

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

Hamidreza Talebi¹, Faramarz Ashena-ghasemi^{1*}, Alireza Ashori²

¹Faculty of Mechanics, 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

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 the industry. Chitosan, as one of the most abundant bio-polymers in nature, has got unique properties, including high bio-compatibility, non-toxicity, acceptable antimicrobial properties, and excellent performance in terms of film formation. These properties have potentially made this biopolymer so useful in the industries of packaging, 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 used to make composites that are used as polymer phase fasteners; and also, the effect of different plasticizers on different weight percentages for reducing the fragility of chitosan films are included 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 and also the effect on the structure of chitosan polymeric chains, can cause a change to the mechanical properties of biocomposite.

Keywords: Chitosan, mechanical properties, solvent, plasticizer, biopolymer

* f.a.ghasemi@sru.ac.ir and faramarz_ashenai_ghasemi@yahoo.com

بررسی تاثیر حلال و نرم کننده بر خواص مکانیکی بیوکامپوزیت‌های بر

پایه کیتوزان

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

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

^۲ تهران، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده فناوریهای شیمیایی، صندوق پستی ۳۳۵۳۵۱۱۱

چکیده

امروزه استفاده از مواد غیرنفتی با خواص مطلوب و در عین حال کاهش تاثیرات نامطلوب زیست محیطی و هزینه تولید به یکی از مهمترین مباحث در صنعت تبدیل شده است. کیتوزان به عنوان یکی از فراوان‌ترین زیست بسپارها (بیوپلیمر) در طبیعت، دارای خصوصیات منحصر به فردی، از جمله سازگاری زیستی بالا، غیرسمی بودن، خواص ضد میکروبی قابل قبول و عملکردی فوق‌العاده از لحاظ تشکیل فیلم است. این خصوصیات موجب شده که این زیست بسپار پتانسیل استفاده در صنایع بسته بندی، نساجی، مهندسی بافت و پزشکی را به خود اختصاص دهد. در این راستا، هدف این پژوهش، مطالعه و بررسی عوامل موثر بر خواص مکانیکی بیوکامپوزیت‌های کیتوزان است. عواملی همچون نوع، درصد غلظت، pH و گروه‌های عاملی حلال‌های مورد استفاده برای ساخت کامپوزیت که به عنوان اتصال دهنده فاز پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند و تاثیر نرم کننده‌های متفاوت با درصدهای وزنی مختلف برای کاهش شکنندگی فیلم‌های کیتوزان از جمله وارد مورد بررسی در این تحقیق‌اند. مشاهده شد که افزودن هر کدام از این مواد، با توجه به ساختار و وزن مولکولی، درصد وزنی، نحوه پراکنش در سطح ماتریس، گروه‌های عاملی موجود بر روی مولکول‌های خود و نحوه تاثیر بر ساختار زنجیرهای پلیمری کیتوزان موجب تغییر خواص این بیوکامپوزیت می‌شوند. واژگان کلیدی: کیتوزان، خواص مکانیکی، حلال، نرم کننده، زیست بسپار

* f.a.ghasemi@sru.ac.ir and faramarz_ashenai_ghasemi@yahoo.com

مقدمه

استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر (زیست بسیار یا بیوپلیمر) نقش مهمی در زندگی انسان‌ها دارد و به کارگیری این مواد برای جایگزینی همتای مصنوعی آن به طور چشمگیری افزایش یافته است. مزیت استفاده از این منابع، توزیع گسترده‌ی آنها در تمام مناطق جهان و همچنین زیست تخریب پذیری آنها می‌باشد. [۱] در طی سی سال گذشته کاربرد مواد پلیمری به طور چشمگیری افزایش یافته که منجر به کاهش ذخایر نفتی در سراسر جهان شده است. بر اساس گزارش انجمن تحقیقات Peak، حداکثر میزان تولید نفت در سال ۲۰۵۰ به میزان ۵۰ درصد کنونی‌اش کاهش خواهد یافت. از این رو است که، پیش‌بینی‌های مربوط به آینده مواد خام و منابع آنها برای ادامه تولید پلیمرها صورت گرفته و منجر به افزایش توجه به پلیمرهای حاصل از منابع تجدیدپذیر شده است. تولید پلیمر از منابع تجدیدپذیر می‌تواند برخی از نگرانی‌های ناشی از تخریب منابع پتروشیمی متعارف و همچنین کاهش اثرات سوء زیست محیطی آنها کمک کند. [۲]

پلیمرهای متداول امروزی از نفت خام ساخته می‌شوند که با توجه به محدود بودن منابع نفتی باید به تدریج با زیست بسیارها که از منابع تجدید شونده تهیه می‌شوند، جایگزین شوند. بیوپلیمر از دیدگاه بیوشیمی، ماکرومولکول‌های بیولوژیکی هستند که از تعداد زیادی زیر واحد کوچک و مشابه که با اتصال کووالانسی به هم متصل شده‌اند و یک زنجیره طولانی را ایجاد می‌کنند، ساخته شده است. [۳]

پلی ساکاریدها، پلی نوکلئوتیدها و پلی پپتیدها نمونه‌های مهمی از زیست بسیارها هستند. کیتوزان یک پلی ساکارید خطی است که از واحدهای بتا (۱-۴)-۲-آمینو-۲-داکسی-دی-گلوکوز تشکیل می‌شود. [۴] کیتوزان از استیل زدایی کیتین، یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای طبیعی بدست می‌آید. تعداد گروه‌های استیل موجود روی زنجیر پلیمر، تفاوت بین این دو پلیمر را مشخص می‌کند. (شکل ۱) [۵] این زیست بسیار در پوست سخت پوستانی همچون خرچنگ و میگو یافت می‌شود. کیتوزان دارای ساختمان بی نظیر و چند منظوره می‌باشد که پتانسیل بالایی برای استفاده در صنعت و پزشکی از خود نشان داده است. از جمله خصوصیات بارز آن می‌توان به سازگاری زیستی بالا، زیست تخریب پذیری قابل قبول در کنار سمیت پایین، همچنین خواص غیر میکروبی و ضد حساسیتی آن اشاره کرد. [۶] این زیست بسیار قابلیت تشکیل فیلم‌هایی در مقیاس‌های پایین را دارد

[۴] که باعث شده کاربرد فراوانی در بسته‌بندی مواد غذایی و بیوپزشکی را به خود اختصاص دهد. وزن مولکولی، درجه استیل زدایی و میزان بلورینگی اصلی‌ترین پارامترهایی هستند که تاثیر مستقیمی بر خواص مکانیکی کیتوزان دارند. کاهش درجه استیل زدایی و افزایش وزن مولکولی باعث افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول بهنگام شکست خواهد شد. [۷] در کنار خصوصیات منحصر به فرد کیتوزان، می‌توان از معایبی همچون خواص مکانیکی ضعیف، انعطاف پذیری پایین، تدری و شکنندگی این ماده نام برد [۸] که با افزودن پرکننده‌ها و نانوذرات می‌توان خواص مکانیکی بیوکامپوزیت‌های کیتوزان را به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود بخشید.

هدف کلی این مقاله مروری بررسی اثر نوع حلال و اتصال دهنده‌ها، نوع و درصد وزنی نرم کننده‌ها و نانوذرات بر روی خواص مکانیکی و ویسکوالاستیک بیوکامپوزیت‌های کیتوزان می‌باشد.

شکل ۱- ساختار شیمیایی کیتین و کیتوزان [۶]

۱. حلال

کیتوزان به دلیل وجود الکترون‌های غیر پیوندی در گروه‌های آمین آزاد، که منجر به توانایی تشکیل کیلیت می‌شود، حلالیت خوب در اسیدهای ضعیف و پلی‌الکترولیتی، جایگاه مناسبی را در بین پلی ساکاریدها به خود اختصاص داده است. [۶] کیتوزان در آب و بسیاری از اسیدهای آلی نامحلول است و در محلول آبی اسیدهای آلی و معدنی، در شرایط خاص انحلال پذیری خوبی دارد. [۸,۹] متداول‌ترین حلال‌ها برای ساخت بیوکامپوزیت‌های کیتوزان، استیک اسید و فرمیک اسید می‌باشند که حاوی یک گروه عاملی کربوکسیل می‌باشند. [۸] علاوه بر این اسیدهایی همچون مالیک اسید، اگزالیک اسید و آدیپیک اسید حاوی دو گروه عاملی کربوکسیل در زنجیره مولکولی خود هستند. نتایج تحقیقات چن و همکارانش [۱۰] نشان داده است که تعداد گروه عاملی اسید و تعداد کربن‌های موجود در مولکول‌های اسیدی بر روی استحکام کششی و درصد افزایش ازدیاد طول بیوکامپوزیت‌های کیتوزان تاثیر گذار است. در این تحقیق، خواص مکانیکی کامپوزیت‌های کیتوزان که با اسیدهایی همچون استیک اسید، گلیکولیک اسید، اگزالیک اسید، سوکسینیک اسید، مالیک اسید و آدیپیک اسید ساخته

شده‌اند، مورد بررسی قرار گرفت. ساختار این اسیدها در شکل ۲ نشان داده شده است. نوع پیوند حاصل ما بین گروه کربوکسیل و کیتوزان پیوند یونی می‌باشد که این پیوند بین گروه عاملی کربوکسیل و گروه آمین کیتوزان برقرار می‌شود. به جز استیک اسید دو نوع پیوند و اتصال دیگر شامل تشکیل پیوند هیدروژنی و اتصال عرضی یونی در کربوکسیلیک اسیدهای دیگر برقرار می‌شود. برای گلیکولیک اسید پیوند هیدروژنی و برای دی کربوکسیلیک اسیدها اتصال عرضی یونی تاثیر عمده ای بر روی بهبود استحکام مکانیکی بدون کاهش ازدیاد طول می‌باشد. با افزایش تعداد کربن‌های موجود در زنجیر مولکولی اسیدها، استحکام کششی و درصد ازدیاد طول افزایش می‌یابد. اگرالیک اسید و آدیپیک اسید هر کدام به ترتیب ۲ و ۶ اتم کربن در زنجیر مولکولی خود دارند. (شکل ۲)

شکل ۲- ساختار شیمیایی کربوکسیلیک اسیدها [۱۰]

این اتصال دهنده‌ها هر کدام به ترتیب استحکام کششی ۹.۵ و ۱۶.۸ مگاپاسگال را در آزمایش تست کشش از خود نشان دادند. (شکل ۳-الف) افزایش تعداد کربن دی کربوکسیلیک اسیدها منجر به افزایش تشکیل پیوند یونی ما بین گروه آمین کیتوزان و گروه عاملی کربوکسیل اسید می‌شود. با افزایش تعداد کربن‌های اسید، بهبود در میزان کشیدگی در شکست نمونه های ساخته شده با اگرالیک اسید، سوکسینیک اسید و آدیپیک اسید نیز مشاهده شد. در برخی از انواع اسیدها همچون گلیکولیک اسید، که حاوی گروه عاملی هیدروکسیل نیز می‌باشد، این گروه عاملی باعث ایجاد پیوند هیدروژنی با کیتوزان می‌شود. با توجه به شکل ۳-ب، از آنجایی که پیوند هیدروژنی جز پیوندهایی با تحرک مولکولی بالا می‌باشد، افزودن این نوع اسیدها به کیتوزان موجب افزایش بیشتر ازدیاد طول بهنگام شکست و کاهش شکنندگی فیلم‌های کیتوزان نسبت به اسیدهایی که فاقد این گروه عاملی می‌باشند، خواهد شد. شایان ذکر است، افزودن گلیکولیک اسید به کیتوزان منجر به افزایش ۱۷۰ درصدی ازدیاد طول شده، این درحالیست که این مقدار برای فیلم کیتوزان ساخته شده با استیک اسید (فاقد گروه عاملی هیدروکسیل و ساختاری مشابه با گلیکولیک اسید) در حدود ۱۱۴ درصد می‌باشد. این تفاوت در بین اسیدهایی همچون سوکسینیک اسید و مالیک اسید نیز قابل مشاهده می‌باشد. با توجه به مطالب ذکر شده می‌توان گفت ساخت فیلم‌های

کیتوزان با استفاده از کربوکسیلیک اسیدها باعث بهبود استحکام کششی و افزایش ازدیاد طول خواهند شد. این درحالی است که کاربرد اتصال دهنده‌های متعارفی همچون گلو تار آلدهید باعث افزایش استحکام در کشش و کاهش کشیدگی فیلم‌ها به دلیل افزایش بلورینگی خواهند شد.

فلامرزپور و همکاران [۹]، تاثیرات نوع حلال بر روی خواص مکانیکی بیوکامپوزیت کیتوزان را بررسی کردند. نتایج حاصل نشان داد که 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 کیتوزان و گروه کربوکسیل اسید خواهد شد. نورآدیلا و همکاران [۱۱] از استیک اسید، سیتریک اسید و لاکتیک اسید به عنوان حلال برای ساخت کامپوزیت کیتوزان استفاده کردند. با انجام این آزمایش (شکل ۴)، استحکام کششی در محدوده ۲۹۰.۱ مگاپاسکال تا ۳۲۹.۱ مگاپاسکال برای نمونه‌های ساخته شده از اسیدهای مختلف بدست آمد که بالاترین آن متعلق به اسید استیک بود. علاوه بر این درصد کشیدگی در شکست نمونه‌های ساخته شده از لاکتیک اسید دارای بالاترین مقدار می‌باشند.

چن و همکاران [۱۲]، اثر جایگزینی اسید اسکوربیک، مالیک اسید و گلیکولیک اسید با اسید استیک را بر روی استحکام کششی فیلم‌های کیتوزان مورد مطالعه قرار دادند. استحکام کششی نمونه‌های ساخته شده از این گروه اسیدها باعث بهبود از ۴ به ۴۰.۶ الی ۸ مگاپاسکال می‌شود. بالاترین مقدار متعلق به اسید اسکوربیک می‌باشد. از نظر این پژوهشگران، افزایش ۱۰۰ درصدی استحکام نمونه‌های اسید اسکوربیک به دلیل فرایند اکسیداسیون می‌باشد. بر این اساس، سه گروه عاملی کربوتیل بر روی ساختار مولکول‌های این اسید می‌توانند با گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین زنجیرهای مجزای کیتوزان پیوند برقرار کنند و افزایش استحکام بالاتری را نسبت به سایر اسیدها از خود نشان دهند.

شکل ۳- خواص مکانیکی فیلم‌های کیتوزان ساخته شده با کربوکسیلیک اسیدهای متفاوت: الف) ماکزیمم استحکام کششی، ب)

بیشترین کشیدگی در شکست [۱۰]

کیم و همکاران [۱۳] تاثیر نوع و pH حلال بر خواص مکانیکی فیلم‌های کیتوزان را مورد مطالعه قرار دادند. مشاهدات آنها نشان داد که افزایش pH اسید باعث کاهش استحکام کششی فیلم‌ها می‌شود. در این تحقیق بالاترین استحکام کششی برای

استیک اسید ۱۳.۶ مگاپاسکال و پایین ترین استحکام به ترتیب برای فرمیک اسید و لاکتیک اسید با عددی برابر با ۴.۸ و ۱.۵ مگاپاسکال گزارش شد. لاکتیک اسید به دلیل داشتن گروه عاملی هیدروکسیل به جای هیدروژن در ساختار خود باعث بی ثباتی در محلول و کاهش استحکام در مقایسه با سایر حلال‌های مورد استفاده در این آزمایش شد. نتایج تحقیقات پارک و همکاران [۱۴] نشان داد که نوع و غلظت اسید به کار رفته بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های کیتوزان تاثیر گذار است. در این تحقیق استیک اسید استحکامی در حدود ۶۸ مگاپاسکال به عنوان بالاترین مقدار و سیتریک اسید با استحکام کششی ۷ مگاپاسکال کمترین مقدار را به خود اختصاص داد. ازدیاد طول بهنگام در شکست نمونه‌ها رفتاری برخلاف استحکام از خود نشان دادند.

شکل ۴- خواص مکانیکی بیوفیلم‌های ساخته شده از اسیدهای متفاوت حاوی نرم کننده و بدون نرم کننده: الف) استحکام کششی،

ب) کشیدگی در شکست [۱۱]

۲. نرم کننده

فیلم‌های ساخته شده از کیتوزان به دلیل نیروهای بین مولکولی آنها ترد و شکننده هستند و برای غلبه بر این مشکل از نرم و روان کننده‌ها استفاده می‌شود. افزودن نرم کننده‌ها به کامپوزیت، منجر به کنترل خواص مکانیکی آنها می‌شود. نرم کننده‌ها عموماً مولکول‌های کوچکی همچون پلی‌ال‌هایی از قبیل گلیسرین، پلی‌اتیلن گلیکول، پلی پروپیلن گلیکول و سوربیتول هستند که با قرار گرفتن در بین زنجیره‌های پلیمری، موجب اختلال در ایجاد پیوندهای هیدروژنی می‌شوند. نرم کننده‌ها با کاهش نیروی اصطکاک بین زنجیره‌های پلیمری و پیوندهای بین مولکولی و افزایش حجم آزاد، منجر به افزایش انعطاف پذیری و پلاستیسیته فیلم‌های کیتوزان می‌شوند. وزن مولکولی، شکل و تعداد گروه‌های عاملی هیدروکسیل نرم کننده‌ها و همچنین سازگاری این مواد با پلیمرها، بر روی خواص مکانیکی فیلم‌ها تاثیر گذار است.

چندین نظریه برای توضیح عملکرد نرم کننده‌ها پیشنهاد شده است. نظریه روانکاری که در آن نرم کننده با اختلاط در پلیمر باعث روانی و کاهش اصطکاک زنجیره‌های پلیمری می‌شوند. نظریه ژل، که علت سفتی و استحکام پلیمر را ساختار سه بعدی آن در نظر می‌گیرد و نرم کننده‌ها با شکستن پیوندهای پلیمر-پلیمر (مانند پیوند هیدروژنی، واندروالس و یونی) باعث افزایش

انعطاف پذیری می شوند. نظریه حجم آزاد نیز بیان می کند که با افزایش حجم آزاد مولکولی، دمای انتقال شیشه کاهش می یابد. [۱۵].

بارتوم [۱۶] به بررسی تاثیر نوع نرم کننده بر روی خواص ویسکوالاستیک بیوکامپوزیت کیتوزان پرداخت. او از سه نوع نرم کننده از جمله گلیسرین، پلی اتیلن گلیکول و سوربیتول استفاده کرد. او نشان داد که افزودن گلیسرین به کامپوزیت باعث کاهش استحکام کششی و افزایش ازدیاد طول بهنگام شکست، نسبت به نمونه های حاوی سوربیتول و پلی اتیلن گلیکول می شود (شکل ۵). تفاوت در این تغییرات به دلیل ساختار این مواد می باشد. سوربیتول ساختاری حلقه ای دارد که این ساختار باعث اختلال کمتر در بین پیوندهای پلیمر می شود. اما گلیسرین به دلیل ساختار متشکل از مولکول های بسیار کوچکتر و وزن مولکولی پایین می تواند در بین زنجیره های پلیمری وارد شده و نفوذ بیشتری در بین آنها داشته باشند. در درصد های وزنی یکسان از این نرم کننده ها، به دلیل ساختار کوچکتر مولکول های گلیسرین، تعداد این مولکول بیشتر بوده و لذا آنها می توانند با نفوذ بیشتر؛ باعث تضعیف بیشتر پیوندها و در نتیجه کاهش استحکام کششی و افزایش بالاتر درصد ازدیاد طول شوند.

شکل ۵- استحکام کششی (الف) و میزان ازدیاد طول (ب) نمونه های کیتوزان حاوی نرم کننده های متفاوت [۱۶]

بررسی تاثیر گلیسرین بر خواص مکانیکی فیلم های کیتوزان توسط پراتیپ چاناچی و همکارانش [۱۷] انجام شده است. افزودن گلیسرین منجر به کاهش ۳۶ درصدی استحکام کششی و افزایش ازدیاد طول نمونه ها در حدود ۱۰۵ درصد نسبت به نمونه خالص کیتوزان می شود. گلیسرین با افزایش فضای بین زنجیره های پلیمری و کاهش پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره های کیتوزان، منجر به افزایش جنبش مولکولی و تضعیف در ساختار زنجیره ها شده که در نتیجه آن باعث افزایش انعطاف پذیری فیلم های کیتوزان می شوند. میزان بلورینگی و دمای انتقال شیشه فیلم ها، رفتاری مشابه با استحکام کششی از خود نشان دادند. به گونه ای که بالاترین درجه کریستالی و دمای انتقال شیشه نمونه ها متعلق به نمونه کیتوزان خالص بود که بیشترین

مقدار استحکام کششی و کمترین مقدار درصد ازدیاد طول را نشان دادند. این رفتار برای ویسکوزیته محلول فیلم‌ها نیز مشاهده شد. سوسیواتی و همکارانش [۵] به بررسی اثر گلیسرین بر روی خواص مکانیکی فیلم‌های کامپوزیتی ساخته شده از کیتوزان-نقره پرداختند. افزودن گلیسرین منجر به افزایش استحکام کششی و میزان کشیدگی در شکست خواهد شد. با افزایش درصد وزنی گلیسرین، بهبود استحکام و ازدیاد طول مشاهده شد. این بهبود نشان دهنده این مطلب است که گلیسرین ساختار و یکپارچگی فیلم را تقویت می‌کند. مولکول‌های گلیسرین با تشکیل ساختار کریستالی در فیلم می‌توانند پیوندهای هیدروژنی مابین مولکول‌های کیتوزان را تقویت کنند. نورآدیلا و همکاران [۱۱] از گلیسرین به عنوان نرم‌کننده برای ساخت کامپوزیت کیتوزان استفاده کردند. آنها مشاهده کردند که افزودن گلیسرین به کامپوزیت باعث کاهش استحکام کششی و افزایش درصد ازدیاد طول نمونه‌ها شد (شکل ۴). افزودن این نرم‌کننده به کامپوزیت‌های ساخته شده با استیک اسید کاهش بیشتری بر استحکام را از خود نشان می‌دهد. در حالی که نمونه‌های حاوی لاکتیک اسید و سیتریک اسید کاهش قابل توجهی نداشتند. ضمناً نمونه‌های حاوی لاکتیک اسید و گلیسرین بالاترین درصد ازدیاد طول را در بین نمونه‌ها داشتند. گلیسرین منجر به کاهش مقاومت، افزایش انعطاف و نفوذپذیری فیلم‌ها خواهند شد. اوتا د مورا و همکاران [۱۸] بررسی اثر سوربیول و گلیسرین را بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های کیتوزان را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان‌دهنده کاهش استحکام کششی در نمونه‌های حاوی نرم‌کننده بود. این در حالی است که افزودن نرم‌کننده منجر به افزایش ازدیاد طول فیلم‌ها شد. افزودن همزمان گلیسرین و سوربیول تاثیر چندانی در بهبود خواص بیوفیلم‌های کیتوزان ندارد. (جدول ۱)

اپور و همکاران [۱۹] اثر گلیسرین را بر روی استحکام کششی و درصد کشیدگی کامپوزیت‌های کیتوزان را که در محیط‌هایی با رطوبت نسبی مختلف طی زمان‌های متفاوت تحت فرایند پیرسازی قرار گرفته‌اند مورد تحقیق قرار دادند. از آنجایی که آب به عنوان یک نرم‌کننده فرار عمل می‌کند، تاثیر قابل توجهی بر جنبش زنجیرهای پلیمری نمونه‌ها دارد. در این تحقیق نمونه‌های

جدول ۱- خواص مکانیکی نمونه‌های ساخته شده حاوی نرم کننده گلیسرین و سوربیتول [۱۸]

بدون نرم کننده در طی اعمال فرایند پیرسازی در رطوبت نسبی پایین رفتاری ترد و شکننده از خود نشان دادند. تفاوت در مقدار ازدیاد طول نمونه‌های حاوی نرم کننده در رطوبت نسبی ۵۷ و ۳۳ درصد بعد از ۳۵ روز بسیار بیشتر از نمونه‌های بدون نرم کننده بود. این امر به سبب غیر فرار بودن گلیسرین است. این تفاوت در رطوبت نسبی ۷۵ درصد به دلیل غالب بودن اثر نرم کنندگی آب نسبت به گلیسرین پایین است. استحکام کششی نمونه‌های حاوی گلیسرین با رطوبت نسبی ۳۳ و ۷۵ درصد با گذشت زمان افزایش می‌یابد. اما در رطوبت نسبی ۵۷ درصد این مقدار تقریباً ثابت می‌ماند. بنابراین رطوبت نسبی مطلوب برای ذخیره‌سازی فیلم‌های کیتوزان این مقدار می‌باشد. نتایج این آزمایش نشان می‌دهد که نمونه‌ها بعد از گذشت ۲۵ روز به پایداری رسیده و تغییرات خواص مکانیکی بعد از این مدت چشمگیر نمی‌باشد.

میزان بلورینگی فیلم‌های ساخته شده از کیتوزان نسبت به پودر کیتوزان خالص پایین‌تر است. این کاهش به دلیل تغییر در پیوندهای بین زنجیره‌های پلیمری کیتوزان و تشکیل مجدد ساختار بعد از تخریب زنجیره‌ها طی فرایند ساخت می‌باشد. افزودن گلیسرین به نمونه‌ها در ابتدا باعث افزایش جنبش زنجیره‌های پلیمری شده و سپس در فرایند تبلور کیتوزان شرکت می‌کنند و منجر به افزایش استحکام نمونه‌ها می‌شوند. به همین دلیل نمونه‌های حاوی نرم کننده در ابتدا بلورینگی بالاتری را نسبت به نمونه‌های بدون نرم کننده از خود نشان دادند. فرایند ذخیره‌سازی فیلم‌ها باعث تغییر و افزایش درجه کریستالی نمونه‌ها به جزء در نمونه حاوی نرم کننده در رطوبت نسبی ۷۵ درصد می‌شود.

شکل ۶- استحکام کششی نمونه‌های نگهداری شده در رطوبت نسبی ۳۳ (الف)، ۵۷ (ب) و ۷۵ (پ) درصد [۱۹]

بالا بودن درصد وزنی آب این نمونه‌ها و در نتیجه آن تغییر در پیوندهای هیدروژنی منجر به جلوگیری از فرایند بلورینگی و کاهش درجه بلوری فیلم‌ها می‌شود. تاثیر نوع و درصد وزنی نرم کننده مختلفی همچون گلیسرین، اتیلن گلیکول، پلی اتیلن گلیکول و پلی پروپیلن گلیکول بر روی خواص مکانیکی فیلم‌های کیتوزان توسط سویاتاما و همکاران [۱۵] صورت گرفت. نمونه‌ها پس از ساخت طی مدت ۳ و ۲۰ هفته در شرایط محیطی نگهداری شده تا فرایند پیرسازی بر روی نمونه‌ها انجام شود. نمودار تنش و کرنش در تمامی نمونه‌هایی که به مدت سه هفته نگهداری شده‌اند، کاهش تنش و افزایش کرنش و رفتاری

شکل پذیر را از خود نشان داد. به جز نمونه حاوی ۵ درصد وزنی پلی پروپیلن که رفتاری متفاوت از خود نشان داد. محققین این علت رفتار را اثر ضدنرم کنندگی بیان می کنند [۱۵]. پدیده‌ای که به واسطه مقدار کمی از نرم کننده به دلیل ایجاد پیوند قوی مابین پلیمر و نرم کننده 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 منجر به کاهش کرنش و درصد ازدیاد طول خواهند شد. پیرسازی نمونه‌ها به دلیل تبلور مجدد کیتوزان و کاهش رطوبت و نرم کننده‌ها، باعث کاهش درصد ازدیاد طول و انعطاف پذیری فیلم‌ها خواهد شد. نتایج این تحقیق نشان داد که گلیسرین و پلی اتیلن گلیکول با توجه به داشتن انعطاف پذیری بیشتر و پایداری در نگهداری فیلم در زمان طولانی، مناسب‌ترین نرم کننده برای کیتوزان می‌باشد. جول کاپلی و همکاران [۲۰] به بررسی اثر گلیسرین و دی هیدروکسیل استاریک اسید به عنوان نرم کننده بر روی خواص مکانیکی بیوفیلم‌های کیتوزان/کنف پرداختند. آنها نشان دادند که بهبود خواص کششی این فیلم‌ها به نوع و درصد وزنی نرم کننده بستگی دارد. افزودن گلیسرین در درصدهای وزنی بالای حد اشباع موجب ایجاد پدیده ضد نرم کنندگی که در نتیجه آن کاهش جنبش زنجیره‌های پلیمر و افزایش سفتی کامپوزیت می‌شود. این پدیده به دلیل افزایش استحکام و تعاملات بین مولکولی در میان اجزای تشکیل دهنده کامپوزیت می‌باشد. در درصدهای وزنی پایین اثر نرم کنندگی گلیسرین به دلیل شکستن و ایجاد شکاف بین زنجیره‌های کیتوزان و سلولز (اجزای اصلی تشکیل دهنده کنف) که منجر به افزایش جنبش زنجیره‌های پلیمری می‌شود. این شکاف و جدایی اجزای کامپوزیت به دلیل تشکیل پیوند بین گلیسرین و گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل می‌باشد که در نتیجه آن اثر نرم کنندگی گلیسرین به زنجیره‌های کیتوزان و سلولز منتقل می‌شود. گلیسرین به دلیل اندازه مولکولی مناسب می‌تواند در بین زنجیره‌های پلیمری نفوذ کند و به خاطر داشتن سه گروه عاملی هیدروکسیل می‌تواند تشکیل پیوند دهد که در صورت پراکندگی مناسب در سطح کامپوزیت باعث افزایش انعطاف پذیری شود. افزودن گلیسرین با درصدهای وزنی بالاتر از اشباع به دلیل افزایش پیوند هیدروژنی مابین زنجیره کیتوزان و تقویت کننده باعث کاهش ازدیاد طول و افزایش استحکام می‌شود. افزودن گلیسرین به کامپوزیت باعث کاهش استحکام کششی و مدول یانگ به دلیل وجود فرایند جدایش فازی می‌شود. در این پدیده گلیسرین به هنگام خشک شدن کامپوزیت به عنوان دومین حلال عمل کرده و با

پوشاندن و جدایش منطقه فصل مشترک پلیمر و تقویت کننده می شود. در نتیجه این امر، از انتقال تنش به خصوص در ناحیه فصل مشترک و کاهش استحکام و مدول ممانعت می شود. دی هیدروکسیل استاریک اسید استحکامی ۲ تا ۳ برابر کامپوزیت حاوی گلیسرین را از خود نشان دادند. این نرم کننده پراکندگی ضعیفی در کامپوزیت دارد و تمایل به تجمع با یکدیگر از خود نشان می دهد. تجمع این ذرات باعث می شود که نرم کننده به عنوان تقویت کننده دوم عمل کرده و باعث افزایش استحکام و مدول شوند. سطح مشترک بین کف و کیتوزان محلی است که شکست به دلیل تمرکز تنش در آنجا شروع می شود. حضور ذرات نرم کننده باعث کاهش تنش محلی در این منطقه شده و با اثر تقویت کنندگی خود مانع انتشار ترک به هنگام تست کشش می شوند. بنابراین انتقال تنش و افزایش استحکام در نرم کننده دی هیدروکسیل استاریک اسید بالاتر از گلیسرین است. ساختار چگال مولکول های این نرم کننده باعث افزایش درهم تنیدگی و واپخش درونی اجزای تشکیل دهنده کامپوزیت می شود. شکست زنجیره های پلیمری کیتوزان در سه مرحله باز شدن، کشش و لغزش زنجیره ها اتفاق می افتد. وجود این نرم کننده باعث می شود بخشی از شکست زنجیره های کیتوزان محدود شود و استحکام افزایش یابد.

مانگاول و همکاران [۲۱] تاثیر نرم کننده های گلیسرین، اتیلن گلیکول و مولکول هایی با ساختاری بلندتر آن را همچون دی، تری و تترا اتیلن گلیکول که حاوی گروه عاملی تکرار شونده $\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$ می باشند، را بر خواص مکانیکی فیلم های بیو کامپوزیتی مورد بررسی قرار دادند. نتایج این تحقیق نشان داد در درصدهای مولی پایین نرم کننده، تاثیرات آن وابسته به وزن مولکولی می باشد اما در درصدهای بالاتر تعداد پیوندهای هیدروژنی که نرم کننده با پلیمر برقرار می کند، بر کاهش تنش و افزایش کرنش تاثیر می گذارد. اثر اتیلن گلیکول ها، با توجه به پتانسیل تشکیل پیوند هیدروژنی در مقایسه با دیول ها و نرم کننده های دیگر به دلیل کوچک بودن اندازه این گروه از نرم کننده ها پایین تر از حد انتظار گزارش شد. افزون بر این اثر خاص گلیسرین بر روی خواص مکانیکی فیلم ها نشان می دهد که ویژگی های مولکولی از قبیل تعداد و محل قرارگیری گروه عملی هیدروکسیل در مولکول، منجر به بهبود تاثیر نرم کننده ها می شود. در قیاس دیگر که بین اتیلن گلیکول، ۱، ۳- پروپان دیول و ۱، ۴- بوتان دیول (هر کدام به ترتیب یک و دو عامل متیل نسبت به اتیلن گلیکول دارند) انجام شد، نشان داد که افزایش تعداد کربن رنجیره نرم کننده های بالای سه اتم کربن تاثیری بر روی خواص مکانیکی فیلم ها ندارد.

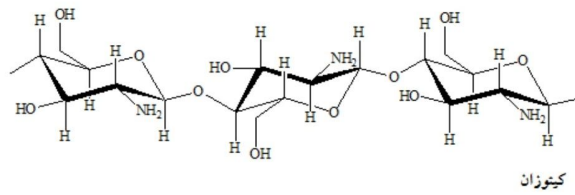
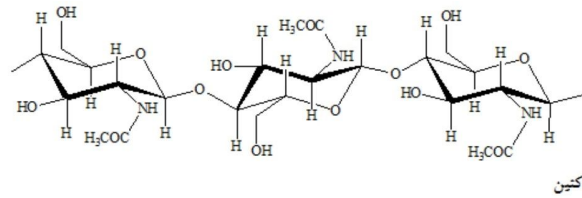
نتیجه گیری

در این مقاله به بررسی تاثیر حلال و نرم کننده بر روی خواص مکانیکی بیوکامپوزیت های کیتوزان پرداخته شد. با توجه به مطالب گفته شده در این مقاله می توان گفت تعداد گروه های عاملی کربوکسیل و تعداد کربن های تشکیل دهنده اسید به کار رفته به عنوان حلال و اتصال دهنده زنجیره های پلیمری بر روی خواص ویسکوالاستیک فیلم های کیتوزان تاثیر گذارند. افزون بر این وجود گروه های عاملی دیگر همچون هیدروکسیل و محل قرار گیری آن در ساختار اسید خواص مکانیکی این بیوکامپوزیت را تحت تاثیر قرار می دهد. pH اسید به کار رفته برای ساخت کامپوزیت نیز بر روی استحکام فیلم ها تاثیر مسقیم دارد. به گونه ای که افزایش pH اسید باعث کاهش استحکام کششی فیلم ها خواهد شد. ضمناً نوع، ساختار و وزن مولکولی نرم کننده مورد استفاده برای ساخت کامپوزیت نیز بر روی خواص مکانیکی فیلم ها تاثیر گذار است. نرم کننده ها با نفوذ در بین زنجیره های پلیمری منجر به افزایش حجم آزاد، روانی و تحرک زنجیر و کاهش اصطکاک زنجیره های کیتوزان می شوند.

مراجع

1. Khalkhali A. and Daghighi, S., Experimental Investigation on the Elastic Modulus of Coir Fiber Biocomposites Reinforced with Nanopowder, *Mech. Eng.*, **47**, 91-97, 2018.
2. Ghazy M.B., El-Haia F.A., El-Zawawy 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. Motamedi M., PolyEthylene Industry., <http://www.polyethylene.ir/index.php/what-is-biopolymer>
4. 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.
5. 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
6. Toyserkani H., and Sedaghat F., Chitin and Chitosan, Structure and Application, *J. Aquat. Ecol.*, **3**, 26-40, 2014.
7. 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.
8. 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

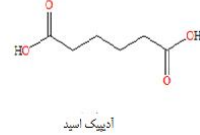
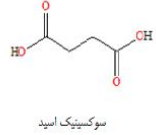
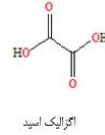
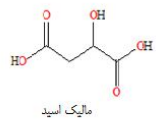
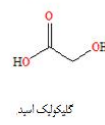
9. Falamarzpour P., Behzad T., and Zamani A., Preparation of Nanocellulose Reinforced Chitosan Films, Cross-Linked by Adipic Acid, *Int. J. Mol. Sci.*, **18**, 396, 2017. doi: 10.3390/ijms18020396.
10. Chen P.H., Kuo T.Y., Liu F.H., Hwang Y.H., Ho M.H., Wang D.M., Lai J.Y., and Hsieh H.-J., Use of Dicarboxylic Acids to Improve and Diversify the Material Properties of Porous Chitosan Membranes, *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 9015-9021, 2008.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Bourtoom, T., Plasticizer Effect on the Properties of Biodegradable Blend Film from Rice Starch-Chitosan, *Songklanakarinn J. Sci. Technol.*, **30**, 149-165, 2008.
17. Prateepchanachai S., Thakhiew W., Devahastin S., and Saponronnarit 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.



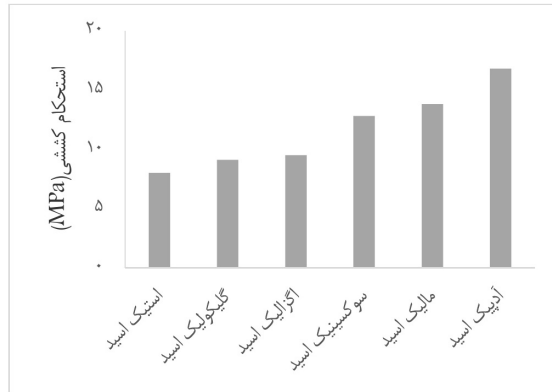
شکل ۱- ساختار شیمیایی کتین و کیتوزان [۶]

در این شماره

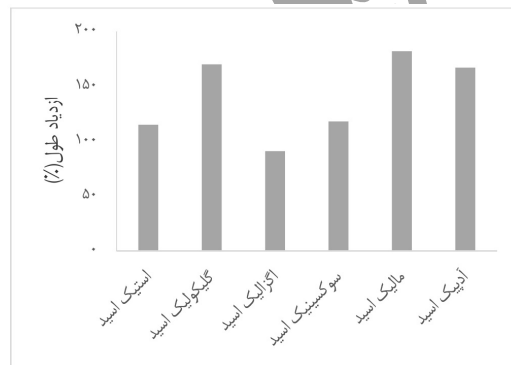
تعداد اتم کربن در ساختار اسید



شکل ۲- ساختار شیمیایی کربوکسیلیک اسیدها [۱۰]



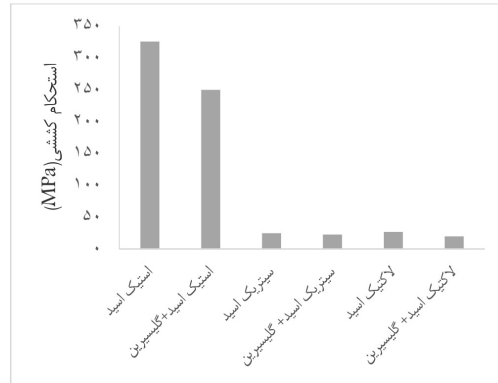
الف



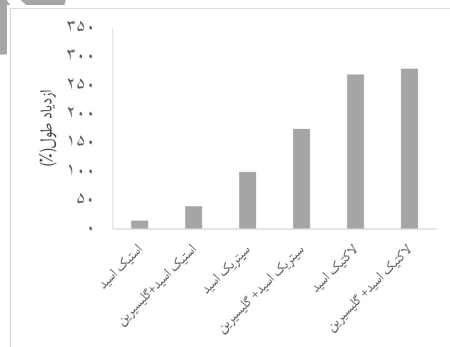
ب

شکل ۳- خواص مکانیکی فیلم‌های کیتوزان ساخته شده با کربوکسیلیک اسیدهای متفاوت: الف) ماکزیمم استحکام کششی، ب) بیشترین ازدیاد

طول [۱۰]

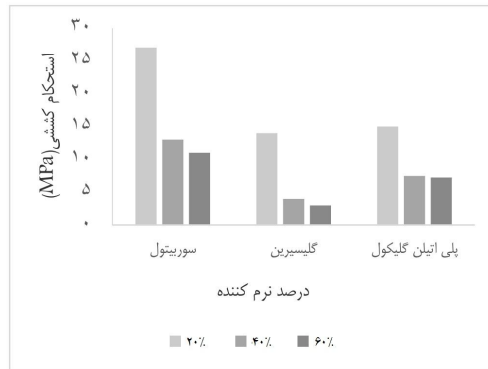


الف

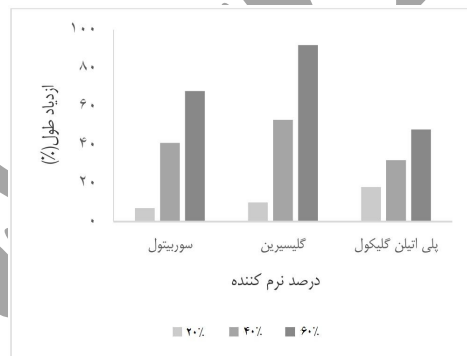


ب

شکل ۴- خواص مکانیکی بیوفیلم‌های ساخته شده از اسیدهای متفاوت حاوی نرم کننده و بدون نرم کننده: الف) استحکام کششی، ب) ازدیاد طول [۱۱]



الف



ب

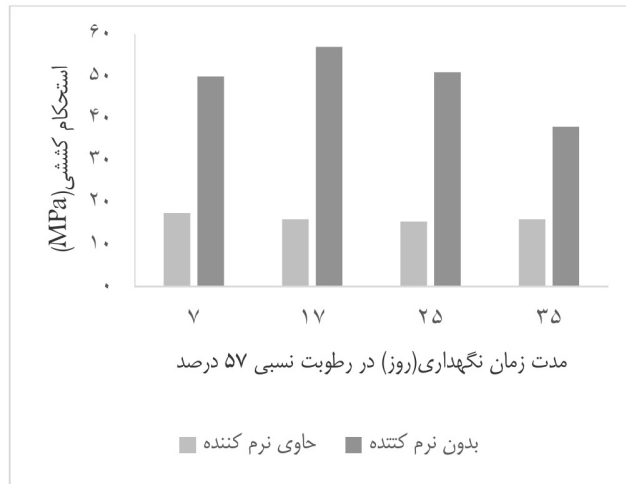
شکل ۵- استحکام کششی (الف) و میزان ازدیاد طول (ب) نمونه‌های کیتوزان حاوی نرم کننده‌های

متفاوت [۱۶]

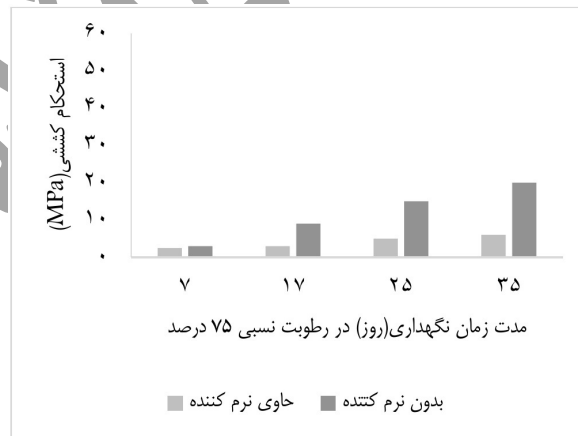
جدول ۱- خواص مکانیکی نمونه‌های ساخته شده حاوی نرم کننده گلیسرین و سوربیتول [۱۸]

خواص مکانیکی	نوع نرم کننده		
	گلیسرین	سوربیتول	گلیسرین+سوربیتول
استحکام کششی (MPa)	۷/۲	۱۴/۲	۱۲/۵
ازدیاد طول (%)	۸۸/۲	۸۹/۸	۸۷/۶





ب.



پ.

شکل ۶- استحکام کششی نمونه‌های نگهداری شده در رطوبت نسبی ۳۳ (الف)، ۵۷ (ب) و ۷۵ (پ) درصد [۱۹]