

## تهیه و ارزیابی خصوصیات نانوکامپوزیت زیست تخریب پذیر کیتوزان/ نانورس جهت کاربرد در بسته بندی مواد غذایی

مهدی عبدالمهدی<sup>۱\*</sup> مسعود رضایی<sup>۲</sup> غلامعلی فرزی<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۲۱

تاریخ پذیرش: ۹۰/۴/۲۵

### چکیده

تحقیق حاضر به منظور بررسی اثر افزودن نانوذرات رس بر خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم های زیست تخریب پذیر کیتوزانی صورت پذیرفت. نانوکامپوزیت کیتوزان/ رس با افزودن نانوذرات مونت موریلونیت در سه سطح ۱، ۳ و ۵ wt % به ماتریس پلیمری کیتوزان به کمک روش همزدن حلالی تهیه گردید. نحوه پراکنش نانوذرات در بستر پلیمری، ویژگی های سطحی، نحوه تشکیل پیوند، خواص مکانیکی فیلم ها و نفوذ پذیری نسبت به بخار آب و درصد جذب رطوبت به ترتیب بوسیله آزمون پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی مادون قرمز و دستگاه آنالیز خصوصیات مکانیکی مورد مطالعه قرار گرفت. با افزودن نانوذرات به میزان ۳٪ مقاومت کششی فیلم هاجدود ۲۰٪ افزایش و نفوذ پذیری به بخار آب حدود ۴۵٪ کاهش پیدا کرد. همچنین افزودن نانوذرات تا سطح ۳٪ موجب کاهش درصد جذب آب در نانوکامپوزیت ها به میزان ۶۴٪ گردید. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس و طیف سنجی مادون قرمز اثبات کردند که بهبود های حاصل شده در خواص فیلم ها در درجه اول بوسیله پراکنش یکنواخت نانوذرات و سپس از طریق واکنش نانوذرات با گروه های هیدروکسیل و امید زنجیره های کیتوزانی و ایجاد اتصالات عرضی مناسب در شبکه پلیمری ایجاد شده است.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، کیتوزان، نانورس، خواص مکانیکی

### مقدمه

نسبت به مواد پلیمر های مصنوعی زیست تخریب پذیر بودن آنهاست (Rhim و همکاران، ۲۰۰۷). کیتوزان یک پلی ساکارید خطی و مشتق حاصل از استیل زدایی کیتین (موجود در اسکلت خارجی بندپایان مانند حشرات، خرچنگ ها، میگوها، لابسترها و دیواره سلولی نوع خاصی از جلبک ها) می باشد که پس از سلولز فراوان ترین پلی ساکارید موجود در طبیعت می باشد. استفاده از فیلم های بیوپلیمری به دلیل مشکلات مرتبط با عملکرد آنها، حساسیت ذاتی به آب و مقاومت نسبتا کم به ویژه در محیط های مرطوب با محدودیت هایی همراه است (Rhim و همکاران، ۲۰۰۷؛ Arora و همکاران، ۲۰۰۹؛ Azeredo، ۲۰۰۹) کیتوزان نیز از این ویژگی عمومی مستثنی نبوده و ویژگی آبدوستی و نتیجتا خصوصیات مکانیکی ضعیف آن در محیط های مرطوب و ناکافی بودن مقاومت حرارتی و سختی، کاربرد تنهای آن را در صنعت بسته بندی با مشکل روبرو کرده است. بنابراین ممکن است جهت استفاده مستقیم در تماس با غذا مناسب نباشد (Rhim و همکاران، ۲۰۰۶). کاربرد تکنولوژی نانو در این پلیمرها می تواند روش نوینی نه تنها برای

مواد بسته بندی به عنوان یک محافظ فیزیکی محصول بوده و با ایجاد شرایط فیزیکی شیمیایی مناسب منجر به افزایش زمان ماندگاری مواد غذایی می گردد. بسته بندی های تهیه شده از پلیمرهای زیستی می توانند سدی در برابر رطوبت، بخار آب، گازها و مواد محلول باشند و نیز وسیله ای مناسب برای افزودن طیف گسترده ای از افزودنی ها مانند ترکیبات ضد قارچی، آنتی اکسیدان ها، ضد میکروب ها، رنگ ها و سایر ترکیبات غذایی هستند. مزیت اصلی آنها

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد فراوری محصولات شیلاتی، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس

\* نویسنده مسئول: (Email: abdollahi.mkh@gmail.com)

۲ دانشیار گروه شیلات، دانشکده علوم دریایی و منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس.

۳ استادیار گروه مهندسی مواد و پلیمر، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت معلم سبزواری

کاربرد در بسته بندی مواد غذایی می باشد.

## مواد و روش ها

### مواد مورد استفاده در تحقیق

کیتوزان با درجه استیل زدایی ۸۵٪ و وزن مولکولی متوسط (۳۱۰KD) از شرکت سیگما خریداری گردید. نانورس از نوع  $\text{Na}^+$  مونت موریلونیت از شرکت Southern Clay (USA) و نیز اسید استیک استفاده شده در تحقیق حاضر از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

### تهیه فیلم ها

ابتدا محلول کیتوزان ۲ wt% با انحلال ۲۰ گرم پودر کیتوزان در ۱۰۰۰ میلی لیتر محلول اسید استیک (۷/۷٪) به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد و با سرعت ۱۲۰۰ دور در دقیقه تهیه گردید سپس محلول حاصل برای جداسازی مواد حل نشده با کاغذ صافی واتمن شماره ۳ فیلتر گردید. محلول نانورس در سه سطح ۱، ۳ و ۵ wt% از طریق انحلال مقدار مناسبی از نانورس در ۱۰ میلی لیتر اسید استیک (۷/۷٪) و هم زدن شدید به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیطی (XU و همکاران، ۲۰۰۵) تهیه گردید. در مرحله بعد ۲۰۰ میلی لیتر از محلول کیتوزان به آرامی به محلول نانورس اضافه شده و پس از ۴ ساعت هم زدن، محلول حاصل بکمک پمپ خلا هواگیری گردید. سپس جهت تهیه فیلم ها؛ محلول حاصل بر روی ظروف تفلونی ریخته شد و به مدت ۷۲ ساعت برای خشک شدن در دمای محیط قرار گرفت و سر انجام پس از این مدت جهت انجام تست های بعدی از روی ظروف کنده شد. با توجه به اهمیت محتوای رطوبت در نتایج تست های بعدی جهت تعدیل رطوبتی (رسیدن به وزن ثابت) فیلم ها در دسیکاتور در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی ۵۰٪ نگهداری شدند. برای ایجاد رطوبت نسبی ۵۰٪ از محلول اشباع نیترات منیزیم استفاده شد. سپس آزمون های زیر روی آنها انجام پذیرفت.

### آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

اولین آزمون در شناسایی نحوه پراکنش صفحات نانورس در بستر پلیمری و تشکیل نانوکامپوزیت آزمون پراش پرتو ایکس می باشد. این آزمون با استفاده از دستگاه Pert MPD X<sup>۲</sup> با پرتویی با طول موج ۱/۵۴۴۳۹ آنگستروم با ماده آندی کبالت در زاویه  $2\theta = 1$  درجه، در دمای محیط و با سرعت یک درجه در دقیقه مورد سنجش قرار گرفت. بسته به میزان ارتفاع قله ایجاد شده و محل شکل گیری

بهبود خصوصیات آنها فراهم کند بلکه هزینه های آنها را نیز کاهش دهد (Sorrentino و همکاران، ۲۰۰۷؛ Arora و همکاران، ۲۰۰۹؛ Azeredo، ۲۰۰۹).

نانوتکنولوژی به عنوان انقلاب بعدی در بسیاری از صنایع از جمله بسته بندی و عمل آوری غذا شناخته شده است (Chau و همکاران، ۲۰۰۷) و استفاده از آن به صورت موادی درمقیاس نانو جهت بسته بندی مواد غذایی، مهمترین کاربرد آن را در حوزه غذا در آینده نزدیک رقم خواهد زد (Bouwmeester و همکاران، ۲۰۰۹). نانوکامپوزیت یک جایگزین جدید برای روشهای سنتی بهبود خصوصیات پلیمرها به حساب می آید (Arora و همکاران، ۲۰۰۹). یک نانوکامپوزیت پلیمری؛ هیبریدی متشکل از یک ماتریس پلیمری است که بوسیله فیبرها، صفحات یا ذراتی که حداقل یک بعد در مقیاس نانو دارند تقویت شده است (Rhim و همکاران، ۲۰۰۷؛ Azeredo، ۲۰۰۹). به دلیل اندازه نانومتری ذراتی که در ماتریس پلیمری پراکنده می شوند این نانوکامپوزیت ها در مقایسه با پلیمرهای خالص یا کامپوزیت های قدیمی (میکروسکوپیکی) خصوصیات مکانیکی، حرارتی، نوری و فیزیکی شیمیایی به مراتب بهبود یافته تری را نشان می دهند که از جمله می توان به افزایش مدول، استحکام و مقاومت حرارتی و کاهش نفوذپذیری به گازها با افزودن مقادیر کم نانوذرات (معمولاً ۵ wt% یا کمتر) اشاره کرد (Rhim و همکاران، ۲۰۰۷). صنعت بسته بندی به طور خاصی توجه خود را روی ترکیبات جامد معدنی نظیر رس ها و سیلیکات ها متمرکز کرده است. علت این توجه در دسترس بودن آنها، ارزانی، بهبود آشکار خواص و توانایی عمل آوری نسبتاً ساده نانو رس ها می باشد (Azeredo، ۲۰۰۹).

نانو رس (مونت موریلونیت<sup>۱</sup>) متشکل از صفحاتی به ضخامت یک نانومتر و طول ۱۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر می باشند که موجب نسبت منظر<sup>۲</sup> بسیار بالای ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ در آنها می شود. نانورس به دلیل نسبت منظر بالا و سطح گسترده خود، که بیش از ۷۵۰ متر مربع بر گرم می باشد، به طور موثری به عنوان یک پرکننده موجب تقویت خواص پلیمرها می شود (Arora و همکاران، ۲۰۰۹؛ Azeredo، ۲۰۰۹). از آنجایی که لایه های رس سدی در برابر نفوذ گازها و بخار آب ایجاد می کند (با ایجاد فضای پر پیچ و خم)، بنابراین افزودن آن به پلیمرهای زیستی به طور موثری موجب افزایش خواص بازدارندگی آنها می گردد (Tang و همکاران، ۲۰۰۹؛ Adame و همکاران، ۲۰۰۹). بنابراین هدف از تحقیق حاضر بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی و بازدارندگی فیلم های کیتوزان از طریق افزودن نانو ذرات رس به ماتریس پلیمری و تعیین بهترین سطح نانورس قابل پراکنش کنواخت و تشکیل نانوکامپوزیت بمنظور بهینه سازی آنها برای

1. Montmorillonite

2. Aspect ratio

روکش در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد گرادیانت فشار بخاری معادل  $10^{-3} \times 2/337$  پاسکال ایجاد می کند. تغییرات وزن سلول ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت  $0/0001$  گرم اندازه گیری شد. در تمام نمونه ها با رسم منحنی تغییرات وزن سلول نسبت به زمان، یک خط راست ( $R^2 > 0/99$ ) حاصل شد. نرخ انتقال بخار آب بر حسب ( $\text{متر}^3 \text{ ثانیه}^{-1} \text{ گرم}$ ) معادل با شیب خطوط حاصله تقسیم بر سطح سلول بود و از رابطه ۱ حاصل شد. سطح سلول ها  $0/00287$  متر مربع بود.

(۱)  $\text{سطح سلول} / \text{شیب خط} = \text{نرخ انتقال بخار آب}$   
از ضرب نمودن نرخ انتقال بخار آب در ضخامت روکش ها و تقسیم آن در اختلاف فشار موجود در دو سمت روکش میزان نفوذپذیری بخار آب به دست آمد و به صورت  $\text{پاسکال}^+ \text{ متر}^+ \text{ ثانیه}^{-1} \text{ گرم}^{-1} \text{ Pas}^{-1} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1}$  گزارش شد. یک سلول اندازه گیری نفوذپذیری فاقد آب، که توسط روکش پوشانده شده بود به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. هدف اندازه گیری رطوبتی بود که جذب روکش شده اما از آن عبور نکرده بود.

### اندازه گیری خواص مکانیکی روکش ها

آزمایشات کشش با استفاده از دستگاه Instron universal testing machine (Model 200, HIWA, Iran) انجام گرفت. قبل از انجام آزمایشات کشش تمامی نمونه ها از نظر رطوبتی تعدیل گردیدند. فیلم ها به شکل مستطیل به ابعاد  $2/5 \times 10$  سانتیمتر مربع بریده شدند. فاصله بین دو فک دستگاه ۵ سانتیمتر و سرعت حرکت فک ها  $30$  میلیمتر بر دقیقه انتخاب شد. فاکتورهایی شامل حداکثر نیرو در نقطه پاره شدن، درصد کرنش در نقطه شکست (تغییر طول نمونه تقسیم بر طول اولیه ضرب در  $100$ ) با استفاده از روش شماره ASTM D882-01 از روی منحنی های نیرو بر حسب تغییر شکل به دست آمدند (ASTM, 2002). مقاومت کششی روکش ها از رابطه زیر محاسبه گردید.  
(ضخامت روکش  $\times$  عرض روکش / حداکثر نیرو در لحظه پاره شدن) = مقاومت کششی

### منحنی جذب آب

محاسبه منحنی جذب رطوبت توسط فیلم ها به کمک روش توصیف شده توسط Lavorgna و همکاران (2010) صورت گرفت. نمونه های فیلم به صورت قطعات کوچک به ابعاد  $2 \times 2$  سانتی متر برش داده شد و به مدت یک شب در دسیکاتور قرار داده شد. سپس نمونه ها با ترازوی دیجیتال با دقت  $0/0001$  توزین گردید تا وزن خشک اولیه نمونه ها محاسبه گردد و پس از آن نمونه در ظروف درب دار حاوی  $30$  میلی لیتر آب مقطر با  $\text{pH}=7$  و در دمای  $25$  درجه

قله می توان به فاصله ی صفحات نانورس و به عبارتی نحوه ی پراکنش ناذرات رس در ماتریس پلیمری و شکل گیری یا عدم شکل گیری نانوکامپوزیت پی برد که سه حالت کلی میکرو کامپوزیت، نانوکامپوزیت نفوذی و نانوکامپوزیت از نوع یکنواخت متصور است.

### آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM<sup>۱</sup>)

بررسی ریز ساختار روکش های تولیدی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی واقع در دانشگاه تربیت مدرس انجام پذیرفت. به منظور بررسی تاثیر افزودن نانوذرات مونت موریلینیت بر روی ریز ساختار روکش های تولید شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح روکش ها تهیه گردید. ابتدا روکش ها به کمک چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. پایه ها در یک دستگاه پوشش دهنده/پاشنده تا نقطه بحرانی خشک شده و به مدت پنج دقیقه با طلا پوشش داده شدند. تصویر برداری از نمونه ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی با کاربری  $20$  کیلووات و در بزرگنمایی های مختلفی انجام گرفت.

### طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR<sup>۲</sup>)

طیف FTIR در حالت عبور با استفاده از دستگاه FTIR اسپکتروفتومتر (Bruker، ساخت انگلستان) در گستره  $\text{cm}^+ 4000$  و در تفکیک پذیری  $\text{cm}^+ 4$  تعیین گردید.

### ضخامت فیلم

ضخامت نمونه ها با یک ریز سنج دیجیتالی ( $0/001$  میلی متر، Mitutoyo ساخت ژاپن) اندازه گیری شد. اندازه گیری ها در پنج نقطه از هر نمونه تکرار شد. میانگین ضخامت محاسبه شده و در تعیین مقاومت کششی و نفوذ پذیری به بخار آب استفاده گردید.

### اندازه گیری میزان نفوذ پذیری فیلم ها در برابر بخار

#### آب<sup>۳</sup>(WVTR)

برای انجام این آزمایش از روش شماره E96 مصوب ASTM استفاده گردید (ASTM, 1995). برای انجام آزمایش درون سلول های اندازه گیری نفوذ پذیری<sup>۴</sup>، آب ریخته شد. سپس سطح سلول بوسیله روکش با استفاده از پارافین مذاب پوشانده شد. سلول ها درون دسیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار گرفتند. آب در دمای  $25$  درجه سانتیگراد، رطوبت  $100\%$  ایجاد می کند. اختلاف رطوبت در دو سمت

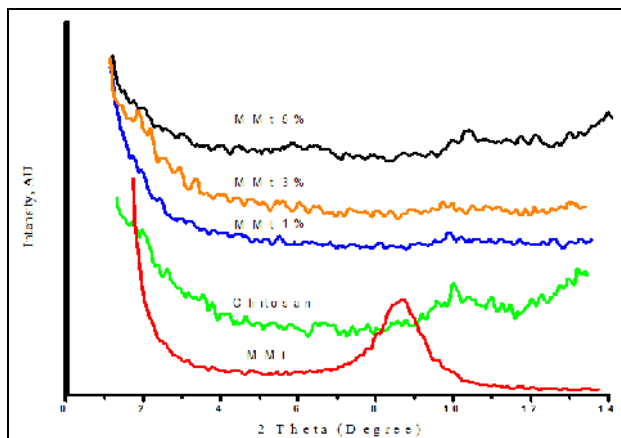
1. Scanning Electron Microscopy
2. Fourier Transform Infra Red
3. Water Vapor Transmission Rate (WVTR)
4. Diffusion cell

محتوای رطوبت فیلم نسبت به زمان از طریق فرمول زیر محاسبه گردید.

$$(1) \quad \text{وزن اولیه} - \text{وزن پس از گذشت زمان} \text{ موجود در روکش} = \text{میزان رطوبت} \times 100$$

وزن اولیه روکش

سانتی گراد قرار داده شد. به منظور تعیین میزان جذب، نمونه‌ها به صورت دوره ای از ظرف خارج شده و پس از خشک کردن سطح آنها بوسیله دستمال کاغذی مجدد توزین شده و سپس به ظرف آب بازگردانده می شد. فرآیند توزین تا زمان رسیدن نمونه‌ها به تعادل رطوبتی ادامه پیدا کرد و برای هر تیمار سه مرتبه تکرار گردید.



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس در کیتوزان خالص، مونت موریلونیت و نانوکامپوزیت های کیتوزان

همکاران، ۲۰۰۵). در غلظت ۵٪ نانورس، پیک مورد نظر به طور کامل از بین نرفت اما از شدت آن کاسته شد و به درجات پایین تر ( $d_{001} = 17/59 = 2$ ) منتقل گردید. این امر بیانگر شکل گیری نانوکامپوزیت از نوع نفوذی<sup>۳</sup> بود (شکل ۱). به عبارت دیگر نفوذ رشته های پلیمری کیتوزان به درون صفحات نانورس موجب افزایش فاصله صفحات شده است که تشکیل پیک مورد نظر در زاویه ی پایین تر و نیز با ارتفاع کمتر را سبب شده است (شکل ۱). به طور کلی با افزایش غلظت نانورس در ماتریس پلیمری، پراکنش نانوذرات دشوار می شود به گونه ای که حتی در غلظت های بالاتر از ۵٪ به سختی می توان به نانوکامپوزیت با خواص مطلوب دست یافت (Sorrentino و همکاران، ۲۰۰۷؛ Arora و همکاران، ۲۰۰۹؛ Azeredo، ۲۰۰۹).

### طیف سنجی مادون قرمز

نتایج طیف سنجی مادون قرمز فیلم کیتوزان و نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ نانورس در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک های بین فرکانس های ۳۵۰۰ و ۳۰۰۰ به ترتیب مربوط به باندهای کششی هیدروکسیل های آزاد و باندهای کششی متقارن و نامتقارن N-H در گروه آمین می باشد (Siripatrawan و همکاران، ۲۰۱۰) که در فیلم

### مقایسه آماری

جهت مقایسه فاکتورهای بیان شده و بررسی معنی داری اختلافات در سطوح مختلف نانورس از آزمون آنالیز واریانس در قالب طرح کاملا تصادفی و مقایسه میانگین ها (آزمون دانکن<sup>۱</sup>) استفاده شد. سطح معنی داری در مورد تمامی فاکتورها  $p < 0/05$  در نظر گرفته شد.

### نتایج و بحث

#### آزمون پراش XRD

نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نشان داد که مونت موریلونیت استفاده شده در این تحقیق دارای یک پیک در  $2\theta = 8/56$  می باشد که بر این اساس، فاصله صفحات نانورس معادل  $11/93$  آنگستروم بود که به کمک قانون براگ ( $d = 2$ ) که در آن طول موج پرتوتابیده شده،  $d$  فاصله صفحات و زاویه بین پرتو تابیده شده و بازتاب می باشد محاسبه گردید. منحنی های پراش در مورد غلظت های ۱ و ۳٪ نشان از حذف این پیک و در عین حال گویای پراکنش کامل صفحات نانورس در بستر پلیمری و شکل گیری نانوکامپوزیت از نوع یکنواخت<sup>۲</sup> بود. در واقع به دلیل نامنظم بودن جهات صفحات، این پیک حذف شده، توسط آزمون XRD قابل نمایش نبود (Xu و

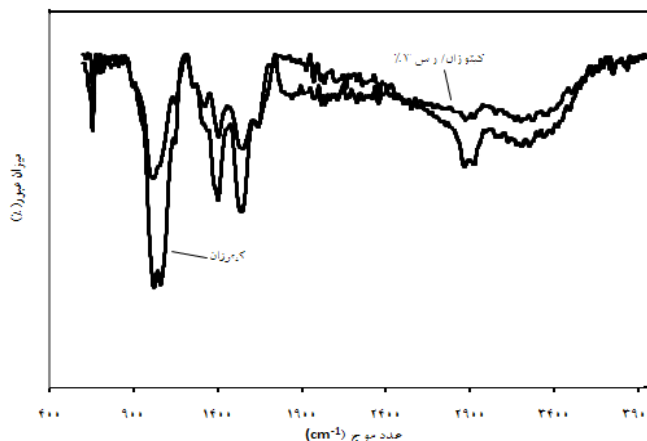
<sup>1</sup> - Duncan

<sup>2</sup> . Exofoliated

<sup>3</sup> . Intercalated

ساختار نانورس و گروه های -NH و -OH موجود در کیتوزان باشد (Wang, ۲۰۰۸). همچنین در طیف مربوط به نانوکامپوزیت -NH- باند شده به گروه ارتعاشی -OH در  $3209 \text{ cm}^{-1}$  در فیلم کیتوزان به فرکانس های پایین تر ( $3130 \text{ cm}^{-1}$ ) منتقل شده اند. این پدیده نیز نشان می دهد که گروه های -NH<sub>2</sub> و -OH در کیتوزان با گروه -OH در مونت موریلونیت واکنش داده اند (Wang و همکاران، ۲۰۰۵).

کیتوزان خالص در مقایسه با نانوکامپوزیت قوی تر بوده و بیشتر قابل تشخیص می باشد. باند ظاهر شده بین ۲۷۵۰ و ۳۰۰۰ در طیف فیلم کیتوزان مربوط به باند کششی گروه های -CH و -C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ( $\text{cm}^{-1}$ ) و  $2930^{-1}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) و  $2870^{-1}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) می باشد (Paluszkiewicz و همکاران، ۲۰۱۰). علاوه بر این دو باند قوی در ۱۵۴۱ و ۱۴۰۳ مشاهده می شود که مربوط به گروه های خمشی OH در صفحه می باشد که در نانوکامپوزیت کمتر قابل تشخیص می باشد. که می تواند ناشی از پیوند هیدروژنی بین گروه های OH فعال در



شکل ۴ الگوی طیف مادون قرمز برای فیلم کیتوزان شاهد و نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ نانورس

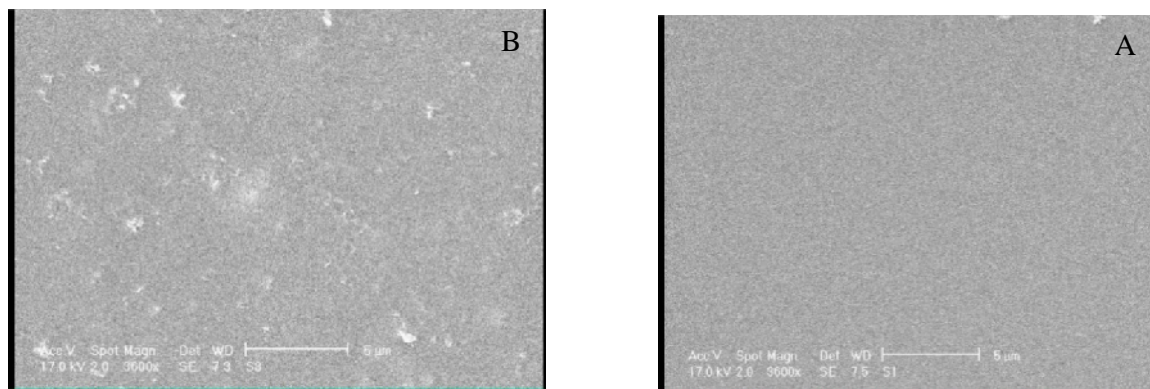
کاهش دنبال گردید. بطوریکه کمترین میزان در روکش کیتوزانی به میزان ۶۰/۹۷ مگا پاسکال و بالاترین آن در روکش کیتوزانی حاوی ۳٪ درصد نانورس به میزان ۶۹/۲۳ مگا پاسکال مشاهده شد. افزایش میزان مقاومت کششی تا غلظت ۳٪ می تواند ناشی از پراکنش یکنواخت نانوذرات و شکل گیری نانوکامپوزیت از نوع یکنواخت باشد. کاهش میزان مقاومت کششی تا ۵٪ ممکن است ناشی از افزایش قدرت جذب نانوذرات نسبت به همدیگر در زمان زیاد بودن میزان آنها به اندازه کافی بوده باشد (Xu و همکاران، ۲۰۰۵). همچنین نانورس به دلیل نسبت منظر بالا و سطح گسترده خود که بیش از ۷۵۰ متر مربع بر گرم می باشد به طور موثری به عنوان یک پرکننده موجب تقویت خواص پلیمر می شود (Azeredo, ۲۰۰۹). نتایج آزمون FTIR نشان داد که پلیمر کیتوزان به طور موثری از طریق پیوند هیدروژنی با صفحات نانورس واکنش داده است که در نهایت توانسته است یک ساختار به هم پیوسته و یکنواختی را بکمک اتصالات عرضی میان رشته های پلیمر ایجاد کند که نمای سطحی ارائه شده از نانوکامپوزیت این نتایج را تایید کرد. این ساختار به هم فشرده و یکنواخت نیز می تواند عامل بهبود خواص مکانیکی توسط نانوذرات رس بوده باشد (Ojagh و همکاران، ۲۰۱۰).

### ریز ساختار (میکروسکوپ الکترونی)

در شکل ۳، A و B به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح روکش کیتوزانی شاهد (فاقد نانورس) و B تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت کیتوزان حاوی ۳٪ نانورس را نشان می دهند. همانطور که مشاهده می شود هر دو روکش کیتوزانی شاهد و نانوکامپوزیت حاوی مونت موریلونیت فشرده بوده و نمای سطحی بدون ترک (منفذ) بودند. همچنین ذرات نانورس به طور مناسبی در ماتریس پلیمری توزیع شده اند. لذا افزایش نانورس موجب تخریب ساختار روکش ها نشد. نتایج تحقیق حاضر با نتایج Rhim و همکاران (۲۰۰۶) و Casargo و همکاران (۲۰۰۹) همخوانی داشت.

### خواص مکانیکی فیلم ها

در جدول ۱ نتایج ضخامت، مقاومت کششی و درصد کرنش در نقطه شکست فیلم های تولیدی مشاهده می شود. کیتوزان خالص دارای مقاومت کششی ۶۰/۹۷ مگا پاسکال و درصد افزایش طول به میزان ۳/۹۶ بود. مقاومت کششی روکش ها به شکل قابل ملاحظه ای با افزایش مونت موریلونیت به میزان ۳٪ افزایش یافت ( $0/05 < p$ ) و پس از آن با افزایش غلظت مونت موریلونیت تا میزان ۵٪ با یک



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح روکش کیتوزانی شاهد (A) و نانوکامپوزیت کیتوزان/ نانورس (B)

جدول ۱. ضخامت و ویژگی‌های مکانیکی روکش‌های تولیدی

نوع روکش	ضخامت (میکرومتر)	مقاومت کشی (مگا پاسکال)	درصد افزایش طول
کیتوزان	۴۹/۲۸ ± ۹/۴۵ <sup>a</sup>	۶۰/۸۰ ± ۸/۶۰ <sup>b</sup>	۳/۷۹ ± ۰/۵۴ <sup>a</sup>
کیتوزان/ رس ۱٪	۵۰/۶۶ ± ۶/۶۱ <sup>a</sup>	۶۳/۷۴ ± ۳/۳۸ <sup>b</sup>	۳/۵۶ ± ۰/۵۴ <sup>a</sup>
کیتوزان/ رس ۳٪	۵۱/۸۶ ± ۷/۹۱ <sup>a</sup>	۷۲/۵۴ ± ۱/۴۶ <sup>a</sup>	۳/۴۴ ± ۰/۲۲ <sup>a</sup>
کیتوزان/ رس ۵٪	۵۲/۴۵ ± ۸/۴۵ <sup>a</sup>	۶۹/۳۳ ± ۵/۲۲ <sup>b</sup>	۳/۰۲ ± ۰/۵۲ <sup>a</sup>

حروف مختلف در هر ستون نشان از وجود تفاوت معنی دار در روکش‌های مختلف است.

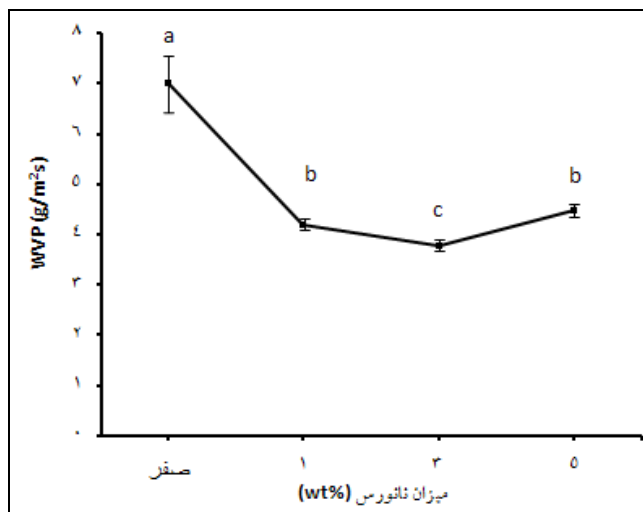
های ۱ و ۳٪ رس به اثبات رساند. همچنین از آنجایی که لایه‌های رس سدی در برابر آب ایجاد می‌کند آن را مجبور می‌کند تا فضای پر پیچ و خمی را طی کند، بنابراین افزودن آن به پلیمر موجب افزایش خواص بازدارندگی آن می‌شود (Sinha Ray و همکاران، ۲۰۰۳؛ Adame و همکاران، ۲۰۰۹؛ Pavlidou و همکاران، ۲۰۰۸). اندک افزایش مشاهده شده در نانوکامپوزیت حاوی ۵٪ نانورس می‌تواند مرتبط با نوع نانوکامپوزیت شکل گرفته باشد. نتایج XRD نشان داد که یک ساختار نفوذی همراه با مقداری پراکنش در نانوکامپوزیت حاوی ۵٪ نانورس شکل گرفته است. از طرف دیگر انتقال بخار آب از طریق بخش آبدوست فیلم صورت می‌گیرد و به نسبت ترکیبات آبدوست و آبگریز فیلم بستگی دارد. از آنجایی که ذرات نانورس آبدوست می‌باشد ممکن افزایش مشاهده شده در غلظت ۵٪ نانورس ناشی از افزایش میزان ترکیبات آبدوست در فیلم باشد.

منحنی جذب رطوبت ابزاری است برای تعیین خواص جذب رطوبت در فیلم، که در نهایت به درون سیستم بسته بندی منتقل شده و در تماس با ماده غذایی قرار می‌گیرد (Srinivasa و همکاران، ۲۰۰۷). نتایج درصد جذب رطوبت نسبت به زمان در فیلم‌های کیتوزان خالص و نانوکامپوزیت‌های آن نسبت به زمان در شکل ۵ نشان داده شده است.

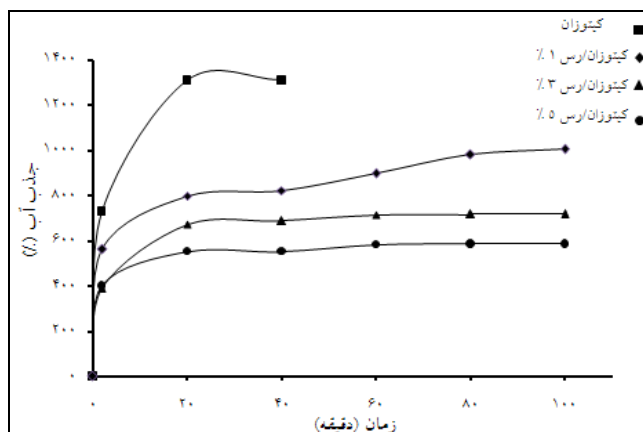
### نفوذ پذیری به بخار آب

نفوذپذیری به بخار آب یک روش ساده اندازه‌گیری میزان نفوذ و عبور رطوبت به داخل یک ماده است. نتایج ارائه شده در شکل ۴ نشان می‌دهد که میزان نفوذپذیری به بخار آب در روکش‌های نانوکامپوزیتی بطور چشمگیری کمتر از روکش کیتوزانی بود ( $p < 0.05$ ) بطوریکه این میزان در روکش کیتوزان (۷/۰۱ × ۱۰<sup>-۶</sup> پاسکال × متر<sup>۲</sup> ثانیه گرم) بود در حالیکه در روکش‌های حاوی ۱، ۳ و ۵٪ رس به میزان ۳/۴۵، ۳/۸۵ و ۴/۴۲ (۱۰<sup>-۶</sup> × پاسکال × متر<sup>۲</sup> ثانیه گرم) کاهش یافت. همانطور که گفته شد میزان نفوذپذیری به بخار آب در روکش‌های نانوکامپوزیتی کمتر از روکش کیتوزانی بود و در روکش‌های نانوکامپوزیتی با افزایش غلظت نانورس تا ۳٪ به میزان زیادی (۴۵٪) کاهش یافت ( $p < 0.05$ ) و پس از آن با یک روند افزایشی تا ۵٪ دنبال شد ولی در مجموع کمترین میزان نفوذ پذیری در نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ نانورس مشاهده شد که با نتایج Casariego و همکاران (۲۰۰۹) همخوانی داشت.

کاهش مشاهده شده در میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های نانوکامپوزیتی به نظر می‌رسد که به دلیل حضور نانوذرات با نسبت منظر زیاد باشد که به طور یکنواختی در ماتریس پلیمری پراکنده شده اند (Cussler و همکاران، ۱۹۸۸). همان طور که پیش از این بیان شد نتایج آزمون XRD این پراکنش یکنواخت را در غلظت



شکل ۴ میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم کیتوزان شاهد و نانوکامپوزیت های آن



شکل ۵ منحنی جذب آب نسبت به زمان در فیلم کیتوزان شاهد و نانوکامپوزیت های آن

### نتیجه گیری

تحقیق حاضر نشان داد که افزودن نانوذرات رس در مقادیر کم به طور قابل ملاحظه ای موجب بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی فیلم های کیتوزانی شده و از میزان حساسیت آنها نسبت به رطوبت بکاهد. همچنین آزمون های پراش پرتو ایکس و طیف سنجی مادون قرمز اثبات کردند که نانوذرات رس می توانند به طور یکنواخت در بستر پلیمر کیتوزان توزیع شده و به شکل مناسبی با رشته های پلیمری واکنش دهند. با توجه به نتایج این مطالعه به نظر می رسد نانوکامپوزیت زیست تخریب پذیر کیتوزان/ رس پتانسیل های فراوانی جهت کاربرد در بسته بندی مواد غذایی دارد، بنابراین توصیه می شود قابلیت آن در نگهداری مواد غذایی در تحقیقی جداگانه مورد بررسی قرار گیرد.

فیلم شاهد در لحظات اولیه به میزان زیادی (۱۴۰۰٪) آب جذب کرده و متورم شد و پیش از رسیدن به تعادل متلاشی شد. اما همه نانوکامپوزیت ها به تعادل رسید و میزان آب جذب کرده به مراتب کمتر از فیلم کیتوزان شاهد بود. نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ نانورس کمترین میزان جذب آب را داشت. همانطور که نتایج آزمون FTIR نشان داد افزودن نانورس از طریق پیوند های هیدروژنی و کووالانسی با شبکه کیتوزانی موجب کاهش گروه های هیدروژنی آزاد و در دسترس جهت تشکیل پیوند های آبدوست با آب شده است که نهایتاً موجب کاهش جذب آب توسط فیلم های کیتوزانی شده است (Siripatrawan, ۲۰۱۰). این پدیده می تواند دلیل احتمالی کاهش درصد جذب رطوبت در نانوکامپوزیت ها بوده باشد.

## منابع

- Adame, D., & Beall, G. (2009). Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 545-552.
- Arora, A., & Padua, G. (2009). Review: Nanocomposites in Food Packaging. *Journal of Food Science*, 75(1), 43-49.
- ASTM (1995). Standard test methods for water vapor transmission of material, E 96-95. Annual book of ASTM, American Society for Testing and Material. Philadelphia, PA.
- ASTM. (2002). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Annual book of ASTM. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Material.
- Azeredo, H. (2009). Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 42(9), 1240-1253.
- Bouwmeester, H., Dekkers, S., Noordam, M., Hagens, W., Bulder, A., de Heer, C., ten Voorde, S., Wijnhoven, S., Marvin, H., & Sips, A. (2009). Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 53(1), 52-62.
- Casariogo, A., Souza, B., Cerqueira, M., Teixeira, J., Cruz, L., Díaz, R., & Vicente, A. (2009). Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, 23(7), 1895-1902.
- Chau, C., Wu, S., & Yen, G. (2007). The development of regulations for food nanotechnology. *Trends in Food Science & Technology*, 18(5), 269-280.
- Cussler, E., Hughes, S., Ward III, W., & Aris, R. (1988). Barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 38(2), 161-174.
- Lavorgna, M., Piscitelli, F., Mangiacapra, P., & Buonocore, G. G. (2010). Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, 82(2), 291-298.
- Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H., & Hosseini, S. M. H. (2010). Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chemistry*, 122(1), 161-166.
- Paluszkiwicz, C., Stodolak, E., Hasik, M., & Blazewicz, M. (2010). FTIR study of montmorillonite-chitosan nanocomposite materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. doi:10.1016/j.saa.2010.08.053.
- Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33(12), 1119-1198.
- Rhim, J., Hong, S., Park, H., & Ng, P. (2006). Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54(16), 5814-5822.
- Rhim, J., & Ng, P. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4), 411-433.
- Sinha Ray, S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539-1641.
- Siripatrawan, U., & Harte, B. R. (2010). Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids*, 24(8), 770-775.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G., & Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging



applications. *Trends in Food Science & Technology*, 18(2), 84-95.

Srinivasa, P. C., Ramesh, M. N., & Tharanathan, R. N. (2007). Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloids*, 21(7), 1113-1122.

Tang, C., Chen, N., Zhang, Q., Wang, K., Fu, Q., & Zhang, X. (2009). Preparation and properties of chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions. *Polymer Degradation and Stability*, 94(1), 124-131.

Wang, X., Du, Y., & Luo, J. (2008). Biopolymer/montmorillonite nanocomposite: preparation, drug-controlled release property and cytotoxicity. *Nanotechnology*, 19(6), 065707. doi: 10.1088/0957-4484/19/6/065707.

Wang, S., Shen, L., Tong, Y., Chen, L., Phang, I., Lim, P., & Liu, T. (2005). Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 90(1), 123-131.

Xu, Y., Ren, X., & Hanna, M. (2005). Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(4), 1684-1691.