

Polymerization
Quarterly, 2021
Volume 11, Number 2
Pages 3-19
ISSN: 2252-0449

Application of Natural Deep Eutectic Solvents as Plasticizer in Natural Polymeric Films Preparation

Fezzeh Aryanasab

Department of Chemistry, Chemistry and Petrochemistry Research Center, Standard Research Institute (SRI), P.O. Box 31745-139, Karaj, Iran

Received: 30 September 2020, Accepted: 19 January 2021

Abstract

Deep eutectic solvents (DES) are an alternative for ionic liquids (ILs). These solvents are biodegradable, non- or low-toxic compounds that obtained via simple and convenient way. They are usually prepared by complexing of a hydrogen bond acceptor (HBA) and a hydrogen bond donor (HBD), forming a deep eutectic mixture, in such a way that the melting point of the mixture is much lower than the melting points of each component. The recent discovery of natural deep eutectic solvents (NADES) has accelerated their use as an alternative to conventional organic solvents, which are inherently toxic and highly volatile. Polysaccharides are the most abundant natural polymers and are considered as prospective starting resources for the production of green materials and replacement of non-biodegradable plastics. However, films made from pure polysaccharides are usually brittle and demonstrate poor mechanical properties, that limit their use. This has led to the development of polysaccharide-based materials modified either chemically or by the addition of reinforcing fillers and plasticizers. To date, NADES have been used not only in the extraction, separation or purification of some specific biopolymers, but also as components of polysaccharide-based materials, e.g. plasticizers, compatibilizers or modifiers. NADESs are used as plasticizer, mainly for starch films, however it is also used for cellulose derivatives, chitosan, agar and agarose. In this paper, the potential application of NADES as green, inexpensive and sustainable plasticizers in the production of natural polymer films is reviewed.

Key Words

natural deep eutectic solvents,
natural polymeric film,
plasticizer,
biodegradable,
sustainable

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: f_aryanasab@standard.ac.ir

کاربرد حلال‌های بسیار اوتکتیک طبیعی به عنوان نرم کننده در تهیه فیلم‌های پلیمری طبیعی

فضه آریاناسب

کرج، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه پژوهشی شیمی، صندوق پستی ۳۱۷۴۵-۱۳۹

دریافت: ۱۳۹۹/۷/۹، پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۳۰

حلال‌های بسیار اوتکتیک (DES) جایگزین مایعات یونی (ILs) هستند. این حلال‌ها ترکیباتی زیست تخریب پذیر، غیرسمی یا با سمیت کم هستند که با روش آسان به دست می آیند. آن‌ها معمولاً با کمپلکس شدن یک پذیرنده پیوند هیدروژنی (HBA) با یک دهنده پیوند هیدروژنی (HBD) تهیه می شوند که مخلوط بسیار اوتکتیک تشکیل می دهند. دمای ذوب این مخلوط از دمای ذوب هر یک از اجزای تشکیل دهنده آن بسیار کمتر است. کشف حلال‌های بسیار اوتکتیک طبیعی (NADES) استفاده از آن‌ها را به عنوان جایگزین حلال‌های آلی معمول، که ذاتاً سمی و بسیار فرارند، سرعت بخشیده است. پلی ساکاریدها فراوان ترین پلیمرهای طبیعی هستند و به عنوان منابع اولیه احتمالی برای تولید مواد سبز و جایگزینی پلاستیک‌های زیست تخریب ناپذیر در نظر گرفته می شوند. با وجود این، معمولاً فیلم‌های تهیه شده از پلی ساکاریدهای خالص شکننده هستند و خواص مکانیکی ضعیفی دارند که کاربرد آن‌ها را محدود می کند. این مسئله به توسعه مواد برپایه پلی ساکاریدهای اصلاح شده با روش شیمیایی یا افزودن پرکننده‌های تقویت کننده یا نرم کننده‌ها منجر شده است. تاکنون NADESها نه تنها در استخراج، جداسازی یا خالص سازی برخی پلیمرهای خاص استفاده شده اند، بلکه به عنوان اجزای تشکیل دهنده مواد برپایه پلی ساکاریدها، یعنی نرم کننده‌ها، سازگار کننده‌ها یا بهبود دهنده‌ها، نیز استفاده شده اند. به کارگیری NADES به عنوان نرم کننده بیشتر برای فیلم‌های نشاسته کاربرد دارد، با وجود این برای مشتقات سلولوز، کیتوسان، آگار و آگاروز نیز به کار می رود. در این مقاله، قابلیت کاربرد حلال‌های بسیار اوتکتیک طبیعی به عنوان نرم کننده‌های سبز، ارزان و تجدیدپذیر در تهیه فیلم‌های پلیمری طبیعی مرور شده است.

چکیده



فضه آریاناسب

واژگان کلیدی

حلال‌های بسیار اوتکتیک طبیعی،
فیلم پلیمری طبیعی،
نرم کننده،
زیست تخریب پذیر،
پایدار

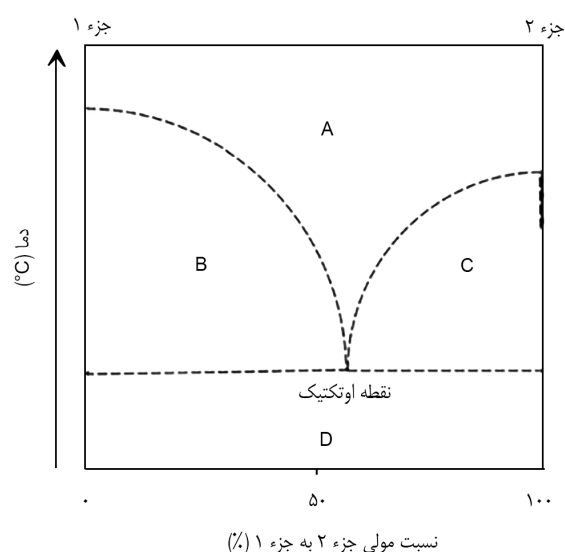
در سال‌های اخیر، پژوهش‌های زیادی انجام شده‌اند تا بتوان با روشی مقرون به صرفه، مواد پلاستیکی پایه نفتی را با مواد زیست تخریب پذیر برخورداری از خواص مکانیکی رقابت پذیر، جایگزین کرد. زیست پلیمرها محتمل ترین گزینه برای این منظور هستند. استفاده از فیلم‌های پلیمری برپایه ترکیبات طبیعی به چند ویژگی بستگی دارد که شامل هزینه، دردسترس بودن، ویژگی‌های عملکردی، خواص مکانیکی (استحکام و انعطاف پذیری)، کیفیت نوری (براقی و کدری)، خواص حفاظتی (تراوایی بخار آب، اکسیژن و کربن دی اکسید) و مقاومت ساختار به آب است. این خواص تا اندازه زیادی تحت تأثیر پارامترهایی مانند نوع مواد استفاده شده در ماتریس ساختاری (صورت بندی، جرم مولکولی و توزیع بار)، شرایط تشکیل فیلم (حلال، pH، غلظت، دما و غیره) و نوع و غلظت افزودنی‌ها قرار دارند.

زیست پلیمرها در فرآورش پذیری و کاربرد نهایی، معمولاً خواص مکانیکی ضعیفی دارند. زیرا، در حین گرمایش شکل دهی ترد و شکننده هستند، که می‌تواند کاربرد بالقوه آن‌ها را محدود کند. به منظور غلبه بر این مشکل، نرم کننده‌ها افزوده می‌شوند تا کارپذیری لازم را برای زیست پلیمرها فراهم آورند. استفاده از زیست پلیمرها زمانی اهمیت بیشتری می‌یابد که نرم کننده‌های برپایه مواد طبیعی ساخته شده از منابع تجدیدپذیر و زیست تخریب پذیر، مورد توجه پژوهشگران این زمینه قرار گرفته است. همراه با روند روبه رشد جهانی استفاده از زیست پلیمرها، توجه بازار به استفاده از نرم کننده‌های طبیعی و/یا زیست تخریب پذیر جلب شده است. این مواد دارای سمیت کم و سازگاری خوب با بسیاری از پلاستیک‌ها، رزین‌ها، لاستیک‌ها و الاستومرها بوده و می‌توانند جایگزین نرم کننده‌های معمول، مانند فتالات‌ها و سایر نرم کننده‌های سنتزی رایج شوند. این گروه شامل روغن‌های گیاهی تری گلیسیرید اپوکسیددار شده از روغن‌های سویا، بزرک، کرچک و آفتاب گردان و استر اسیدهای چرب است.

مایعات یونی (ILs) از جمله نرم کننده‌های زیست تخریب پذیری به شمار می‌روند که در تهیه فیلم‌های پلیمرهای طبیعی استفاده می‌شوند. ILs نمک‌هایی هستند که در دمای کمتر از دمای جوش آب (100°C) ذوب می‌شوند. این ترکیبات از کاتیون‌های آلی بزرگ و آنیون‌های کوچک آلی یا معدنی تشکیل شده‌اند که به طور ضعیف هم‌آرایی (coordination) شده‌اند. ILs معمولاً به عنوان حلال‌های دوست دار محیط زیست در نظر گرفته می‌شوند، چون غیرفرار و بازیافت پذیرند، رسانندگی یونی و فعالیت کاتالیزی دارند و انتظار می‌رود، از حلال‌های آلی معمول، که سمی و فرارند،

قوی تر باشند. این ترکیبات از نظر گرمایی و الکتروشیمیایی و نیز شیمیایی پایدار هستند. به دلیل این ویژگی‌ها، ILs در بسیاری از شاخه‌های علم و صنعت استفاده می‌شوند. با وجود این، درباره سبز بودن مایعات یونی بحث‌هایی وجود دارد، زیرا این ترکیبات اثر سمی روی محیط داشته و زیست تخریب پذیری ضعیفی دارند. همچنین، دلایل اقتصادی (سنتز و خالص سازی زمانبر که به معنی هزینه تولید زیاد است) کاربرد صنعتی این ترکیبات را محدود می‌کند. با در نظر گرفتن محدودیت‌های ILs، سایر سامانه‌های حلال مایع که بر مبنای مخلوط دو یا سه نوع ترکیب هستند، یعنی حلال‌های بسیار اوتکتیک (deep eutectic solvents, DES)، پیشنهاد شده‌اند.

واژه اوتکتیک از کلمه یونانی به معنی زودذوب گرفته شده است و برای آلیاژها یا محیط‌های مایع به کار می‌رود. حلال‌های بسیار اوتکتیک، گروه ویژه‌ای از مایعات یونی هستند که در اوایل قرن حاضر معرفی شده‌اند. DES مخلوطی از دو یا چند جزء است که مخلوط بسیار اوتکتیک تشکیل می‌دهند و دمای ذوب مخلوط از دمای ذوب هر یک از اجزای تشکیل دهنده آن بسیار کمتر است. همان‌طور که در نمودار فازی شکل ۱ مشخص است، دما و نسبت اجزای تشکیل دهنده دو عامل تعیین کننده اصلی در یک سامانه اوتکتیک دوجزئی هستند. این اجزای تشکیل دهنده از طریق نیروهای بین مولکولی و نه از طریق پیوندهای کووالانسی یا یونی، با یکدیگر برهم کنش دارند. منحنی‌های نقطه چین در شکل ۱ نشانگر دماهای ذوب DES دوجزئی در نسبت‌های مولی مختلف است. تمام محیط‌های مایع یک پارچه در ناحیه A قرار دارند، گونه‌هایی



شکل ۱- منحنی نقطه اوتکتیک یک فاز دوجزئی [۱].

که در دمای محیط یا کمتر از آن تشکیل DES می‌دهند، نیز به عنوان بخشی از ناحیه A هستند. نقطه اوتکتیک در شکل ۱ نشان داده شده است. نواحی B و C نشان‌دهنده مخلوط جزء ۱ و جزء ۲ (جامد-مایع یا مایع-جامد) هستند و ناحیه D مخلوطی از جزء ۱ و جزء ۲ (جامد-جامد) است. نقطه اوتکتیک از این نظر اهمیت دارد که دو یا چند ترکیب ممکن است با نسبت‌های دقیق یا تصادفی طوری با یکدیگر سازگار شوند که دمای ذوب مخلوط به طور چشمگیری کاهش یابد [۱].

معمولاً یکی از اجزای تشکیل‌دهنده نقش دهنده پیوند هیدروژنی (hydrogen bond donor, HBD) و دیگری پذیرنده پیوند هیدروژنی (hydrogen bond acceptor, HBA) را دارد و میان آن‌ها پیوندهای هیدروژنی قوی شکل می‌گیرد. به عنوان مثال، برخلاف این حقیقت که دمای ذوب کولین کلرید $^{\circ}\text{C } 302$ و دمای ذوب اوره $^{\circ}\text{C } 132-135$ است، مخلوط کولین کلرید و اوره در دمای محیط مایع است. در شکل ۲ ساختار شیمیایی برخی از ترکیبات نشان داده شده است که به عنوان HBD و HBA در تهیه DES استفاده می‌شوند [۲].

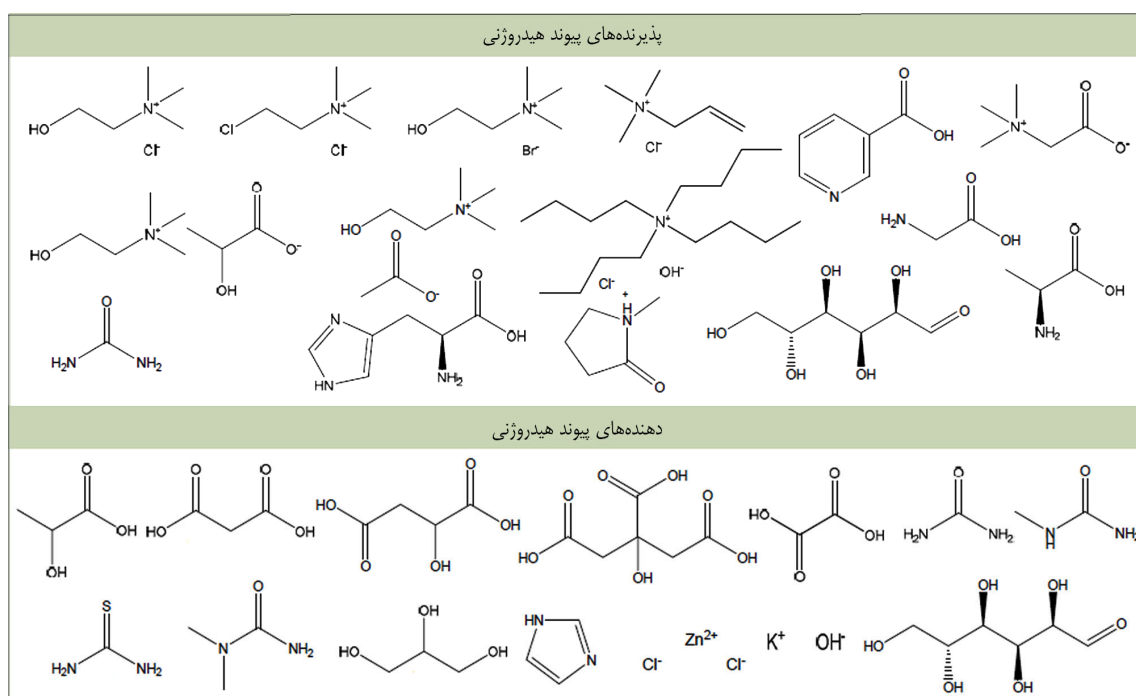
در مقایسه با ILهای متداول، DESs را می‌توان به آسانی و با مخلوط کردن اجزای تشکیل‌دهنده و گرمادهی در دمای زیاد (معمولاً تا $^{\circ}\text{C } 100$)، بدون تولید هیچ گونه محصول جانبی و نیاز به خالص‌سازی، تهیه کرد. این مخلوط‌ها معمولاً زیست‌تخریب‌پذیر و

زیست‌سازگار و نسبت به ILها ارزان‌تر هستند.

DESهای طبیعی

DESهای طبیعی (NADESS) مخلوطی از نسبت‌های مولی مشخص از ترکیبات طبیعی مانند قندها، پلی‌الکول‌ها، اسیدهای آلی، آمینواسیدها و بازهای آلی هستند که به وفور در موجودات زنده وجود دارند. این ترکیبات از طریق پیوندهای هیدروژنی برهم‌کنش دارند و اگر با نسبت‌های مولی مشخص ترکیب شوند، تبدیل به مایع می‌شوند. دمای ذوب این مخلوط‌ها به مقدار درخور توجهی کمتر از دماهای ذوب هر یک از اجزای تشکیل‌دهنده آن‌ها بوده و بسیار کمتر از دمای محیط است. نخستین بار Choi و همکاران [۳] در سال ۲۰۱۱ مفهوم NADESS را ارائه کردند. آن‌ها حدس زدند، در اندامگان زنده، افزون بر آب و لیپیدها، محیط مایعی به عنوان جزء سوم وجود دارد. منشأ طبیعی اجزای تشکیل‌دهنده باعث برتری این ترکیبات نسبت به مایعات یونی و DES می‌شود، زیرا این ترکیبات به روشنی سمیت کمتری دارند و بیشتر دوست‌دار محیط زیست هستند.

پس از انتشار اولین پژوهش‌ها در زمینه NADESS، این ترکیبات به طور فعال در فرایندهای شیمیایی مختلف، به ویژه در استخراج اجزای تشکیل‌دهنده طبیعی، به عنوان محیط واکنش‌های شیمیایی یا آنزیمی، برای حل کردن درشت‌مولکول‌هایی مانند پلی‌ساکاریدها و



شکل ۲- ساختار شیمیایی برخی از ترکیبات که به عنوان HBD و HBA در تهیه DES استفاده می‌شوند [۲].

لیگنین‌ها یا داروهای نامحلول در آب برای اهداف دارویی، در توسعه اجزای مواد آرایشی و کاربردهای شیمی-کشاورزی، به کار گرفته شدند. پس از چاپ اولین مقاله در زمینه NADESS، بیش از هزار مقاله علمی در این زمینه در پنج سال بعدی به چاپ رسید که نشانگر علاقه به NADESS به عنوان یکی از نویدبخش‌ترین انواع حلال‌های سبز است.

یکی از پذیرنده‌های پیوند هیدروژنی که به وفور برای تهیه NADES استفاده می‌شود، کولین کلرید است. این ترکیب یک افزودنی غذای ارزان و در دسترس است که برای حیوانات استفاده می‌شود. در مورد NADESها، نقش دهنده پیوند هیدروژنی معمولاً به وسیله مولکول‌های طبیعی مانند اوره، پلی‌ال‌ها یا کربوکسیلیک اسیدها، مانند سیتریک یا لاکتیک اسید ایفا می‌شود. مخلوط کولین کلرید اوره، به دلیل در دسترس بودن مواد تشکیل دهنده آن و دمای ذوب کم (12°C)، از متداول‌ترین NADESهای استفاده شده است [۴].

سیر تکاملی از DES به NADES

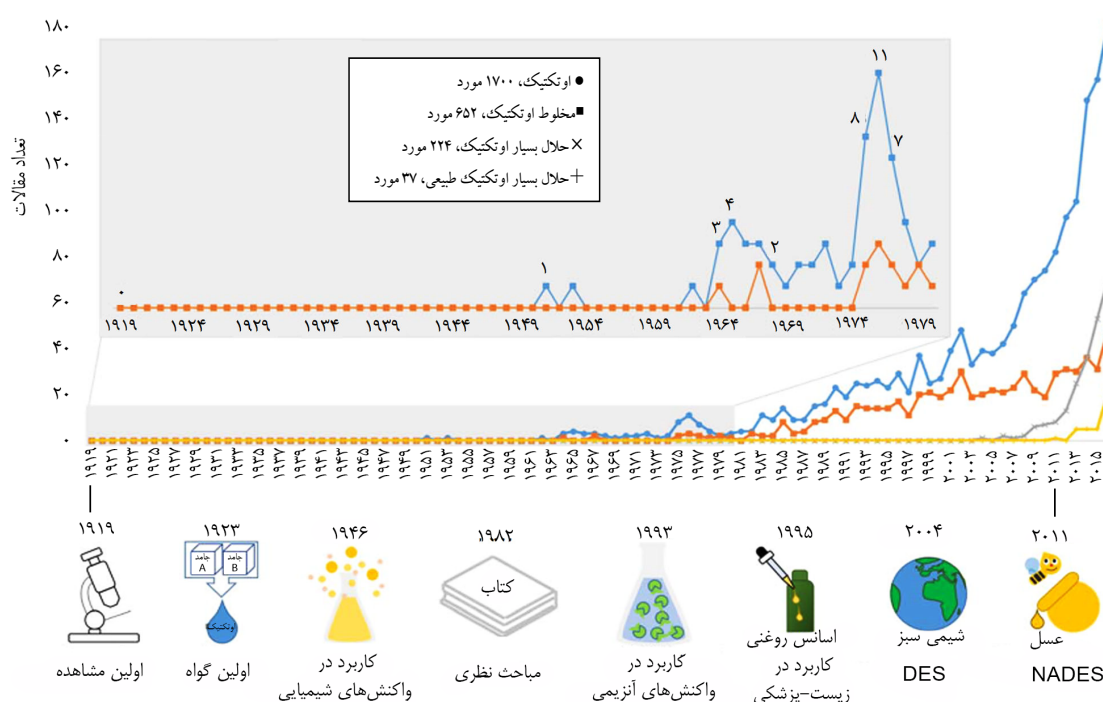
سیر تحول از DES تا NADESs در شکل ۳ نشان داده شده است [۴]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نخستین بار در سال ۱۹۱۸ مخلوط اوتکتیک $\text{NaNH}_2\text{-KNH}_2$ (با نسبت مولی ۱ به ۲) در محلول آمونیاک معرفی شد. نقطه اوتکتیک این مخلوط در

سال ۱۹۲۳ اندازه‌گیری و مشخص شد، دمای ذوب این مخلوط با نسبت مولی یادشده برابر با 97°C است. به دلیل پایداری شیمیایی و غیرفرار بودن این مخلوط در دمای زیاد، اولین بار در سال ۱۹۴۶ از آن به عنوان محیط سنتزهای شیمیایی استفاده شد. پس از آن بیش از سی سال طول کشید تا مطالعات مربوط به مخلوط‌های اوتکتیک به رشد نمایی برسد. تا سال ۲۰۰۴، ویژگی‌ها و کاربردهای متعددی برای مخلوط‌های اوتکتیک گزارش شد. تا اینکه در سال ۲۰۰۴، با توجه به دوست‌دار محیط زیست بودن و سمیت کم این مخلوط‌ها، مفهوم حلال بسیار اوتکتیک معرفی شد که برای توصیف گروهی از مخلوط‌های اوتکتیک به کار می‌رود. DESها به عنوان گزینه جایگزین مایعات یونی، نمایانگر گروهی از محیط‌های سبز با کاربرد گسترده‌تر هستند. در سال ۲۰۱۱ در پی مطالعات انجام شده درباره مخلوط‌های اوتکتیک موجود در طبیعت، مفهوم NADESs معرفی شد که طی سال‌های اخیر در این زمینه، پژوهش‌ها پیشرفت قابل ملاحظه‌ای داشته است [۳].

کاربرد NADESهای در تهیه فیلم‌های پلیمری طبیعی

تهیه فیلم‌های ناشسته

ناشسته یکی از فراوان‌ترین زیست‌پلیمرهاست و به طور گسترده در صنایع غذایی و دارویی استفاده می‌شود. با وجود اینکه این ترکیب غیرسمی و زیست‌تخریب‌پذیر است، به دلیل ماهیت آب‌دوستی و



شکل ۳- تعداد انتشارات درباره موضوع‌های کلیدی از سال ۱۹۵۰ تا سال ۲۰۱۵ [۴].

همچنین خواص مکانیکی و حفاظتی ضعیف آن، در صنایع غیرغذایی و غیردارویی کاربرد نسبتاً محدودی دارد. همچنین، ساختار نیمه‌بلوری نشاسته مانع فراورش آن از طریق روش‌های فیزیکی یا فیزیکی‌شیمیایی می‌شود.

گرم‌انرم شدن (thermoplasticization) به عنوان روش صنعتی مهمی برای اصلاح نشاسته خام، شناخته شده است. دانه‌های نشاسته در مجاورت نرم‌کننده‌های قطبی متناسب در دمای زیاد بی‌شکل می‌شوند. چنین مواد کشسان‌تر، نشاسته گرم‌انرم (TPS) همگن و شفاف را شکل می‌دهند. استفاده از TPS، به عنوان جایگزینی پایدار و الهام‌گرفته از طبیعت برای پلاستیک‌های مشتق‌شده از نفت مطرح است.

نرم‌کننده‌ها مولکول‌های کوچک قطبی با وزن مولکولی کم هستند که قابلیت برهم‌زدن پیوندهای بین مولکولی میان زنجیرها و تشکیل پیوندهای جدید با گروه‌های هیدروکسیل واحدهای گلیکوزیدی زنجیرهای پلی‌ساکاریدی را دارند. این موضوع به افزایش تحرک زنجیرها و انعطاف‌پذیرتر شدن مواد و در نتیجه کاهش T_g منجر می‌شود. در نتیجه، پلی‌ساکارید در مجاورت نرم‌کننده با آسانی بیشتری فراورش می‌شود و می‌تواند مشتقات گرم‌انرم ایجاد کند. همچنین، ترکیبات مزبور با شکستن پیوندهای هیدروژنی میان حلقه‌های گلوکوز در نشاسته، بلورینگی آن‌ها را کاهش می‌دهند و ساختار را بیشتر بی‌شکل می‌کنند.

اغلب آب و گلیسرول بیشترین کاربرد را به عنوان نرم‌کننده نشاسته دارند، اما سایر پلی‌الکل‌ها (مانند سوربیتول و هگزیلن گلیکول)، آلکانول آمین‌ها (مانند اتانول آمین و دی‌اتانول آمین)، آمیدها (مانند اوره و فرمامید) و پلی‌کربوکسیلیک اسیدها (مانند سیتریک اسید) نیز به عنوان نرم‌کننده نشاسته به کار می‌روند. با وجود این، این نرم‌کننده‌ها دارای برخی اشکالات هستند، به عنوان مثال گلیسرول به مرور زمان تمایل به مهاجرت در مواد نشاسته دارد که به واگشتگی نشاسته (starch retrogradation) پس از نگه‌داری طولانی مدت منجر می‌شود. سایر نرم‌کننده‌ها، مانند برخی آمین‌ها، سمی بوده و مایعات یونی گران هستند و کربوکسیلیک اسیدها به تغییر وزن مولکولی زنجیرهای پلی‌ساکارید منجر می‌شوند.

در سال ۲۰۱۲، Abbott و همکاران [۵] از نمک کولین کلرید به همراه اوره برای نرم کردن نشاسته استفاده کردند. این پژوهشگران دریافتند، نمک به عنوان پلی بین اوره و واحدهای قند در TPS عمل می‌کند و به شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی کمک می‌کند.

همان‌طور که گفته شد، دمای ذوب اوره $132-135^{\circ}\text{C}$ است و کولین کلرید در $302-305^{\circ}\text{C}$ تخریب می‌شود که هر دو نزدیک

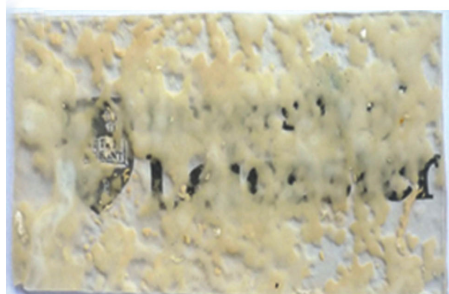
یا بیش از دمای ژل شدن نشاسته هستند، که معمولاً بین 80°C تا 160°C است. این امر مشکلات درخور توجهی را در زمینه مخلوط کردن مؤثر بهبوددهنده با نشاسته ایجاد کرده و روش‌هایی را که می‌توان برای نرم کردن نشاسته به کار برد، محدود می‌کند. با وجود این مشخص شده است، مخلوط با نسبت مولی ۱ به ۲ از اوره-کولین کلرید، مایعی با دمای انجماد 12°C تولید می‌کند، بنابراین مخلوط می‌تواند زیر نقطه ژل شدن آمیخته شده و پس از آن با آسانی بیشتری فراورش شود.

در این پژوهش نشان داده شده است، پلاستیک‌های شفاف بی‌شکل را می‌توان با استفاده از نمک‌ها به عنوان عوامل بهبوددهنده تهیه کرد. نوآوری این روش در این است که نشاسته جزء تشکیل دهنده اصلی و نمک جزء تشکیل دهنده فرعی بوده و بیشتر به عنوان نرم‌کننده تا به عنوان حلال استفاده می‌شود. همچنین نشان داده شد، فن‌های مختلف فراورش نیز به مقدار درخور ملاحظه‌ای بر خواص اثرگذارند.

گرمادهی ساده مخلوط مواد موجب تشکیل نمونه سفید کدر شده، در حالی که قالب‌گیری فشاری به تهیه فیلم‌های شفاف منجر می‌شود. فیلم‌های نشاسته که با استفاده از DES با روش ریخته‌گری تولید شده‌اند، نسبت به فیلم‌های نشاسته تهیه‌شده با اوره به عنوان بهبوددهنده از شفافیت بسیار زیادی برخوردارند. در



(الف)



(ب)

شکل ۴- نمونه‌های شفاف تهیه‌شده با قالب‌گیری فشاری: (الف) مخلوط نشاسته، اوره و کولین کلرید (با نسبت وزنی ۵/۰۵:۱/۶) و (ب) مخلوط نشاسته:اوره (با نسبت وزنی ۳:۷) [۵].

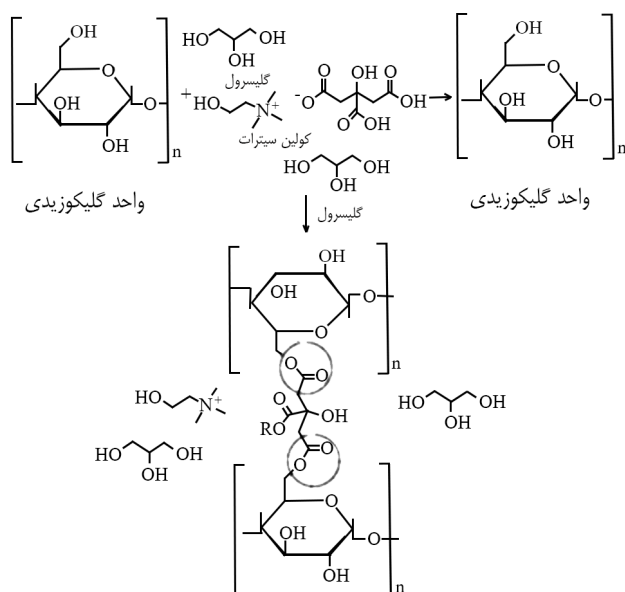
شکل ۴ تفاوت شفافیت این دو فیلم نشان داده شده است. افزون بر این، همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، فیلم‌های تهیه شده با DES به عنوان نرم کننده، دچار بلورش مجدد نمی شوند. لازم به ذکر است، در این پژوهش DES مجزا تهیه نشده و همه مواد باهم مخلوط و فراورشی شده‌اند.

در سال ۲۰۱۶، Zdanowicz و همکاران [۶] از DES برپایه ایمیدازول و کولین کلرید یا گلیسرول، که فعالیت حل‌کنندگی نیز دارد، برای تهیه فیلم نشاسته استفاده کردند. در این پژوهش، از ایمیدازول یا گلیسرول به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی (با نسبت مولی ۷) و از کولین کلرید به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی (با نسبت مولی ۳) برای تهیه NADES استفاده شده است. گزارش شده که این حلال برای حل کردن نشاسته با مقدار آمیلوز زیاد نیز بسیار مناسب است. فیلم‌های نشاسته گرم‌انرم با روش قالب‌گیری گرماتراکمی (thermocompression molding) تهیه شده‌اند. مقدار DES استفاده شده برای تهیه فیلم نشاسته سیب‌زمینی ۳۰٪ و برای نشاسته با مقدار آمیلوز زیاد، که در حالت معمول در آب و در دمای بیش از ۱۰۰ °C ذوب می‌شود، حدود ۳۵٪ بوده است. فیلم شفاف و انعطاف‌پذیر نشاسته با مقدار آمیلوز زیاد با استفاده از این نرم‌کننده‌ها در دمای ۷۷ °C تهیه شده است. نتایج XRD نشان داده است، فیلم‌ها بی‌شکل هستند و حتی پس از یک ماه نگه‌داری دچار واگشتگی نمی‌شوند. در این پژوهش، خواص مکانیکی فیلم‌های تهیه شده بررسی نشده است. همچنین، پژوهشگران یاد شده به جای کولین کلرید یا گلیسرول، از مالیک اسید یا سیتریک اسید (به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی) برای تهیه DES استفاده کردند که DES تولید شده با این ترکیبات خاصیت نرم‌کنندگی مناسبی نداشته است. ایجاد اتصالات عرضی یکی از راه‌های افزایش خواص مکانیکی و حفاظتی نشاسته و در عین حال افزایش هم‌زمان آب‌گریزی آن است. این موضوع از طریق واکنش‌های شیمیایی با ترکیباتی مانند اپی کلروهیدرین، گلوترآلدئید، آلفاهیدروکسی کربوکسیلیک اسیدها و غیره انجام می‌شود. روش دیگر برای تقویت مواد نشاسته، وارد کردن پرکننده‌های معدنی، مانند سیلیکات‌های لایه‌ای، مونت موریلونیت (M)، سپیولیت، کائولن یا هیدروکسی آپاتیت یا پرکننده‌های سنتزی مانند سلولوز در شکل‌های مختلف، نانوذرات نشاسته بهبود یافته و کیتین است. همچنین به منظور بهبود خواص، کامپوزیت‌های برپایه TPS نیز ساخته شده‌اند. از معمول‌ترین روش‌ها برای این منظور، نرم کردن نشاسته با گلیسرین و تقویت آن با الیاف گیاهی یا مونت موریلونیت است [۷]. با وجود این، مواد TPS با نرم‌کننده‌های رایج، شامل گلیسرول، نقطه ضعف‌هایی

مانند بازبلورش دارند که به سفتی و شکنندگی منجر می‌شوند. این نقطه ضعف‌ها با به کار بردن مایعات یونی و به ویژه DES‌ها به عنوان نرم‌کننده TPS تا حدودی بهبود می‌یابد [۷، ۸].

در این راستا، Zdanowicz و همکاران [۹] از مخلوط‌های بسیار اوتکتیک دو یا سه جزئی به عنوان نرم‌کننده برای نشاسته استفاده کردند. آن‌ها از نشاسته‌های سیب‌زمینی خام و سیب‌زمینی هیدروکسی پروپیل دار شده و اکسید شده (HOPS) استفاده کردند که پایداری زیادی در برابر حل شدن داشته و خواص تشکیل فیلم مطلوبی دارند و خواص آن‌ها را مقایسه کردند. در این پژوهش افزون بر کولین کلرید، از مشتق آن نمک کولین دی‌هیدروژن سیترات (کولین سیترات) نیز به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی، در برخی مخلوط‌ها استفاده شده است. از اهداف این پژوهش، استفاده از DES افزون بر نرم‌کننده به عنوان عامل ایجاد اتصالات عرضی بوده، همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است.

DES دوجزئی کولین کلرید-گلیسرول و DES سه جزئی کولین سیترات-اوره-گلیسرول استفاده شده است که خاصیت ایجاد اتصالات عرضی هم دارد. در این پژوهش نشان داده شد، نوع DES، غلظت و روش وارد کردن آن در فیلم برپایه نشاسته بر خواص مکانیکی و جذب آب فیلم نهایی اثرگذار است. فیلم‌های برپایه نشاسته را، که با استفاده از DES نرم شده و به‌طور هم‌زمان دارای اتصالات عرضی نیز شده‌اند، می‌توان به عنوان فیلم یا پوشش



شکل ۵- واکنش اتصالات عرضی میان واحدهای گلیکوزیدی نشاسته و آنیون سیترات از اجزای تشکیل دهنده DES [۹].

برای مقاصدی مانند صنعت کاغذ یا کشاورزی به کار برد.

در ادامه این کار، گروه پژوهشی مزبور اثر وجود افزودنی‌های مختلف، از جمله آلومینوسیلیکات‌ها (سدیم و کلسیم مونت‌موریلونیت)، سلولوز میکروبلوری و تانین را بر خواص مکانیکی و حفاظتی فیلم‌های تهیه‌شده، بررسی کردند [۱۰]. ترکیب نشاسته نرم‌شده با نرم‌کننده‌های مختلف به همراه پرکننده پیش‌تر گزارش شده، ولی ترکیب پرکننده‌ها با نشاسته نرم‌شده با DES برای نخستین بار گزارش شده است. داده‌های FTIR نشان داد، برهم‌کنش‌های متقابلی میان ماتریس پلی‌ساکارید، نرم‌کننده و افزودنی‌ها وجود دارد.

بهبود خواص فیزیکی و حفاظتی فیلم TPS-کولین سترات-اوره-گلیسرول پس از اضافه کردن افزودنی‌ها، مشاهده شده است. در حالی که برای فیلم TPS-کولین کلرید-گلیسرول تنها کاهش اندکی در نرخ عبور بخار آب مشاهده شده و هیچ بهبود درخور ملاحظه‌ای در خواص مکانیکی مشاهده نشده است.

افزون بر این، نتایج آزمون‌های مکانیکی، طیف FTIR و مقادیر نرخ عبور اکسیژن نشان داد، مونت‌موریلونیت‌ها با اجزای تشکیل‌دهنده نرم‌کننده برهم‌کنش دارند و وجود مقادیر بیشتری از مونت‌موریلونیت‌ها ظاهراً از ایجاد اتصالات عرضی میان آنیون سترات DES و ماتریس پلی‌ساکارید جلوگیری می‌کند. در هر دو پژوهش مشخص شده که برای HOPS تنها سامانه کولین سترات-اوره-گلیسرول قابل استفاده است، زیرا کولین کلرید-گلیسرول در فیلم HOPS رسوب می‌کند. با استفاده از افزودنی‌های آلی (سلولوز میکروبلوری) در مقایسه با آلومینوسیلیکات‌ها، افزایش بیشتری در حداکثر مقاومت کششی مشاهده شده است. افزون بر این، همان‌طور که آزمون‌های مکانیکی نشان داده‌اند و طیف‌سنجی FTIR و اندازه‌گیری OTR نیز تأیید کرده‌اند، ورود هر یک از افزودنی‌ها به ماتریس به بهبود اندک خواص حفاظتی بخار آب منجر می‌شود. نتایج این پژوهش نشان داد، برهم‌کنش‌های متقابل ماتریس نشاسته، نرم‌کننده DES و افزودنی بسیار پیچیده‌تر از موادی هستند که به‌طور معمول نرم‌شده‌اند. افزون بر این، مشخص شده که DES نسبت به نرم‌کننده‌های مرسوم مانند گلیسرول، نسبت به وجود افزودنی‌ها در ماتریس بسیار حساس‌تر است.

در هر دو گزارش ارائه‌شده مزبور، فیلم‌ها با روش ریخته‌گری محلول آبی تهیه شده‌اند. در سال ۲۰۱۸، Adamus و همکاران [۱۱] تهیه فیلم‌های TPS نرم‌شده با DES را، که هم‌زمان برای بهبود خواص در آن‌ها از پرکننده استفاده شده است، از طریق اکستروژن کردن قالب‌گیری فشاری تهیه کردند. این پژوهشگران، فیلم‌های TPS نرم‌شده با کولین کلرید-اوره (با نسبت مولی ۱

به ۲) و کولین کلرید-ایمیدازول (با نسبت مولی ۱ به ۷) و حاوی پرکننده اوره-مونت‌موریلونیت را تهیه کردند. به‌ویژه هنگامی که از نرم‌کننده کولین کلرید-ایمیدازول استفاده شده، پرکننده به کاهش گرانشی مذاب کامپوزیت TPS در محدوده دمای فراورشی ($140-120^{\circ}\text{C}$) منجر شده است.

مشخص شده که افزایش مقدار پرکننده موجب کاهش رسانندگی گرمایی کامپوزیت (تا ۲۸٪) شده است. افزون بر این نتایج نشان داد، مقادیر زاویه تماس آب برای کامپوزیت تهیه‌شده با کولین کلرید-اوره در مقایسه با کامپوزیت تهیه‌شده با نرم‌کننده کولین کلرید-ایمیدازول بیشتر بوده و با افزایش مقدار پرکننده تغییری در آن مشاهده نشده است. نتایج این پژوهش می‌تواند برای توسعه مواد تقویت‌شده به کاررفته در تهیه فیلم‌ها، کالاهای اسفنج‌ها و لیاف طبیعی، به‌ویژه برای اهداف بسته‌بندی غذایی استفاده شود.

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، پلاستیک‌های برپایه پلی‌اولفین‌ها به‌مقدار زیادی در بسته‌بندی کاربرد دارند و با وجود عمر کاربری کم، مدت‌های بسیار طولانی در طبیعت باقی می‌مانند. از راه کارهای شتاب‌دهی تخریب‌پذیری این ترکیبات در طبیعت، آمیخته‌سازی آن‌ها با پلیمرهای برپایه کربوهیدرات‌هاست. متأسفانه، پلی‌اولفین‌ها آب‌گریز هستند، در حالی که کربوهیدرات‌ها تمایل زیادی به آب‌دوستی دارند. بنابراین، نمی‌توان این دو را بدون بهبود شیمیایی کربوهیدرات‌ها تبدیل به آمیخته کرد. به عنوان مثال، به دلیل امتزاج‌ناپذیری نشاسته و پلی‌اتیلن، اضافه کردن نشاسته اصلاح‌نشده به عنوان پرکننده به پلی‌اتیلن در عین حال که سبب استحکام بیشتر آن شده، ولی آن را شکننده‌تر کرده است [۱۲]. گزارشی مبنی بر تهیه آمیخته پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) و TPS نیز وجود دارد که این آمیخته با وجود داشتن خواص مکانیکی جالب، تا اندازه زیادی ناهمگن است [۱۳]. تلاش‌های بسیاری برای آب‌گریز کردن نشاسته انجام شده است. در مطالعه Abbott و همکاران [۱۴] در سال ۲۰۱۷، از DES به عنوان بهبوددهنده در تهیه آمیخته LDPE:TPS استفاده شده است. DES‌های استفاده‌شده در این مطالعه اتالین و رلین بود. اتالین، مخلوط کولین کلرید-اتیلن گلیکول با نسبت مولی ۱ به ۲ و رلین مخلوط کولین کلرید-اوره با نسبت مولی ۱ به ۲ است. هر دو TPS و DES زیست‌تخریب‌پذیرند. همچنین، DES با آب امتزاج‌پذیر و زیست‌سازگار است و این اطمینان را می‌دهد، کامپوزیت پلاستیک حاصل حاوی رگه‌های زیست‌تخریب‌پذیر است که تخریب شیمیایی و محیطی را ممکن می‌سازد. مشخص شده است، DES مخلوط‌شدن دو پلیمر را آسان می‌کند. استحکام کامپوزیت حاصل مشابه TPD بوده، اما شکل‌پذیری آن از هر دو

جزء تشکیل دهنده بیشتر است. دمای انتقال شیشه‌ای کامپوزیت پلاستیک نشان می‌دهد، مخلوط شدن دو پلیمر به‌طور همگن انجام شده است. با توجه به داده‌ها پیشنهاد شد، DES بیشتر به‌عنوان روان‌کننده تا نرم‌کننده عمل کرده است. این اولین گزارش است که در آن کربوهیدرات‌های بهبودنیافته به‌طور شیمیایی، قابلیت کاربرد در آمیخته‌سازی پلی‌اولفین‌ها را داشته‌اند. کامپوزیت‌ها با افزودن DES به مقدار ۱ و ۳٪ تهیه شده‌اند. افزایش DES به مقدار ۵٪ باعث شده است که آمیخته همگن نباشد. این گروه پژوهشی نشان دادند، DES‌ها اثر قابل ملاحظه‌ای بر استحکام یا دمای انتقال شیشه‌ای کامپوزیت ندارند. اما شکل پذیری آن را افزایش می‌دهند، که نشانگر عمل کردن DES‌ها بیشتر به‌عنوان روان‌کننده تا نرم‌کننده است.

با توجه به مطالب پیش گفته، تاکنون DES‌های برپایه کولین کلرید (به‌عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی) با اوره، گلیسرول، کربوکسیلیک اسیدها و ایمیدازول (به‌عنوان دهنده پیوند هیدروژنی) برای نرم کردن نشاسته به‌طور عمده بررسی شده‌اند. با وجود این، کولین کلرید تا اندازه زیادی جاذب رطوبت است و می‌تواند باعث افزایش حساسیت به رطوبت در نشاسته شود. در پژوهش Zdanowicz و همکاران [۱۵] در سال ۲۰۱۹، DES‌هایی با استفاده از نمک کولین دی‌هیدروژن سیترات (CCit)، به‌عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی و آنیون‌های آلفاهیدروکسیلات و گلیسرول، به‌عنوان دهنده پیوند هیدروژنی، ساخته شده و به‌عنوان نرم‌کننده نشاسته به‌کار برده شده‌اند.

کربوکسیلیک اسیدها می‌توانند، نه تنها به‌عنوان عامل ایجاد اتصالات عرضی، بلکه به‌عنوان نرم‌کننده نیز استفاده شوند. این ترکیبات از راه تشکیل پیوندهای استری میان گروه‌های کربوکسیل آن‌ها و گروه‌های هیدروکسیل واحدهای گلیکوزیدی پلی‌ساکاریدها در نشاسته اتصالات عرضی ایجاد می‌کنند. همچنین، کربوکسیلیک اسیدها می‌توانند با آبکافت اسیدی باعث گسسته شدن زنجیرها شوند. بنابراین، افزودن کربوکسیلیک اسید به نشاسته، به‌ویژه حین قالب‌گیری گرماتراکمی و اکستروژن که در تنش برشی و دمای زیاد انجام می‌شود، باید کاملاً کنترل شده باشد.

این گروه پژوهشی فیلم‌های TPS/DES را به کمک قالب‌گیری گرماتراکمی، با مقدار نشاسته زیاد (۳۰ قسمت DES به ازای ۱۰۰ قسمت نشاسته) تهیه کرده و اثر نسبت مولی نمک کولین به گلیسرول، نوع آنیون و پارامترهای تراکم بر خواص مکانیکی، گرمایی و جذبی را بررسی کردند. این پژوهشگران نشان دادند، DES‌های حاوی آنیون سیترات هم‌زمان قابلیت ایجاد اتصالات عرضی و نرم‌کنندگی را دارند. هرچه مقدار کولین سیترات در

DES بیشتر باشد، مقاومت کششی بیشتر و ساختار بی‌شکل‌تر می‌شود. با استفاده از XRD مشخص شد، فیلم‌های TPS/DES حتی پس از یک سال نگهداری دچار واگستگی نمی‌شوند.

همچنین نتایج حاکی از آن بود، افزایش مقدار CCit در مخلوط باعث افزایش گرانش و دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود. از نتایج گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) مشخص شد، با اضافه شدن مقدار CCit در سامانه نرم‌کننده مقدار ΔH پیش‌مخلوط نشاسته-DES کمتر شده است. با ازدیاد مقدار CCit در فیلم TPS، استحکام کششی افزایش یافته، در حالی که ازدیاد طول تا پارگی کاهش می‌یابد. همچنین، افزایش مقدار CCit در فیلم TPS به کاهش درجه جذب (اکسیژن و رطوبت) منجر می‌شود. این نتایج نشانگر این است، افزایش مقدار آنیون سیترات در سامانه موجب افزایش میزان اتصالات عرضی می‌شود.

برای بهبود خواص فیلم‌های نشاسته، افزون بر استفاده از DES به‌عنوان نرم‌کننده، هم‌زمان از پرکننده‌های مختلف نیز می‌توان استفاده کرد. گزارش‌هایی در این زمینه وجود دارد که در آن‌ها فیلم‌های نشاسته حاوی نرم‌کننده DES و پرکننده با روش قالب‌گیری یا ریخته‌گری تولید شده‌اند. Grylewicz و همکاران [۱۶] تهیه زیست‌کامپوزیت‌های TPS از نشاسته سیب‌زمینی، الیاف چوب با مقدار حداکثر ۴۱/۵٪ وزنی DES، برپایه کولین کلرید و اوره یا گلیسرول (با نسبت مولی ۱ به ۲) و همچنین با ایمیدازول و گلیسرول (با نسبت مولی ۱ به ۱) را گزارش کرده‌اند. این پژوهشگران ادعا کردند، در این کامپوزیت DES نقش سه‌گانه نرم‌کننده نشاسته، اصلاح‌کننده سطح الیاف چوب و بهبوددهنده چسبندگی سطحی اجزای تشکیل‌دهنده کامپوزیت دارد. همچنین نشان دادند، خواص جذب رطوبت و مرطوب‌کنندگی سطح، خواص مکانیکی و گرمامکانیکی زیست‌کامپوزیت به نوع DES بستگی دارد. به‌طوری که به‌هنگام استفاده از مخلوط ایمیدازول-گلیسرول، کامپوزیت حاصل بهترین عملکرد (از نظر خواص مکانیکی و جذب رطوبت و زاویه تماس آب) را داشته است.

افزون بر این، هنگامی که از ایمیدازول-گلیسرول استفاده شد، به دلیل تفاوت در قطبیت DES، جذب رطوبت کمتر و آب‌گریزی سطح بیشتر به‌طور مشخص در کامپوزیت TPS مشاهده شده است. روش فراورش به‌کاررفته برای این زیست‌کامپوزیت TPS شامل دو مرحله است: پیش‌آسیاب کردن اجزای تشکیل‌دهنده و استفاده از روش گرماتراکمی همراه با بهبود سطح هم‌زمان الیاف چوب. این روش آسان و مؤثر بوده و نیازی به اختلاط شدید اجزا در حالت مذاب ندارد، همچنین دوستدار محیط زیست است.

در گزارش متفاوتی از Zdanowicz [۱۷] در سال ۲۰۱۹، DES‌های برپایه الکل قند، به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی، (از جمله سوربیتول، زایلیتول و مالتیتول) به همراه کولین کلرید و بتائین تهیه و اثر نرم‌کنندگی آن‌ها روی نشاسته بررسی شده است. فیلم‌های TPS با استفاده از روش آسان و ساده گرماتراکمی تهیه و اثر شرایط پیش‌اختلاط نشاسته-TPS (پیش‌گرمایش و زمان نگه‌داری) بر خواص TPS بررسی شده است. در بین پلی‌ال‌ها، بهترین نتیجه با سوربیتول حاصل شده است. فیلم‌های TPS تهیه شده با استفاده از DES برپایه سوربیتول در مقایسه با فیلم‌های TPS تهیه شده با سوربیتول تنها، مقاومت کششی مشابهی داشته، اما ازدیاد طول تا پارگی آن‌ها دو برابر بوده است. عمل‌آوری بیشتر، به عنوان مثال گرمادهی یا زمان نگه‌داری طولانی، نرم کردن نشاسته-TPS را آسان کرده است. همچنین، فیلم‌ها با روش اکستروژن کردن نیز تهیه و خواص آن‌ها مقایسه شده است.

آزمون‌های مکانیکی، ATR، DMA، XRD و جذب رطوبت نشان داد، DES‌های برپایه سوربیتول، نسبت به گلیسرول به تنهایی، که به عنوان نرم‌کننده مرسوم استفاده می‌شود، برهم‌کنش‌های قوی‌تری با نشاسته برقرار می‌کنند. این موضوع، به خواص مکانیکی بهتر منجر می‌شود و تمایل نشاسته برای بازبلور شدن در طولانی‌مدت را مهار می‌کند.

تهیه فیلم‌های کیتوسان

مطالعات زیادی برای استفاده از کیتوسان در تهیه پلاستیک‌ها و/یا زیست‌فیلم‌ها برای کاربرد در بسته‌بندی مواد غذایی، انجام شده است. درباره استفاده از کیتوسان در تهیه زیست‌فیلم‌ها، با وجود شفافیت خوب فیلم حاصل، خواص مکانیکی ضعیف و حساسیت زیاد به رطوبت، توسعه محصولات تجاری را محدود می‌کند. همانند سایر پلی‌ساکاریدها، فیلم‌های کیتوسان شکننده بوده، نفوذپذیری اکسیژن کمی دارند و در برابر بخار آب نفوذپذیر هستند. هرچند که مقاومت کششی فیلم‌های کیتوسان خالص با برخی پلاستیک‌های تجاری قابل مقایسه است، اما ازدیاد طول تا پارگی و مدول کشسانی آن‌ها به مراتب کمتر است. برخی تدابیر برای بهبود خواص این فیلم‌ها شامل استفاده از کیتوسان اصلاح‌شده به روش شیمیایی، افزودن نرم‌کننده‌ها، آمیخته‌سازی و افزودن روغن‌ها و میکرو و نانوذرات است، اما این روش‌ها اغلب باعث ورود اجزای تشکیل‌دهنده زیست‌تخریب‌ناپذیر (یا سمی) شده یا به خواص مکانیکی ضعیف‌تری منجر می‌شوند.

ویژگی‌های عملکردی فیلم‌های کیتوسان به عوامل متعددی

بستگی دارد که شامل خواص و ساختار پلی‌ساکارید (جرم مولکولی کیتوسان و درجه دی‌استیل‌دارشدن (DD))، نوع اسید آلی استفاده‌شده برای حل کردن کیتوسان، ترکیب فیلم، نوع و غلظت نرم‌کننده و فرایند ساخت است. معمول‌ترین نرم‌کننده‌های استفاده‌شده برای فیلم‌های کیتوسان، نرم‌کننده‌های آب‌دوست مانند گلیسرول، اتیلن گلیکول، پلی (اتیلن گلیکول) و پروپیلن گلیکول هستند [۱۸]. اثر نوع نرم‌کننده بر خواص فیلم به‌طور گسترده بررسی شده است، زیرا نرم‌کننده اثر درخور توجهی بر پایداری خواص فیلم در حین نگه‌داری و کاربرد دارد.

در سال‌های اخیر در پی گسترش مطالعات در زمینه DES، استفاده از NADESs به عنوان نرم‌کننده در تهیه فیلم‌های کیتوسان توسط چند گروه پژوهشی گزارش شده است. در سال ۲۰۱۶، گروهی از پژوهشگران [۱۹] از NADESs کولین کلرید-سیتریک اسید به عنوان پیش‌ماده برای تهیه فیلم‌های شفاف کیتوسان با قالب‌گیری گرماتراکمی، استفاده کردند. ظرفیت نرم‌کنندگی مخلوط انتخابی در شرایط فراورش بهینه با فیلم‌هایی مقایسه شد که در تهیه آن‌ها تنها از سیتریک اسید استفاده شده بود. خواص مکانیکی، مقاومت در برابر آب، ریزساختار، خواص نوری و گرمایی فیلم‌های کیتوسان نرم‌شده با DES به مقدار درخور ملاحظه‌ای با فیلم‌هایی متفاوت بود که در تهیه آن‌ها تنها از سیتریک اسید استفاده شده بود. همچنین، نفوذپذیری بخار آب فیلم تهیه‌شده با DES بیشتر بود. این نتایج در ارتباط با ریزساختار فیلم است. ساختار شکننده فیلم‌های کیتوسان-سیتریک اسید با ورود کولین کلرید به ساختار بهبود یافته که به فیلم‌های با کشسانی کمتر منجر شده است. اما، ازدیاد طول تا پارگی آن‌ها بهبود یافته است. طیف‌سنجی FTIR رخداد تغییرات شیمیایی در فیلم فراوری شده را اثبات کرده است. فرایند گرماتراکمی به‌طور درخور توجهی بلورینگی کیتوسان طبیعی را تحت تأثیر قرار داده و پایداری گرمایی فیلم در مقایسه با هر یک از اجزای تشکیل‌دهنده آن کاهش یافته است. این مطالعه نشان داد، DES به عنوان نرم‌کننده زیست‌تخریب‌پذیر به‌خوبی عمل کرده و ساختار شکننده فیلم نرم‌شده با سیتریک اسید با افزودن کولین کلرید به مخلوط بهبود یافته است.

در پژوهش Almeida و همکاران [۲۰]، اثر درصد‌های مختلف DES کولین کلرید-لاکتیک اسید (با نسبت مولی ۱ به ۱، به عنوان نرم‌کننده) و کورکومین (به عنوان رنگ‌دانه) برای بهبود خواص فیلم کیتوسان بررسی شده است. در این پژوهش نشان داده شد، افزودن این دو جزء گرانی‌های محلول را تحت تأثیر قرار می‌دهد. فیلم‌های کیتوسان شفاف از این محلول تهیه شده (شکل ۶) و



شکل ۶- فیلم شفاف و انعطاف پذیر کیتوسان-کورکومین با استفاده از کولین کلرید-لاکتیک اسید به عنوان نرم کننده [۲۰].

خواص فیزیکی آن‌ها بررسی شده است.

افزودن DES به بهبود شایان توجه خواص مکانیکی فیلم منجر شده و فیلمی با انعطاف پذیری بیشتر، در عین حفظ شفافیت آن به دست آمده است. نتایج نشان داد، افزایش کورکومین به عنوان یک افزودنی، تغییر درخور توجهی در مدول یانگ ایجاد نمی‌کند. با وجود این، مقاومت کششی و مقادیر ازدیاد طول تا پارگی به غلظت کورکومین وابسته است. مشاهده شد، با افزودن کورکومین به فیلم نرم شده، نفوذپذیری بخار آب، با توجه به خواص سدگری آب آن، بهبود درخور توجهی یافته است. فیلم تهیه شده به منظور کاربرد در بسته بندی مواد غذایی بسیار امیدوارکننده است.

بسته بندی‌های فعال و هوشمند مفاهیم جدیدی هستند که برای محافظت و کنترل بیشتر محصولات غذایی ابداع شده‌اند. رنگ‌های طبیعی را می‌توان وارد سامانه بسته بندی‌های هوشمند مواد غذایی کرد. این رنگ‌ها با حساسیت به تغییرات pH، موجب تشخیص میان رفتن تازگی مواد غذایی را تشخیص داده و اطلاعات مستقیمی درباره کیفیت آن می‌دهند. در همین راستا در سال ۲۰۱۷، Pereira و Andrade [۲۱] فیلم‌های کیتوسان-کومارین تقویت شده با سلولوز میکروبلوری (MCC) و نرم شده با مخلوط بسیار اوتکتیک کولین کلرید-گلیسرول را تهیه و خواص آن‌ها را با فیلم‌های مشابهی مقایسه کردند که با گلیسرول نرم شده بود. در این پژوهش، کیتوسان و کورکومین در محلول آبی استیک اسید برای تهیه فیلم استفاده شده به عنوان شناساگر غذا، استفاده شدند. خواص فیلم نرم شده با DES با فیلم‌های نرم شده با گلیسرول و نرم نشده مقایسه شده‌اند. گزارش شده، افزودن MCC به ساختار باعث افزایش بلورینگی فیلم‌های کامپوزیت می‌شود. همچنین، پایداری گرمایی فیلم کامپوزیت با افزودن MCC تا اندازه درخور ملاحظه‌ای بهبود یافته است. وجود DES، با پراکنش بهتر ذرات MCC و کورکومین، موجب افزایش همگنی مخلوط تهیه فیلم و فیلم حاصل شده است. پراکنش بهتر

ذرات نامحلول به مقاومت کششی بیشتر و مدول ذخیره بیشتر منجر شده است. فیلم‌های نرم شده با DES در pHهای مختلف، به ویژه بیش از ۸، از رنگ زرد به قرمز تیره تغییر رنگ می‌دهند.

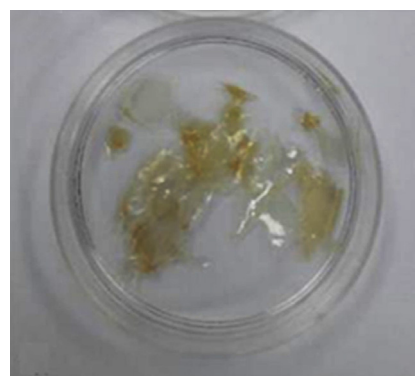
استفاده از افزودنی‌های متعدد برای افزایش مقاومت کششی و مدول یانگ فیلم‌های برپایه کیتوسان گزارش شده است. دلایل این اثر، مقاومت و مدول کششی زیاد بهبوددهنده‌ها و برهم کنش قوی بین آن‌ها و ماتریس CS است که نیرو را به طور مؤثر میان پرکننده و ماتریس توزیع می‌کند. با وجود این، بسیاری از این بهبودها به افزایش شکنندگی ماده (کاهش ازدیاد طول تا پارگی) منجر می‌شود.

Sokolova و همکاران [۲۲] نسبت‌های وزنی مختلف از DES برپایه کولین کلرید-مالونیک اسید را برای بهبود خواص کیتوسان به کار بردند و کاهش مدول یانگ را به همراه افزایش هم‌زمان ازدیاد طول تا پارگی گزارش دادند. این فیلم‌ها با روش ریخته‌گری محلول و با مقدار DES از صفر تا ۸۲٪ تهیه شدند. نتایج تجزیه و تحلیل‌های مختلف نشان داد، بین کیتوسان و اجزای DES برهم کنش‌های قوی وجود دارد. این پژوهشگران اثر مقادیر مختلف DES را روی ازدیاد طول تا پارگی و مدول یانگ بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند، حداکثر مقدار ازدیاد طول تا پارگی ۶۲٪ برای فیلم با ۶۷٪ DES مشاهده شده است، در صورتی که ازدیاد طول تا پارگی برای فیلم‌های تهیه شده با مالونیک اسید به تنهایی، فقط ۱۶٪ بهبود می‌یابد. براساس اندازه‌گیری‌های مکانیکی، افزایش مقدار DES از ۰٪ تا ۸۲٪ به کاهش مدول یانگ از ۸۰۰ MPa تا کمتر از ۱۶ MPa منجر شده است. فیلم‌های حاصل حل‌پذیری بسیار خوب و سریعی در آب نشان داده‌اند که می‌تواند به فشار اسمزی زیاد درون فیلم‌ها مربوط باشد. این موضوع با ماهیت یونی کولین کلرید و مالونیک اسید ارتباط دارد. نکته جالب توجه پژوهش مزبور این است که DES به عنوان حلال برای حل کردن کیتوسان به کاررفته و جایگزین استیک اسید شده است که به طور معمول بدین منظور استفاده می‌شود.

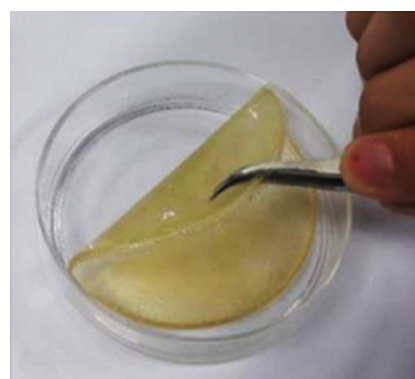
در سال ۲۰۱۹ Wong و همکاران [۲۳] پتانسیل کاربرد DES برپایه کولین کلرید و اوره (با نسبت مولی ۱ به ۲) را به عنوان افزودنی در فیلم کیتوسان و با هدف بهبود خواص مکانیکی فیلم بررسی کردند. این پژوهشگران مخلوط بسیار اوتکتیک کولین کلرید-اوره با نسبت‌های حجمی مختلف را با محلول کیتوسان خالص مخلوط و با ریخته‌گری به فیلم تبدیل کردند. آن‌ها فیلم تهیه شده را از نظر گروه‌های عاملی، جذب آب، رسانندگی یونی، قابلیت تبادل پروتون و شکل‌شناسی آن بررسی کردند. بر مبنای

نتایج میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) مشخص شد، افزودن DES یکنواختی فیلم غشایی را بهبود می‌دهد که با وجود پیوندهای قوی بین مونوساکاریدهای کیتوسان ارتباط دارد. افزودن بر این، افزودن DES باعث بهبود نرم‌شدگی فیلم شده که موجب انعطاف‌پذیری غشا می‌شود. افزودن ۱٪ وزنی DES رسانندگی یونی فیلم را افزایش داده، در حالی که جذب آب را به شدت کاهش (از ۶۹۸/۸۹٪ به ۱۸۰/۶۷٪) داده است.

همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، افزودن DES باعث افزایش انعطاف‌پذیری فیلم شده است. فیلم بدون DES شکننده بوده و با وارد کردن کمترین نیرو ترک برمی‌دارد. باور بر این است، این پدیده به دلیل نقش DES در تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی با گروه‌های هیدروکسیل و آمین در کیتوسان است که به پلیمر شدن مونوساکاریدهای کیتوسان کمک می‌کند، که قبلاً در استیک اسید حل شده‌اند. لازم به ذکر است، در این پژوهش، اثر مقادیر زیاد آب استفاده‌شده در فرایند تهیه فیلم، نادیده گرفته شده و بررسی نشده است.



(الف)



(ب)

شکل ۷- (الف) فیلم شکننده زیست‌پلیمر کیتوسان بدون افزودن DES و (ب) فیلم انعطاف‌پذیر زیست‌پلیمر کیتوسان با افزودن DES [۲۳].

نتایج پژوهش‌های فوق، موجب تشویق Sánchez و همکاران [۲۴] شد تا چشم‌انداز افزودن NADESs های مختلف (با گرانی‌های متفاوت) را به عنوان پیش‌ماده برای تهیه فیلم‌های کیتوسان شفاف با روش قالب‌گیری گرماتراکمی بررسی کنند. این پژوهشگران چهار NADES برپایه کولین کلرید با استفاده از مالیک اسید، لاکتیک اسید، سیتریک اسید و گلیسرول، به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی تهیه و به عنوان نرم‌کننده برای تهیه فیلم‌های گرماتراکمی (DD برابر با ۷۶ و ۸۱)، با روش قالب‌گیری گرماتراکمی، استفاده کردند.

تجزیه و تحلیل‌های مختلف نشان داد، فیلم‌های کیتوسان دارای NADES کولین کلرید-سیتریک اسید و کولین کلرید-مالیک اسید، خواص عالی نشان داده‌اند. در حالی که فیلم‌های حاوی کولین کلرید-گلیسرول خواص ضعیف‌تری داشته‌اند. بنابراین، با توجه به کاربرد نهایی مدنظر (کشاورزی و زیست‌پزشکی) NADESs را می‌توان به عنوان نرم‌کننده برای تهیه فیلم‌های کیتوسان استفاده کرد. این کار موجب طراحی فرمول‌بندی (با انتخاب ساختار-ترکیب مناسب) با خواص مکانیکی، جذب آب و میکروساختار ویژه می‌شود که دیدگاه جدیدی را برای تولید پلاستیک‌های زیستی با خواص مدنظر باز می‌کند.

شکل‌شناسی فیلم‌های ارزیابی‌شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) نشان داد، NADESs ها به‌طور مؤثر با هر دو ماتریس کیتوسان برهم‌کنش داشته و همگن‌ترین سطح و ساختار فشرده برای فیلم‌های کیتوسان ۷۶-کولین کلرید-سیتریک اسید مشاهده شده است. به‌طور کلی، فیلم‌های تهیه‌شده با کیتوسان ۷۶ ضخامت کمتری نسبت به فیلم‌های تهیه‌شده با کیتوسان ۸۱ داشته است. همچنین، فیلم کیتوسان ۷۶-کولین کلرید-مالیک اسید در مقایسه با فیلم کیتوسان ۸۱-کولین کلرید-مالیک اسید انعطاف‌پذیری بیشتر و مقادیر مقاومت کششی بزرگ‌تری داشته است (شکل ۸). به‌طور کلی، درباره مقاومت در برابر آب فیلم تهیه‌شده با کیتوسان ۷۶ می‌توان گفت که نسبت به بخار آب نفوذپذیری کمتری نشان داده است.

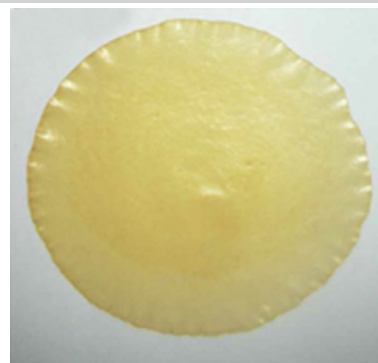
در تکمیل کار انجام‌شده توسط Sokolova, Jakubowska و همکاران [۲۵] در سال ۲۰۲۰ از DES کولین کلرید-مالونیک اسید برای تهیه فیلم‌های کیتوسان ریخته‌گری شده از محلول استیک اسید استفاده کردند. از طرفی، برخلاف بسیاری از مطالعات انجام‌شده تا پیش از این کار، که تنها روی خواص مکانیکی، گرمایی و آزمون‌های ساختاری متمرکز بوده‌اند و ارزیابی پارامترهای مهم در زمینه پتانسیل بسته‌بندی به‌عمل نیامده است. این پژوهشگران، نه

عمده به دلیل پایداری گرمایی کم مالونیک اسید است، اما تمام فیلم‌ها تا دمای °C ۱۳۰ پایدار بوده و فقط مقادیر جزئی آب از دست داده‌اند. فیلم‌های کیتوسان-DES نرخ عبور بخار آب زیادی نشان می‌دهند که می‌تواند به خاصیت آب دوستی نرم‌کننده مربوط باشد و نفوذ بخار آب را ارتقا می‌دهد. مشخص شده که این پارامتر تقریباً مستقل از درجه دی‌استیل دارشدن کیتوسان است. از آنجا که مقادیر زیاد نفوذپذیری بخار آب معمولاً برای مواد به کاررفته در بسته‌بندی مواد غذایی پیشنهاد نمی‌شود، بهبود این پارامتر، به عنوان مثال با افزودن نانوپرکننده‌ها، باید انجام شود.

با توجه به اینکه NADES‌های برپایه کولین کلرید و LA (با نسبت مولی ۱ به ۱) رسانندگی یونی $10^{-1} - 0.2$ mS/cm دارند [۲۶]، Smirnov و همکاران [۲۷] برای اولین بار خواص الکتروشیمی فیلم‌های نرم‌شده کیتوسان-کولین کلرید-لاکتیک اسید تهیه‌شده با ریخته‌گری محلول، بررسی و گزارش دادند. مقدار NADES در فیلم از ۰٪ تا ۸۲٪ بوده است. مزیت روش مزبور این است، اگر مقادیر مناسبی از اسید (لاکتیک) استفاده شود، امکان حل شدن کیتوسان در آب حاوی لاکتیک اسید وجود دارد. در نتیجه، این مواد را می‌توان با روش ساده ریخته‌گری از محلول تهیه کرد. حل شدن کامل کیتوسان تنها در محلول‌های با غلظت NADES ۵۰٪ و بیشتر اتفاق می‌افتد. فیلم کیتوسان تهیه‌شده بدون کولین کلرید رسانندگی یونی برابر با $5 \times 10^{-1} \text{ mS/cm}$ داشته است. افزودن NADES به افزایش تدریجی رسانندگی یونی تا $1/7 \text{ mS/cm}$ برای فیلم حاوی ۸۲٪ NADES منجر شده است. این مقدار قابل مقایسه با NADES کولین کلرید-لاکتیک اسید با مقدار آب کم است [۲۶] که همراه با نتایج سایر تجزیه و تحلیل‌ها، شکل‌گیری موفقیت‌آمیز NADES درون فیلم کیتوسان را تأیید می‌کند.

تهیه فیلم‌های سلولوز

سلولوز، فراوان‌ترین پلی‌ساکارید موجود روی زمین بوده و جایگزین مناسبی برای پلیمرهای پایه نفتی در کاربردهای متعدد، مانند تهیه الیاف، فیلم و بسته‌بندی مواد غذایی است. در میان پژوهش‌های در زمینه سلولوز، فیلم‌های برپایه سلولوز مورد توجه روزافزون قرار گرفته‌اند. هرچند که برخی مطالعات برای تهیه فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر برپایه سلولوز انجام شده است، اما خصلت سفتی، که به دلیل پیوندهای هیدروژنی گسترده در بین زنجیرهای سلولوزی است، همچنان مشکلی کلیدی به شمار می‌رود که استفاده از آن‌ها را در گستره وسیعی از کاربردها محدود می‌کند. بنابراین، برای افزایش کارایی تشکیل فیلم و به دست آوردن فیلم سلولوز نرم،



(الف)



(ب)

شکل ۸- فیلم تهیه‌شده از: (الف) کیتوسان ۷۶-کولین کلرید-مالیک اسید ۱:۱ و (ب) کیتوسان ۸۱-کولین کلرید-مالیک اسید [۲۴].

تنها بررسی اثر وجود و مقدار DES برپایه کولین کلرید-مالونیک اسید بر خواص مکانیکی، گرمایی و ساختاری فیلم کیتوسان تشکیل‌شده از محلول استیک اسید را بررسی کرده‌اند، بلکه همچنین اثر DES بر سطح، نفوذپذیری بخار آب و رنگ مواد را نیز بررسی و گزارش کرده‌اند.

این پژوهشگران دریافتند، هرچه مقدار DES فیلم بیشتر باشد، انعطاف‌پذیری فیلم کیتوسان بیشتر است. با وجود این، بهبود ازدیاد طول تا پارگی تحت تأثیر درجه دی‌استیل دارشدن قرار داشته است. افزون بر این، مطابق اندازه‌گیری‌های مکانیکی، افزایش مقدار DES از ۰٪ تا ۸۰٪ به کاهش مدول یانگ از $2417/9 \text{ MPa}$ تا کمتر از $2/4 \text{ MPa}$ در فیلم‌های برپایه کیتوسان ۷۲ و از $1717/3 \text{ MPa}$ تا $1/3 \text{ MPa}$ در فیلم‌های برپایه کیتوسان ۸۲ منجر شده است. مطالعات FTIR و تصاویر SEM نشان دادند، اجزا به خوبی باهم برهم‌کنش دارند و افزودنی‌ها به خوبی در ماتریس پلیمر پراکنش شده‌اند. زبری سطح فیلم ابتدا مقداری افزایش یافته، اما در پی آن با افزایش مقدار DES به بیش از ۶۰٪، کاهش یافته است. این پارامترها می‌تواند از منظر تولید زیست‌فیلم با اهمیت باشد. هرچند که پایداری گرمایی پس از افزودن DES کاهش یافته، که به طور

کاهش پیوندهای هیدروژنی قوی ضروری است. نرم کردن روش بسیار ساده و در عین حال مفید برای بهبود خواص پلیمرهاست. افزودن گلیسرول، سوربیتول و گلیکول‌ها به عنوان نرم کننده به طور گسترده برای تولید مواد سلولوزی به کار رفته است.

در سال ۲۰۱۵، Wang و همکاران [۲۸] برای اولین بار نرم کردن فیلم سلولوز بازیافتی (RCF) را با استفاده از NADES کولین کلرید-اوره به عنوان نرم کننده مؤثر، بررسی کردند. در این پژوهش، فیلم سلولوز نرم شده با گلیسرول و سوربیتول نیز برای مقایسه تهیه شد. فیلم سلولوز شفاف و نرمی در مجاورت کولین کلرید-اوره به طور موفقیت آمیزی تهیه شد که مقدار ازدیاد طول تا پارگی زیاد آن (۳۴/۸۸٪) نشان دهنده کارایی درخور توجه نرم کننده بود.

کولین کلرید-اوره سازگاری خوبی با سلولوز نشان داده و هیچ واکنش شیمیایی یا بلورنش میان نرم کننده و سلولوز مشاهده نشده است. با افزودن کولین کلرید-اوره و گسیختن پیوندهای هیدروژنی قوی میان مولکول‌ها که به افزایش ازدیاد طول و کاهش مقاومت کششی RCF منجر می شود، کارایی تشکیل فیلم سلولوز به مقدار درخور ملاحظه ای افزایش یافته است. همچنین، افزودن DES سبب کاهش پایداری گرمایی شده که به دلیل کاهش پیوندهای هیدروژنی است. این نتایج نشان داد، کولین کلرید-اوره با گلیسرول و سوربیتول قابل مقایسه است و می تواند به عنوان نرم کننده برای RCF به کار رود.

Tenhunen و همکاران [۲۹] اثر NADES کولین کلرید-اوره را بر ساختار و ترکیب شیمیایی الیاف خمیر سلولوز بررسی کردند. در این مطالعه، تغییرات احتمالی در شکل شناسی الیاف با AFM و SEM بررسی شده است. ترکیب شیمیایی الیاف خمیر از مقدار کربوهیدرات و با تجزیه عنصری تعیین شده است. نتایج این پژوهش نشان داد، هیچ تغییری در شکل شناسی لیف رخ نداده و تغییرات ناچیزی در ترکیب کربوهیدرات مشاهده شده است. مهم ترین تغییر مربوط به مقدار نیتروژن خمیر پس از عمل آوری با DES بوده است. بررسی جامع با استفاده از روش های طیف سنجی نشان داده است، نیتروژن ناشی از باقی مانده کولین کلرید، به طور محکم پیوند یافته که با شست و شوی ملایم با اتانول قابل حذف نبوده است. این یافته ها کاربرد مؤثر DES را به عنوان محیط سازگار برای سلولوز آسان می کند، بدون اینکه اثر درخور توجهی بر ساختار اصلی لیف داشته باشد.

تهیه فیلم های آگار و آگاروز

فیلم های تهیه شده از آگار، که اغلب با روش ریخته گری تولید

می شوند، از ویژگی های جالب توجهی مانند شفافیت، مقاومت مکانیکی خوب و قابلیت عایق گرمایی برخوردار هستند. با وجود این، حساسیت زیاد در برابر رطوبت و شکنندگی آن ها همچنان چالش هایی هستند که باید برطرف شوند. روش معمول برای افزایش انعطاف پذیری این فیلم ها، افزودن نرم کننده هایی مانند گلیسرول است، هرچند که این کار معمولاً باعث کاهش چشمگیری در مقاومت مکانیکی مواد یا نرم شدن ناکافی ماتریس می شود.

در سال ۲۰۱۴، کاربرد کولین کلرید-اوره و کولین کلرید-گلیسرول (با نسبت مولی ۱ به ۲) برای تولید فیلم های آگار بررسی شد [۳۰]. در این مطالعه تولید فیلم های آگار مستحکم و انعطاف پذیر در غلظت های کم پلیمر با استفاده از DES مطالعه شد. DES بخش اصلی تشکیل دهنده فیلم است که به عنوان حلال و نرم کننده استفاده شده و آگار جزء کمتر (۲٪ w/w تا ۶٪ w/w) بوده است. به منظور دستیابی به این هدف، استفاده از روش متفاوتی پیشنهاد شده که در آن عملکرد حلال و نرم کننده DES ادغام شده است.

حتی در غلظت های کم پلیمر، سامانه آگار-DES قابلیت تشکیل فیلم خوبی نشان داده است. همچنین، فیلم های حاصل در مقایسه با فیلم های آگار آبی متداول، مقاومت مکانیکی خوبی دارند و انعطاف پذیری آن ها نیز بهبود یافته است. به طور کلی، کولین کلرید-گلیسرول قابلیت ضعیف و کولین کلرید-اوره تا حد زیادی بهترین قابلیت تشکیل فیلم را نشان داده اند (شکل ۹). در مقایسه با فیلم های آگار تهیه شده با روش های سنتی ریخته گری که در آن ها از آب به عنوان حلال استفاده می شود، فیلم آگار-DES خواص مکانیکی بهبود یافته (ازدیاد طول زیاد، بدون کاهش چشمگیر در استحکام کششی) نشان داده است.

طبق داده های SEM و نفوذپذیری، فیلم هایی با بهترین خواص مکانیکی در کمترین و بیشترین غلظت آگار تشکیل شده اند (مقاومت کششی از ۲۴ MPa تا ۴۲/۲ MPa و ازدیاد طول از ۱۵/۴٪ تا ۳۸/۹٪). مطالعات جذب آب و زاویه تماس قطره، افزایش آب دوستی را در فیلم های دارای کمترین مقدار آگار، پیشنهاد داده اند. فرایند تشکیل این فیلم ها سه مرحله ای است: پیش انحلال پلیمر در DES، به دنبال آن قالب گیری فشاری و سپس خشک کردن در اتانول و در هوا. به نظر می رسد، خواص اندازه گیری شده حاصل ترکیب پیچیده ای از عواملی است که با مقادیر مختلف آگار-DES در فیلم های آزمون شده ارتباط دارد.

با وجود این، روش مزبور دشوار و پرهزینه است و برخی معایب دارد که عمده آن ها نیاز به خارج کردن DES با شست و شو

غیراسیدی است. این DESها به‌ترتیب شامل دی‌کربوکسیلیک اسید، لویس اسید و کربولیک اسید بوده که به‌ویژه در دمای زیاد تهیه فیلم، می‌توانند باعث آبکافت آگاروز شوند.

در این پژوهش، فیلم‌های آگاروز با افزودن ۳۰٪ تا ۷۰٪ کولین کلرید-اوره (با نسبت مولی ۱ به ۲) تهیه شده‌اند. افزودن کولین کلرید-اوره باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) فیلم آگاروز شده است. تصویر SEM از سطح مقطع فیلم آگاروز نشان می‌دهد، با افزودن کولین کلرید-اوره زبری سطح از بین می‌رود. طیف FTIR وجود پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی را میان آگاروز و کولین کلرید-اوره نشان داده است. الگوی XRD نشان می‌دهد، با افزودن کولین کلرید-اوره یک فاز بی‌شکل حاصل شده است. فیلم‌های آگاروز حاوی مقادیر بیشتری از کولین کلرید-اوره شفافیت بیشتری نشان داده‌اند که با طیف سنج UV-Vis اندازه‌گیری شده است. به‌طور خلاصه، خواص فیزیکی-شیمیایی فیلم‌های آگاروز به‌طور مشهودی با افزودن کولین کلرید-اوره به‌عنوان نرم‌کننده، تحت تأثیر قرار گرفته است. با وجود این، ازدیاد طول کمی که این پژوهشگران گزارش کرده‌اند، نشانگر اثر نرم‌کنندگی ناکافی این DES برای فیلم‌های آگاروز است.

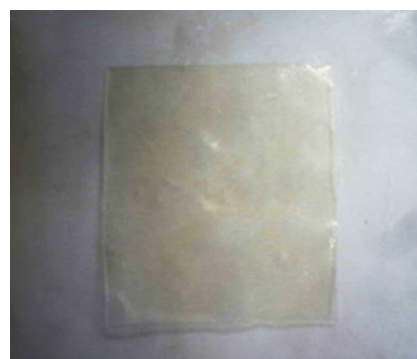
افزون بر پلی‌ساکاریدهای طبیعی، گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از NADESS به‌عنوان نرم‌کننده برای تهیه زیست‌پلاستیک‌ها با استفاده از پلی‌ساکاریدهای زیست‌فعال، وجود دارد. به‌عنوان مثال، پلی‌ساکارید زیست‌فعال (*Momordica Charantia* (MCBP) به‌عنوان منبع جایگزینی برای تهیه زیست‌پلاستیک‌ها استفاده شده و کولین کلرید-گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده به آن افزوده شده است. پلاستیک‌های نرم تهیه‌شده با این روش، افزون بر خواص مکانیکی بهبودیافته، خاصیت ضدآکسندگی (FRAP) و فعالیت ضد میکروب نیز دارند [۳۳].

نتیجه‌گیری

استفاده گسترده و روزافزون از پلیمرهای نفتی و ماندگاری زیاد این ترکیبات در طبیعت، که خسارات زیست‌محیطی جبران‌ناپذیری به‌همراه دارد، پژوهشگران را به جایگزینی این پلیمرها با پلیمرهای طبیعی سوق داده است. زیرا، پلیمرهای طبیعی فراوان، ارزان، در دسترس، زیست‌سازگار و تجدیدپذیر هستند. پلی‌ساکاریدها از جمله فراوان‌ترین پلیمرهای طبیعی هستند. متأسفانه فیلم‌های تهیه‌شده از پلی‌ساکاریدهای خالص، شکننده و نفوذپذیر هستند و



(الف)



(ب)

شکل ۹- (الف) فیلم آگار-کولین کلرید-گلیسرول، (ب) فیلم آگار-کولین کلرید-اوره، با غلظت ۵٪ از پلیمر و پس از غوطه‌وری در اتانول. پیکان‌ها نشانگر شکاف‌های کوچکی است که گاهی روی فیلم آگار-کولین کلرید-گلیسرول مشاهده می‌شود [۳۰].

با اتانول است. حجم اتانول مصرفی در این مرحله زیاد است. به‌منظور رفع این معایب، پژوهشگران در گزارش دیگری در سال ۲۰۱۵، فیلم‌های آگار را با روش گرماتراکمی با استفاده از کولین کلرید و اوره به‌عنوان نرم‌کننده، تهیه کردند [۳۱]. در این کار، روش سبتر و آسان‌تری برای تولید فیلم‌های آگار با روش گرماتراکمی با استفاده از نرم‌کننده‌های جایگزین تشریح شده است. شبیه روش Abbott [۵]، از کولین کلرید و اوره (اجزای تشکیل‌دهنده جزئی) برای تهیه فیلم آگار استفاده شد، در حالی که پلیمر جزء اصلی تشکیل‌دهنده فیلم است. در این روش، نیازی به خارج کردن حلال نبوده و فیلم بلافاصله پس از سردکردن مخلوط تا دمای محیط (معمولاً بعد از ۲۰ min) به‌دست می‌آید.

Shamsuri و Daik [۳۲] اثر نرم‌کنندگی کولین کلرید-اوره را بر خواص فیزیکی-شیمیایی فیلم‌های آگاروز بررسی کردند. مهم‌ترین ویژگی کولین کلرید-اوره این است که در مقایسه با بسیاری از سایر DESها با دمای ذوب کم، از جمله کولین کلرید-اگزالیک اسید، کولین کلرید- $ZnCl_2$ و کولین کلرید-فنول که ذاتاً اسیدی هستند،

های متنوع مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. از جمله این ترکیبات می‌توان به کولین کلرید، کولین سترات، گلیسرول، اوره، ایمیدازول، کربوکسیلیک اسیدها و پلی‌آل‌های طبیعی اشاره کرد. همچنین در پژوهش‌هایی سعی شده است، از NADES‌ها افزون بر خاصیت نرم‌کنندگی، هم‌زمان به عنوان عامل ایجاد اتصالات عرضی نیز استفاده شود تا بتوان خواص مکانیکی پلیمرهای طبیعی را به مقدار بیشتری بهبود بخشید. پژوهشگران در این زمینه بیشتر بر تهیه فیلم‌های برپایه نشاسته و کیتوسان تمرکز دارند. با وجود این، فیلم‌های طبیعی تهیه شده از سلولوز، آگار و آگاروز نیز گزارش شده‌اند. همچنین، مطالعات جدیدی درباره تهیه زیست‌فیلم‌ها با استفاده از NADES به عنوان نرم‌کننده نیز انجام شده است.

خواص مکانیکی مطلوبی ندارند. برای بهبود خواص فیلم‌های پلیمری طبیعی، استفاده از بهبوددهنده‌ها، از جمله نرم‌کننده‌ها، بهترین راه حل است. در صورت استفاده از نرم‌کننده‌های طبیعی، می‌توان فیلم‌های پلیمری طبیعی کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر و دوستدار محیط زیست تهیه کرد. در سال‌های اخیر، به دنبال معرفی و کاربردهای جالب DES‌ها، حلال‌های بسیار آنتی‌تکلیک طبیعی معرفی شده‌اند که کاربرد آن‌ها به عنوان نرم‌کننده در تهیه فیلم‌های پلیمری طبیعی از جدیدترین زمینه‌های مورد توجه پژوهشگران و کاملاً در جهت اهداف شیمی سبز است. در این راستا، استفاده از ترکیبات طبیعی متنوع به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی و به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی، برای تهیه NADES

مراجع

1. Liu Y., Friesen J.B., McAlpine J.B., Lankin D.C., Chen S.N., and Pauli G.F., Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives, *J. Nat. Prod.*, **81**, 679-690, 2018.
2. Morais E.S., Lopes A.M.C., Freire M.G., Freire C.S.R., Coutinho J.A.P., and Silvestre A.J.D., Use of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Polysaccharides Dissolution and Extraction Processes towards Sustainable Biomass Valorization, *Molecules*, **25**, 3652-3703, 2020.
3. Choi Y.H., van Spronsen J., Dai Y., Verberne M., Hollmann F., Arends I.W.C.E., Witkamp G.J., and Verpoorte R., Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology, *Plant Physiol.*, **156**, 1701-1705, 2011.
4. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., and Tambyrajah V., Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures, *Chem. Commun.*, 70-71, 2003.
5. Abbott A.P., Ballantyne A.D., Conde J.P., Ryder K.S., and Wise W.R., Salt Modified Starch: Sustainable, Recyclable Plastics, *Green Chem.*, **14**, 1302-1307, 2012.
6. Zdanowicz M., Spychaj T., and Maka H., Imidazole-Based Deep Eutectic Solvents for Starch Dissolution and Plasticization, *Carbohydr. Polym.*, **140**, 416-423, 2016.
7. Wang N., Zhang X., and Han N., A Facile Method for Preparation of Thermoplastic Starch/Urea Modified Montmorillonite Nanocomposites, *J. Comp. Mater.*, **44**, 27-39, 2010.
8. Wilpiszewska K. and Spychaj T., Ionic Liquids: Media for Starch Dissolution, Plasticization and Modification, *Carbohydr. Polym.*, **86**, 424-428, 2011.
9. Zdanowicz M. and Caisa J., Mechanical and Barrier Properties of Starch-Based Films Plasticized with Two- or Three-component Deep Eutectic Solvents, *Carbohydr. Polym.*, **151**, 103-112, 2016.
10. Zdanowicz M. and Johansson C., Impact of Additives on Mechanical and Barrier Properties of Starch-Based Films Plasticized with Deep Eutectic Solvents, *Starch*, **69**, 1700030, 2017.
11. Adamus J., Spychaj T., Zdanowicz M., and Jędrzejewski R., Thermoplastic Starch with Deep Eutectic Solvents and Montmorillonite as a Base for Composite Materials, *Ind. Crop. Prod.*, **123**, 278-284, 2018.
12. Willett J.L., Mechanical Properties of LDPE/Granular Starch Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1685-1695, 1994.
13. Rodriguez-Gonzalez F.J., Ramsay B.A., and Favis B.D., High Performance LDPE/Thermoplastic Starch Blends: A Sustainable Alternative to Pure Polyethylene, *Polymer*, **44**, 1517-1526, 2003.
14. Abbott A.P. and Wright L.A., Thermoplastic Starch-Polyethylene Blends Homogenised Using Deep Eutectic Solvents, *RSC Adv.*, **7**, 7268-7273, 2017.
15. Zdanowicz M., Jędrzejewski R., and Pilawka R., Deep Eutectic Solvents as Simultaneous Plasticizing and Crosslinking Agents

- for Starch, *Int. J. Biol. Macromol.*, **129**, 1040-1046, 2019.
16. Grylewicz A., Spychar T., and Zdanowicz M., Thermoplastic Starch/Wood Biocomposites Processed with Deep Eutectic Solvents, *Composite: Part A*, **121**, 517-524, 2019.
 17. Zdanowicz M. and Spychar T., Ionic Liquids as Starch Plasticizers or Solvents, *Polymers*, **56**, 861-864, 2019.
 18. Suyatma N.E., Tighzert L., Copinet A., and Coma V., Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Chitosan Films, *J. Agr. Food Chem.*, **53**, 3950-3957, 2005.
 19. Galvis-Sánchez A.C., Sousa A.M.M., Hilliou L., Gonçalves M.P., and Souza H.K.S., Thermo-compression Molding of Chitosan with a Deep Eutectic Mixture for Biofilms Development, *Green Chem.*, **18**, 1571-1580, 2016.
 20. Almeida C.M.R., Magalhães J.M.C.S., Souza H.K.S., and Gonçalves M.P., The Role of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvent and Curcumin on Chitosan Films Properties, *Food Hydrocoll.*, **81**, 456-466, 2018.
 21. Pereira P.F. and Andrade C.T., Optimized pH-Responsive Film Based on a Eutectic Mixture-Plasticized Chitosan, *Carbohydr. Polym.*, **165**, 238-246, 2017.
 22. Sokolova M.P., Smirnov M.A., Samarov A.A., Bobrova N.V., Vorobiov V.K., Popova E.N. et al., Plasticizing of Chitosan Films with Deep Eutectic Mixture of Malonic Acid and Choline Chloride, *Carbohydr. Polym.*, **197**, 548-557, 2018.
 23. Wong W.Y., Wong C.Y., Rashmi W., and Khalid M., Choline Chloride-Urea-Based Deep Eutectic Solvent as Additive to Proton Conducting Chitosan Films, *J. Eng. Sci. Technol.*, **13**, 2995-3006, 2018.
 24. Almeida C.M.R., Magalhães J.M.C.S., Souza H.K.S., and Gonçalves M.P., The Role of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvent (DES) and Curcumin on Chitosan Films Properties, *Food Hydrocoll.*, **81**, 456-466, 2018.
 25. Jakubowska E., Gierszewska M., Nowaczyk J., and Olewnik-Kruszkowska E., Physicochemical and Storage Properties of Chitosan-Based Films Plasticized with Deep Eutectic Solvent, *Food Hydrocoll.*, **108**, 106007, 2020.
 26. Alcalde R., Gutiérrez A., Atilhan M., and Aparicio S., An Experimental and Theoretical Investigation of the Physicochemical Properties on Choline Chloride-Lactic Acid Based Natural Deep Eutectic Solvent (NADES), *J. Mol. Liq.*, **290**, 110916, 2019.
 27. Smirnov M.A., Nikolaeva A.L., Vorobiov V.K., Bobrova N.V., Abalov I.V., Smirnov A.V., and Sokolova M.P., Ionic Conductivity and Structure of Chitosan Films Modified with Lactic Acid-Choline Chloride NADES, *Polymers*, **12**, 350, 2020.
 28. Wang S., Peng X., Zhong L., Jing S., Cao X., Lu F., and Sun R., Choline Chloride/Urea as an Effective Plasticizer for Production of Cellulose Films, *Carbohydr. Polym.*, **117**, 133-139, 2015.
 29. Tenhunen T., Lewandowska A.E., Orelma H., Johansson L., Virtanen T., Harlin A., Österberg M. et al., Understanding the Interactions of Cellulose Fibres and Deep Eutectic Solvent of Choline Chloride and Urea, *Cellulose*, **25**, 137-150, 2018.
 30. Sousa A.M.M., Souza H.K.S., Latona N., Liu C.K., Gonçalves M.P., and Liu L., Choline Chloride Based Ionic Liquid Analogues as Tool for the Fabrication of Agar Films with Improved Mechanical Properties, *Carbohydr. Polym.*, **111**, 206-214, 2014.
 31. Sousa A.M.M., Souza H.K.S., Liu L., and Gonçalves M.P., Alternative Plasticizers for the Production of Thermo-compressed Agar Films, *Int. J. Biol. Macromol.*, **76**, 138-145, 2015.
 32. Shamsuri A.A. and Daik R., Plasticizing Effect of Choline Chloride/Urea Eutectic-Based Ionic Liquid on Physicochemical Properties of Agarose Films, *BioResources*, **7**, 4760-4775, 2012.
 33. Shafie M.H., Samsudin D., Yusof R., and Gan C.Y., Characterization of Bio-Based Plastic Made From a Mixture of Momordica Charantia Bioactive Polysaccharide and Choline Chloride/Glycerol Based Deep Eutectic Solvent, *Int. J. Biol. Macromol.*, **118**, 1183-1192, 2018.