



اثر نسبت ترکیبی کیتوسان - نانورس بتونیت بر خواص مکانیکی، نفوذپذیری به بخار آب و ریز ساختار فیلم نانو کامپوزیت

سیدجعفر هاشمی^{۱*}، مارکوس نوس^۲، میتسووشی ناکاجیما^۲

^۱ استادیار گروه بیوسیستم، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

^۲ استاد گروه علوم زیستی، دانشکده علوم بیولوژی کشاورزی، دانشگاه تسوکوبا، ژاپن

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۶/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۹/۰۷

چکیده

سابقه و هدف: فیلم‌های برپایه بیوپلیمر کیتوسان در حد وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند تا بتوانند به‌عنوان جایگزین فیلم‌های پلاستیکی مورد استفاده قرار گیرند. این نوع فیلم‌های پلی‌ساکاریدی، بعلاوه ماهیت هیدروفیلیکی که دارند ویژگی‌های مکانیکی ضعیفی در شرایط مرطوب دارند که کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند. افزودن نانو مواد بیوپلیمر پایه، که به‌عنوان فیلم‌های نانو کامپوزیت شناخته می‌شود، یکی از روش‌های مؤثر در بهبود خواص کاربردی، فیزیکی-مکانیکی، و نفوذ ناپذیری به آب در فیلم‌های بیوپلیمری است. در تحقیق حاضر اثر غلظت‌های مختلف نانو رس بتونیت و کیتوسان بر نفوذپذیری به بخار آب، خواص مکانیکی و مورفولوژی فیلم‌های قالبگیری شده نانو کامپوزیتی کیتوسان/نانورس مورد ارزیابی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها: در ابتدا، محلول‌های آبی بیوپلیمر کیتوسان با غلظت‌های ۲ و ۳ درصد (وزنی/حجمی) محلول فیلم ساز و محلول نانو رس بتونیت با نسبت ۱ و ۳ درصد (وزنی بر پایه کیتوسان) بطور جداگانه تهیه شدند. برای تهیه نانو کامپوزیت، محلول تهیه شده کیتوسان به محلول نانو رس در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد اضافه گردید. فیلم‌ها به روش قالبگیری محلول نانو کامپوزیتی تهیه گردیدند. همچنین فیلم‌های شاهد از بیوپلیمر کیتوسان خالص در دو نسبت ۲ و ۳ درصد تهیه شد. میزان ممانعت به نفوذ بخار آب، استحکام کششی، درصد ازدیاد طول و ریز ساختار فیلم نانو کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که غلظت نانو رس تأثیر بسیار معنی‌داری ($P < 0/01$) بر نفوذپذیری بخار آب و استحکام کششی فیلم‌های نانو-کامپوزیت کیتوسان داشته‌است. با افزودن نانو رس بتونیت به ماتریکس کیتوسان در غلظت ۱ درصد، استحکام کششی فیلم‌ها به ترتیب در کامپوزیت کیتوسان ۲ درصد - نانورس و کامپوزیت کیتوسان ۳ درصد - نانورس به ۰/۶۶ و ۰/۳۵ مگاپاسکال افزایش و درصد کشیدگی فیلم‌ها به ترتیب حدود ۸/۸ و ۶/۴۷ درصد کاهش یافت. با افزایش بیشتر میزان نانو رس به ۳ درصد، میزان نفوذپذیری به بخار آب و کشیدگی و به همراه آن میزان استحکام کششی فیلم‌های نانو کامپوزیت کاهش یافت. با استناد به میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، فیلم نانو کامپوزیت محتوی ۱ درصد نانورس در مقایسه با فیلم شاهد در هر دو غلظت کیتوسان دارای ساختار غیر یکنواخت‌تری بود. با افزایش غلظت نانورس به ۳ درصد، ساختار فیلم متخلخل‌تر شده که با کاهش استحکام کششی همراه بود.

نتیجه‌گیری: بر اساس یافته‌های این پژوهش، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن نانورس به بیوپلیمر کیتوسان، سبب اصلاح خواص مکانیکی، مورفولوژیکی و نفوذپذیری بخار آب فیلم‌های نانو کامپوزیت کیتوسان می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: کیتوسان، نفوذپذیری به بخار آب، نانو رس بتونیت، نانو کامپوزیت، میکروسکوپ الکترونی روبشی

* مسئول مکاتبه: j.hashemi@sanru.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر توجهات قابل ملاحظه‌ای به فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی بواسطه مزایای فراوان آن در مقایسه با فیلم‌های مصنوعی معطوف گشته است. فیلم‌های برپایه پلیمرهای طبیعی با خواص زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری به‌عنوان جایگزین پلاستیک‌های مصنوعی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این نوع بسته بندی‌ها با اصلاح انتقال جرم بین مواد غذایی و اتمسفر محیط و یا بین اجزای سازنده محصول غذای قادر به کنترل تغییرات فیزیکی، میکروبی و شیمیایی در محصولات غذایی می‌باشند. همچنین با اصلاح و کنترل شرایط سطحی مواد غذایی، به انتشار آهسته ترکیبات عطر و طعم و محدود کردن مهاجرت رطوبت و چربی ترکیبات مواد غذایی کمک می‌کنند (۱، ۲، ۳). موارد مذکور از جمله دلایل افزایش رویکرد بکارگیری فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی در صنایع غذایی می‌باشند.

فیلم‌های پلیمری با منشأ بیولوژیک می‌توانند از گروه ترکیبات پلی ساکاریدی و یا پروتئینی باشند (۴). کیتوسان، پلی ساکارید خطی با فرمول [بتا-۱-۴-۲-آمینو-۲-اکسی-۲-گلوکوپیرانوز] مشتق داستیله از کیتین است که به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی چون عدم سمیت، زیست‌سازگاری، زیست‌تجزیه پذیری، با کارکرد طبیعی و پتانسیل ضد میکروبی شناخته شده و بسیار حائز اهمیت می‌باشد (۵، ۶ و ۷).

کیتوسان همانند بسیاری از فیلم‌های پلی ساکاریدی، به‌علت ماهیت هیدروفیلیک و تعداد زیاد اتصالات هیدروژنی موجود در آن، دارای خواص ممانعتی ضعیف به رطوبت، خواص مکانیکی پایین و پایداری حرارتی کم می‌باشد که این نقاط ضعف کاربرد آن را در فیلم‌های خوراکی محدود نموده است (۸). یکی از روش‌های مؤثر در بهبود خواص فیزیکی،

کاربردی و بازدارندگی فیلم‌های کیتوسان تهیه فیلم‌های هیبریدی بیوپلیمر با پرکننده‌های نانومتری است که بعنوان فیلم‌های نانو کامپوزیت شناخته می‌شود. در سال‌های اخیر، فیلم‌های نانو کامپوزیتی بواسطه خواص حرارتی و مکانیکی قابل رقابت با فیلم‌های پلیمر مصنوعی مورد توجه ویژه محققین قرار گرفته‌اند (۹). در این بین نانومواد بویژه نانو لایه‌های سیلیکات بواسطه جایگزینی ارگانیکی یون‌های سدیم در لایه‌های داخلی با کاتیون‌های آلی مختلف و ساخت پلیت‌های سازگار با پلیمرهایی همانند کیتوسان، توانایی اصلاح خواص مکانیکی فیلم را دارا می‌باشند (۱۰ و ۱۱). سطح لایه‌های سیلیکات دارای بار منفی و درصد ضعیفی بار مثبت در حاشیه لایه‌ها می‌باشد (۱۲). لایه‌های سیلیکات رس می‌تواند جدا شود و حین هیدراسیون به فرم ساختمان سه بعدی درآید. نانورس‌ها همانند هکتوریت، ساپونیت، بنتونیت، و مونت‌موریلونیت موادی با نسبت ابعادی و سطح ویژه بالایی می‌باشند و به همین دلیل ویژگی‌های منحصربفردی در ترکیب با بیوپلیمرهای سازگار با خود ایجاد می‌کنند. از میان رس‌ها در مقیاس نانو، مونت‌موریلونیت بطور ویژه مورد توجه محققین قرار گرفته است (۱۳ و ۱۴). از جمله یخیانگ و همکاران (۲۰۰۵) در تحقیقی پیرامون خصوصیات فیلم نانو کامپوزیت کیتوسان/ نانورس مونت‌موریلونیت گزارش نمودند که با افزودن نانورس تا کمتر از ۵ درصد، استحکام کششی فیلم نانو کامپوزیت افزایش یافته و توزیع نانورس در ماتریکس کیتوسان بصورت ساختار ورقه‌ای بوده که سازگاری مناسب و بالای بیوپلیمر و نانو رس را نشان می‌دهد (۱۱).

بر اساس تحقیقات مختلف کیتوسان با انواع رس از جمله مونت‌موریلونیت^۱ (۱۵)، ماگادیت (۱۶) و هکتوریت (۱۷) نیز بر همکنش خوبی نشان داده

1. Montmorillonite (MMT)

استیک یک درصد (حجمی / حجمی) حل کرده و محلول به مدت دو ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد توسط همزن مغناطیسی - حرارتی (رکسیم، مدل RSH-1DR، توکیو، ژاپن) مخلوط و در ادامه ppm ۱۰۰۰ توپین-۲۰ به محلول اضافه شده و در همان دما به مدت ۲ ساعت همزدن ادامه یافته و در پایان گلیسرول (سه درصد حجمی / حجمی) به‌عنوان نرم‌کننده به محلول اضافه و برای ۱۰ ساعت در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. محلول نانو رس با دو نسبت یک و سه درصد (وزنی / حجمی) با استفاده از پودر نانو رس در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر برای ۱۲ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد و سپس محلول آماده شده کیتوسان به آرامی به محلول نانو رس اضافه و در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۲ ساعت همزنی در همزن مغناطیسی - حرارتی ادامه یافت تا کاملاً حل گردد (۱۹ و ۲۰). جهت خارج کردن ذرات حل نشده پس از پایان فرآیند همزنی، محلول نانوکامپوزیت در میکروسانتریفیوژ (شرکت تومی، MX-307، ژاپن) به مدت ۱۰ دقیقه با ۶۰۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت (۲۰). میانگین pH محلول اولیه و نانوکامپوزیت با استفاده از pH متر رومیزی آزمایشگاهی (متروهم ۸۲۷، زوریخ، سوئیس) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در محدوده ۴/۲ تا ۴/۹ تعیین شد. حجم معین و ثابتی از محلول نانوکامپوزیت کیتوزان/رس بر پلیت آلومینیومی (۱۳×۱۰ سانتی‌متر مربع) (شرکت شیمیزو، هیروشیما، ژاپن) ریخته و بطور یکنواخت پخش گردید. پلیت‌ها در آون (شرکت یاماتو، Dx602، توکیو، ژاپن) در دمای ۷۲ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۰ ساعت اینکوبه شد (۱۷). فیلم‌های تهیه شده از کیتوسان خالص با غلظت دو و سه درصد (وزنی / حجمی) به‌عنوان تیمار شاهد لحاظ گردیدند. بعد از اتمام فرآیند خشک شدن، فیلم‌های حاصل با دقت از سطح پلیت جدا شده و پس از

است. با وجود گستردگی تحقیقات صورت گرفته در فیلم‌های نانوکامپوزیتی لیکن به طور مشخص در زمینه اثر نسبت ترکیبی مختلف کیتوسان و نانورس بنتونیت بر خواص مکانیکی، بازدارندگی بخار آب و تغییرات ریزساختار فیلم تحقیقی صورت نگرفته است. بنتونیت از کانی‌های گروه اسمکتیت^۱ متشکل از لایه‌های غنی از مونتموریونیت - بدلیت و چندین کانی دیگر است. از خواص مهم این کانی‌ها می‌توان به جانمایی یونی، خاصیت شکل‌پذیری، انبساط و انقباض یونی آنها اشاره داشت. میزان خواص بنتونیت به ترکیب شیمیایی و ساختمان آنها بستگی دارد. در نوع سدیم دار میزان جذب یونی، شکل‌پذیری، انبساط و انقباض بیشتر از نوع کلسیم دار آن است. در نتیجه قابلیت ترکیب آنها با بیوپلیمر افزایش می‌یابد (۱۸). بنابراین هدف از تحقیق حاضر (الف) تولید فیلم‌های ترکیبی بر پایه کیتوسان و نانورس بنتونیت در غلظت‌های مختلف و (ب) ارزیابی خواص مکانیکی، خواص بازدارندگی بخار آب و ریزساختار فیلم‌های نانوکامپوزیتی کیتوسان-نانورس بنتونیت و مقایسه با فیلم شاهد کیتوسان می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد: در این تحقیق از کیتوسان با وزن مولکولی ۵۰ کیلودالتون با درجه داستیلاسیون ۷۵ درصد (شرکت سیگما آلدریچ، توکیو، ژاپن)، نانورس هیدروفیلیک بنتونیت (شرکت سیگما آلدریچ، کالیفرنیا، آمریکا)، اسیداستیک، توپین-۲۰، گلیسرول، نیترات منیزوم ۶ آبه و کلرید کلسیم (شرکت شیمیزو، توکیو، ژاپن) استفاده شد.

آماده سازی فیلم: جهت تهیه محلول پایه پلیمری کیتوسان با غلظت دو و سه درصد (وزنی / حجمی) مقدار دو و سه گرم کیتوسان را در ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید

ترسیم گردید. شیب منحنی افت وزن تابعی از زمان بوده و این شیب بعنوان انتقال بخار آب^۱ در نظر گرفته شد. همچنین میزان انتقال بخار آب با استفاده از رابطه ۲ محاسبه می‌گردد:

$$WVTR = \frac{(W_1 - W_2)}{tA} \quad \text{رابطه (۲)}$$

آزمون مکانیکی: آزمون‌های مکانیکی فیلم‌ها بر طبق روش ASTM به شماره D882-00 (۲۰۰۲) صورت گرفت. فیلم‌ها در قطعات ۱×۶ سانتی‌متر بریده شده و تحت شرایط رطوبت نسبی ۵۰ درصد و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مشروط شدند. خواص مکانیکی نمونه‌های فیلم شامل استحکام کششی و درصد کشیدگی با دستگاه رئومتر (شرکت شیباکو، Z1702، توکیو، ژاپن) تعیین شد. فیلم‌های نانوکامپوزیتی بریده شده با قالب استاندارد، با نرخ ثابت ۲ سانتی‌متر بر دقیقه در دمای اتاق توسط دستگاه رئومتر کشیده و استحکام کششی اندازه‌گیری شد. درصد ازدیاد طول (E٪) در نقطه پارگی فیلم را به صورت نسبت تغییر طول اولیه به طول نهایی به طول اولیه نمونه محاسبه و صورت درصد بیان گردید.

بررسی ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی: ساختار نانورس خالص و سطح مقطع از فیلم نانوکامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (شرکت هیتاچی، مینی اسکوپ TM 1000، ژاپن) مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا فیلم‌ها روی پایه آلومینیومی به قطر ۱۰ میلی‌متر در دو وضعیت پشت و رو توسط چسب نقره نصب گردید. پایه‌ها در یک دستگاه پوشش دهنده / پاشنده طلا تا نقطه بحرانی خشک شده و به مدت ۳ دقیقه در ۲۰ کیلوولت در شرایط اتمسفری آرگون جهت افزایش قابلیت هدایت سطحی با طلا پوشش داده شدند. تصویربرداری از

مشروط شدن ضخامت متوسط آن‌ها در نقاط مختلف با استفاده از کولیس دیجیتال (شرکت اینسایز، 100A-111، سوژو، چین) اندازه‌گیری و ثبت گردید. مشروط سازی فیلم‌های تهیه شده قبل از انجام آزمون‌ها بر اساس استاندارد ASTM D882-02 (2002) انجام شد (۲۱). مشروط کردن فیلم‌ها در رطوبت نسبی ۵۰ درصد و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با قرار دادن فیلم در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترا منیزیم به مدت ۴۸ ساعت انجام گرفت.

آزمون‌ها

نفوذپذیری به بخار آب: نفوذپذیری به بخار آب با استفاده از روش استاندارد ژاپن (JIS, K7129) انجام شد (۲۲). پیاله‌ها (شرکت یاماتو، JIS-K7129، توکیو، ژاپن) به شکل استوانه (۷ سانتی‌متر قطر و ۱/۲ سانتی‌متر عمق) و توسط حلقه پوششی محکم شدند. پس از پر شدن پیاله‌ها با کلرید کلسیم فیلم در دهانه پیاله جایگیری، سپس با پارافین مهر و موم گردید و در نهایت در دسیکاتور با محلول اشباع کلرید سدیم (دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۷۵ درصد) قرار داده شد. وزن پیاله‌ها در فواصل زمانی ۱۲ تا ۴۸ ساعت اندازه‌گیری و نفوذ پذیری بخار آب نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از رابطه ۱ به شرح زیر محاسبه گردید که در آن: WVP قابلیت نفوذپذیری بخار آب (g) ، L: ضخامت فیلم (m) : مساحت پیاله‌ها (m²) و P: اختلاف فشار داخل و خارج پیاله‌ها (Pa) فشار اتمسفر بیرون معادل 10⁵ پاسکال در نظر گرفته شد.

$$WVP = \frac{WL}{tAP} \quad \text{رابطه (۱)}$$

تغییرات وزن پیاله‌ها نسبت به زمان اندازه‌گیری و

1. WVTR
2. Scanning electron microscopy (SEM)

استفاده از آنالیز واریانس و آزمون حداقل تفاوت معنی دار (LSD) در سطح احتمال پنج درصد بررسی شد.

نتایج و بحث

نتایج اثر نسبت ترکیبی کیتوسان و نانورس بتونیت و اثرات متقابل آنها بر نفوذپذیری بخار آب، استحکام کششی، درصد کشیدگی و ضخامت فیلم‌های نانوکامپوزیتی در جدول ۱ نشان داده شده است. جزییات اثر تیمارها در ادامه توضیح داده می‌شود.

نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌های $500\times$ و $1000\times$ انجام گرفت.

تجزیه و تحلیل آماری

این تحقیق به روش آماری فاکتوریل با دو متغیر (کیتوسان در دو سطح و نانورس در سه سطح) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. فیلم‌ها با دو سطح کیتوسان دو و سه درصد بدون نانورس بعنوان تیمار شاهد می‌باشد. داده‌های حاصل از نمونه‌برداری‌ها در نرم‌افزار اکسل (۲۰۰۳) ثبت شد و با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۶ تجزیه و تحلیل آماری صورت گرفت. اختلاف میان تیمارها با

جدول ۱: نتایج تجزیه واریانس خواص اندازه‌گیری شده فیلم‌های نانو کامپوزیت

Table 1: Analysis of variance from the measured properties of nanocomposite films

میانگین مربعات (MS)				درجه آزادی	منبع تغییرات
ضخامت (Thickness)	درصد کشیدگی (Elongation)	استحکام کششی (Tensile Strength)	نفوذپذیری بخار آب (Water Vapor Permeability)	Degree of freedom	(Sources of variation)
50.17 ^{ns}	20.54 ^{ns}	0.24 ^{ns}	21.12**	1	کیتوسان (CM) (Chitosan)
2759.3 ^{ns}	102.64 ^{ns}	0.39*	58.8**	2	نانورس (NB) (Nanoclay)
43/48 ^{ns}	13.87 ^{ns}	0.04 ^{ns}	28.3**	2	CM×NB
1618.73	34.75	0.1	0.59	2	خطای آزمایش
25.45	24.22	24.27	14.73		(/.) C.V

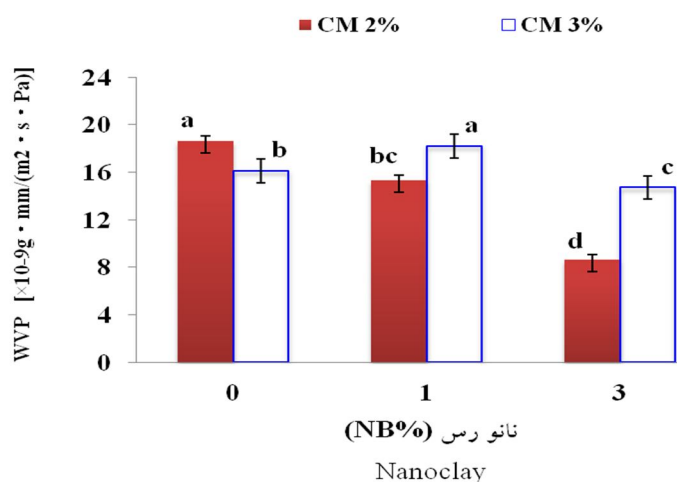
علائم * و ** به ترتیب مبین معنی‌داری در سطح احتمال ۰/۰۵ و ۰/۰۱ می‌باشد و ^{ns}، غیر معنی‌دار بودن آماری را نشان می‌دهد.

*, **: Significant differences at $p<0.05$ and $p<0.01$, respectively. NS: non significant.

نفوذپذیری بخار آب نشان داده شده است. این موضوع بیانگر تأثیر بالای غلظت‌های مختلف نانورس بر میزان نفوذپذیری بخار آب فیلم‌ها در کیتوسان با غلظت دو درصد است. بر اساس نتایج، در شرایطی که از نانورس استفاده نشود، افزودن غلظت کیتوسان از دو به سه درصد موجب کاهش ۱۳ درصدی نفوذپذیری بخار آب شده است، در حالی که در غلظت‌های یک و سه درصد نانورس، افزودن غلظت کیتوسان میزان این پارامتر را در فیلم‌های نانوکامپوزیت به ترتیب حدود ۲۰ و ۷۰ درصد افزایش

نفوذپذیری بخار آب: همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، نفوذپذیری بخار آب برای فیلم شاهد کیتوسان با غلظت وزنی دو و سه درصد به ترتیب $18/6 \times 10^{-9}$ و $16/1 \times 10^{-9}$ $g \times mm / (m^2 \times s \times Pa)$ می‌باشد. در فیلم‌های برپایه کیتوسان دو درصد، با افزایش غلظت نانورس میزان نفوذپذیری بخار آب به‌طور کاملاً معنی‌داری ($P < 0/01$) کاهش یافته به‌طوری‌که برای نانوکامپوزیت کیتوسان دو درصد در ترکیب با سطوح یک و سه درصد وزنی نانورس به ترتیب حدود ۱۸ درصد و ۵۴ درصد کاهش

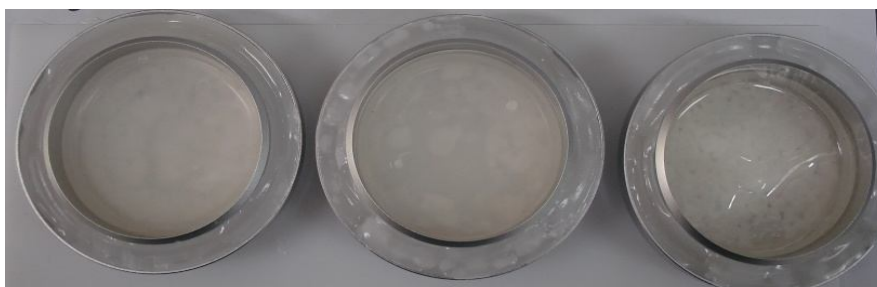
داد. بنظر می‌رسد خواص بازدارندگی فیلم‌های نانوکامپوزیتی مورد بررسی بیشتر تحت تأثیر برهمکنش غلظت‌های مختلف نانورس و کیتوسان سه درصد قرار می‌گیرد.



شکل ۱: نفوذپذیری بخار آب (WVP) فیلم‌های نانوکامپوزیت

Figure 1. Water Vapor Permeability (WVP) of the nanocomposite films

با بررسی شرایط فیلم نانوکامپوزیتی طی زمان مشاهده شد که پس از یک هفته (شکل ۲) نمونه فیلم شاهد (کیتوسان خالص) به طور کامل شکاف برداشته، در حالی که نمونه پوشش داده شده با نانوکامپوزیت دو درصد کیتوسان و سه درصد نانورس بدون آسیب بود. وزن هر دو نمونه نانوکامپوزیتی با یک و سه درصد نانورس و شاهد با جذب رطوبت افزایش یافته اما میزان جذب در بین نمونه‌ها متفاوت بوده است؛ بطوریکه وزن نمونه شاهد بالاترین و پس از آن نمونه نانوکامپوزیت یک درصد و در نهایت سه درصد قرار گرفتند. می‌توان استنباط کرد که با افزایش میزان نانورس، نفوذپذیری بخار آب در ماتریس پلیمری کاهش یافته که با نتایج به دست آمده توسط هاله و فوندا (۲۰۱۰) در تحقیق پیرامون خواص ممانعتی نانوکامپوزیت کیتوسان/ نانورس مونتوریلونیت بسیار نزدیک می‌باشد (۲۳). این محققین گزارش دادند لایه‌های مونت موریلونیت سبب تأخیر در نفوذ رطوبت به داخل بسته‌بندی می‌گردد. بنابراین فیلم نانوکامپوزیتی با نانورس قادر به نگهداری مواد غذایی برای مدت بیشتر با تغییر جزئی مناسب‌تر می‌باشد.



(الف) NB₃CM₂ (ب) NB₁CM₂ (ج) NB₀CM₂
 (a) NB₃CM₂ (b) NB₁CM₂ (c) NB₀CM₂

شکل ۲: وضعیت فیلم‌ها پس از هفت روز در کیتوسان دو درصد وزنی

الف (نانوکامپوزیت کیتوسان ۲٪ نانورس ۳٪)، ب (نانوکامپوزیت کیتوسان ۲٪ نانورس ۱٪) و ج (فیلم شاهد)

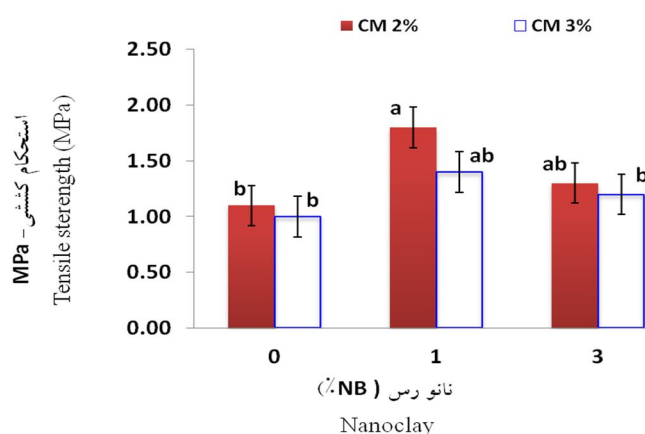
Figure 2. The nanocomposite films condition after 7 days in chitosan 2%wt

a) Chitosan 2%-Nanoclay 3%, b) Chitosan 2%-Nanoclay 1%, c) Pure chitosan 2%

اختلاف معنی دار نمی باشد. در مجموع، با افزایش غلظت نانورس میزان استحکام کششی افزایش یافته است. این افزایش استحکام کششی می تواند بواسطه ایجاد برهمکنش قوی میان کیتوسان و لایه های سیلیکات از طریق تشکیل اتصالات هیدروژنی (۲۴) باشد.

استحکام کمتر فیلم های محتوی نانورس ۳ درصد در مقایسه با نانورس ۱ درصد می تواند بواسطه افزایش تخلخل در برخی نقاط و افزایش تراکم نانورس در نقاط دیگر فیلم باشد. در تحقیقی که توسط یخیانگ و همکاران (۲۰۰۵) در بررسی خصوصیات فیلم های نانوکامپوزیت کیتوسان/نانورس مونتموریلونیت (MMT) انجام شد، کاهش استحکام کششی با افزایش میزان نانورس MMT به ۵ درصد به تجمع توده ای ذرات با انرژی سطحی بالا نسبت داده شد که ناشی از غلظت بالاتر نانوذرات است (۱۱). به صورت مشابهی یافته های تحقیق مذکور با نتایج بدست آمده از تحقیق حاضر در رابطه با نانورس بتونیت سه درصد مطابقت دارد.

استحکام کششی: نتایج آزمون کششی حد استحکام و الاستیسیته فیلم خوراکی را نشان می دهد. بر اساس جدول تجزیه واریانس (جدول ۱)، صرفاً فیلم محتوی نانورس دارای اثر معنی داری ($P < 0.05$) بر استحکام کششی فیلم نانوکامپوزیت می باشد. میزان استحکام کششی فیلم های نانوکامپوزیتی در تیمارهای مختلف در شکل ۳ نشان داده شده و نشانگر تأثیر معنی دار ($P < 0.05$) و بالاتر، استحکام کششی فیلم های نانوکامپوزیت (۱/۷۸-۱/۱۵ مگاپاسکال) در مقایسه با فیلم شاهد محتوی کیتوسان خالص (۱/۰۲-۱/۱۲) بوده است. با افزایش میزان رس، استحکام کششی نانوکامپوزیت ها در مقایسه با فیلم محتوی کیتوسان خالص افزایش یافته (از ۱/۰۲ تا ۱/۳۷ مگاپاسکال) و بیشترین افزایش استحکام کششی در غلظت ۱ درصد نانورس (حدود ۵۸ درصد افزایش نسبت به شاهد) در هر دو تیمار کیتوسان مشاهده شد که دارای اختلاف معنی داری ($P < 0.05$) می باشد. با افزودن بیشتر نانورس بتونیت به میزان سه درصد وزنی، درصد استحکام کششی فیلم نانوکامپوزیتی در حدود ۲۰ درصد نسبت به شاهد افزایش داشته لیکن این

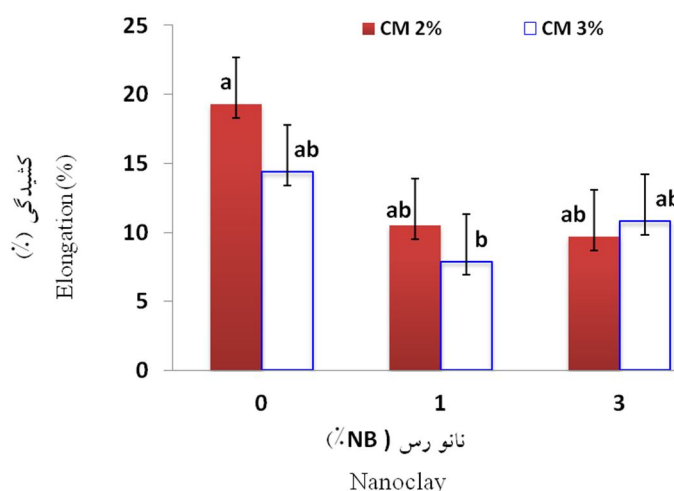


شکل ۳: استحکام کششی فیلم های نانوکامپوزیتی بر پایه کیتوسان-نانورس بتونیت در نسبت های مختلف

Figure 3. Tensile strength of nanocomposite films based on chitosan/nanoclay bentonite at different ratio

استنتاج کرد که کشش فیلم خوراکی و یا توانایی لایه نازک فیلم به تغییر شکل با توجه به نحوه قرارگیری لایه سیلیکات در زنجیره‌های پلیمر کاهش یافته است. افزایش نانورس می‌تواند میزان الاستیسته فیلم را کاهش دهد در نتیجه درصد کشیدگی فیلم نیز کاهش می‌یابد این نتیجه توسط بورتوم (۲۰۰۸) نیز گزارش شده است (۴). همچنین یخیانگ و همکاران (۲۰۰۵) در خصوص ویژگی‌های فیلم نانوکامپوزیت گزارش نمودند که با افزایش جزیبی نانورس، درصد کشیدگی در ماتریکس پلیمر کیتوسان-نانورس کاهش یافته است (۱۱).

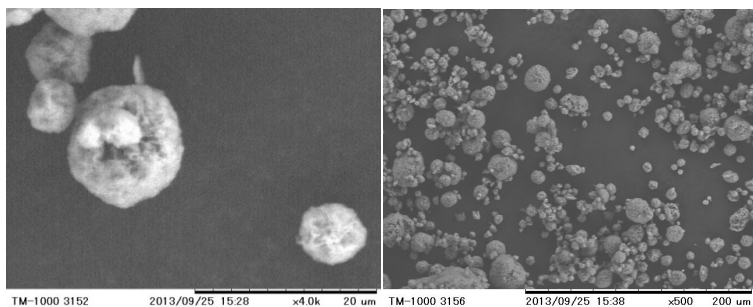
درصد کشیدگی در نقطه پارگی فیلم: داده‌های بدست آمده از درصد کشیدگی فیلم (E) در شکل ۴ نشان داده شده است. درصد افزایش طول فیلم‌های نانوکامپوزیت با کیتوسان ۳ درصد وزنی شبیه به روند کیتوسان ۲ درصد در غلظت یکسان نانورس بود. فیلم‌های شاهد با محتوی کیتوسان خالص از قابلیت تغییر شکل بالاتری نسبت به فیلم‌های نانوکامپوزیت برخوردار بودند. نتایج مشابه توسط کانینگام و همکاران (۲۰۰۰) نیز گزارش گردید (۲۵). با توجه به شکل ۴، با افزودن نانورس به فیلم‌های با محتوی کیتوسان دو درصد، میزان کشیدگی فیلم حدود ۴۵ تا ۵۰ درصد کاهش یافت. می‌توان چنین



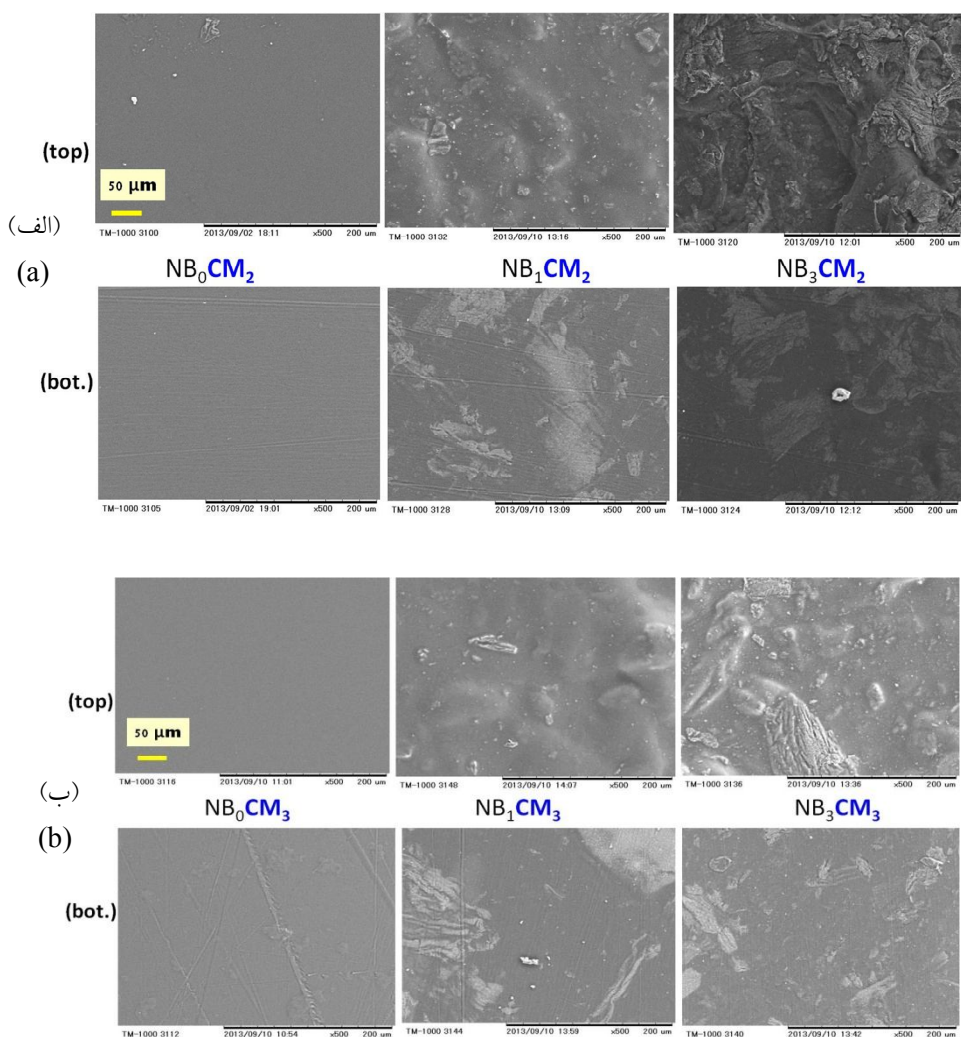
شکل ۴: کشیدگی در نقطه گسیختگی (E%) فیلم‌های نانوکامپوزیت بر پایه کیتوسان-نانورس بتونیت در نسبت‌های مختلف
Figure 4. Elongation at break point (E %) of nanocomposite films based on Chitosan / nanoclay bentonite (different ratios)

نانوکامپوزیت پلیمر- خاک رس درآید. میکروگراف حاصله از میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم‌های نانوکامپوزیت کیتوسان/ رس در شکل ۶ نشان داده شده است. میکروگراف‌ها بطور واضح نشان می‌دهد که هر دو سطح فیلم شاهد محتوی کیتوسان خالص دو درصد و سه درصد (شکل ۶ الف، ۶ ب) دارای سطح یکنواخت و ساختمان فشرده‌ای می‌باشد.

اسکن فیلم با میکروسکوپ الکترونیکی: ساختار نانو رس بتونیت با استفاده از میکروسکوپ الکترونیکی بررسی شد (شکل ۵). رس بتونیت در پشته‌های چند لایه ۵-۱۰ میکرومتری انباشته و پس از قرارگیری در آب مقطر به صورت لایه لایه در یک بعد به اندازه زیر میکرون تا نانومتری در آمده و با قرارگیری در ماتریس پلیمری پراکنده می‌تواند به شکل



شکل ۵: ریزنگاشت میکروسکوپ الکترونی رویشی ساختار سطحی رس (۱۰۰۰x)
Figure 5. SEM micrograph of the surface structure of bentonite clay (1000x)



شکل ۶: ریزنگاشت ساختار سطحی فیلم نانو کامپوزیت (۵۰۰x)

(الف) کیتوسان ۲ درصد و نانو رس بنتونیت با غلظت (۰، ۱، ۳ درصد)

(ب) کیتوسان ۳ درصد و نانو رس بنتونیت با غلظت (۰، ۱، ۳ درصد)

Figure 5. SEM micrograph of the surface structure of nanocomposite films (500x)
(a) chitosan (2%) with different concentrations of bentonite nanoclay (0, 1, and 3%)
(b) chitosan (3%) with different concentrations of bentonite nanoclay (0, 1, and 3%)

درصد کاهش نفوذ پذیری بخار آب برای برای نانوکامپوزیت یک و سه درصد نانورس نشان می‌دهد که غلظت‌های مختلف نانورس اثر زیادی بر روی میزان نفوذپذیری بخار آب فیلم‌ها در غلظت‌های مشخص کیتوسان دارد. کمترین میزان انتقال بخار آب متعلق به فیلم نانوکامپوزیت با دو درصد کیتوسان و سه درصد نانورس بود. همچنین با افزودن نانورس، استحکام کششی حدود ۲۰ تا ۶۰ درصد بهبود یافته است. با توجه به نقش کیتوسان، غلظت بالاتر نانورس نه تنها منجر به کاهش میزان نفوذ بخار آب شده بلکه قابلیت اصلاح خواص مکانیکی فیلم را نیز دارا می‌باشد. با توجه به میکروگراف سطح فیلم، فیلم نانوکامپوزیت با نانورس یک درصد در هر دو تیمار کیتوسان دارای ساختار یکنواخت‌تری در مقایسه با نانورس سه درصد می‌باشد. این وضعیت می‌تواند بر خواص مکانیکی و نفوذ پذیری فیلم اثر معنی‌داری داشته باشد. در نهایت، افزایش استحکام کششی با کاهش میزان نفوذ بخار آب و کشیدگی فیلم همراه می‌باشد. همچنین با افزایش نانورس، احتمالاً به دلیل برهمکنش‌های نانورس و کیتوسان، ماده جدید با خواص مکانیکی و ممانعت به نفوذ بخار آب بهتر از کیتوسان خالص تولید می‌شود.

سپاسگزاری

بدینوسیله از دانشگاه تسوکوبا ژاپن به جهت همکاری‌های بی‌دریغ در آنالیز نمونه‌ها و انجام به‌موقع آن و همچنین از دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری برای حمایت علمی و مالی از تحقیق فوق‌قدردانی و تشکر می‌گردد.

منابع

1. Nussinovitch, A. 2009. Ebnesajjad: Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics. Adapted from a chapter in: Kasapis, Modern Biopolymer Science. Chapter 13, Biopolymer Films

مطابق تحقیقات محققین (۸ و ۲۶) سطح فیلم کیتوسان خالص ساختار صاف، پیوسته و فشرده‌ای دارد. همانطور که از میکروگراف مشخص است، چندین تخلخل در فیلم نانوکامپوزیتی با درصد‌های مختلف از نانورس مشاهده می‌گردد. اندازه این تخلخل‌ها در حدود ۴۰ میکرومتر در نانوکامپوزیت سه درصد نانورس (محتوی هر دو غلظت کیتوسان) می‌باشد. این بدین معنی است که در ترکیب کیتوسان با نانورس، ساختمان فیلم بصورت کمی ناپیوسته و خلل و فرج‌دار شده و این ممکن است بواسطه حضور نانورس و ایجاد ساختار متخلخل و ناپیوستگی هنگام مخلوط با کیتوسان باشد. میزان این حفره‌ها به درصد تشکیل دهنده نانورس در نانوکامپوزیت وابسته می‌باشد. بنابراین همانطور که از شکل ۶ دیده می‌شود، پل اتصال بین ذرات شکسته شده و همچنین زبری سطح ناشی از مقدار کمی از نانورس افزایش یافته که با نتایج یخیانگ و همکاران (۲۰۰۵) پیرامون خصوصیات فیلم‌های نانوکامپوزیت کیتوسان/نانورس مونتوریلونیت (MMT) که با افزودن نانورس زبری سطحی فیلم افزایش یافته است (۱۱)، مطابقت دارد. یکنواختی ساختمانی و پیوستگی آن همراه با بالا بودن استحکام فیلم از الزامات اساسی در نگهداری و بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشد (۲۷). با توجه به شکل ۶ الف و ۶ ب، فیلم نانوکامپوزیت با نانورس یک درصد در هر دو تیمار کیتوسان دارای ساختار یکنواخت‌تری در مقایسه با نانورس سه درصد می‌باشد.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت‌های مختلف نانورس بر میزان نفوذپذیری بخار آب، خواص مکانیکی و ریزساختار فیلم‌های نانوکامپوزیت به شرح ذیل می‌باشد.

- characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 99: 1684–1691.
12. Alexandre, M. and Dubois, P. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28:1-63.
 13. Uyama, H., Kuwabara, M., Tsujimoto, T., Nakano, M., Usuki, A., and Kobayashi, S. 2003. Green Nanocomposites from Renewable Resources: Plant Oil-Clay Hybrid Materials, *Chemistry of Material*, 15: 2492-2494.
 14. Krochta, M., and Mulder-Johnson, C. 1997. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*, 51: 61-64.
 15. Jin, M. and Zhong, Q. 2013. Surface-coating montmorillonite nanoclay by water-soluble proteins extracted from hominy feed. *Journal of Food Engineering*, 119: 687–695.
 16. Steudel, A., Batenburg, F., Fischer, R., Weidler, G., and Emmerich, K. 2009. Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. *Applied Clay Science*, 44: 95-104.
 17. Wang, X., Du, Y., and Luo, J. 2008. Biopolymer/montmorillonite nanocomposite: preparation, drug-controlled release property and cytotoxicity. *Nanotechnology*, 19: 065707.
 18. Sedighi, H., Irannajad, M., and Gharabaghi, M. 2013. Silica impurities removal on bentonite sample for nanoclay production. *Amirkabir Journal of Science & Research (AJSR - CEE)*, 45: 11-13.
 19. Bhuvaneshwari, S., Sruthi, D., Sivasubramanian, V., kalyani, N., and Sugunabai, J. 2007. Development and characterization of chitosan film. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 1: 292-299.
 20. Yang-Su, H., Sang-Hoon, L., Kyung, H., and Park, I. 2010. Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites with antimicrobial activity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71: 464–467.
 - and Composite Coatings. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4557-2834-3.00013-6>.
 2. Ribeiro, C., Vicente, A., Teixeira, A., and Miranda, C. 2007. Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biology and Technology*, 44: 63-70.
 3. Jeon, J., Kamil, Y., and Shahidi, F. 2002. Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 20: 5167-5178.
 4. Bourtoom, T. 2008. Edible films and coatings: characteristics and properties. *International Food Research Journal*, 15: 167-180.
 5. Dutta, P.K., Tripathi, S., Mehrotra, G.K., and Dutta, J. 2009. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry*, 114: 1173-1182.
 6. Cha, D.S., and Chinnan, M.S. 2004. Biopolymer-based antimicrobial packaging: Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44: 223-237.
 7. Tharanathan, R.N., and Kittur, F.S. 2003. Chitin: The Undisputed Biomolecule of Great Potential, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43: 61-87.
 8. Vargas, M., Albors, A., Chiralt, A., and González-Martínez, C. 2009. Characterization of chitosan -oleic acid composite films. *Food Hydrocolloids*, 23: 536-547.
 9. Kumar, S., Jog, P., and Natarajan, U. 2003. Preparation and characterization of polymethylmetacrylate clay nanocomposites via melt intercalation: The effect of organoclay on the structure and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 89: 1186-1194.
 10. McGlashan, A., and Halley, P. 2003. Preparation and characterization of biodegradable starch-based nanocomposite materials. *Polymer International*, 52: 1767-1773.
 11. Yixiang, X., Ren, X., and Milford Hanna, A. 2006. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and

- composites followed by non-isothermal crystallization. *Polymer*, 42:15–23.
25. Cunningham, P., Ogale, A., Dawson, P., and Acton, J. 2000. Tensile properties of soy protein isolate films produced by a thermal compaction technique. *Journal of Food Science*, 65: 668-671.
26. Pinotti, A., García, M., Martino, M., and Zaritzky, N. 2007. Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose. *Food Hydrocolloids*, 21: 66-72.
27. Abugoch, E., Tapia, C., Villamán, C., Yazdani-Pedram, M., and Díaz-Dosque, M. 2011. Characterization of quinoa protein chitosan blends edible films. *Food Hydrocolloids*, 25: 879-886.
21. Anonym 2. 2002. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Designation: D882. In: ASTM annual book of ASTM standards. Cdr ed. Philadelphia: ASTM, 160–168.
22. Yoshino, T., Isobe, S., and Maekawa, T. 2002. Influence of Preparation Conditions on the Physical Properties of Zein Films. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79: 345-349.
23. Hale, O., and Funda, T. 2010. Preparation and barrier properties of chitosan layered silicate nan composite films. *Macromol Symposium*, 298: 91-98.
24. Medellin-Rodriguez, J., Burger, C., Hsiao, S., Chu, B., Vaia, A., Phillips, S. 2001. Time-resolved shear behavior of end-tethered nylon 6–clay nan

Effects of Chitosan / Nanoclay Bentonite on the Mechanical Properties, Water Permeability and Microstructure of Nanocomposite Film

J. Hashemi^{*1}, M. Neves², M. Nakajima²

¹Assistant Professor, Department of Biosystem, Sari University of Agricultural Science and Natural Resources, Sari, Iran, ²Professor, School of Life and Environmental Science, College of Agro biological Resource Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Japan

Received: 2014/09/14; Accepted: 2015/11/28

Abstract

Background and objectives: Chitosan-based Biopolymer films have been widely studied to be used as a substitute for plastic polymers. Because of their hydrophilic nature, such polysaccharide films show poor mechanical properties in the moist condition that limits its application. Incorporating nano-materials into the basic biopolymer, known as nano-composite films, is one of the promising methods to improve physico-mechanical properties and water permeability of biopolymer-based films. In this research, the effect of different ratios of bentonite nanoclay/chitosan on the water vapor permeability (WVP), mechanical properties, and surface microstructure of the chitosan nanocomposite films was evaluated.

Materials and methods: At first, different aqueous solutions of Chitosan biopolymer (2 and 3% w/v) and bentonite nanoclay (1 and 3% of chitosan weight) were prepared, separately. The chitosan solution was then slowly added to the clay suspension at 55 °C. The nanocomposite films were prepared using the solvent-casting method. Control samples with 2 and 3% chitosan were also prepared. WVP, tensile strength (TS), elongation at break (E), and microstructures of the final films were investigated.

Results: The results showed that bentonite nanoclay had a significant effect ($p < 0.01$) on WVP and TS of chitosan nanocomposite films. By adding 1% nanoclay bentonite to the polymer matrix, TS increased to 0.66 MPa (2% chitosan) and 0.35 MPa (3% chitosan). Moreover, the elongation value decreased to 8.8% and 6.47% in the nanocomposite films with 2 and 3% chitosan, respectively. When clay content increased to 3 wt % in chitosan (2 wt%) nanocomposites film, WVP, elongation and TS decreased. According to the SEM micrograph, non-homogeneous structure was found for 1% clay-chitosan nanocomposite in comparison to the control sample. By increasing the concentration of nanoclay bentonite to 3%, the pore size of resulting film increased which was followed by a decrease in TS.

Conclusion: According to the findings of this research, it can be concluded that addition of bentonite nanoclay would improve mechanical, morphological, and WVP properties of chitosan-based film.

Keywords: Chitosan, Water vapor permeability, Nanoclay bentonite, Nanocomposite, Scanning electron microscopy

*Corresponding author; hashemi@sanru.ac.ir

