

مطالعه‌ی ریخت‌شناسی و خواص بازدارندگی نسبت به رطوبت فیلم بیونانو کامپوزیت زیست تخریب پذیر نشاسته - CMC - نانورس

بابک قنبرزاده^{۱*}، هادی الماسی^۲ و علی اکبر انتظامی^۳

^۱ دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲ دانشجوی دکتری علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۳ استاد گروه شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱/۱۵

چکیده

در این پژوهش به منظور بهبود خواص فیلم‌های زیست تخریب پذیر نشاسته‌ای، از سه ترکیب اسید سیتریک، کربوکسی متیل سلولز (CMC) و نانورس استفاده شد و تأثیر هر کدام از این ترکیبات بر روی ویژگی‌های مورفولوژیکی و میزان زبری فیلم‌ها و همچنین یکنواختی آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه، تأثیر غلظت نانورس بر روی ویژگی بازدارندگی این فیلم‌ها نسبت به رطوبت بررسی شد. نتایج آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نشان داد که فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC، کمترین و فیلم بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC - نانورس، بیشترین زبری را دارد. نتایج آزمون جذب رطوبت نشان داد که با افزایش غلظت نانورس، میزان جذب رطوبت فیلم‌ها کمتر می‌شود. فیلم دارای ۷٪ نانورس، کمترین میزان جذب رطوبت را نشان داد (۱۴/۷۸٪). اما طبق نتایج آزمون زاویه تماس، با افزایش میزان نانورس، میزان آبگریزی سطحی فیلم‌ها کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: بیونانو کامپوزیت، نشاسته، نانورس، میزان زبری، جذب رطوبت.

۱- مقدمه

امروزه آلودگی‌های ناشی از پلیمرهای سنتزی، توجه همگان را به استفاده از مواد زیست تخریب پذیر معطوف کرده است و در طی دو دهه اخیر مطالعه بر روی تولید بسته بندی‌های زیست تخریب پذیر گسترش وسیعی یافته است که علت آن علاوه بر زیست تخریب پذیری بالای این فیلم‌ها، بازدارندگی خوب آنها در مقابل گازها، چربی و ترکیبات عطر و طعمی می‌باشد که می‌تواند به حفظ کیفیت ماده غذایی کمک کند (۷). برای تولید فیلم‌های خوراکی از پروتئین‌ها، پلی ساکاریدها، چربی‌ها و یا ترکیبی از این مواد استفاده می‌شود (۷). نشاسته از جمله پلی ساکاریدهایی است که به فراوانی و با هزینه کم قابل تولید است. نشاسته به علت داشتن ماهیت پلیمری، قابلیت فیلم‌سازی خوبی دارد ولی به دلیل دارا بودن برخی معایب نمی‌تواند به تنهایی فیلم مطلوبی تولید کند. خاصیت آبدوستی شدید نشاسته و مقاومت ضعیف فیلم در برابر رطوبت و همچنین خواص مکانیکی ضعیف آن در مقایسه با پلیمرهای سنتزی، مهم‌ترین معایب فیلم نشاسته می‌باشند که باعث محدود شدن استفاده از این بیوپلیمر در زمینه‌های مختلف می‌شود (۶).

راهکارهای مختلفی برای غلبه بر این محدودیت‌ها پیشنهاد گردیده‌اند. جدیدترین پیشرفت در این زمینه، ورود فناوری نانو در این عرصه می‌باشد. استفاده از فناوری نانو در زمینه علم پلیمر به تولید پلیمرهای نانو کامپوزیت منجر شده است. مهم‌ترین ترکیبات نانو که در تولید پلیمرهای نانو کامپوزیت مورد استفاده قرار می‌گیرند نانورس‌ها یا سیلیکات‌های لایه‌ای می‌باشند (۱). مونت موریلونی (MMT) رایج‌ترین نوع سیلیکات لایه‌ای است که به دلیل قیمت مناسب، دسترسی راحت و سازگاری با محیط زیست، در تولید نانو کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. سدیم مونت موریلونی یا مونت موریلونی اصلاح نشده، سازگارترین نوع نانورس با بیوپلیمرهای آبدوست نظیر نشاسته به حساب می‌آید. افزودن مقادیر کمی از مونت موریلونی می‌تواند بسیاری از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی فیلم نشاسته را بهبود دهد که مهم‌ترین آنها افزایش مقاومت مکانیکی و کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب می‌باشد (۸، ۱۲، ۱۳).

یک روش دیگر برای بهبود خواص فیلم‌های نشاسته‌ای، اختلاط آن با سایر بیوپلیمرها و یا به اصطلاح تولید فیلم‌های زیست کامپوزیت یا فیلم‌های مرکب زیست تخریب پذیر است. یکی از بیوپلیمرهایی که سازگاری زیادی با نشاسته داشته و در ترکیب با

آن می‌تواند مخلوطی کاملاً یکنواخت تولید کند، کربوکسی متیل سلولز^۱ (CMC) است. CMC محلول در آب بوده و به تنهایی قادر است فیلم‌های انعطاف پذیر و مستحکمی را تشکیل دهد. طبق یافته‌های Ma و همکاران (۷) افزودن مقادیر کمی CMC (حداکثر ۱۰٪) به ترکیب فیلم نشاسته می‌تواند بهبود قابل توجهی در ویژگی‌های بازدارندگی و مکانیکی فیلم نشاسته ایجاد کند. یک روش دیگر برای بهبود خواص فیلم نشاسته‌ای اصلاح شیمیایی آن است. با ایجاد اتصالات عرضی در بین زنجیرهای نشاسته، می‌توان یکپارچگی بیوپلیمر را افزایش داده و به افزایش مقاومت مکانیکی آن کمک کرد. اسید سیتریک یکی از ترکیبات اتصال دهنده مناسب برای نشاسته به شمار می‌رود زیرا این ترکیب سمی نبوده و در عین حال، روش استفاده از آن ساده می‌باشد و همچنین قادر به بهبود خواص کاربردی فیلم نشاسته است. در اثر حرارت دادن، گروه‌های کربوکسیل اسید سیتریک می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل در دو مولکول نشاسته مجاور، اتصالات عرضی برقرار کنند. بنابراین برقراری پیوندهای کووالانسی (علاوه بر پیوندهای هیدروژنی) در بین زنجیرهای ماکرومولکول نشاسته می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی و همچنین کاهش حساسیت نسبت به آب فیلم نشاسته‌ای کمک کند (۱۴).

نکته‌ای که تاکنون در هیچ منبع علمی به آن اشاره نشده، استفاده توأم از دو یا سه روش اصلاحی برای بهبود خواص فیلم نشاسته می‌باشد. در این تحقیق، برای اولین بار به منظور بهبود خواص فیلم‌های نشاسته‌ای، به طور هم‌زمان از سه ترکیب مختلف (اسید سیتریک، CMC، نانورس) استفاده شد. مطالعات زیادی در مورد تأثیر نانورس بر روی خواص فیلم نشاسته‌ای صورت گرفته است (۴، ۵، ۱۱، ۱۶) اما طبق بررسی‌های انجام شده، هیچ مطالعه مشخص و معتبری در مورد تأثیر نانورس بر روی خواص فیزیکی فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC گزارش نشده است. افزودن هر کدام از ترکیبات، می‌تواند ویژگی‌های مورفولوژیکی و خواص سطحی فیلم نشاسته را نیز تغییر دهد. تاکنون مطالعات بسیار محدودی در مورد ویژگی‌های توپوگرافی و تشخیص چندفازی بودن سیستم‌های بیوپلیمری که از چند فاز مختلف تشکیل شده‌اند صورت گرفته است. در این تحقیق، تأثیر افزودن هر کدام از ترکیبات بر روی ویژگی‌های توپوگرافی، زبری سطحی و

در نهایت، پس از خشک شدن و افزودن ۲ ml گلیسرول (۴۰٪ وزن نشاسته) به عنوان نرم کننده، حدود ۵۰ ml از محلول‌ها، داخل سینی نچسب تفلونی ریخته شد تا پس از خشک شدن، فیلم‌هایی با ضخامت حدود 0.1 ± 0.08 mm، اندازه گیری شده توسط میکرومتر Alton با دقت ۰/۰۱ mm (ساخت کشور چین) تولید شود. در ادامه، این سینی‌ها در 60°C به مدت ۱۸ ساعت خشک شدند. پس از خشک شدن، فیلم‌های پیوسته و شفاف نشاسته‌ای، از سطح سینی جدا شدند.

۲-۳- آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

در آزمون AFM، دو نوع تصویر به دست می‌آید: تصویرهای توپوگرافی که معمولاً بر حسب واحد طول (μm و nm) ارائه می‌شود و از روی آن توپوگرافی سطحی و زبری سطحی را مشخص می‌کنند و تصویرهای فاز که برای تشخیص نواحی فازهای مختلف، یکنواختی یا عدم یکنواختی و تعیین چند فاز بودن سیستم استفاده می‌شود. برای انجام آزمون AFM از دستگاه میکروسکوپ پروب پویشی^۲ (SPM) مدل Dualscope/ RasterScope C26, DME (ساخت کشور دانمارک) استفاده شد. تصاویر در پنج Scan size مختلف تهیه شدند: 5×5 ، 10×10 ، 2×2 و 1×1 μm و 500×500 nm.

رایج ترین پارامترهای کمی برای تعیین زبری عبارتند از متوسط زبری^۳ (R_a) و انحراف معیار نمایه ارزیابی شده (R_q). برای محاسبه این پارامترها از نرم افزار مربوط به این دستگاه استفاده شد. R_a انحراف معیار ارتفاع نقاط از میانگین ارتفاع نقاط در سطح پروفیل می‌باشد و از رابطه زیر تعیین می‌گردد.

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N Z_i - \bar{Z}}{N} \quad (1)$$

$$\bar{Z} = \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{N} \quad (2)$$

Z_i ارتفاع هر نقطه در نمایه (هیستوگرام) (nm)، \bar{Z} میانگین عددی ارتفاع نقاط و N تعداد نقاط داده برداری شده در سطح پروفیل می‌باشد.

انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده یا مجذور میانگین مربعات زبری (R_q)، ریشه دوم مربع اختلاف ارتفاع نقاط با میانگین ارتفاع پروفیل می‌باشد و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

یکنواختی فیلم‌ها با استفاده از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی^۱ (AFM) مورد مطالعه قرار گرفته است. هم‌چنین در ادامه، اثر افزودن نانورس بر روی ویژگی بازدارندگی نسبت به رطوبت فیلم مرکب نشاسته - CMC، با استفاده از آزمون زاویه تماس و آزمون جذب رطوبت، مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

نشاسته ذرت (دارای ۱۲٪ رطوبت) از شرکت گلوکوزان قزوین تهیه شد. سدیم مونت موریلونیت یا مونت موریلونیت اصلاح نشده، از شرکت Nanocore آلمان خریداری شد. CMC با وزن مولکولی متوسط ۴۱۰۰۰ Da از شرکت کاراگام پارسیان و گلیسرول، سولفات کلسیم و نیتريت کلسیم از نماینده شرکت مرک خریداری گردید. هم‌چنین اسید سیتريك خوراکی (ساخت شرکت ارج) از یک فروشگاه محلی خریداری شد.

۲-۲- تهیه فیلم‌های نشاسته‌ای مختلف

۵ گرم نشاسته و ۰/۵ گرم اسید سیتريك (۱۰٪ وزن نشاسته) در آب پخش شده و در 90°C به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم زدن مداوم حرارت داده شد. برای تولید فیلم‌های زیست کامپوزیت نشاسته - CMC، ۱۰٪ CMC (۰/۵ گرم) در ۴۰ ml آب در یک ظرف جداگانه حل شده و در 75°C به مدت ۱۰ دقیقه حرارت داده شد. هم‌چنین جهت تهیه فیلم‌های بیونانو کامپوزیت، درصدهای مختلف ۱، ۳، ۵ و ۷٪ مونت موریلونیت (۰/۰۵، ۰/۱۵، ۰/۲۵ و ۰/۳۵ گرم) در ظرفی حاوی ۲۰ ml آب پخش شده و به مدت ۱۰ دقیقه تحت تیمار با امواج فراصوت قرار گرفت.

برای تولید فیلم نشاسته اصلاح شده، فقط از محلول نشاسته ژلاتینه شده حاوی اسید سیتريك و گلیسرول به عنوان نرم کننده استفاده شد. اما در تولید فیلم نشاسته - CMC، محلول ۱۰٪ CMC نیز به این مخلوط اضافه شد. در نهایت برای تهیه سومین نوع فیلم (فیلم بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC - نانورس)، محلول نشاسته ژلاتینه شده حاوی اسید سیتريك و دیسپرسیون مونت موریلونیت با همدیگر مخلوط شده و در 75°C به مدت ۱۰ دقیقه همراه با هم زدن نگهداری شد. سپس محلول CMC به آن اضافه شده و هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق ادامه یافت.

2. Scanning probe microscopy
3. Average roughness

1. Atomic force microscopy

(G.L.M) نرم افزار آماری SPSS 11.5 در سطح احتمال ۵٪ ($p < 0.05$) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (3)$$

۲-۴- اندازه گیری میزان جذب رطوبت

برای اندازه گیری میزان جذب رطوبت فیلم‌ها از روش Angles و Dufresne (۲) استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم‌ها با ابعاد $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ تهیه شد و در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم ($\text{RH} = 0\%$) به مدت ۲۴h قرار گرفت. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیتريت کلسیم در رطوبت نسبی ۵۵ درصد ($\text{RH} = 55\%$) منتقل شده و در دمای $25-20^\circ\text{C}$ قرار گرفت. سپس وزن نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه گیری شده و میزان جذب رطوبت از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\text{جذب رطوبت } (\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (4)$$

W_t : وزن نمونه پس از زمان t در $\text{RH} = 55\%$

W_0 : وزن اولیه نمونه

این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

۲-۵- اندازه گیری زاویه تماس^۱

برای تعیین زاویه تماس، از روش قطره سیسیل^۲ که یک روش رایج در تعیین ویژگی مرطوب شونده‌ی سطوح جامد می‌باشد استفاده شد. با استفاده از یک سرنگ، یک قطره آب مقطر بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد. توسط دوربین Canon MV50 با زوم ۶ برابر، از زاویه تماس قطره با سطح فیلم، در زمان اولیه و پس از گذشت ۶۰ ثانیه عکس گرفته شد. سپس برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح فیلم‌ها از نرم افزار Adobe Acrobat 8 Professional (۲۰۰۸) (۵) استفاده شد. محاسبه زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خط رسم شده در راستای سطح فیلم، زاویه تماس را نشان می‌دهد. این آزمون در مورد هر کدام از فیلم‌ها سه بار تکرار شد.

۲-۶- تحلیل آماری

تمام آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی

۳- نتایج و بحث

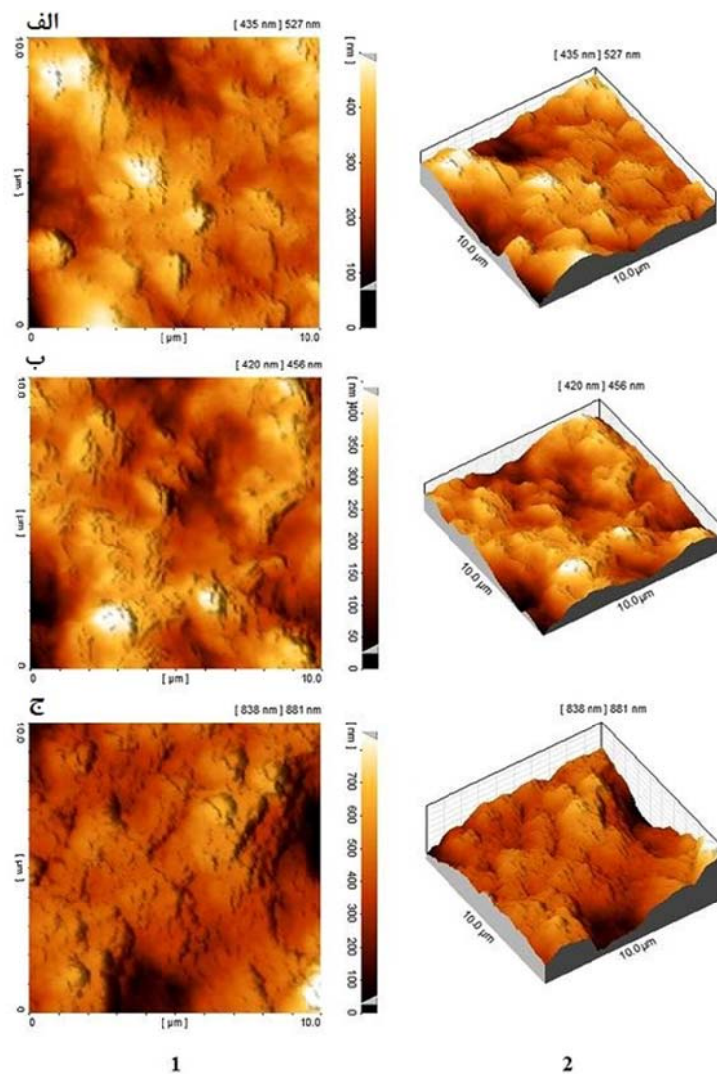
۳-۱- میکروسکوپ نیروی اتمی

۳-۱-۱- توپوگرافی و زبری سطحی

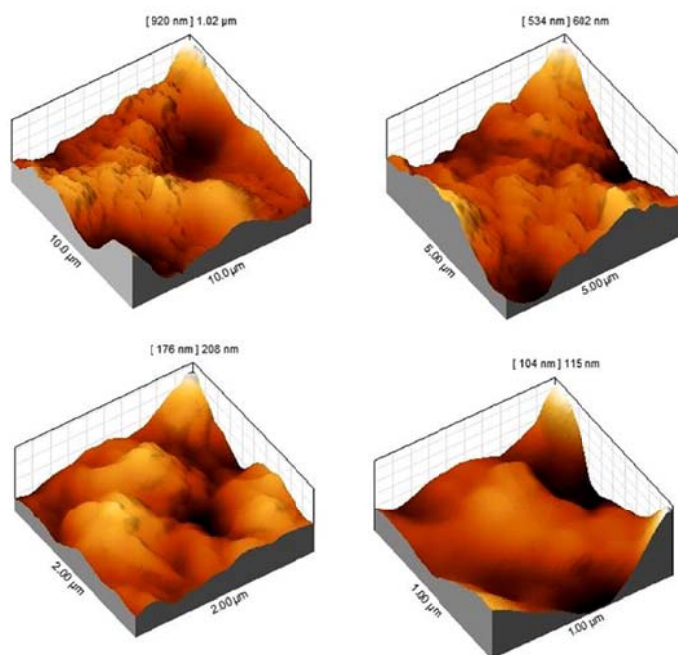
ثبت چگونگی قرارگیری و نشان دادن عمق و ارتفاع پستی و بلندی‌ها در یک سطح خاص از ماده را مکان نگاری^۳ می‌نامند. میکروسکوپ نیروی اتمی یا AFM تکنیکی قدرتمند در مطالعه سطوح مواد بوده و اطلاعات کمی و کیفی در زمینه توپوگرافی سطوح فیلم‌ها به دست می‌دهد. مطالعه دقیق بر روی مورفولوژی (پارامتر کیفی) و میزان زبری (پارامتر کمی) فیلم‌های نشاسته‌ای با استفاده از روش AFM امکان پذیر است.

شکل ۱ تصاویر مکان نگاری سه نوع فیلم تولید شده در این تحقیق را در $10 \times 10 \mu\text{m}$ نشان می‌دهد. فیلم نشاسته اصلاح شده با اسید سیتريك و فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC، از سطوح نسبتاً صافی برخوردار بوده و میزان پستی و بلندی در سطح این فیلم‌ها کمتر از فیلم بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC - نانورس می‌باشد. شکل ۲ یک تصویر توپوگرافی دیگر از فیلم بیونانو کامپوزیت را در Scan size های مختلف نشان می‌دهد. مشاهده می‌گردد که با افزودن نانورس، میزان برآمدگی‌ها و فرورفتگی‌ها افزایش یافته و یکنواختی سطح فیلم، کمتر می‌شود. نواحی با رنگ روشن‌تر که به صورت تپه درآمده‌اند، قسمت‌های حاوی لایه‌های نانورس می‌باشند و نواحی پررنگ که به صورت فرورفتگی و دره دیده می‌شوند، قسمت‌های غنی از بیوپلیمر هستند. این نشان می‌دهد که مولکول‌هایی از نانورس که در قسمت‌های سطحی فیلم قرار می‌گیرند، می‌توانند باعث افزایش ناهمواری‌های سطح فیلم شوند.

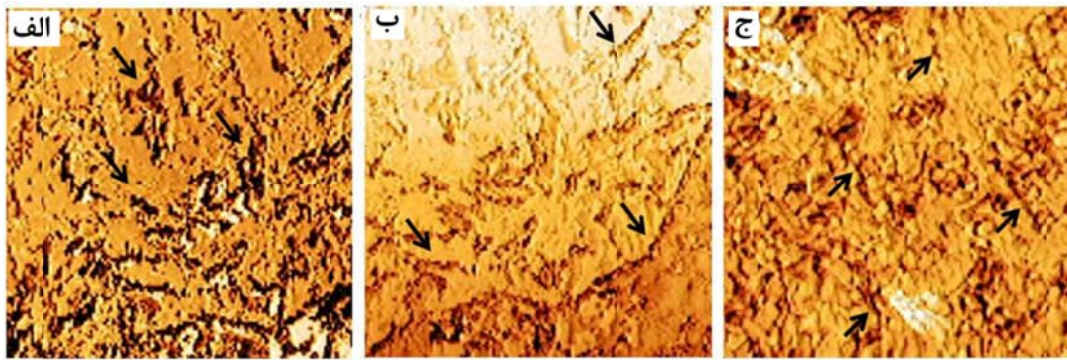
1. Contact angle
2. Sessile drop



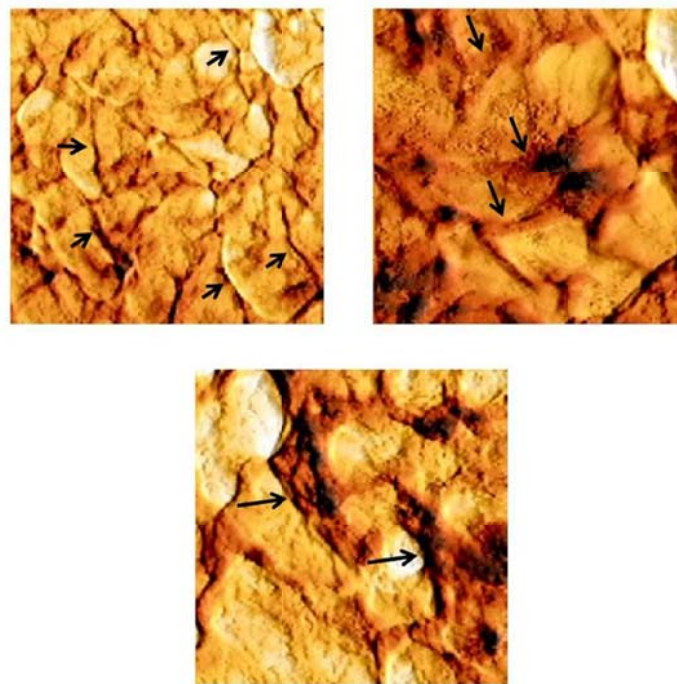
شکل ۱- تصاویر مکان نگاری دو بعدی (1) و سه بعدی (2) فیلم نشاسته اصلاح شده با اسید سیتریک (الف)، فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC (ب) و فیلم بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC - نانورس (ج)



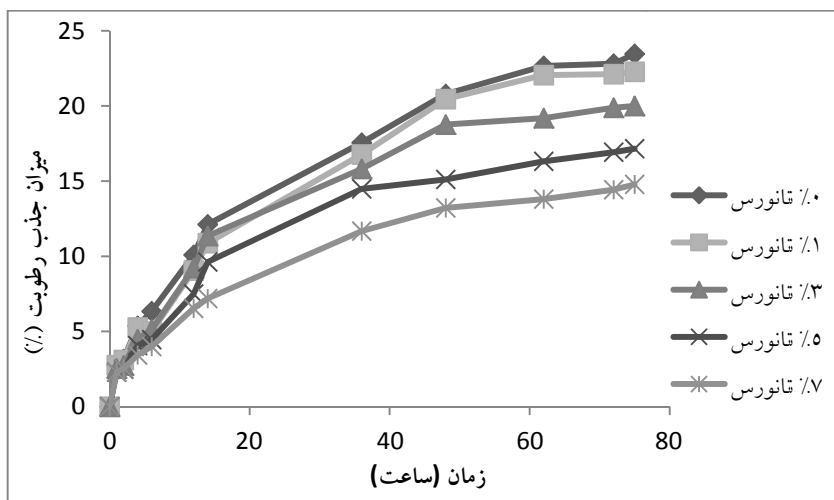
شکل ۲- تصاویر مکان نگاری فیلم بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC - نانورس در Scan size های مختلف



شکل ۳- تصاویر فاز فیلم نشاسته اصلاح شده با اسید سیتریک (الف)، فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC (ب) و فیلم بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC - نانورس (ج)



شکل ۴- تصاویر فاز فیلم بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC - نانورس در Scan size های مختلف



شکل ۵- تأثیر میزان نانورس بر روی میزان جذب رطوبت فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC. حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ است

۳-۱-۲- تشخیص فاز

یکی دیگر از کاربردهای آزمون AFM، تشخیص نواحی فازهای مختلف، یکنواختی یا عدم یکنواختی و تعیین چندفازی بودن سیستم است. از آنجایی که فیلم‌های تولید شده در این تحقیق از چند فاز مختلف تشکیل شده‌اند، تشخیص یکنواختی و اختلاط همگن این ترکیبات از اهمیت زیادی برخوردار است. عدم اختلاط یکنواخت و چندفازی بودن یک سیستم مرکب، می‌تواند باعث تضعیف خواص فیلم شود. شکل ۳ تصاویر فاز سه نوع فیلم مختلف را نشان می‌دهد. شکل ۳ الف مربوط به فیلم نشاسته اصلاح شده با اسید سیتریک است. آنچه که مسلم است این است که نواحی مشخص شده با رنگ زرد آجری، به شبکه‌ی بیوپلیمری نشاسته مربوط است. قسمت‌هایی که با رنگ سفید نشان داده شده‌اند، احتمالاً مربوط به اسید سیتریک مازاد است که با زنجیرهای بیوپلیمر واکنش نداده و در فضای بین زنجیرها قرار گرفته است. اما در مورد نواحی تیره‌تر که با پیکان نشان داده شده‌اند، شاید بتوان اینگونه بحث کرد که این قسمت‌ها، نواحی فاقد نرم کننده می‌باشند. به عبارت دیگر، در سایر قسمت‌ها، حضور گلیسرول باعث کاهش تراکم زنجیرها شده است اما در قسمت‌های تیره‌تر که با رنگ قهوه‌ای مشخص شده‌اند، به علت عدم حضور گلیسرول، تراکم و فشردگی بین زنجیرها افزایش یافته و آن قسمت از نمونه، شدت رنگ بیشتر و تیره‌تری ظاهر نموده است. در شکل ۳ ب که مربوط به فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC، می‌باشد، از شدت رنگ نواحی تیره‌تر کاسته شده است که نشان می‌دهد CMC توانسته است با نشاسته وارد واکنش شده و به فضای بین زنجیرهای آن راه یابد. اما با این وجود، باز هم می‌توان نواحی غنی از CMC را تشخیص داد. در شکل ب، قسمت‌های تیره‌تر که با فلش مشخص شده‌اند، به صورت نواری مشاهده می‌شوند. بنابراین با توجه به ساختار خطی CMC، می‌توان این قسمت‌ها را به نواحی غنی از CMC، مربوط دانست. به علت وجود ساختار خطی، فشردگی بین خود زنجیرهای CMC، بیشتر از تراکم و فشردگی در قسمت‌های متشکل از دو بیوپلیمر نشاسته و CMC می‌باشد. به همین دلیل نواحی غنی از CMC، رنگ تیره‌تری نشان می‌دهند. با این حال دو فاز کاملاً مجزا برای دو ترکیب مختلف مشاهده نشده و می‌توان نتیجه‌گیری کرد که CMC قادر است ترکیب یکنواختی با نشاسته تولید کند.

جدول ۱ پارامترهای زبری سه فیلم مختلف را نشان می‌دهد. متوسط زبری (R_a) و انحراف معیار نمایه ارزیابی شده (R_q) دو پارامتر متداولی هستند که برای مقایسه میزان زبری فیلم‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تقریباً در همه Scan size ها، فیلم بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC - نانورس، بیشترین R_q و R_a را نشان داده است. این مسئله همان‌طور که در مورد تصاویر توپوگرافی بحث شد، به حضور مولکول‌های نانورس نسبت داده می‌شود. برقراری پیوند بین لایه‌های نانورس و زنجیرهای بیوپلیمر، یکنواختی سطح بیوپلیمر را کاهش داده و نواحی دارای نانورس به صورت قسمتی‌هایی مرتفع‌تر از نواحی فاقد نانورس مشاهده می‌شوند و همین امر باعث افزایش زبری و افزایش R_q و R_a می‌شود. همان‌طور که در جدول مشخص است، کمترین R_q و R_a مربوط به فیلم‌های زیست کامپوزیت نشاسته - CMC می‌باشد. CMC یک بیوپلیمر خطی است و پیوندهای بین زنجیرهای این بیوپلیمر، در یک راستا تشکیل می‌شوند. درحالی‌که نشاسته یک بیوپلیمر انشعابی بوده و رشته‌های آن قادرند در جهات مختلف با یکدیگر تشکیل پیوند دهند. بنابراین افزودن CMC می‌تواند با نوآرایی پیوندهای بین زنجیرهای نشاسته، آرایش خطی تری در مخلوط دو بیوپلیمر ایجاد نموده و با کاهش قسمت‌های انشعابی، تشکیل پیوندها را در یک راستا هدایت کرده و به این ترتیب باعث کاهش زبری فیلم‌ها شود. بنابراین می‌توان گفت که CMC با کاهش حالت انشعابی باعث کاهش زبری و نانورس باعث افزایش زبری می‌شود.

جدول ۱- پارامترهای زبری فیلم‌های مختلف نشاسته‌ای در

Scan size های مختلف			نمونه
R_q	R_a	Scan Size	
۹۹/۶	۸۰/۰	۱۰×۱۰ μm	فیلم نشاسته اصلاح شده با اسید سیتریک
۵۴/۳	۴۲/۲	۵×۵ μm	
۱۳/۷	۱۱/۲	۲×۲ μm	
۹۲/۴	۷۵/۶	۱۰×۱۰ μm	فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC
۴۷/۴	۳۷/۷	۵×۵ μm	
۲۲/۶	۱۶/۴	۲×۲ μm	
۱۶۲/۴	۱۳۲/۱	۱۰×۱۰ μm	فیلم بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC - نانورس
۸۳/۷	۶۳/۱	۵×۵ μm	
۲۹/۳	۲۴/۰	۲×۲ μm	

رطوبت را نشان دادند (۱۴/۷۸٪). این نتایج نشان داد که افزودن نانورس، مقاومت فیلم نشاسته را در برابر رطوبت افزایش می‌دهد. برقراری پیوندهای هیدروژنی قوی بین نشاسته، CMC و نانورس، ساختاری بسیار فشرده و مستحکم ایجاد می‌کند که جذب و نفوذ مولکول‌های آب را به درون این ساختار محدود می‌سازد. جذب رطوبت یک فیلم، در درجه اول به ویژگی آبدوستی آن پلیمر یا بیوپلیمر و سپس به وجود حفرات و فضاهای خالی در بین زنجیرها بستگی دارد. حضور نانورس و برقراری پیوند هیدروژنی با رشته‌های دو بیوپلیمر، هرچند که به کاهش گروه‌های OH آزاد منجر می‌شود، اما خود مولکول‌های نانورس نیز دارای گروه‌های OH بوده و بنابراین نمی‌توانند تأثیری بر روی کاهش آبدوستی بیوپلیمر داشته باشند. اما قرارگیری لایه‌های نانورس در بین زنجیرهای بیوپلیمر به کاهش فضاهای آزاد بین زنجیرها کمک می‌کند که در این حالت، دیگر فضایی برای جذب و نفوذ مولکول‌های بخار آب باقی نمی‌ماند. اثر نانورس در کاهش جذب رطوبت فیلم نشاسته را به صورت‌های مختلفی می‌توان توجیه نمود. اما مهمترین مکانیسم پیشنهاد شده، این است که حضور لایه‌های نانورس در ماتریکس بیوپلیمری، باعث ایجاد مسیرهای زیگزاگ و پرپیچ و خمی برای نفوذ مولکول‌های بخار آب می‌شود. در واقع در حضور نانورس، مولکول‌های بخار آب برای عبور از فیلم، بایستی مسیر طولانی‌تر و پیچیده‌تری را طی کنند و همین مسئله باعث کاهش میزان نفوذ مولکول‌های بخار آب می‌شود (۱۵). بنابراین تأثیر نانورس در کاهش جذب رطوبت فیلم‌های بیونانو کامپوزیت، به شکل ساختمانی و نحوه قرارگیری لایه‌های آن در بین زنجیرهای بیوپلیمر مربوط می‌شود نه ترکیب شیمیایی و ساختار مولکولی آن. هرچند که در مورد تأثیر نانورس بر روی ویژگی جذب رطوبت فیلم حاصل از ترکیب دو بیوپلیمر مرجع معتبری وجود ندارد، اما نتایج مشابهی در مورد تأثیر مونت موریلونیت و کائولینیت بر روی ویژگی جذب رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیت حاصل از نشاسته گزارش شده است (۳، ۵، ۸، ۹).

۳-۳- آزمون زاویه تماس

یکی از آزمون‌های رایج در مورد تعیین میزان آبدوستی و قابلیت مرطوب شونده‌ی سطحی^۳ فیلم‌ها، آزمون زاویه تماس می‌باشد که بخصوص در مورد فیلم‌های بیوپلیمری که از آبدوستی

شکل ۳ مربوط به فیلم بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC - نانورس می‌باشد. با مقایسه این تصویر با تصاویر قبلی، می‌توان حضور لایه‌های نانورس را تشخیص داد. در این شکل، قسمت‌هایی به شکل باریک و کوتاه و به رنگ قهوه‌ای پررنگ مشاهده می‌شود که در نمونه‌های قبلی، قابل مشاهده نبود. این قسمت‌ها را که با فلش نیز مشخص شده‌اند، می‌توان به لایه‌های نانورس نسبت داد. شکل ۴ تصاویر دیگری از فیلم بیونانو کامپوزیت در Scan size های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود قسمت‌های باریک و نواری شکل، به صورت یکنواخت در همه بخش‌های ماتریکس بیوپلیمر مشاهده می‌شوند. این تصاویر نشان می‌دهند که نانورس انتخاب شده، سازگاری زیادی با بیوپلیمر نشاسته داشته و می‌تواند با برقراری پیوندهای گسترده با زنجیرهای نشاسته، فیلمی کاملاً یکنواخت تولید کند. افزایش شدت رنگ در اطراف لایه‌های نانورس نیز که نشانه تراکم بالای بیوپلیمر در این قسمت‌ها می‌باشد، نشان دهنده تمایل بالای نشاسته به برقراری پیوند هیدروژنی با مولکول‌های نانورس است.

نکته دیگری که می‌توان از این تصاویر استنباط کرد، این است که با توجه به اینکه لایه‌های نانورس تقریباً در یک سمت جهت‌گیری کرده و به موازات یکدیگر قرار گرفته‌اند، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که پخش نانورس در ماتریکس نشاسته‌ای، از نوع اختلاط به صورت لایه‌های موازی^۱ بوده است نه اختلاط به صورت لایه‌های مجزا^۲. اما برای اثبات این موضوع، به آزمایشات تکمیلی و دقیق‌تری نیاز است.

۳-۲- میزان جذب رطوبت

شکل ۵ میزان جذب رطوبت فیلم‌های بیونانو کامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف نانورس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان جذب رطوبت فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC در رطوبت نسبی ۵۵٪، بیشتر از فیلم‌های بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC - نانورس می‌باشد. حضور گروه‌های OH آزاد نشاسته و CMC، به جذب و نفوذ بیشتر رطوبت در ماتریکس فیلم کمک می‌کند. با افزودن ۳٪ نانورس، ۱۴/۸٪ کاهش در میزان جذب رطوبت فیلم‌ها مشاهده شد و در فیلم حاوی ۵٪ نانورس، این کاهش به ۲۷٪ رسید. در غلظت ۷٪ نانورس، فیلم‌ها کمترین جذب

1. Intercalation
2. Exfoliation

می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تضاد بین نتایج آزمون جذب رطوبت و آزمون زاویه تماس، صحت تئوری ایجاد مسیره‌های زیگزاگی و پرپیچ و خم را در کاهش نفوذ مولکول‌های بخار آب و در نتیجه جذب رطوبت، به اثبات می‌رساند (۵، ۱۱).

جدول ۲- نتایج آزمون زاویه تماس فیلم‌های بیونانو کامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف نانورس

میران نانورس (%)	زاویه تماس در زمان اولیه (درجه)	زاویه تماس پس از ۶۰ ثانیه (درجه)
۰	۵۰/۲۱±۰/۸۳ ^{a*}	۴۸/۵۴±۱/۶۳ ^a
۱	۴۱/۶۱±۲/۳۶ ^b	۳۷/۲۱±۲/۱۳ ^b
۳	۴۰/۷۶±۲/۳۲ ^b	۳۷/۲۹±۱/۴۴ ^b
۵	۲۹/۰۵±۳/۲۴ ^c	۲۷/۱۸±۰/۵۵ ^c
۷	۲۴/۶۱±۲/۰۵ ^c	۲۱/۶۱±۲/۰۳ ^d

* حروف غیر مشابه در هر ستون نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ است.

۴- نتیجه‌گیری

برای تولید فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر نشاسته‌ای با ویژگی‌های بهبود یافته، از سه ترکیب اسیدسیتریک، CMC و نانورس استفاده شد. نتایج آزمون AFM نشان داد که فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC، کمترین و فیلم بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC - نانورس، بیشترین زبری را دارد. هم‌چنین از آزمون AFM برای تعیین یکنواختی و نوع اختلاط مواد با یکدیگر استفاده شد. نتایج نشان داد که تمام ترکیبات، قادرند مخلوط همگنی با یکدیگر تولید نموده و فیلمی یکنواخت تشکیل دهند. با افزایش میزان نانورس، میزان جذب رطوبت فیلم‌ها کاهش یافت اما با افزایش میزان نانورس، زاویه تماس آب با سطح فیلم‌ها کمتر شد و میزان آبدوستی سطحی فیلم‌ها افزایش یافت. تناقض بین نتایج آزمون جذب رطوبت و آزمون زاویه تماس، این حقیقت را آشکار کرد که تأثیر نانورس در بهبود ویژگی بازدارندگی فیلم نشاسته، به شکل ساختمانی و ساختار لایه‌ای نانورس بستگی دارد نه ساختار شیمیایی آن. در واقع، این تناقض، تئوری ایجاد مسیره‌های زیگزاگی را در کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب، به اثبات رساند.

بالا تری برخوردارند، می‌تواند یک روش خوب برای تعیین میزان حساسیت آنها به رطوبت به حساب آید. جدول ۲ نتایج آزمون زاویه تماس آب مقطر با سطح فیلم‌های بیونانو کامپوزیت را در زمان اولیه و پس از گذشت ۶۰ ثانیه نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که حضور نانورس به افزایش ویژگی آبدوستی سطحی فیلم‌ها منجر شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقادیر زاویه تماس فیلم‌های بیونانو کامپوزیت، به طور معنی داری کمتر از فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - CMC می‌باشد. زاویه تماس اولیه و زاویه تماس محاسبه شده پس از ۶۰ ثانیه برای فیلم بدون نانورس، به ترتیب، ۵۰/۲۱ و ۴۸/۵۴ درجه بود که در فیلم حاوی ۱٪ نانورس به ۴۱/۶۱ و ۳۷/۲۱ درجه کاهش یافت. با افزایش میزان نانورس، زاویه تماس آب با سطح فیلم‌ها بطور معنی داری کاهش یافت. Cyras و همکاران (۵) نتایج مشابهی را در مورد کاهش زاویه تماس و افزایش ویژگی مرطوب کنندگی سطحی فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - نانورس گزارش کردند. این رفتار را می‌توان به وجود گروه‌های OH در مولکول‌های نانورس نسبت داد. سدیم مونت موریلونیت، به علت وجود گروه‌های هیدروکسیل، ماده‌ای آبدوست به حساب می‌آید و تمایل قطرات آب به برقراری پیوند با این گروه‌ها، باعث کاهش زاویه تماس در فیلم‌های حاوی نانورس می‌شود. به دست آمدن نتایج متناقض در مورد آزمون جذب رطوبت و آزمون زاویه تماس در مورد فیلم‌های بیونانو کامپوزیت می‌تواند جالب توجه باشد. در واقع، نانورس در عین حال که ماده‌ای آبدوست بوده و ویژگی آبدوستی سطحی را افزایش می‌دهد، قادر است بازدارندگی فیلم در برابر رطوبت را نیز افزایش دهد. این سؤال که یک ماده آبدوست چگونه می‌تواند حساسیت فیلم نشاسته نسبت به آب را کاهش دهد، توجیهی قاطع برای مکانیسم پیشنهاد شده در مورد کاهش میزان جذب رطوبت در اثر افزایش نانورس می‌باشد. به عبارت دیگر، افزایش ویژگی آبدوستی سطحی و کاهش زاویه تماس در اثر افزایش میزان نانورس، به ماهیت شیمیایی نانورس بستگی دارد اما تضاد بین نتایج آزمون جذب رطوبت و آزمون زاویه تماس، ثابت می‌کند که کاهش جذب رطوبت در اثر افزایش نانورس، به ماهیت شیمیایی نانورس بستگی نداشته بلکه به ساختار مولکولی و شکل ساختمانی مولکول‌های نانورس وابسته است. ساختار لایه‌ای و نسبت سطح به ضخامت بسیار بالا در مولکول‌های نانورس است که مانع نفوذ مولکول‌های بخار آب می‌شود. به‌طور واضح‌تر

- Macromolecular Materials Engineering*, 287: 553-558.
- 12- Pukanszky, B. Muller, P. and Bagdi, K. 2006. Thermoplastic starch/ layered silicate composites: structure, interaction, properties. *Composites International*, 13: 1-17.
- 13- Ray, S.S. and Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28: 1539-1544.
- 14- Shi, R. Zhang, Z.Z. Liu, Q.Y. Han, Y.M. Zhang, L.Q. and Chen, D.F. 2007. Characterization of citric acid/glycerol coplasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*, 69: 748-755.
- 15- Yano, K. Usuki, A. and Okada, A.J. 1997. Synthesis and properties of polyimideclay hybrid films. *Polymer Science*, 35: 89-94.
- 16- Zhang, Q. Yu, Z. Xie, X. Naito, K. and Kagawa, Y. 2007. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polymer*, 48: 7193-7200.

فهرست نمادها

AFM	میکروسکوپ نیروی اتمی
CMC	کربوکسی متیل سلولز
MMT	مونت موریلونیت
R _a	متوسط زبری
R _q	انحراف معیار نمایه ارزیابی شده
RH	رطوبت نسبی
SPM	میکروسکوپ پروب پوششی

۶- منابع

- Alexandre, M. and Dubois, P. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites preparation, properties and uses of a new class of materials. *Material Science & Engineering*, 28: 1-11.
- Angles, M.N. and Dufrense, A. 2000. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules*, 33: 8344-8353.
- Carvalho, A.J.F. de Curvelo, A.A.S. and Agnelli, J.A.M. 2001. A first insight on composite of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydrate Polymers*, 45: 189-194.
- Chen, B. and Evans, J.R.G. 2005. Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 61: 455-463.
- Cyras, V.P. Manfredi, L.B. Ton-That, M. and Vazquez, A. 2008. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 73: 55-63.
- Fang, J. and Fowler, P. 2003. The use of starch and its derivatives as biopolymer sources of packaging materials. *Food, Agriculture and Environment*, 64: 82-84.
- Guilbert, S. 1986. Technology and application of edible protective films. *Journal of Food Engineering*, 44: 371-394.
- Huang, M. Yu, J. Ma, X. and Peng, J. 2005. High performance biodegradable thermoplastic starch-EMMT nanoplastics. *Polymer*, 46: 3157-3164.
- Huang, M. Yu, J.G. and Ma, X.F. 2004. Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45: 7017-7023.
- Ma, X. Chang, P.R. and Yu, J. 2008. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. *Carbohydrate Polymers*, 72: 369-375.
- Park, H. Li, X. Jin, C. Park, C. Cho, W. and Ha, C. 2002. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids.