فيلم‌هاي زيست تخريب پذير كربوكسي متيل سلولزي اصلاح شده با پلي وينيل الكل و نانوويسكر سلولز:(۲) ويژگي‌هاي حرارتي، نفوذپذيري به بخار آب و آب دوستي سطحي

ليلا ابوالقاسمي فخري [۱] ، بابک قنبرزاده [۲*] ، جلال دهقان نيا[۳]، علي اكبر انتظامي[۴]
۱، دانشجوي كارشناسي ارشد ۲، دانشيار ۳، استاديار، دانشكده كشاورزي، دانشگاه تبريز
۴، استاد گروه شيمي پليمر، دانشكده شيمي، دانشگاه تبريز
(تاريخ دريافت: ۱۳۹۰/۱/۲۱- تاريخ تصويب: ۱۳۹۱/۱/۲۹)

چكيده

در پژوهش حاضر فيلم مخلوط كربوكسي متيل سلولز (CMC)- پلي وينيل الكل (PVOH) با روش قالب گيري توليد شد. در مرحله بعد نانوويسكر سلولز (CNW) به وسيله هيدروليز اسيدي لينتر پنبه توليد و به منظور تهيه بيونانوكامپوزيت‌هاي كاملاً زيست تخريب‌پذير PVOH – CMC - نانوويسكر سلولز مورد استفاده قرار گرفت. سوسپانسيون نانوويسكر سلولز توليد شده، حاوي ذرات ميله‌اي شكل با طول ميانگين ۲۴۰ nm و قطر ميانگين ۱۳ nm بود. نتايج نشان داد كه افزودن ۱۰% (وزني/ وزني PVOH) (CMC، نفوذپذيري نسبت به بخار آب فيلم CMC را به ميزان ۶/۴۰% كاهش و زاويه تماس اوليه آن را ۹/۳۱% افزايش مي‌دهد. نتايج حاصل از كالريمتري روبشي افتراقي (DSC)، افزايش دماي ذوب فيلم CMC را در اثر افزودن پلي وينيل الكل نشان داد. بيونانوكامپوزيت‌هاي حاوي ۱۰% نانوويسكر سلولز، ۲۸/۲۱% كاهش در نفوذپذيري نسبت به بخار آب را در مقايسه با فيلم مخلوط نشان دادند. كمترين ويژگي آب دوستي سطحي در فيلم‌هاي حاوي ۷% نانوذره با زاويه تماس اوليه برابر با ۵۹/۲۸ درجه مشاهده شد. دماي انتقال شيشه‌اي (T_g) فيلم مخلوط و بيونانوكامپوزيت حاوي ۳% نانوذره به ترتيب برابر با ۱۶۴/۳ و ۱۶۷/۸ درجه سلسيوس بود. دماي ذوب فيلم حاوي ۷% نانوويسكر نيز ۷/۲ درجه سلسيوس بيشتر از فيلم مخلوط بود.

واژه‌هاي كليدي: فيلم مخلوط، بيونانوكامپوزيت، نفوذپذيري نسبت به بخار آب، آب دوستي سطحي، خواص حرارتي

مقدمه

توليد فيلم‌هاي مخلوط[1] با استفاده از مخلوط كردن پليمرهاي سنتزي زيست تخريب‌پذير با بيوپليمرها، يكي از روش‌هاي بهبود خواص كاربردي فيلم‌هاي بيوپليمري زيست تخريب‌پذير است. ايده اوليه اختلاط بيوپليمرها در ماتريكسي از پليمرهاي سنتزي، به منظور افزايش زيست تخريب‌پذيري مواد نفتي، ايجاد شده است (Jitendra *et al*., 2005). نخستين پلاستيک‌هاي زيست تخريب‌پذير با استفاده از روزن راني[2] گرانول‌هاي نشاسته (به ميزان ۵ تا ۲۰%) با پليمرهاي سنتزي، به همراه افزودني‌هاي پرواكسيداتيو و اتواكسيداتيو به دست آمده است (Bemiller & Whistler, 1996). زماني كه بيوپليمر به عنوان پليمر پايه استفاده مي‌شود، از پليمرهاي سنتزي، به منظور بهبود خواص بازدارندگي، خواص مكانيكي و حرارتي فيلم‌ها استفاده مي‌شود. در طي سال‌هاي اخير مطالعات زيادي بر روي توليد چنين فيلم‌هاي مخلوط انجام گرفته است.

* نويسنده مسئول: Babakg1359@yahoo.com

1. Blend/Composite
2. Extrude

كربوكسي متيل سلولز (CMC)، بيوپليمري خطي و محلول در آب است. تاكنون مطالعات متعددي بر روي فيلم‌هاي حاصل از مشتقات سلولز و از جمله كربوكسي متيل سلولز انجام يافته است (Park *et al*., 1993; Debeaufort & Voilley, 1997; Simon *et al*., 1998; Mohanty *et al*., 2000; Ayranci & Tunc, 2001; Embuscado & Huber, 2009). CMC توانايي تشكيل فيلم‌هاي مقاوم، شفاف، يكپارچه و يكنواخت را دارد. علاوه بر اين، فراواني و در دسترس بودن منابع آن و قيمت مناسب، از ديگر مزاياي استفاده از اين بيوپليمر در توليد فيلم مي‌باشد (Choi & Simonsen, 2006). با اين وجود فيلم‌هاي CMC همانند ديگر فيلم‌هاي بيوپليمري، قابليت رقابت با پلاستيک‌هاي سنتزي را ندارند. مقاومت مكانيكي و حرارتي كمتر، از جمله مهم‌ترين معايب فيلم‌هاي بيوپليمري از جمله CMC محسوب مي‌شود. از طرف ديگر، مطالعات نشان داده است كه هر چند نفوذپذيري و حساسيت نسبت به رطوبت فيلم‌هاي CMC و ديگر فيلم‌هاي حاصل از مشتقات سلولزي در مقايسه با ساير فيلم‌هاي بيوپليمري آب دوست كمتر مي‌باشد، ولي در مقايسه با فيلم‌هاي سنتزي بسيار بيشتر است (Park *et al*., 1993). پلي وينيل الكل (PVOH)، فراوان‌ترين پليمر

سنتزي محلول در آب است که از پليمريزاسيون مونومر وينيل استات به پلي وينيل استات و سپس هيدروليز آن به پلي وينيل الکل، توليد مي‌شود (Flieger *et al*., 2003; Bondeson & Oksman, 2007; Ahola *et al*., 2008). ماهيت قطبي و قابليت انحلال در آب، غير سمي بودن، استحکام کششي بالا و ويژگي‌هاي چسبندگي مطلوب، اين ترکيب را براي استفاده در کامپوزيت‌هاي حاوي پليمرهاي طبيعي مناسب مي‌کند (Fliger *et al*., 2003; Bondeson & Oksman, 2007; Yang & Huang, 2008; Ahola *et al*., 2008). اکثر فيلم‌هاي مخلوط توليد شده تاکنون، مخلوطي از بيوپليمر نشاسته و يک پليمر سنتزي مي‌باشند. به عنوان مثال بهبود در استحکام کششي و کاهش در ميزان جذب رطوبت فيلم نشاسته در اثر افزودن PVOH، توسط Zhiqiang *et al*. (1999) نشان داده شده است. Dean *et al*. (2008) نتايجي را در رابطه با اثر نرم کنندگي و افزايش ازدياد طول تا نقطه شکست فيلم بيونانوکامپوزيت نشاسته – پلي وينيل الکل – مونت موريلونيت در اثر افزودن مقادير کم پلي وينيل الکل در فيلم، به دست آورده‌اند. Bondeson & Oksman (2007) نيز در بررسي نانوکامپوزيت پلي لاکتيک اسيد - پلي وينيل الکل - نانورشته‌هاي سلولز نشان داده‌اند که پلي وينيل الکل از توده‌اي شدن نانورشته‌هاي سلولز در ماتريکس فيلم جلوگيري کرده و پخش شدن نانورشته‌هاي سلولز را در ماتريکس پلي لاکتيک اسيد، بهبود مي‌بخشد.

با پيشرفت در زمينه نانوتکنولوژي، مطالعه در زمينه نانوکامپوزيت‌هاي بيوپليمري، سهم بزرگي از مطالعات را در زمينه بهبود خواص فيلم‌هاي بيوپليمري، به خود اختصاص داده است. به دليل اهميت ويژگي زيست تخريب‌پذيري، استفاده از مواد طبيعي حاصل از گياهان و فرآورده‌هاي جانبي[1] کشاورزي، به منظور بهبود خواص فيلم‌هاي پليمري و بيوپليمري مورد توجه محققان بوده است (Cheng & Wang, 2008). با استفاده از کريستال‌هاي سلولزي ايزوله شده از گياهاني نظير پنبه، کتان و کنف و ديگر منابع سلولزي، امکان توليد بيونانوکامپوزيت‌هاي کاملاً زيست تخريب‌پذير وجود دارد.

در اين پژوهش براي اولين بار به منظور بهبود ويژگي‌هاي فيلم CMC، از دو روش اصلاحي و به طور همزمان استفاده شد: توليد فيلم مخلوط با استفاده از پلي وينيل الکل و افزودن نانوويسکر سلولز به عنوان نانوپرکننده[2] به فيلم مخلوط حاصل (توليد فيلم بيونانوکامپوزيت). سوسپانسيون نانوويسکر سلولز در اين تحقيق با استفاده از هيدروليز اسيدي لينتر پنبه توليد شد.

1. By product
2. Nano filler

هدف از اين پژوهش، مطالعه تأثير افزودن پلي وينيل الکل و نانوويسکر سلولز بر روي نفوذپذيري نسبت به بخار آب، آب دوستي سطحي و خواص حرارتي فيلم CMC بود.

مواد و روش‌ها

مواد

CMC با وزن مولکولي متوسط ۴۱۰۰۰ Da از شرکت کاراگام پارسيان، PVOH با وزن مولکولي متوسط ۱۴۵۰۰۰ Da از شرکت پويان ، گليسرول و نيتريت کلسيم از شرکت مرک خريداري گرديد. براي اندازه‌گيري نفوذپذيري نسبت به بخار آب فيلم‌ها، سولفات پتاسيم و سولفات کلسيم و به منظور تيمار اسيدي و قليايي الياف پنبه به ترتيب اسيد سولفوريک ۹۸% و هيدروکسيد سديم از همين شرکت خريداري شد.

تهيه سوسپانسيون نانوويسکرهاي سلولز

سوسپانسيون کلوئيدي ويسکرهاي سلولز با استفاده از تلفيقي از روش‌هاي گزارش شده در منابع (Dong *et al*., 1996; De souza lima *et al*., 2003; Aziz samir *et al*., 2004; Roohani *et al*., 2008) تهيه گرديد. از لينتر پنبه به عنوان ماده اوليه استفاده شد. هيدروليز اسيدي الياف در دماي ۴۵ °C با محلول H_2SO_4، ۶۴% (وزني/ حجمي) به مدت ۹۰ دقيقه انجام گرفت. جداسازي محلول اسيدي از سلولز طي دو مرحله سانتريفوژ و ديباليز انجام گرفت. سوسپانسيون خنثي شده حاصل از ديباليز تحت برش مکانيکي توسط همگن ساز و تيمار فرا صوتي با استفاده از اولتراسونيفاير (USD 4R) قرار گرفت. براي تعيين مقدار نانوکريستال‌ها در سوسپانسيون حاصل، از روش وزن کردن سوسپانسيون قبل و بعد از خشک کردن استفاده گرديد.

تهيه فيلم

فيلم‌ها بر اساس روش‌هاي گزارش شده در مقاله اول تهيه گرديد (Abolghasemi fakhri *et al*., 2012).

اندازه‌گيري نفوذپذيري به بخار آب

براي اندازه‌گيري نفوذپذيري به بخار آب از روش ASTM E96 [۱۹۹۵] استفاده شد. بدين منظور از ويال‌هاي مخصوصي با قطر ۲ cm و ارتفاع ۴/۵ cm استفاده شد. در درپوش اين ويال‌ها منفذي به قطرmm ۸ قرار دارد که قطعه‌اي از فيلم مورد آزمون در اين قسمت قرار مي‌گيرد. ۳ گرم سولفات کلسيم در داخل ويال‌ها قرار داده شد. عمل مشروط سازي فيلم‌ها در دسيکاتور حاوي نيتريت کلسيم (RH = ۵۵%) در دماي ۲۵ °C - ۲۰ به مدت ۲۴ ساعت انجام گرفت. قطعه‌اي از فيلم بريده شده و در درپوش ويال قرار گرفته و بر روي ويال بسته شد.

ويال‌ها با تمام محتوياتش توزين شده و درون دسيكاتوري حاوي محلول اشباع سولفات پتاسيم قرار گرفتند. سولفات پتاسيم اشباع در دماي ۲۵ °C، رطوبت نسبي ۹۷% ايجاد مي‌كند. دسيكاتور در درون انكوباتور ۲۵ ±۱ °C قرار گرفت و به مدت چهار روز هر چند ساعت يک بار تا رسيدن به وزن ثابت، وزن ويال‌ها اندازه‌گيري شد.

مقدار بخار آب انتقال يافته از فيلم‌ها، از روي افزايش وزن ويال‌ها تعيين شد. منحني افزايش وزن ويال‌ها با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه رگرسيون خطي، شيب خط حاصل محاسبه گرديد. از تقسيم كردن شيب خط مربوط به هر ويال به كل سطح فيلم كه در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب[1] (WVTR) به دست آمد. نفوذپذيري به بخار آب[2] (WVP) نيز طبق رابطه زير به دست آمد.

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)}.X \qquad (۱)$$

كه در آن X: ضخامت فيلم (m)، P: فشار بخار آب خالص در ۲۵ °C (۳۱۶۹ Pa)، R_1: رطوبت نسبي در دسيكاتور (۹۷%)، R_2: رطوبت نسبي در داخل ويال (۰%) است.

اين آزمون در مورد هر يک از نمونه‌ها سه بار تكرار شد.

اندازه‌گيري زاويه تماس

براي اندازه‌گيري زاويه تماس از روش قطره چسبنده[3] كه يک روش رايج در تعيين ويژگي مرطوب شوندگي سطوح جامد مي‌باشد استفاده شد. عمل مشروط سازي فيلم‌ها در دسيكاتور حاوي نيتريت كلسيم (RH = ۵%) در دماي ۲۵ - ۲۰ °C به مدت ۲۴ ساعت انجام گرفت. با استفاده از يک سرنگ، يک قطره آب مقطر بر روي سطح نمونه‌ها قرار داده شد. توسط دوربين Canon MV50 با زوم ۶ برابر، از زاويه تماس قطره با فيلم، در زمان اوليه و پس از گذشت ۶۰ ثانيه عكس گرفته شد. سپس براي محاسبه زاويه تماس آب با سطح فيلم‌ها از نرم افزار Adobe Acrobat 9 Professional استفاده شد. محاسبه زاويه بين خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خط رسم شده در راستاي سطح فيلم، زاويه تماس را نشان مي‌دهد. زاويه تماس فيلم‌ها با آب مقطر، در هر دو طرف قطره اندازه‌گيري شده و ميانگين مقادير به دست آمده در مورد هر قطره محاسبه شد. اين آزمون در مورد هر كدام از فيلم‌ها سه بار تكرار شد. به دليل انجام تبخير سطحي و در نتيجه تغيير زاويه تماس قطره بر روي فيلم در اثر اين تبخير و ايجاد خطا در اندازه‌گيري تغيير زاويه تماس به علت جذب سطحي در اثر ويژگي آب دوستي سطحي فيلم‌ها، اين آزمون در زمان‌هاي بيشتر از ۶۰ ثانيه انجام نپذيرفت.

اندازه‌گيري خواص حرارتي

براي اندازه‌گيري خواص حرارتي از دستگاه كالريمتري روبشي افتراقي[4] (DSC) (مدل Netzsch DSC 200 F3، ساخت آلمان) استفاده شد. كاليبراسيون دستگاه توسط ايندیم و نقره صورت گرفت. ظرف آلومينيومي خالي به عنوان مرجع و اتمسفر ازت مورد استفاده قرار گرفت. عمل مشروط سازي فيلم‌ها در دسيكاتور حاوي نيتريت كلسيم (RH = ۵۵%) در دماي ۲۵ °C - ۲۰ به مدت ۲۴ ساعت انجام گرفت. نمونه‌هايي با وزن تقريبي ۵/۶ ± ۷/۱ ميلي‌گرم با آهنگ دمايي ۱۰ °C/min در گستره دمايي ۳۰ تا ۳۰۰ °C اسكن شدند. از روي منحني دمايي به دست آمده، دماي ذوب و دماي انتقال شيشه‌اي[5] (T_g) تعيين شد. T_g به عنوان نقطه ميانه بين شروع و پايان تغييرات منحني در جريان گرمايي در نظر گرفته شد. اين آزمون در مورد هر كدام از فيلم‌ها سه بار تكرار شد.

اندازه‌گيري رطوبت فيلم‌ها

براي اندازه‌گيري ميزان رطوبت، ابتدا نمونه‌هاي فيلم در دسيكاتور حاوي نيتريت كلسيم (دماي۲۳±۲ °C و RH=۵۵%) به مدت ۲۴ ساعت واجد شرايط شدند. دو گرم از هر كدام از نمونه‌هاي فيلم در آون ۱۰۵ °C تا رسيدن به وزن ثابت خشک شد. ميزان رطوبت از رابطه زير محاسبه گرديد:

$$\text{ميزان رطوبت}\% = \frac{W_o - W_f}{W_o} \times ۱۰۰ \qquad (۲)$$

W_o: وزن اوليه قبل از خشک كردن

W_f: وزن نمونه پس از خشک كردن

اين آزمون در مورد هر كدام از نمونه‌ها سه بار تكرار شد.

تحليل آماري

همه آزمون‌ها در سه تكرار در قالب طرح كاملاً تصادفي انجام شدند. تحليل و ارزيابي (ANOVA) با استفاده از مدل خطي (G.L.M) نرم افزار آماري SPSS 11.5 در سطح احتمال ۵% ($p < ۰/۰۵$) و آزمون چند دامنه‌اي دانكن براي تأييد وجود اختلاف بين ميانگين‌ها انجام گرفت.

نتايج و بحث

نفوذپذيري به بخار آب

بازدارندگي فيلم‌هاي پليمري در برابر رطوبت از نظر نگهداري مواد غذايي بسيار مهم است. فيلم‌هاي كربوهيدراتي به

1. Water vapor transmission rate
2. Water vapor permeability
3. Sessile drop
4. Differential Scanning Calorimetery
5. Glass temperature

دليل دارا بودن ويژگي آب دوستي، داراي بازدارندگي كمي در برابر بخار آب هستند. مقادير WVP فيلم CMC، فيلم مخلوط و فيلم بيونانوكامپوزيت حاوي درصدهاي مختلف CNW در جدول (۱) ارائه شده است. با افزايش PVOH، WVP فيلم CMC به شكل معني داري كاهش يافته است. انتقال بخار آب از فيلم‌هاي آب دوست، به دو فاكتور حلاليت و انتشارپذيري[1] مولكول‌هاي آب در ماتريكس فيلم بستگي دارد (Gontard & Guilbert, 1994; Gontard & Guilbert, 1994). با افزودن PVOH، هر دوي اين پارامترها تحت تأثير قرار مي‌گيرد. حضور PVOH كه يک پليمر خطي است، در بين زنجيرهاي CMC و برقراري اتصال با آن‌ها، باعث افزايش بهم پيوستگي، كاهش تحرک و كاهش فضاهاي آزاد بين زنجيرها شده و در نتيجه به كاهش انتشارپذيري مولكول‌هاي آب از فيلم منجر مي‌شود. از طرف ديگر، افزودن PVOH، مسير پر پيچ و خمي را براي نفوذ مولكول‌هاي آب ايجاد كرده و عبور آن‌ها را از ماتريكس فيلم دشوار مي‌سازد. بنابراين مي‌توان گفت كه قرارگيري رشته‌هاي PVOH در بين زنجيرهاي CMC، با كاهش فضاي آزاد بين زنجيرها، فاكتور انتشارپذيري را كاهش مي‌دهد. از طرف ديگر PVOH با كاهش گروه‌هاي OH آزاد در ماتريكس فيلم، فاكتور حلاليت را كاهش داده و نفوذپذيري نسبت به بخار آب كمتر مي‌شود.

همان طور كه در جدول (۱) نشان داده شده است، افزودن نانوويسكرهاي سلولزي به ماتريكس CMC-PVOH باعث كاهش ويژگي نفوذپذيري نسبت به بخار آب اين فيلم‌ها شده است به طوري كه نفوذپذيري نسبت به بخار آب فيلم‌هاي حاوي نانوويسكر سلولز در مقايسه با فيلم مخلوط به طور معني‌داري كاهش نشان داده است. Lagaron *et al.* (2004) و Ma *et al.* (2008) بيان داشته‌اند كه ساختار كريستالي بيشتر فيلم، باعث افزايش ويژگي‌هاي بازدارندگي آن مي‌شود. مي‌توان چنين نتيجه‌گيري كرد كه ساختار كريستالي ويسكرهاي سلولزي و شبكه تشكيل شده با دانسيته بالا توسط پيوندهاي هيدروژني قوي بين ويسكرهاي سلولزي از يک طرف، و ساختار منسجم و يكپارچه حاصل از پيوندهاي هيدروژني تشكيل شده بين اين شبكه و پليمرهاي تشكيل دهنده ماتريكس فيلم از طرف ديگر، باعث نفوذ تعداد كمتري مولكول آب به قسمت‌هاي شديداً كريستالي ناشي از حضور ويسكرهاي سلولزي در ماتريكس فيلم شده و با ايجاد مسير طولاني و پر پيچ و خم براي عبور مولكول‌هاي آب، آهنگ انتقال مولكول‌هاي آب از عرض فيلم را كاهش مي‌دهد. نتايج مشابهي در مورد تأثير ميكرو و نانوكريستال‌هاي سلولزي روي كاهش WVP فيلم نشاسته (Ma *et al.*, 2008; Chang *et al.*, 2010) و اثر نانوويسكرهاي سلولزي روي نفوذپذيري به بخار آب نانوكامپوزيت گزيلان (Saxena & Ragauskas, 2009) گزارش شده است. ايجاد مسير زيگزاگي براي عبور مولكول‌هاي بخار آب، توسط نانوذرات در فيلم، دليل كاهش WVP بيان شده است.

1. Diffusivity

جدول ۱- ضخامت و نفوذپذيري نسبت به بخار آب (**WVP**) فيلم‌هاي **CMC**، **CMC-PVOH** و فيلم مخلوط حاوي درصدهاي مختلف **CNW** *

نوع فيلم	ميزان PVOH (گرم بر ۱۰۰گرم CMC)	ميزان CNW (گرم بر ۱۰۰گرم CMC)	WVP (g/m.s.Pa)
CMC	صفر	صفر	۱/۲۵ ±۰/۰۶۳ a
CMC-PVOH	۱۰	صفر	۱/۱۷ ±۰/۰۳۱ b
CMC-PVOH- CNW	۱۰	۳	۱/۱۰±۰/۰۲۵ c
CMC-PVOH- CNW	۱۰	۵	۰/۹۱ ±۰/۰۳۹ d
CMC-PVOH- CNW	۱۰	۷	۰/۸۶ ±۰/۰۲۲ d,e
CMC-PVOH- CNW	۱۰	۱۰	۰/۸۴ ±۰/۰۱۶ e

* ميانگين داده ها به همراه انحراف معيار حاصل از سه تكرار داده شده اند. نمونه هاي با حروف مختلف كه در يک ستون واقع شده اند در سطح ۵%، اختلاف معني داري دارند.
ضخامت تمام نمونه‌ها برابر با ۱۰۰ µm است.

آزمون زاويه تماس

يک معيار مناسب براي تعيين ميزان حساسيت به رطوبت فيلم‌هاي بيوپليمري كه از آب دوستي بالايي برخوردارند، آزمون زاويه تماس مي‌باشد. نتايج آزمون زاويه تماس آب مقطر با سطح فيلم‌هاي CMC، CMC-PVOH و نانوكامپوزيت‌هاي CNW-CMC-PVOH در زمان اوليه و پس از گذشت ۶۰ ثانيه و همچنين درصد كاهش زاويه تماس ۶۰ ثانيه پس از قطره‌گذاري، در جدول (۲) نشان داده شده است. نتايج نشان مي‌دهد كه حضور PVOH، ويژگي آب دوستي سطحي فيلم CMC را كاهش داده است ($p < ۰/۰۵$). كاهش ويژگي آب

جدول ۲- نتايج آزمون زاويه تماس فيلم **CMC**، **CMC-PVOH** و فيلم‌هاي بيونانوكامپوزيت حاوي درصدهاي مختلف نانوويسكر سلولز (**CNW**) *

ميزان نانوويسكر (%)	زاويه تماس در زمان اوليه (درجه)	زاويه تماس پس از ۶۰ ثانيه (درجه)	كاهش زاويه تماس (%)
CMC	۴۴/۷۷ ± ۰/۷۴ e	۳۴/۱۷ ± ۰/۳۷ e	۲۳/۶۷ ± ۱/۰۴ a
CMC -PVOH	۴۸/۹۴ ± ۰/۸۶ c,d	۴۳/۵۴ ± ۰/۸۶ d	۱۱/۰۳ ± ۰/۸۶ b
۳	۴۷/۶۵ ± ۱/۰۳ d	۴۲/۱۹ ± ۱/۳۶ d	۱۱/۴۸ ± ۱/۴۶ b
۵	۵۰/۶۹ ± ۱/۱۷ c	۴۶/۵۸ ± ۰/۸۷ c	۸/۱۱ ± ۰/۴۳ c
۷	۵۹/۲۸ ± ۲/۸۵ a	۵۴/۵۰ ± ۲/۴۶ a	۸/۰۷ ± ۰/۳۹ c
۱۰	۵۵/۶۶ ± ۱/۴۲ b	۵۱/۵۴ ± ۱/۴۹ b	۷/۴۲ ± ۰/۵۴ c

* ميانگين داده ها به همراه انحراف معيار حاصل از سه تكرار داده شده اند. نمونه هاي با حروف مختلف كه در يک ستون واقع شده اند در سطح ۵٪ اختلاف معني داري دارند.

دوستي سطحي فيلم مخلوط را مي‌توان به كاهش گروه‌هاي OH به علت افزايش ايجاد پيوند و درگيري مولكولي در مقايسه با فيلم CMC نسبت داد. همچنين به طور كلي گروه‌هاي عاملي آب دوست پليمر سنتزي PVOH از CMC كه يک پليمر آب‌دوست طبيعي است كمتر مي‌باشد.

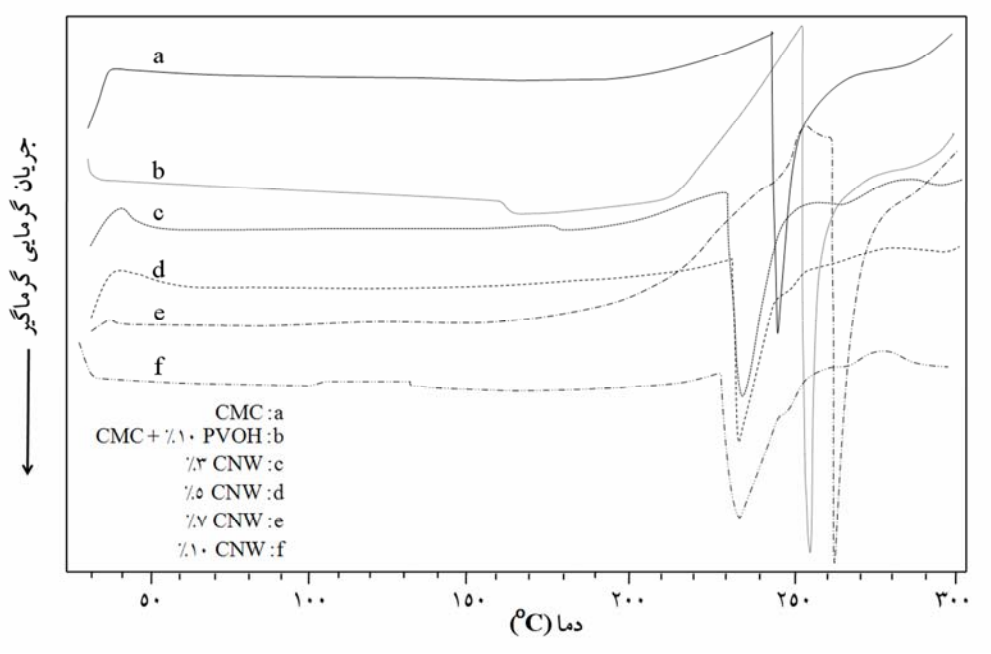
نتايج نشان مي‌دهد كه حضور CNW مي‌تواند به كاهش ويژگي آب دوستي سطحي فيلم‌ها منجر شود. همان طور كه مشاهده مي‌شود، با افزايش مقدار نانوويسكر سلولز از ۰ به ۷٪، مقادير زاويه تماس اوليه فيلم‌هاي نانوكامپوزيت، به طور معني‌داري در مقايسه با فيلم مخلوط افزايش يافته است. كاهش مقدار زاويه تماس با افزايش در مقدار نانوويسكر از ۷ به ۱۰% احتمالاً مربوط به ايجاد منافذ بسيار ريز در ساختار فيلم، در اثر تجمع جزئي نانوويسكرها و در نتيجه نفوذ بيشتر قطره در فيلم داراي ۱۰% نانوذره در مقايسه با فيلم حاوي ۷% نانوويسكر مي‌باشد. فيلم‌هاي نانوكامپوزيت حاوي ۵، ۷ و ۱۰% نانوويسكر، كاهش معني‌داري را در درصد كاهش زاويه تماس در مقايسه با فيلم مخلوط نشان دادند. با افزودن ۵% CNW به فيلم مخلوط، ۸/۱۱% كاهش در زاويه تماس فيلم‌ها پس از ۶۰ ثانيه مشاهده شد در حالي كه اين مقدار براي فيلم مخلوط ۱۱/۰۳% محاسبه گرديد. احتمالاً ساختار شديداً كريستالي خود نانوذرات سلولزي، تشكيل ساختار شبكه‌اي سه بعدي ناشي از پيوندهاي هيدروژني قوي بين ويسكرهاي سلولزي در داخل ماتريكس فيلم و اتصال اين شبكه از طريق پيوندهاي هيدروژني به پليمرهاي تشكيل دهنده فيلم، ساختاري با درجه كريستالي بالاتر و غير قابل نفوذ ايجاد كرده و از نفوذ مولكول‌هاي آب در سطح و در نتيجه كاهش زاويه تماس جلوگيري مي‌كند. نتايج مشابهي توسط Cao *et al.* (2008) در رابطه با افزايش زاويه تماس فيلم نشاسته در اثر افزودن نانوكريستال‌هاي سلولز كنف گزارش شده است. اين محققين ۶۸/۵۶% افزايش را در زاويه تماس فيلم‌ها در اثر افزودن نانوكريستال سلولز گزارش كرده‌اند. افزايش زاويه تماس، به ماهيت كريستالي و آب گريزي بيشتر اين نانوذرات، در مقايسه با خواص آب دوستي نشاسته نسبت داده شده است.

خواص حرارتي

منحني‌هاي DSC فيلم‌هاي CMC، CMC-PVOH و بيونانوكامپوزيت‌هاي حاوي نانوويسكر سلولز در شكل (۱) نشان داده شده است. تمامي نانوكامپوزيت‌ها پيک گرماگير را نشان مي‌دهند. پيک گرماگير مربوط به CMC در دماي ۲۴۶/۶ °C مشاهده مي‌شود كه با افزودن ۱۰% پلي وينيل الكل، اين پيک به دماي ۲۵۵/۱ °C منتقل مي‌شود. همان طور كه مشاهده مي‌شود، افزودن PVOH باعث افزايش دماي ذوب فيلم CMC شده است. افزايش دماي ذوب را مي‌توان به تشكيل نواحي كريستالي منظم‌تر و متراكم‌تر و بزرگتر شدن اندازه كريستال‌ها نسبت داد. يعني مي‌توان چنين استنباط كرد كه PVOH با قرارگرفتن در بين زنجيرهاي CMC و برقراري پيوند قوي با آنها، انسجام و بهم فشردگي ساختار و نظم يافتگي آن را افزايش داده و بدين ترتيب باعث گسترش نواحي كريستالي و بدين ترتيب باعث افزايش دماي ذوب پليمر مي‌شود. همان طور كه در شكل (۱) نيز مشاهده مي‌شود، در منحني دمايي فيلم CMC، تغيير انتقال شيشه‌اي چندان واضح نيست. شايد عدم ظهور T_g در فيلم CMC را بتوان به حساسيت پايين دستگاه مورد استفاده براي اندازه‌گيري T_g (دستگاه DSC) مربوط دانست. غالباً تعيين دماي انتقال شيشه‌اي فيلم‌هاي كربوهيدراتي حاوي نرم كننده[1]، توسط دستگاه DSC به سختي امكان‌پذير است زيرا تغييرات ظرفيت گرمايي در طي انتقال شيشه‌اي اين بيوپليمرها بسيار كم مي‌باشد (Ghanbarzadeh *et al.*, 2010; Ghanbarzadeh,& Almasi, 2011). با وجود عدم مشاهده T_g در فيلم CMC، پديده انتقال شيشه‌اي در فيلم مخلوط، كاملاً مشخص است. T_g در منحني دمايي فيلم بيونانوكامپوزيت حاوي

1. Plasticizer

۳% نانوويسكر سلولز به دماهاي بالاتر در مقايسه با فيلم مخلوط منتقل شده است (از ۱۶۴/۳ به ۱۶۷/۸ درجه سلسيوس). با افزايش در ميزان نانوذره افزوده شده، پديده انتقال شيشه‌اي ناپديد شده است. به طوري كه در منحني‌هاي دمايي فيلم‌هاي حاوي ۵، ۷ و ۱۰% نانوويسكر سلولز، T_g مشاهده نمي‌شود. عدم مشاهده پديده انتقال شيشه‌اي مي‌تواند حاكي از قرارگيري نانوكريستال‌هاي سلولز در ناحيه آمورف و تشكيل پيوند با زنجيرها در اين نواحل و افزايش انسجام ساختاري در نواحي آمورف و در نتيجه تبديل نواحي آمورف به نواحي كريستالي باشد. بسته به غلظت CNW، آن داراي اثرات متفاوتي بر دماي ذوب فيلم‌ها بوده است. غلظت‌هاي ۳، ۵ و ۱۰% موجب كاهش و غلظت ۷% موجب افزايش دماي ذوب گرديده است. همان طور كه در شكل (۱) نيز مشخص است، افزودن ۳% نانوويسكر سلولز دماي ذوب فيلم مخلوط را از ۲۵۵/۱ °C به ۲۳۵/۱ °C كاهش مي‌دهد. با افزايش غلظت نانوويسكر به ۵%، دماي ذوب به ۲۳۳/۴ °C كاهش يافته است. كاهش دماي ذوب مي‌تواند نشان دهنده كاهش نظم و پايداري كريستال‌ها در نواحي كريستالي در اثر قرارگيري نانوذرات در بين زنجيرهاي ماتريكس و ممانعت از تشكيل كريستال‌هاي بزرگ باشد. احتمالاً برهمكنش نانوذرات سلولزي هم در نواحي آمورف و هم در نواحي كريستالي، نشان دهنده سازگاري بالاي اين نانوذرات با ماتريكس در هر دو اين نواحي است.



شكل ۱- منحني‌هاي **DSC** فيلم **CMC**، فيلم مخلوط **CMC-PVOH** و فيلم‌هاي بيونانوكامپوزيت حاوي درصدهاي مختلف نانوويسكر سلولز

همان طور كه مشاهده مي‌شود، با افزايش ميزان نانوويسكر دماي ذوب نانوكامپوزيت‌ها افزايش يافته است. به طوري كه نانوكامپوزيت‌هاي حاوي ۷% نانوويسكر دماي ذوبي برابر با ۲۶۲/۳°c را نشان مي‌دهند. افزايش دماي ذوب نشان دهنده افزايش فشردگي و نظم ناحيه كريستالي در كل فيلم است. احتمالاً در اين غلظت نانوويسكر افزايش نظم زنجيرها در نواحي آمورف و تبديل اين نواحي به نواحي كريستالي، بيشتر بوده و بدين ترتيب دماي ذوب افزايش يافته است. در نانوكامپوزيت حاوي ۱۰% نانوذره پيک ذوب در دماي ۲۳۴ °C مشاهده مي‌شود. كاهش مجدد دماي ذوب در نانوكامپوزيت مذكور را مي‌توان ناشي از افزايش ويسكوزيته محلول تشكيل دهنده فيلم در نتيجه افزايش مقدار نانوذره در آن، و در نتيجه افزايش انرژي فعال سازي نفوذ زنجيرها و بدين ترتيب كاهش انتقال جرم و كاهش تبلور دانست. هيچ منبع علمي معتبري كه در آن اثر نانوويسكرها بر روي خواص حرارتي فيلم CMC يا فيلم مخلوط CMC بررسي شده باشد، يافت نشد. افزايش T_g در اثر افزودن نانوكريستال سلولز به فيلم نشاسته (Cao *et al.*, 2008) گزارش شده است. پخش يكنواخت كريستال‌هاي سلولزي در ماتريكس نشاسته و چسبندگي بين سطحي قوي در نتيجه پيوندهاي هيدروژني بين سطحي ايجاد شده بين ماتريكس و پركننده كه در اثر سازگاري مناسب بين پركننده و ماتريكس آب دوست ايجاد مي‌شود، افزايش در T_g فيلم‌هاي خالص را از ۴۳/۳ °C به ۴۸/۸ °C در ناحيه غني از نشاسته فيلم‌هاي حاوي ۳۰% پركننده باعث مي‌شود. اين افزايش به

محدود شدن تحرک زنجيرهاي نشاسته، به علت برهمكنش بين سطحي قوي بين نشاسته و كريستال‌ها نسبت داده شده است. افزودن نانوسلولز باكتريايي به فيلم PVOH (Brown, 2007) باعث افزايش T_g و كاهش دماي ذوب، در نسبت PVOH: نانوذره ۴۲ : ۵۸، شده است. برهمكنش نانوذره در نواحي آمورف عامل افزايش T_g و برهمكنش نانوذره در نواحي كريستالي با ماتريكس، عامل كاهش دماي ذوب عنوان شده است. اين محققين گزارش كرده‌اند كه در مقادير بيشتر نانوذره افزوده شده پيک ذوب در منحني دمايي DSC مشاهده نمي‌شود. تخريب قسمت‌هاي كريستالي ماتريكس در اثر نفوذ نانوذرات در اين قسمت‌ها دليل اين مسئله ذكر شده است (Brown, 2007). كاهش T_g توسط نانوكريستال‌هاي نشاسته در فيلم پروتئين سويا نيز توسط محققان ديگر گزارش شده است (Wang *et al*., 2006). اين محققان كاهش T_g را به ممانعت از بهم پيوستگي زنجيرهاي پروتئيني در اثر حضور نانوذرات نشاسته و در نتيجه آزادي تحرک زنجيرهاي ماتريكس پروتئيني در نانوكامپوزيت‌ها، در مقايسه با فيلم خالص، نسبت داده‌اند. محققان ديگري نيز كاهش دماي ذوب در اثر افزودن نانوكريستال سلولز به فيلم PVOH را گزارش كرده‌اند (Nishio & Manley, 1988).

نتيجه‌گيري كلي

نتايج حاصل از اين پژوهش بيانگر كاهش نفوذپذيري نسبت به بخار آب، كاهش آب دوستي سطحي و بهبود خواص حرارتي فيلم CMC در اثر افزودن ۱۰% (وزني/ وزني CMC) PVOH است. نانوويسكر سلولز، بازدارندگي در برابر بخار آب فيلم مخلوط را بهبود بخشيد. افزايش ويژگي آب گريزي سطحي و افزايش T_g فيلم‌هاي نانوكامپوزيت و افزايش دماي ذوب نانوكامپوزيت حاوي ۷% نانوويسكر سلولز از ديگر نتايج اين تحقيق بود.

سپاسگزاري

نگارندگان مقاله بدين وسيله مراتب سپاس و قدرداني خود را از شركت مهار فن ابزار (تهران)، دانشگاه علوم پزشكي تبريز (پشمينه) و دانشگاه صنعتي سهند تبريز اعلام مي‌دارند.

REFERENCES

Abolghasemi fakhri, L., Ghanbarzadeh, B., Dehghannya, J., & Entezami, A. A. (2012). Biodegradable carboxymethyl cellulose films modified by Polyvinyl alcohol and cellulose nanowhiskers 1- Structural and physical properties. *Journal of Iran's biosystem engineering*. Vol? No.?? pp??{In Farsi}.

Ahola, S., Salmi, J., Johansson, L. S., Laine, J., & Österberg, M. (2008). Model films from native cellulose nanofibrils; preparation, swelling, and surface interactions. *Biomacromolecules*, 9, 1273-1282.

ASTM. (1995). Standard test methods for water vapor transmission of material. E96-95. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

Ayranci, E., & Tunc, S. (2001). The effect of fatty acid content on water vapour and carbon dioxide transmissions of cellulose-based edible films. *Food chemistry*, 72, 231-236.

Aziz Samir, M. A. S., Alloin, F., Sanchez, J-Y., & Dufresne, A. (2004). Cellulose nanocrystals reinforced poly (oxyethylene). *Polymer*, 45(12), 4033-4041.

Bemiller, J. N., & Whistler, R. L. (1996). Carbohydrates. In: O. R. Fennema (Ed.), *Food Chemistry*, 3rd ed . (pp. 157 – 223). Marcel Dekker, New York.

Bondeson, D., & Oksman, K. (2007). Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alchol. *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(12), 2486-2492.

Brown, E. E. (2007). *Bacterial cellulose/thermoplastic polymer nanocomposites*. Master of Science dissertation, Washington state university.

Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Muir, A. D., & Falk, G. (2008). Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *Express polymer letters*, 2(7), 502-510.

Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Stumborg, M., & Huneault, M. A. (2008). Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 3804-3810.

Chang, P. R., Jian, R., Zheng, P., Yu, J., & Ma, X. (2010). Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites. *Carbohydrate Polymers*, 79, 301-305.

Cheng, Q., & Wang, S. (2008). A method for testing the elastic modulus of single cellulose fibrils via atomic force microscopy part A. *Composites*, 39, 1838-1843.

Choi, Y., & Simonsen, J. (2006). Cellulose nanocrystal-filled carboxymethyl cellulose nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(3), 633-639.

De Souza Lima, M. M., Wong, J. T., Paillet, M., Borsali, R., & Pecora, R. (2003). Translational and rotational dynamics of rodlike cellulose whiskers. *Langmuir*, 19(1), 24-29.

Dean, K. M., Do, M. D., Petinakis, E., & Yu, L. (2008). Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly (vinyl alcohol)/ montmorillonite micro- and nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68, 1453-1462.

Debeaufort, F., & Voilley, A. (1997). Carboxymethylcellulose-based edible films and coatings: 2. Mechanical and thermal properties as

a function of plasticizer content. *Journal of Food Engineering*, 61, 459-466.

Dong, X. M., Kimura, T., Revol, J. F, & Gray, D. G. (1996). Effect of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites. *Langmuir*, 12(8), 2076-2082.

Flieger, M., Kantorova, M., Prell, A., Rezanka, T., & Votruba, J. (2003). Biodegradable plastics from renewable sources. *Folia Microbiologica*, 48(1), 27-44.

Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., & Entezami, A. A. (2010). Physical properties of edible modified starch / carboxymethyl cellulose films. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 1-30.

Ghanbarzadeh, B., & Almasi, H. (2011). Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48: 44-49.

Gontard, N., & Guilbert, S. (1994). Biopackaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. In M. Mathlouthi (Ed.), *Food packaging and preservation*. London: Blackie Academic & Professional.

Jitendra, K., Pandey, K., Raghunatha reddy, A., & Pratheep kumar, R. P. S. (2005). An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 234-250.

Lagaron, J. M., Catala, R., & Gavaa, R. (2004). Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. *Materials Science and Technology*, 20(1), 1-7.

Ma, X., Chang, P. R., & Yu, J. (2008). Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/ carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. *Carbohydrate Polymers*, 72, 369-375.

Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymer and composites: An overview. *Journal of Macromolecular Materials and Engineering*, 276/277, 1–24.

Nishio, Y., & Manley, R. S. J. (1988). Cellulose-poly (vinyl alcohol) blends prepared from solutions in N, N- dimethylacetamide - lithium chloride. *Macromolecules*, 21, 1270-1277.

Park, H. J., Weller, C. L., Vergano, P. J., & Testin, R. F. (1993). Permeability and mechanical properties of cellulose based edible films. *Journal of Food Science*, 58(6): 1361-1364.

Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N. M., Ebrahim, Gh., Karimi, A. N., & Dufresne, A. (2008). Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European polymer Journal*, 44, 2489-2498.

Saxena, A., & Ragauskas, A. J. (2009). Water transmission barrier properties of biodegradable films based on cellulosic whiskers and xylan. *Carbohydrate Polymers*, 78, 357-360.

Simon, J., Muller, H. P., Koch, R., & Muller, V. (1998). Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 107-115.

Wang, Y., Cao, X., & Zhang, L. (2006). Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics. *Macromolecular Bioscience*, 6, 524-531.

Yang, S-Y., & Huang, Ch-Y. (2008). Plasma treatment for enhancing mechanical and thermal properties of biodegradable pva/starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2452-2459.

Zhiqiang, L., Yi, F., & Xiao-su, Y. (1999). Thermoplastic starch/pval compounds: preparation, processing, and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 2667-2673.