

The Effect of Solvent and Plasticizer on Mechanical Properties of Chitosan-Based Biocomposites

Polymerization
Quarterly, 2019
Volume 9, Number 3
Pages 62-71
ISSN: 2252-0449

Hamidreza Talebi¹, Faramarz Ashenai Ghasemi^{1*}, and Alireza Ashori²

1. Faculty of Mechanical Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University
(SRTTU), P.O. Box 16785-136, Tehran, Iran

2. Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and
Technology (IROST), P.O. Box 33535111, Tehran, Iran

Received: 28 February 2019, Accepted: 8 June 2019

Abstract

Nowadays, the use of non-oil materials with desirable properties, and at the same time reducing the adverse environmental impacts, has become one of the most important issues in industry. Chitosan, as one of the most abundant biopolymers in nature, has unique properties, including high biocompatibility, non-toxicity, acceptable antimicrobial properties, and excellent performance in terms of film formation. These properties have potentially made this biopolymer very useful in packaging industries, textile, pharmaceutical, and papermaking. In this regard, the purpose of this study is to investigate the effective parameters on the mechanical properties of chitosan biocomposites. The parameters such as type, concentration, pH, and functional groups of solvents are taken into consideration in making composites that are used as polymer phase fasteners. Also, the effect of plasticizers on weight percentages to reduce the fragility of chitosan films is discussed in this study. It was observed that the addition of each of these materials, due to their structure and molecular weight, weight percentage, distribution pattern at the matrix level, functional groups on their molecules affect the structure of chitosan polymeric chains and can change the mechanical properties of a biocomposite.

Key Words

chitosan,
mechanical properties,
solvent,
plasticizer,
biopolymer

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: f.a.ghasemi@sru.ac.ir

بررسی اثر حلال و نرم کننده بر خواص مکانیکی زیست کامپوزیت‌های بر پایه کیتوسان

حمیدرضا طالبی^۱، فرامرز آشنای قاسمی^{۱*}، علیرضا عشوری^۲

۱- تهران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، دانشکده مهندسی مکانیک، صندوق پستی ۱۶۷۸۵-۱۳۶

۲- تهران، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی،

صندوق پستی ۳۳۵۳۵۱۱۱

دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۹، پذیرش: ۱۳۹۸/۳/۱۸

امروزه استفاده از مواد غیرنفتی با خواص مطلوب و در عین حال کاهش آثار نامطلوب زیست‌محیطی و هزینه تولید به یکی از مهم‌ترین مباحث در صنعت تبدیل شده است. کیتوسان به‌عنوان یکی از فراوان‌ترین زیست‌پلیمرها در طبیعت، دارای خواص منحصر به فردی، از جمله زیست‌سازگاری زیاد، غیرسمی بودن، خواص ضد میکروبی قابل قبول و کارایی عالی در تشکیل فیلم است. این خواص موجب شده است، زیست‌پلیمر یادشده قابلیت استفاده در صنایع بسته‌بندی، نساجی، مهندسی بافت و پزشکی را بیابد. در این راستا، در کار حاضر عوامل موثر بر خواص مکانیکی زیست‌کامپوزیت‌های کیتوسان مطالعه و بررسی شده‌اند. همچنین، عواملی همچون نوع، درصد غلظت، pH و گروه‌های عاملی حلال‌های استفاده‌شده برای ساخت کامپوزیت، که به‌عنوان اتصال‌دهنده فاز پلیمری استفاده می‌شوند و اثر نرم‌کننده‌های متفاوت با درصد‌های وزنی مختلف برای کاهش شکنندگی فیلم‌های کیتوسان مرور شده‌اند. مشاهده شد، افزودن هر یک از این مواد، با توجه به ساختار و وزن مولکولی، درصد وزنی، نحوه پراکنش در سطح ماتریس، گروه‌های عاملی موجود روی مولکول‌های آن و نحوه اثرگذاری بر ساختار زنجیرهای پلیمری کیتوسان موجب تغییر خواص این زیست‌کامپوزیت می‌شوند.

بسیار ش

فصلنامه علمی

سال نهم، شماره ۳

صفحه ۶۲-۷۱، ۱۳۹۸

ISSN: 2252-0449

چکیده



حمیدرضا طالبی



فرامرز آشنای قاسمی



علیرضا عشوری

واژگان کلیدی

کیتوسان،
خواص مکانیکی،
حلال،
نرم کننده،
زیست‌پلیمر

مقدمه

از دیرباز استفاده از زیست‌پلیمرها نقش مهمی در زندگی انسان‌ها داشته است. با کم‌شدن منابع و بروز مشکلات زیست‌محیطی به‌کارگیری این مواد مورد توجه قرار گرفته و افزایش چشمگیری یافته است [۱]. در سی سال گذشته با افزایش مصرف مواد پلیمری، این زمینه از رشد درخور توجهی برخوردار شده است. با توجه به بحران کاهش ذخائر نفت و گاز جهان، که پلیمرهای سنتزی بر پایه هیدروکربورهای مشتق از این منابع است، منابع تجدیدپذیر بیشتر مد نظر قرار گرفته‌اند. با این دیدگاه، ترکیبات طبیعی حاصل از منابع تجدیدپذیر به‌عنوان مواد اولیه در تهیه پلیمرهای جایگزین انواع سنتزی در رفع معضلات زیست‌محیطی کاربردهای فراوانی یافته‌اند. هرچند، زیادبودن قیمت تمام‌شده این گونه پلیمرها هنوز عامل محدودکننده‌ای به‌شمار می‌رود [۲].

پلی‌ساکاریدها، پلی‌نوکلئوتیدها و پلی‌پپتیدها نمونه‌های مهمی از زیست‌پلیمرها هستند. کیتوسان پلی‌ساکارید خطی است که از واحدهای بتا (۴،۱)-۲-آمینو-۲-داکسی-D-گلوکوز تشکیل می‌شود [۳]. کیتوسان از استیل‌زدایی کیتین، یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای طبیعی به‌دست می‌آید. تعداد گروه‌های استیل موجود روی زنجیر پلیمر، تفاوت بین این دو پلیمر را مشخص می‌کند (شکل ۱) [۴]. این زیست‌پلیمر در پوست سخت پوستانی همچون خرچنگ و میگو یافت می‌شود. کیتوسان دارای ساختاری بی‌نظیر و چندمنظوره است که ظرفیت زیادی برای استفاده در صنعت و پزشکی نشان داده است. از جمله ویژگی‌های بارز آن می‌توان به زیست‌سازگاری زیاد، زیست‌تخریب‌پذیری قابل قبول در کنار سمیت کم، همچنین خواص غیرمیکروبی و ضدحساسیتی آن اشاره کرد [۵]. این زیست‌پلیمر قابلیت تشکیل فیلم‌های در مقیاس کوچک را دارد [۳] که باعث کاربرد فراوان آن در بسته‌بندی مواد غذایی و

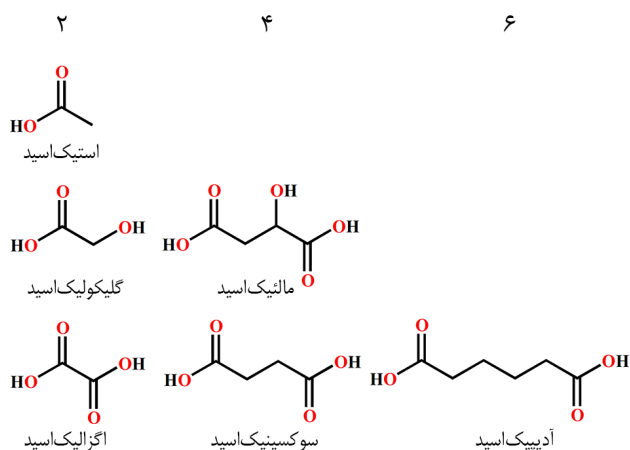
زیست‌پزشکی شده است. وزن مولکولی، درجه استیل‌زدایی و مقدار بلورینگی اصلی‌ترین پارامترهایی هستند که اثر مستقیم بر خواص مکانیکی کیتوسان دارند. کاهش درجه استیل‌زدایی و افزایش وزن مولکولی باعث افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی می‌شود [۶]. در کنار ویژگی‌های منحصر به فرد کیتوسان، می‌توان از معایبی همچون خواص مکانیکی ضعیف، انعطاف‌پذیری کم، تردی و شکنندگی این ماده نام برد [۷]. با افزودن پرکننده‌ها و نانوذرات می‌توان خواص مکانیکی زیست‌کامپوزیت‌های کیتوسان را بهبود درخور توجهی بخشید.

در این مقاله، اثر نوع حلال و اتصال‌دهنده‌ها، نوع و درصد وزنی نرم‌کننده‌ها و نانوذرات بر خواص مکانیکی و گرانش‌شناسی زیست‌کامپوزیت‌های کیتوسان مرور می‌شود.

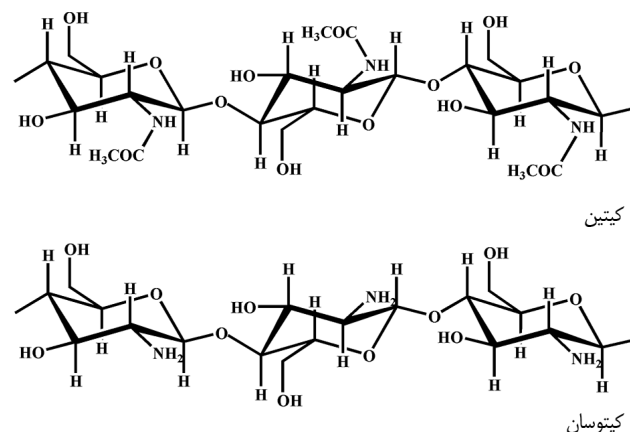
حلال

کیتوسان به‌دلیل وجود الکترون‌های غیرپیوندی در گروه‌های آمین آزاد و در نتیجه قابلیت تشکیل کی‌لیت، انحلال‌پذیری خوبی در اسیدهای ضعیف و پلی‌الکترولیت داشته و جایگاه مناسبی را در بین پلی‌ساکاریدها به خود اختصاص داده است [۵]. کیتوسان در آب و بسیاری از اسیدهای آلی نامحلول است و در محلول آبی اسیدهای آلی و معدنی، در شرایط خاص انحلال‌پذیری خوبی دارد [۷،۸]. متداول‌ترین حلال‌ها برای ساخت زیست‌کامپوزیت‌های کیتوسان، استیک اسید و فرمیک اسید هستند که از وجود یک گروه عاملی کربوکسیل برخوردارند [۷]. افزون بر این، اسیدهایی همچون مالئیک اسید، اگزالیک اسید و آدیپیک اسید حاوی دو گروه عاملی کربوکسیل در زنجیر مولکولی هستند. نتایج پژوهش‌های Chen و همکاران [۱۰] نشان داده است، تعداد گروه‌های عاملی اسیدی و

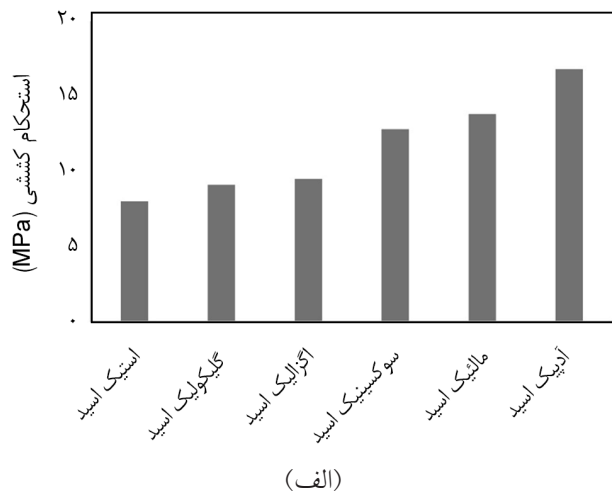
تعداد اتم کربن در ساختار اسید



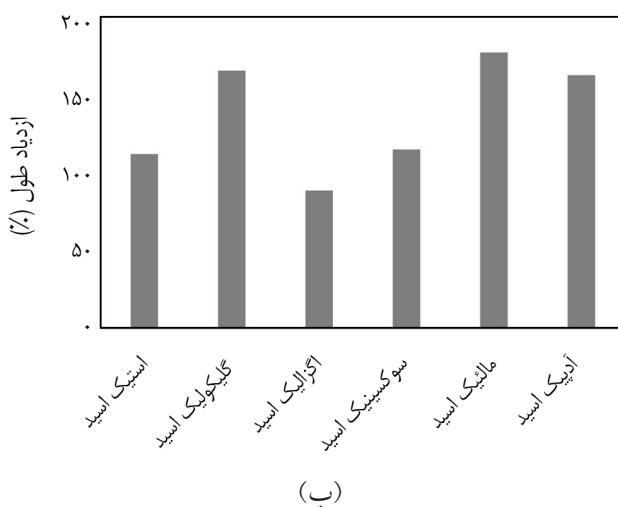
شکل ۲- ساختار شیمیایی کربوکسیلیک اسیدها [۹].



شکل ۱- ساختار شیمیایی کیتین و کیتوسان [۶].



(الف)



(ب)

شکل ۳- خواص مکانیکی فیلم‌های کیتوسان ساخته‌شده با کربوکسیلیک اسیدهای مختلف: (الف) استحکام کششی و (ب) ازدیاد طول تا پارگی [۹].

که کاربرد اتصال‌دهنده‌های متعارفی همچون گلو تار آلدهید موجب افزایش استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول فیلم‌ها به دلیل افزایش بلورینگی می‌شود.

فلامرزپور و همکاران [۸]، آثار نوع حلال بر خواص مکانیکی زیست‌کامپوزیت کیتوسان را بررسی کردند. نتایج حاصل نشان داد، تفاوت در نوع اسید به کار رفته در ساخت کامپوزیت، با توجه به ساختار و تعداد گروه‌های عاملی کربوکسیل، باعث ایجاد پیوند قوی‌تری بین گروه آمین کیتوسان و گروه کربوکسیل اسید می‌شود. Adila و همکاران [۱۰] از استیک اسید، سیتریک اسید و لاکتیک اسید به عنوان حلال برای ساخت کامپوزیت کیتوسان استفاده کردند. با انجام این آزمون (شکل ۴)، استحکام کششی در محدوده ۲۹/۱ MPa تا ۳۲۹/۱ MPa برای نمونه‌های ساخته‌شده از اسیدهای مختلف به دست آمد که بیشترین آن متعلق به استیک اسید بود.

تعداد کربن‌های موجود در مولکول‌های اسیدی بر استحکام کششی و درصد افزایش ازدیاد طول زیست‌کامپوزیت‌های کیتوسان اثرگذار است. در این پژوهش، خواص مکانیکی کامپوزیت‌های کیتوسان ساخته‌شده با اسیدهایی همچون استیک اسید، گلیکولیک اسید، اگزالیک اسید، سوکسینیک اسید، مالئیک اسید و آدیپیک اسید، بررسی شد. ساختار این اسیدها در شکل ۲ نشان داده شده است. نوع پیوند حاصل میان گروه کربوکسیل و کیتوسان پیوند یونی است که این پیوند میان گروه عاملی کربوکسیل و گروه آمین کیتوسان برقرار می‌شود. به جز استیک اسید، دو نوع پیوند و اتصال دیگر شامل تشکیل پیوند هیدروژنی و اتصال عرضی یونی در سایر کربوکسیلیک اسیدهاست. برای گلیکولیک اسید، پیوند هیدروژنی و برای دی‌کربوکسیلیک اسیدها اتصال عرضی یونی اثر عمده‌ای بر بهبود استحکام مکانیکی بدون کاهش ازدیاد طول دارد. با افزایش تعداد کربن‌های موجود در زنجیر مولکولی اسیدها، استحکام کششی و درصد ازدیاد طول افزایش می‌یابد. اگزالیک اسید و آدیپیک اسید هر یک به ترتیب ۲ و ۶ اتم کربن در زنجیر مولکولی خود دارند (شکل ۲).

استحکام کششی هر کدام از این اتصال‌دهنده‌ها در آزمون کشش به ترتیب ۹/۵ و ۱۶/۸ MPa بود (شکل ۳-الف). افزایش تعداد کربن دی‌کربوکسیلیک اسیدها به افزایش تشکیل پیوند یونی میان گروه آمین کیتوسان و گروه عاملی کربوکسیل اسید منجر می‌شود. با افزایش تعداد کربن‌های اسید، بهبود در مقدار ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های ساخته‌شده با اگزالیک اسید، سوکسینیک اسید و آدیپیک اسید نیز مشاهده شد. در برخی از انواع اسیدها همچون گلیکولیک اسید، که دارای گروه عاملی هیدروکسیل نیز هستند، این گروه عاملی باعث ایجاد پیوند هیدروژنی با کیتوسان می‌شود. با توجه به شکل ۳-ب، از آنجاکه پیوند هیدروژنی جزو پیوندهای با تحرک مولکولی زیاد است، افزودن این نوع اسیدها به کیتوسان موجب افزایش بیشتر ازدیاد طول تا پارگی و کاهش شکنندگی فیلم‌های کیتوسان نسبت به اسیدهای بدون این گروه عاملی می‌شود. شایان توجه است، افزودن گلیکولیک اسید به کیتوسان به افزایش ۱۷۰٪ ازدیاد طول منجر شده است. درحالی که این مقدار برای فیلم کیتوسان ساخته‌شده با استیک اسید (بدون گروه عاملی هیدروکسیل با ساختاری مشابه با گلیکولیک اسید) در حدود ۱۱۴٪ است. این تفاوت برای اسیدهایی همچون سوکسینیک اسید و مالئیک اسید نیز مشاهده می‌شود. با توجه به مطالب بیان‌شده می‌توان گفت، ساخت فیلم‌های کیتوسان با استفاده از کربوکسیلیک اسیدها باعث بهبود استحکام کششی و افزایش ازدیاد طول می‌شود. در حالی

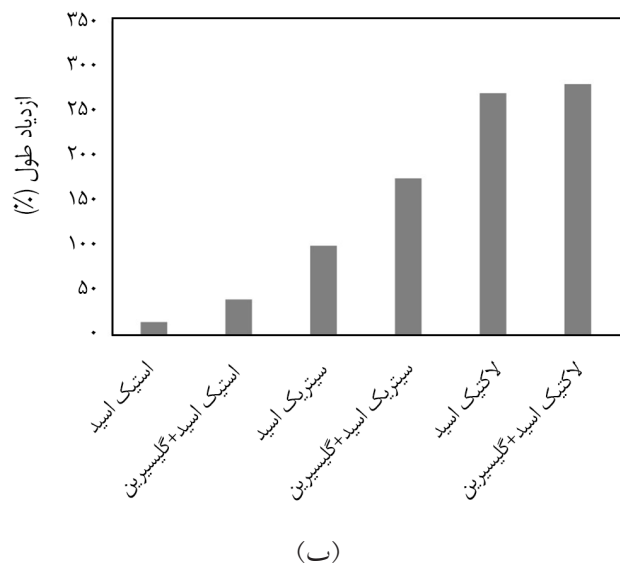
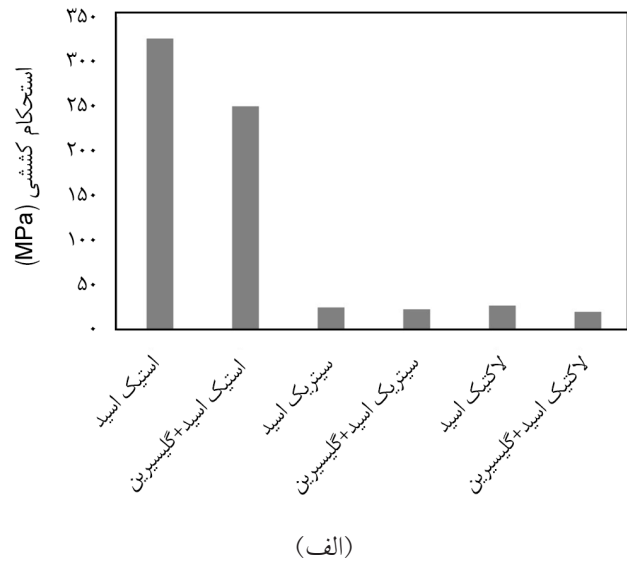
با گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین زنجیرهای مجزای کیتوسان پیوند برقرار کنند و افزایش استحکام بیشتری را نسبت به سایر اسیدها نشان دهند.

Kim و همکاران [۱۲] اثر نوع و pH حلال را بر خواص مکانیکی فیلم‌های کیتوسان مطالعه کردند. مشاهدات آن‌ها نشان داد، افزایش pH اسید باعث کاهش استحکام کششی فیلم‌ها می‌شود. در این پژوهش، بیشترین استحکام کششی برای استیک اسید ۱۳/۶ MPa و کمترین استحکام به ترتیب برای فرمیک اسید و لاکتیک اسید با مقداری برابر با ۴/۸ و ۱/۵ MPa گزارش شد. لاکتیک اسید به دلیل وجود گروه عاملی هیدروکسیل به جای هیدروژن در ساختار آن باعث بی‌ثباتی در محلول و کاهش استحکام در مقایسه با سایر حلال‌های به کاررفته در این آزمایش شد. نتایج پژوهش‌های Park و همکاران [۱۳] نشان داد، نوع و غلظت اسید به کاررفته بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های کیتوسان اثرگذار است. در این پژوهش استیک اسید استحکامی در حدود ۶۸ MPa به عنوان بیشترین مقدار و سیتریک اسید با استحکام کششی ۷ MPa کمترین مقدار را نشان دادند. در حالی که، ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها رفتاری برخلاف استحکام داشت.

نرم‌کننده

فیلم‌های ساخته شده از کیتوسان به دلیل نیروهای بین مولکولی آن‌ها ترد و شکننده هستند. برای غلبه بر این مشکل از نرم‌کننده‌ها و روان‌کننده‌ها استفاده می‌شود. افزودن نرم‌کننده‌ها به کامپوزیت، به کنترل خواص مکانیکی آن‌ها منجر می‌شود. به طور کلی، نرم‌کننده‌ها مولکول‌های کوچکی همچون پلی‌ال‌ها از قبیل گلیسرین، پلی‌اتیلن گلیکول، پلی‌پروپیلن گلیکول و سوربیتول هستند که با قرار گرفتن میان زنجیرهای پلیمری، موجب اختلال در ایجاد پیوندهای هیدروژنی می‌شوند. نرم‌کننده‌ها با کاهش نیروی اصطکاک بین زنجیرهای پلیمری و پیوندهای بین مولکولی و افزایش حجم آزاد، به افزایش انعطاف‌پذیری و نرمی فیلم‌های کیتوسان منجر می‌شوند. وزن مولکولی، شکل و تعداد گروه‌های عاملی هیدروکسیل نرم‌کننده‌ها و همچنین سازگاری این مواد با پلیمرها، بر خواص مکانیکی فیلم‌ها اثرگذار است.

چند نظریه برای توضیح عملکرد نرم‌کننده‌ها پیشنهاد شده است. نظریه روانکاری که در آن نرم‌کننده با اختلاط در پلیمر باعث روانی و کاهش اصطکاک زنجیرهای پلیمری می‌شود. نظریه ژل، علت سفتی و استحکام پلیمر را ساختار سه‌بعدی آن در نظر می‌گیرد. طبق این نظریه، نرم‌کننده‌ها با شکستن پیوندهای پلیمر-پلیمر (مانند پیوند



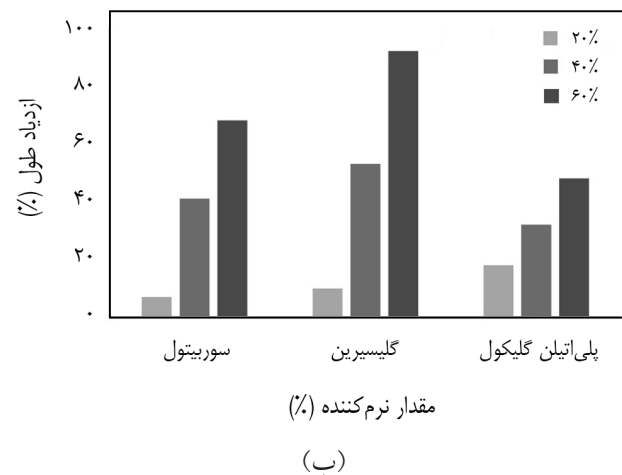
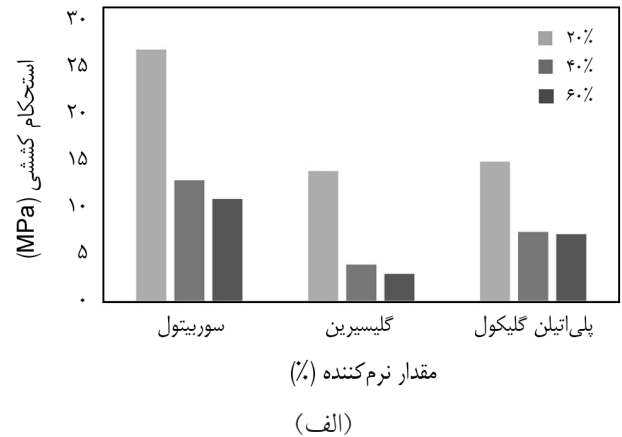
شکل ۴- خواص مکانیکی زیست‌فیلم‌های ساخته شده از اسیدهای مختلف دارای نرم‌کننده و بدون آن: (الف) استحکام کششی و (ب) ازدیاد طول تا پارگی [۱۰].

افزون بر این، نمونه‌های ساخته شده از لاکتیک اسید بیشترین مقدار درصد ازدیاد طول تا پارگی را نشان دادند.

Chen و همکاران [۱۱]، اثر جایگزینی اسکوربیک اسید، مالئیک اسید و گلیکولیک اسید با استیک اسید را بر استحکام کششی فیلم‌های کیتوسان مطالعه کردند. نمونه‌های ساخته شده از این گروه اسیدها، بهبود استحکام کششی از ۴ MPa به ۴/۶ MPa تا ۸ MPa نشان دادند که بیشترین مقدار آن به اسکوربیک اسید تعلق داشت. از نظر این پژوهشگران، افزایش ۱۰۰٪ استحکام نمونه‌های اسکوربیک اسید به دلیل فرایند اکسایش است. بر این اساس، سه گروه عاملی کربونیل روی ساختار مولکول‌های این اسید می‌توانند

حاوی سوربیتول و پلی اتیلن گلیکول می‌شود (شکل ۵). تفاوت در این تغییرات به دلیل ساختار این مواد است. سوربیتول ساختار حلقه‌ای دارد. این ساختار باعث اختلال کمتر در بین پیوندهای پلیمر می‌شود. اما مولکول‌های گلیسرین به دلیل کوچک‌تر بودن و برخورداری از وزن مولکولی کم می‌توانند میان زنجیرهای پلیمری وارد شوند و نفوذ بیشتری در بین آن‌ها داشته باشند. در درصدهای وزنی یکسان از این نرم‌کننده‌ها، تعداد مولکول‌های گلیسرین به دلیل کوچک‌تر بودن ساختار آن‌ها بیشتر است. بنابراین، آن‌ها می‌توانند با نفوذ افزون‌تر باعث تضعیف بیشتر پیوندها و در نتیجه کاهش استحکام کششی و افزایش بیشتر درصد ازدیاد طول شوند. Prateepchanachai و همکاران [۱۶] اثر گلیسرین بر خواص مکانیکی فیلم‌های کیتوسان را بررسی کردند. افزودن گلیسرین به کاهش ۳۶٪ استحکام کششی و افزایش حدود ۱۰۵٪ ازدیاد طول نمونه‌ها نسبت به نمونه خالص کیتوسان منجر شد. گلیسرین با افزایش فضای بین زنجیرهای پلیمری و کاهش پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای کیتوسان، باعث افزایش جنبش مولکولی و تضعیف ساختار زنجیرها شده و در نتیجه موجب افزایش انعطاف‌پذیری فیلم‌های کیتوسان شد. مقدار بلورینگی و دمای انتقال شیشه‌ای فیلم‌ها، رفتاری مشابه با استحکام کششی نشان دادند، به گونه‌ای که بیشترین درجه بلورینگی و دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها به نمونه کیتوسان خالص متعلق بود که بیشترین مقدار استحکام کششی و کمترین مقدار درصد ازدیاد طول را نشان داد. این رفتار برای گرانی‌های محلول فیلم‌ها نیز مشاهده شد.

Susilowati و همکاران [۴] به بررسی اثر گلیسرین بر خواص مکانیکی فیلم‌های کامپوزیتی ساخته‌شده از کیتوسان-نقره پرداختند. افزودن گلیسرین به افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی منجر شد. با افزایش درصد وزنی گلیسرین، بهبود استحکام و ازدیاد طول مشاهده شد. این بهبود نشانگر اثر تقویتی گلیسرین بر ساختار و یکپارچگی فیلم است. مولکول‌های گلیسرین با تشکیل ساختار بلوری در فیلم می‌توانند پیوندهای هیدروژنی میان مولکول‌های کیتوسان را تقویت کنند. Adila و همکاران [۱۰] از



شکل ۵- (الف) استحکام کششی و (ب) مقدار ازدیاد طول نمونه‌های کیتوسان حاوی نرم‌کننده‌های متفاوت [۱۵].

هیدروژنی، واندروالس و یونی) باعث افزایش انعطاف‌پذیری می‌شوند. نظریه حجم آزاد نیز بیان می‌کند که با افزایش حجم آزاد مولکولی، دمای انتقال شیشه کاهش می‌یابد [۱۴].

Bourtoom [۱۵] به بررسی اثر نوع نرم‌کننده بر خواص گرانیروکشسانی زیست‌کامپوزیت کیتوسان پرداخت. او از سه نوع نرم‌کننده از جمله گلیسرین، پلی اتیلن گلیکول و سوربیتول استفاده کرد. نتایج نشان داد، افزودن گلیسرین به کامپوزیت باعث کاهش استحکام کششی و افزایش ازدیاد طول تا پارگی، نسبت به نمونه‌های

جدول ۱- خواص مکانیکی نمونه‌های ساخته‌شده حاوی نرم‌کننده گلیسرین و سوربیتول [۱۷].

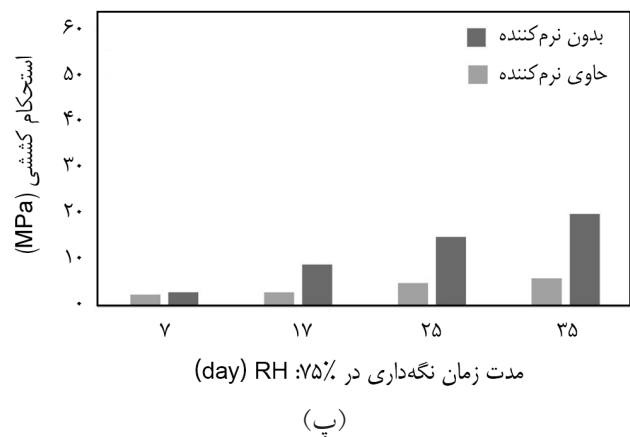
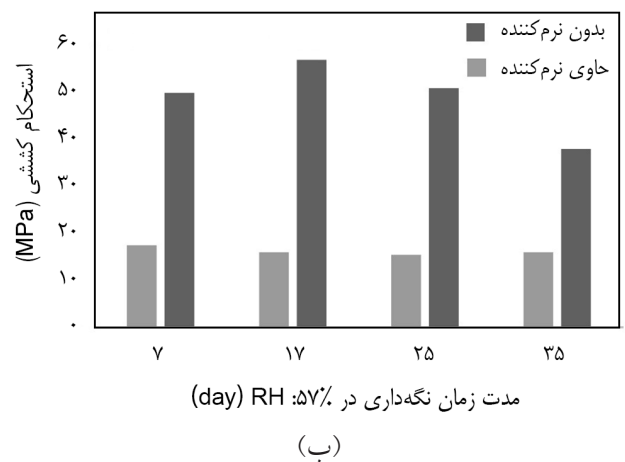
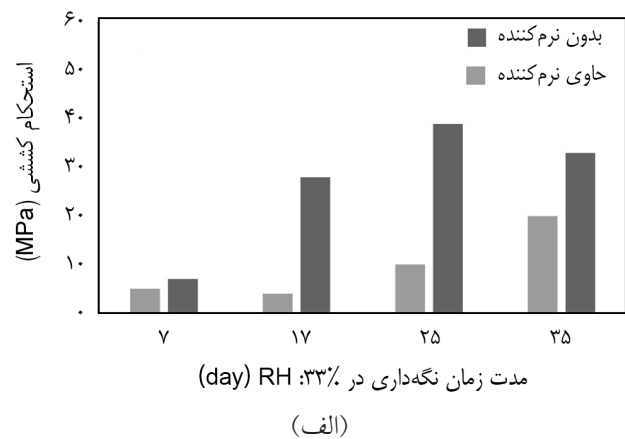
نوع نرم‌کننده			خواص مکانیکی
گلیسرین+سوربیتول	سوربیتول	گلیسرین	
۱۲/۵	۱۴/۲	۷/۲	استحکام کششی (MPa)
۸۷/۶	۹۸/۸	۸۸/۲	ازدیاد طول (%)

توجهی مشاهده نشد. افزون بر این، نمونه‌های حاوی لاکتیک اسید و گلیسرین بیشترین درصد ازدیاد طول را در بین نمونه‌ها داشتند. گلیسرین موجب کاهش مقاومت، افزایش انعطاف‌پذیری و نفوذپذیری فیلم‌ها می‌شود.

de Moura و همکاران [۱۷] اثر سوربیتول و گلیسرین را بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های کیتوسان بررسی و مطالعه کردند. نتایج نشانگر کاهش استحکام کششی در نمونه‌های حاوی نرم‌کننده بود. این در حالی است که افزودن نرم‌کننده باعث افزایش ازدیاد طول فیلم‌ها شد. افزودن هم‌زمان گلیسرین و سوربیتول اثر چندانی بر بهبود خواص زیست‌فیلم‌های کیتوسان نداشت (جدول ۱).

Epure و همکاران [۱۸] پژوهش‌هایی در زمینه اثر گلیسرین بر استحکام کششی و درصد ازدیاد طول کامپوزیت‌های کیتوسان پیرسازی شده در محیط‌هایی با رطوبت‌های نسبی (RH) مختلف طی زمان‌های متفاوت، انجام دادند. از آنجا که آب به‌عنوان نرم‌کننده فرار عمل می‌کند، اثر درخور توجهی بر جنبش زنجیرهای پلیمری نمونه‌ها دارد. در این پژوهش، نمونه‌های بدون نرم‌کننده در طول فرایند پیرسازی در رطوبت نسبی کم رفتار ترد و شکننده نشان دادند. تفاوت در مقدار ازدیاد طول نمونه‌های حاوی نرم‌کننده در رطوبت نسبی ۵۷٪ و ۳۳٪ پس از ۳۵ روز، بسیار بیشتر از نمونه‌های بدون نرم‌کننده بود. این موضوع به‌سبب فرارنودن گلیسرین است. این تفاوت در رطوبت نسبی ۷۵٪ به‌دلیل غالب بودن اثر نرم‌کنندگی آب نسبت به گلیسرین، کم بود. استحکام کششی نمونه‌های حاوی گلیسرین با رطوبت نسبی ۳۳٪ و ۷۵٪ با گذشت زمان افزایش یافت. اما در رطوبت نسبی ۵۷٪ این مقدار تقریباً ثابت ماند. بنابراین نتیجه گرفته شد، رطوبت نسبی مطلوب برای ذخیره‌سازی فیلم‌های کیتوسان این مقدار است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، نمونه‌ها پس از گذشت ۲۵ روز به پایداری می‌رسند و تغییرات خواص مکانیکی پس از این مدت چشمگیر نیست (شکل ۶).

مقدار بلورینگی فیلم‌های ساخته‌شده از کیتوسان نسبت به پودر کیتوسان خالص کمتر است. این کاهش به‌دلیل تغییر در پیوندهای بین زنجیرهای پلیمری کیتوسان و تشکیل مجدد ساختار پس از تخریب زنجیرها طی فرایند ساخت است. افزودن گلیسرین به نمونه‌ها در ابتدا باعث افزایش جنبش زنجیرهای پلیمری می‌شود. سپس، گلیسرین در فرایند تبلور کیتوسان شرکت می‌کند. این موضوع به افزایش استحکام نمونه‌ها منجر می‌شود. بدین سبب، نمونه‌های حاوی نرم‌کننده در ابتدا بلورینگی بیشتری را نسبت به نمونه‌های بدون نرم‌کننده نشان می‌دهند. فرایند ذخیره‌سازی فیلم‌ها باعث تغییر و افزایش درجه بلورینگی نمونه‌ها به‌جز در نمونه



شکل ۶- استحکام کششی نمونه‌های نگاه‌داری شده در رطوبت‌های نسبی: (الف) ۳۳٪، (ب) ۵۷٪ و (پ) ۷۵٪ [۱۸].

گلیسرین به‌عنوان نرم‌کننده در ساخت کامپوزیت کیتوسان استفاده کردند. آن‌ها مشاهده کردند، افزودن گلیسرین به کامپوزیت باعث کاهش استحکام کششی و افزایش درصد ازدیاد طول نمونه‌ها می‌شود (شکل ۴). افزودن این نرم‌کننده به کامپوزیت‌های ساخته‌شده با استیک اسید کاهش استحکام بیشتری را نشان می‌دهد. در حالی که برای نمونه‌های حاوی لاکتیک اسید و سیتریک اسید کاهش درخور

سلولوز منتقل می‌شود. گلیسرین به دلیل اندازه مولکولی مناسب و داشتن سه گروه عاملی هیدروکسیل می‌تواند در بین زنجیرهای پلیمری نفوذ کرده و تشکیل پیوند دهد. در صورت پراکنش مناسب در سطح کامپوزیت، گلیسرین می‌تواند باعث افزایش انعطاف‌پذیری شود. افزودن این ماده با درصدهای وزنی بیش از سیرشدگی، به دلیل افزایش پیوند هیدروژنی میان زنجیر کیتوسان و تقویت‌کننده باعث کاهش ازدیاد طول و افزایش استحکام می‌شود. افزودن گلیسرین به کامپوزیت باعث کاهش استحکام کششی و مدول یانگ در اثر وجود فرایند جدایش فازی می‌شود. در این پدیده، گلیسرین به هنگام خشک شدن کامپوزیت به‌عنوان دومین حلال عمل می‌کند و با پوشاندن و جدایش منطقه، فصل مشترک پلیمر و تقویت‌کننده را تشکیل می‌دهد. در نتیجه، از انتقال تنش به‌ویژه در ناحیه فصل مشترک و کاهش استحکام و مدول ممانعت می‌شود. دی‌هیدروکسیل استتاریک اسید استحکامی ۲ تا ۳ برابر کامپوزیت حاوی گلیسرین را نشان داد. این نرم‌کننده پراکندگی ضعیفی در کامپوزیت دارد و تمایل به انبوه شدن نشان می‌دهد. انبوه شدن این ذرات باعث می‌شود تا نرم‌کننده به‌عنوان تقویت‌کننده دوم عمل کند و استحکام و مدول افزایش یابد. سطح مشترک بین کف و کیتوسان محلی است که شکست به دلیل تمرکز تنش از آنجا شروع می‌شود. وجود ذرات نرم‌کننده باعث کاهش تنش محلی در این منطقه شده و اثر تقویت‌کنندگی آن‌ها مانع از انتشار ترک به هنگام آزمون کشش می‌شود. بنابراین، انتقال تنش و افزایش استحکام در نرم‌کننده دی‌هیدروکسیل استتاریک اسید بیش از گلیسرین است. ساختار چگال مولکول‌های این نرم‌کننده باعث افزایش درهم‌تنیدگی و واپخش درونی اجزای تشکیل‌دهنده کامپوزیت می‌شود. شکست زنجیرهای پلیمری کیتوسان در سه مرحله باز شدن، کشش و لغزش زنجیرها اتفاق می‌افتد. وجود این نرم‌کننده باعث می‌شود، بخشی از شکست زنجیرهای کیتوسان محدود شود و استحکام افزایش یابد.

Mangavel و همکاران [۲۰] اثر نرم‌کننده‌های گلیسرین، اتیلن گلیکول و مولکول‌های با ساختار بلندتر آن مانند دی، تری و تترا اتیلن گلیکول دارای گروه عاملی تکرارشونده $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ را بر خواص مکانیکی فیلم‌های زیست‌کامپوزیتی بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، در درصدهای مولی کم نرم‌کننده، آثار آن وابسته به وزن مولکولی است. اما در درصدهای بیشتر، تعداد پیوندهای هیدروژنی که نرم‌کننده با پلیمر برقرار می‌کند، بر کاهش تنش و افزایش کرنش اثر می‌گذارد. اثر اتیلن گلیکول‌ها، با توجه به ظرفیت تشکیل پیوند هیدروژنی در مقایسه با دی‌ال‌ها و

حاوی نرم‌کننده در رطوبت نسبی ۷۵٪ می‌شود.

زیاد بودن درصد وزنی آب این نمونه‌ها و در نتیجه تغییر در پیوندهای هیدروژنی باعث جلوگیری از فرایند بلوری شدن و کاهش درجه بلورینگی فیلم‌ها می‌شود. Suyatma و همکاران [۱۴] اثر نوع و درصد وزنی نرم‌کننده‌های مختلف همچون گلیسرین، اتیلن گلیکول، پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌پروپیلن گلیکول را بر خواص مکانیکی فیلم‌های کیتوسان بررسی کردند. نمونه‌ها پس از ساخت طی مدت ۳ و ۲۰ هفته در شرایط محیطی نگهداری شدند تا فرایند پیرسازی روی نمونه‌ها انجام شود. نمودارهای تنش-کرنش نمونه‌های سه‌هفته‌ای، کاهش تنش، افزایش کرنش و رفتار شکل‌پذیر نشان دادند. به جز نمونه حاوی ۵٪ وزنی پلی‌پروپیلن که رفتار متفاوتی نشان داد. پژوهشگران علت این رفتار را اثر ضدنرم‌کنندگی بیان می‌کنند [۱۴]. پدیده‌ای که به‌واسطه مقدار کمی از نرم‌کننده به دلیل برقراری پیوند قوی میان پلیمر و نرم‌کننده و ایجاد پیوند عرضی باعث کاهش حجم آزاد و جنبش مولکول‌های پلیمری می‌شود. این اثر در نهایت به دلیل سازمان‌دهی مجدد ساختار پلیمر و افزایش بلورینگی به کاهش کرنش و درصد ازدیاد طول منجر می‌شود. پیرسازی نمونه‌ها به دلیل تبلور مجدد کیتوسان و کاهش مقدار رطوبت و نرم‌کننده‌ها، باعث کاهش درصد ازدیاد طول و انعطاف‌پذیری فیلم‌ها می‌شود. نتایج این پژوهش نشان داد، گلیسرین و پلی‌اتیلن گلیکول با توجه به داشتن انعطاف‌پذیری بیشتر و پایداری در زمان طولانی، مناسب‌ترین نرم‌کننده برای کیتوسان هستند.

Julkapli و همکاران [۱۹] به بررسی اثر گلیسرین و دی‌هیدروکسیل استتاریک اسید به‌عنوان نرم‌کننده بر خواص مکانیکی زیست‌فیلم‌های کیتوسان-کف پرداختند. آن‌ها نشان دادند، بهبود خواص کششی این فیلم‌ها به نوع و درصد وزنی نرم‌کننده بستگی دارد. افزودن گلیسرین در درصدهای وزنی بیش از حد سیرشدگی موجب ایجاد پدیده ضدنرم‌کنندگی می‌شود که نتیجه آن کاهش جنبش زنجیرهای پلیمر و افزایش سفتی کامپوزیت است. این پدیده به سبب افزایش استحکام و برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در میان اجزای تشکیل‌دهنده کامپوزیت ایجاد می‌شود. در درصدهای وزنی کم، اثر نرم‌کنندگی گلیسرین به دلیل شکستن و ایجاد شکاف بین زنجیرهای کیتوسان و سلولوز (اجزای اصلی تشکیل‌دهنده کف) موجب افزایش جنبش زنجیرهای پلیمری می‌شود. این شکاف و جدایی اجزای کامپوزیت به دلیل تشکیل پیوند بین گلیسرین و گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل است که در نتیجه آن اثر نرم‌کنندگی گلیسرین به زنجیرهای کیتوسان و

زیست‌کامپوزیت‌های کیتوسان پرداخته شد. با توجه به مطالب گفته‌شده در این مقاله می‌توان نتیجه گرفت، تعداد گروه‌های عاملی کربوکسیل و تعداد کربن‌های تشکیل‌دهنده اسید به‌کاررفته به‌عنوان حلال و اتصال‌دهنده زنجیرهای پلیمری بر خواص گرانشی و کشسانی فیلم‌های کیتوسان اثرگذار هستند. افزون بر این، وجود سایر گروه‌های عاملی همچون هیدروکسیل و محل قرارگیری آن‌ها در ساختار اسید، بر خواص مکانیکی این زیست‌کامپوزیت اثرگذار است. pH اسید به‌کاررفته برای ساخت کامپوزیت نیز بر استحکام فیلم‌ها اثر مستقیم دارد. به‌گونه‌ای که افزایش pH اسید باعث کاهش استحکام کششی فیلم‌ها می‌شود. در ضمن نوع، ساختار و وزن مولکولی نرم‌کننده استفاده‌شده در ساخت کامپوزیت نیز بر خواص مکانیکی فیلم‌ها اثر می‌گذارد. نرم‌کننده‌ها با نفوذ در میان زنجیرهای پلیمری به افزایش حجم آزاد، روانی و تحرک زنجیر و کاهش اصطکاک زنجیرهای کیتوسان منجر می‌شوند.

سایر نرم‌کننده‌ها و کوچک‌بودن اندازه مولکول‌های آن‌ها کمتر از حد انتظار گزارش شد. افزون بر این، اثر ویژه گلیسرین بر خواص مکانیکی فیلم‌ها نشان می‌دهد، ویژگی‌های مولکولی از قبیل تعداد و محل قرارگیری گروه هیدروکسیل در مولکول، به بهبود اثر نرم‌کننده‌ها منجر می‌شود. در قیاس دیگر که بین اتیلن گلیکول، ۳،۱-پروپان دی‌ال و ۴،۱-بوتان دی‌ال (هر یک به‌ترتیب یک و دو عامل متیل نسبت به اتیلن گلیکول دارند) انجام یافت، نشان داده‌شد، افزایش تعداد کربن زنجیر نرم‌کننده‌های دارای بیش از سه اتم کربن بر خواص مکانیکی فیلم‌ها اثری ندارد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی اثر حلال و نرم‌کننده بر خواص مکانیکی

مراجع

1. Khalkhali A. and Daghighi, S., Experimental Investigation on the Elastic Modulus of Coir Fiber Biocomposites Reinforced with Nanopowder, *J. Mech. Eng. (Persian)*, **47**, 91-97, 2018.
2. Ghazya M.B., El-Haia F.A., El-Zawawyb W.K., and Owdaa M.E., Morphology and Mechanical Properties of Nanocrystalline Cellulose Reinforced Chitosan based Nanocomposite, *Global J. Chem.*, **3**, 125-135, 2017.
3. Dehnad D., Emam-Djomeh Z., Mirzaei H., Jafari S.-M., and Dadashi S., Optimization of Physical and Mechanical Properties for Chitosan-Nanocellulose Biocomposites, *Carbohydr. Polym.*, **105**, 222-228, 2014.
4. Susilowati E., Kartini I., and Santosa S., Effect of Glycerol on Mechanical and Physical Properties of Silver-Chitosan Nanocomposite Films, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **107**, 012041, 2016. doi:10.1088/1757-899X/107/1/012041
5. Toyserkani H. and Sedaghat F., Chitin and Chitosan, Structure and Application, *J. Aquat. Ecol.*, **3**, 26-40, 2014.
6. Moura J.M., Farias B.S., Rodrigues D.A., Moura C.M., Dotto G.L., and Pinto L.A. Preparation of Chitosan with Different Characteristics and its Application for Biofilms Production, *J. Polym. Environ.*, **23**, 470-477, 2015.
7. Cobos M., González B., Fernández M.J., and Fernández M.D., Chitosan-Graphene Oxide Nanocomposites: Effect of Graphene Oxide Nanosheets and Glycerol Plasticizer on Thermal and Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 45092, 2017. DOI: 10.1002/app.45092
8. Falamarzpour P., Behzad T., and Zamani A., Preparation of Nanocellulose Reinforced Chitosan Films, Cross-Linked by Adipic Acid, *Int. J. Mol. Sci.*, **18**, 396, 2017. doi: 10.3390/ijms18020396
9. Chen P.H., Kuo T.Y., Liu F.H., Hwang Y.H., Ho M.H., Wang D.M., Lai J.Y., and Hsieh H.-J., Use of Dicarboxylic Acids to Improve and Diversify the Material Properties of Porous Chitosan Membranes, *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 9015-9021, 2008.
10. Adila S.N., Suyatma N.E., Firlieyanti A.S., and Bujang A., Antimicrobial and Physical Properties of Chitosan Film as Affected by Solvent Types and Glycerol as Plasticizer, *Prog. Adv. Mater. Res.*, **748**, 155-159, 2013.
11. Chen P.H., Hwang Y.H., Kuo T.Y., Liu F.H., Lai J.Y., and Hsieh H.J., Improvement in the Properties of Chitosan Membranes Using Natural Organic Acid Solutions as Solvents for Chitosan Dissolution, *Jpn. J. Med. Electron. Biol.*, **27**, 23-28, 2007.
12. Kim K.M., Son J.H., Kim S.K., Weller C.L., and Hanna M.A., Properties of Chitosan Films as a Function of pH and Solvent

- Type, *J. Food Sci.*, **71**, E119-E124, 2006.
13. Park S., Marsh K., and Rhim J., Characteristics of Different Molecular Weight Chitosan Films Affected by the Type of Organic Solvents, *J. Food Sci.*, **67**, 194-197, 2002.
 14. Suyatma N.E., Tighzert L., Copinet A., and Coma V., Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Chitosan Films, *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 3950-3957, 2005.
 15. Bourtoom T., Plasticizer Effect on the Properties of Biodegradable Blend Film from Rice Starch-Chitosan, *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, **30**, 149-165, 2008.
 16. Prateepchanachai S., Thakhiew W., Devahastin S., and Soponronnarit S., Mechanical Properties Improvement of Chitosan Films via the Use of Plasticizer, Charge Modifying Agent and Film Solution Homogenization, *Carbohydr. Polym.*, **174**, 253-261, 2017.
 17. de Moura C.M., de Moura J.M., dos Santos J.P., da Costa Kosinski R., Dotto G.L., and de Almeida Pinto L.A., Evaluation of Mechanical Properties and Water Vapor Permeability in Chitosan Biofilms Using Sorbitol and Glycerol, *Macromol. Symp.*, **319**, 240-245, 2012.
 18. Epure V., Griffon M., Pollet E., and Avérous L., Structure and Properties of Glycerol-Plasticized Chitosan Obtained by Mechanical Kneading, *Carbohydr. Polym.*, **83**, 947-952, 2011.
 19. Julkapli N.M. and Akil H.M., Influence of a Plasticizer on the Mechanical Properties of Kenaf-Filled Chitosan Bio-Composites, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **49**, 944-951, 2010.
 20. Mangavel C., Barbot J., Guéguen J., and Popineau Y., Molecular Determinants of the Influence of Hydrophilic Plasticizers on the Mechanical Properties of Cast Wheat Gluten Films, *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 1447-1452, 2003.