer amorphous regions. This, in turn, would facilitate moisture diffusivity into the polymer structure. It should be noted that plasticizer presence in the nanocomposite structure can be an important factor. Regarding that plasticizer lead to increase in polymer chain mobility, simultaneous presence of CNC and plasticizer could lead to create gaps in the structure of nanocomposite film. As expected, in the absence of plasticizer, the effective moisture diffusion coefficient in nanocomposite samples decreased by increasing the concentration of nanoparticles due to high immobility of polymer chains. In addition, the initial stages of moisture sorption were well described by the Fick's law but due to the polymer relaxation between 2.5 - 9 h interval, its behavior was deviated from this law. Finally, after about 9 hours, it was observed that the equilibrium moisture content of the nanocomposite samples were consistent with the values predicted by the Fick's model. Equilibrium moisture content depends on the hydrophilic locations of the nanocomposite structure. These locations have the ability to absorb moisture and this ability is not influenced by changes in the structure of the polymer during the moisture sorption process. Despite higher levels of effective moisture diffusion coefficients in starch-nanocrystalline cellulose nanocomposites compared to pure starch film, moisture content was lower in nanocomposite films. These results are probably due to the nature of nanocrystalline cellulose which is resistant to water and is compatible with the starch polymer. Nanocrystalline cellulose has the ability to

1, 2 And 3- Former MSc Student, Associate professor and professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz Iran

(\* - Corresponding Author: E-mail: J\_dehghannya@tabrizu.ac.ir)

make many hydrogen bonds with the hydrophilic polymer matrix. This results in decreasing hydrophilic property of starch. On the other hand, in all samples, the permeability to water vapor reduced with increasing nanoparticles concentration. For example, in the starch film which contained 0.4% glycerol, water vapor permeability was  $2.62 \times 10^{-7} \text{ g.m/m}^2.\text{h.Pa}$ ; with the addition of nanocrystalline cellulose to 9%, its value was decreased to  $1.8 \times 10^{-7} \text{ g.m/m}^2.\text{h.Pa}$ . Moreover, the permeability to water vapor in all cases increased by increasing the concentration of plasticizer. Results also showed that there is an exponential relationship between the water vapor permeability and plasticizer content.

**Conclusion:** By increasing the concentration of CNC, moisture content of the nanocomposite films declined. Effective moisture diffusion coefficient values for nanocomposite samples were higher than the pure starch film. The coefficient increased by increasing CNC concentration. The initial stages of moisture sorption were well described by the Fick's law but due to the polymer relaxation, its behavior was deviated from this law. Finally, after about 9 hours, it was observed that the equilibrium moisture content of the nanocomposite samples were consistent with the values predicted by the Fick's model. In addition, in all samples, the permeability to water vapor reduced with increasing nanoparticles concentration. However, the permeability to water vapor increased by increasing the concentration of plasticizer. Results also showed that there is an exponential relationship between the water vapor permeability and plasticizer content

**Keywords:** Kinetic, Moisture Sorption, Permeability, Water Vapor, Nanocomposite, Starch, Cellulose Nanocrystal.