

نانو کریستال کیتین: روش های تولید، ویژگی ها و کاربردهای آن

هاله جعفری، میرخلیل پیروزی فرد و هادی الماسی*

گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه

چکیده

کیتین بعد از سلولز فراوانترین پلی ساکارید نیمه بلورین موجود در طبیعت است. با حذف قسمت آمورف کیتین تحت شرایط خاص، بلورهایی در مقیاس نانو حاصل می شوند که اصطلاحاً به آنها نانو کریستال کیتین یا نانوکریستال کیتین گفته می شود. دلیل دارا بودن مزایای زیاد نانو کریستالهای کیتین و سایر نانو ذرات آلی مانند نانو کریستال سلولز و نشاسته در مقایسه با نانوذرات معدنی، از جمله دسترسی آسان، غیر سمی بودن، زیست تخریب پذیری و دانسیته پایین، در طی سالهای اخیر، استفاده از آنها در زمینه تولید نانوکامپوزیت های پلیمری، مورد توجه محققین بسیاری قرار گرفته است. در این مقاله مروری، به بررسی ساختار شیمیایی کیتین و روش های تهیه نانوکریستال کیتین پرداخته شده و در ادامه به نتایج مطالعاتی که اخیراً در زمینه استفاده از این نانوذرات در تولید نانوکامپوزیت های پلیمری صورت گرفته و همچنین تأثیرات مهم افزودن نانوکریستال کیتین بر روی خواص کاربردی پلیمرهای مختلف اشاره شده است.

واژه های کلیدی: نانوکریستال کیتین، هیدرولیز اسیدی، نانوکامپوزیت های پلیمری، خواص فیزیکی شیمیایی

almasi.h@urmia.ac.ir

۱- مقدمه

سالانه در جهان حدود ۱۲۵ میلیون تن پلاستیک تولید می شود که حدود ۳۰ میلیون تن آن در بخش بسته بندی مصرف می شود. تحقیقات گسترده ای در زمینه اصلاح ویژگی های این مواد بسته بندی و بهبود خواص مکانیکی، حرارتی، بازدارندگی و... در آنها انجام یافته و روش های مختلفی برای بهبود خواص پلیمرها مورد مطالعه قرار گرفته است. در طی سالهای اخیر، استفاده از نانو تقویت کننده ها و تولید پلاستیک های نانوکامپوزیت مورد توجه محققین قرار گرفته است. نانوکامپوزیتها، مواد دوفازهای هستند که یکی از فازها حداقل در یک بعد، اندازه نانو دارد (۱-۱۰۰ nm) و در یک ماتریکس پلیمری پخش شده است [۱، ۲]. نانوکامپوزیتها به دلیل اثر اندازه نانو، حتی در مقادیر بسیار کم نانو پرکننده، ویژگیهای منحصر به فردی را در مقایسه با پلیمر ساده و پلیمر کامپوزیت معمولی نشان می دهند [۳]. در طی سالهای اخیر استفاده از نانوتقویت کننده های آلی با منشاء طبیعی بدلیل زیست تخریب پذیری بالا و تولید آسانتر و کم هزینه تر در مقایسه با نانوذرات معدنی و سنتزی، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده اند.

نانوکریستال های سلولز، نشاسته، کیتین و کیتوزان از جمله مهمترین این نانوذرات طبیعی محسوب می شوند که استفاده از آنها در تولید نانوکامپوزیت های پلیمری و بیوپلیمری روز به روز در حال گسترش می باشد [۴]. از زمانی که Favier و همکاران [۵] استفاده از نانوکریستال های سلولز را به عنوان نانوپرکننده در تقویت نانوکامپوزیت های بر پایه پلی استایرن کو بوتیل اکریلات گزارش نمودند، نانوکریستال های پلی ساکاریدی بدلیل خواص ذاتی عالی خود مانند اندازه ابعاد نانو، نسبت سطح به حجم بالا، زیست تخریب پذیری، غیر سمی بودن، قابلیت تجدید پذیری، چگالی کم و اصلاح آسان بدلیل حضور گروه های هیدروکسیل سطحی زیاد، در تولید نانو کامپوزیت های پلیمری مورد توجه زیادی قرار گرفتند [۶ و ۷].

کیتین بعد از سلولز فراوانترین بیوپلیمر موجود در طبیعت است و در ساختار موجوداتی مانند میگو، خرچنگ، حشرات و لاک پشت وجود دارد [۹]. کیتین مانند سلولز و نشاسته پلیمری نیمه کریستالی محسوب می شود

و با استفاده از هیدرولیز اسیدی یا سایر روش ها می توان نواحی آمورف این بیوپلیمر را تجزیه نموده و نانوکریستال کیتین بدست آورد. تاکنون تولید موفق نانوکریستالهای کیتین از پوسته خرچنگ و ضایعات خارجی میگو گزارش شده است [۹]. کیتوزان به عنوان مهمترین مشتق کیتین، از طریق تغییر شیمیایی کیتین حاصل می شود. کیتین و کیتوزان دارای خواص مطلوب بسیاری از جمله سازگاری با بافت زنده، عدم سمیت، زیست تخریب پذیری پذیری، خاصیت ضد باکتریایی، ویژگیهای جذب و غیره می باشند. بنابراین می توان از آنها به طور گسترده ای در زمینه های متفاوتی از قبیل کاربردهای پزشکی، کشاورزی، تصفیه آب، لوازم آرایشی، صنایع غذایی، صنایع بسته بندی، صنایع دارویی، تولید کاغذ، نساجی، عکاسی، پالایش فلزات سنگین و دفع مواد زائد استفاده نمود [۱۰ و ۱۱]. نانوکریستال کیتین ماده ای غیرسمی، بی بو، زیست سازگار با بدن انسان و از همه مهمتر زیست تخریب پذیر بوده و اسفاده از آن در تولید بسته بندی های نانوکامپوزیت می تواند علاوه بر ارتقای ارزش افزوده ضایعات فراورده های دریایی، به تولید بسته بندی هایی مقاوم، نفوذناپذیر دارای مقاومت حرارتی بیشتر و با زیست تخریب پذیری بالا منجر شود [۹].

در این مقاله مروری، ساختمان شیمیایی کیتین و روش های تولید نانوکریستال کیتین مورد بحث قرار گرفته و پس از بررسی خواص این نانوذرات، به کاربردهای آنها در تولید نانوکامپوزیت ها اشاره خواهد شد و نقش آنها در بهبود خواص بسته بندی های مرسوم به تفصیل مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- ساختار شیمیایی کیتین

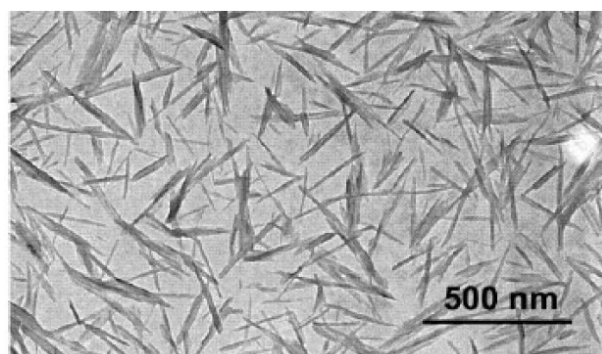
کیتین پلیمر پلی ساکاریدی بلند زنجیری است که از واحدهای ۲- استیل آمینو ۲- دئوکسی گلوکز تشکیل شده است. این واحدها با پیوند β (۴-۱) (مشابه اتصال بین واحدهای گلوکز در سلولز) بهم متصل شده اند (شکل ۱). کیتین یک بیوپلیمر نیمه بلورین است. فیبرهای کیتین از رشته های باریک (میکروفیبر) ساخته شده و این رشته ها از طریق تعداد زیادی پیوند هیدروژنی، بطور محکم بهم متصل شده اند. به طور معمول این فیبرها

- پروتئین زدایی: خارج کردن پروتئین با استفاده از محلول رقیق سود در دمای خاص.
- حذف مواد معدنی: Ca_2CO_3 موجود در فلسهای پوسته با استفاده از کلریدریک اسید رقیق حذف می‌شود.
- رنگ زدایی: استخراج رنگدانه‌های آستاگزانتین و چربیها با استفاده از حلالهای آلی مثل استن و الکل.
- سفید کردن: تیمار با NaClO ، برای بدست آوردن کیتین سفید رنگ [۱۹ و ۱۸]

درجه استیلایسیون کیتین حاصل شده به طور معمول ۰/۹ است که نشان دهنده وجود تعدادی گروه آمینی ایجاد شده در طی استخراج می‌باشد [۲۰]. بعد از خرد کردن کیتین حاصل و تبدیل آن به پودر ریز می‌توان از آن برای تولید نانو فیبرهای کیتین استفاده نمود.

۳- تهیه نانو کریستال کیتین

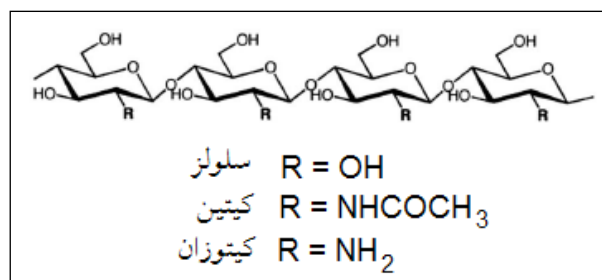
برای تهیه نانوکریستال کیتین از روشهای مختلفی از جمله هیدرولیز اسیدی، اکسیداسیون mediated-TEMPO، امواج فراصوت، الکترواسپینینگ، تیمار مکانیکی و ژلهای شدن استفاده شده است. مشابه تهیه نانو کریستال سلولز، اصلی ترین روش ایزوله کردن نانو کریستال کیتین بر اساس هیدرولیز اسیدی است. قسمتهای نامنظم کیتین، هیدرولیز شده و در محلول اسید حل می‌شوند در حالیکه باقیمانده کریستالی که مقاومت بیشتری به حمله اسید دارد، سالم باقی میماند و در نتیجه کریستالهای میله مانند کیتین تولید می‌شوند [۶]. شکل ۳ تصویر میکروسکوپی نانوکریستال کیتین را نشان می‌دهد [۱۵].



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از سوسپانسیون رقیق نانوکریستال کیتین [۱۵]

Li و همکاران [۲۱] روشی برای تهیه سوسپانسیون کریستالهای کیتین از طریق هیدرولیز اسیدی گزارش نموده اند. در این روش کیتین خالص بوسیله کلریدریک اسید 3 N در دمای جوش به مدت ۹۰ دقیقه هیدرولیز می‌شود. بعد از هیدرولیز اسیدی، سوسپانسیون با آب دیونیزه رقیق شده، سپس سانتریفوژ شده و محلول رویی جدا می‌شود. این عمل تا زمانی که سوسپانسیون به خودی خود تبدیل به حالت کلوئیدی شود، چندین بار تکرار می‌شود. کریستالهای حاصله، ذرات میله مانند با متوسط اندازه ۲۰ nm $\pm$ ۲۰۰ طول و عرض ۱ nm $\pm$ ۸ هستند. بدلیل اندازه در مقیاس نانو کریستالها، به آنها نانوکریستال یا whisker گفته می‌شود. اساس تهیه نانو

در بستر پروتئینی قرارگرفته‌اند و بر اساس منشا بیولوژیکی، قطر آنها متغیر است [۱۳]. میکرو فیبرها شامل نانو فیبرهایی با قطر ۲-nm۵ هستند. هر کریستالیت کیتین (یا به عبارتی whisker، یعنی نانو فیبر بسیار کریستالی کیتین) بر اساس قطر میله و ابعاد شبکه کریستالی از حدود ۲۰ زنجیره خطی N- استیل گلوکز آمین تشکیل شده است [۱۴]. شکل ۲ طرح شماتیکی از ساختار اسکلت پوسته خرچنگ را نشان می‌دهد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی سلولز، کیتین و کیتوزان [۱۲]

با توجه به داده‌های پراش اشعه X و طیف سنجی مادون قرمز، کیتین بر اساس منشاء آن می‌تواند به سه شکل کریستالی α کیتین، β کیتین و γ کیتین مشاهده شود. مولکول ها در α کیتین در یک حالت غیر موازی، با پیوند هیدروژنی بین مولکولی قوی مرتب شده اند. α کیتین فراوان ترین فرم موجود در خرچنگ، خرچنگ دریایی، میگو، کوتیکول حشرات و دیواره سلولهای قارچ و مخمر می‌باشد. در β کیتین که در ماهی مرکب وجود دارد، زنجیره‌ها در حالت موازی مرتب شده اند، و در γ کیتین مولکول‌ها در هر دو حالت موازی و غیر موازی مرتب شده اند [۱۶ و ۱۷].



شکل ۲: طرح شماتیک ساختار پوسته خرچنگ [۱۲]

۲- استخراج کیتین از ضایعات پوسته

در حال حاضر پوسته میگو و خرچنگ منابع اصلی برای استخراج صنعتی کیتین هستند. ضایعات پوسته عمدتاً از کیتین (۲۰-۳۰٪)، پروتئین (۳۰-۴۰٪)، کلسیم کربنات (۳۰-۵۰٪) و چربی و آستاگزانتین (>۱٪) تشکیل شده است. به طور خلاصه فرآیند استخراج کیتین از این منابع در طی ۴ مرحله انجام می‌شود:

نسبی α کیتین بوسیله کاتیونیزاسیون سطحی فیبرل‌ها حاصل شد. نانو فیبرهای کیتین با N-استیلاسیون ۰/۷۰-۰/۷۴ بصورت مکانیکی در آب با pH ۳ تا ۴ خرد می‌شود. در این روش سطح نانو فیبر کیتین بار مثبت دارد که منجر به دافعه الکتریکی و ایجاد نانو فیبرهای مجزا می‌شود.

Zhao و همکاران [۲۴] برای تولید نانو کریستالهای کیتین از تیمار اولتراسوند استفاده کردند. امواج فراصوت باعث می‌شود که فیبرهای کیتین داخل آب به نانو کریستال تبدیل شوند. فیبرهای به اندازه میکرون در اثر شوک امواج اولتراسونیک به تدریج به نانو فیبر شکسته می‌شوند. سرعت شکسته شدن بستگی به شدت و فرکانس امواج فراصوت دارد.

Min و همکاران [۲۵] از روش الکترواسپینینگ برای تولید فیبر کیتین استفاده کردند. در این روش برای بهبود حلالیت کیتین، قبل از الکترواسپینینگ، پودر کیتین در کیسه های پلی اتیلن با اشعه گاما به مدت ۳ روز دپلمریزه شد. سپس محلول کیتین با غلظت ۳-۶٪ تهیه شد و الکترواسپینینگ محلول کیتین با ۱۰ و ۱۳ و ۳۰ و ۳۰۰ هگزافلورو-۲ پروپانل به عنوان حلال اسپینینگ، انجام شد. نانو فیبرهای تولید شده بر روی یک درام هدف که در فاصله ۷ سانتیمتری نوک سرنگ قرار گرفته، در ولتاژ ۱۵ KV جمع آوری گردید. در این روش نانو فیبرهای کیتین با قطر ۴۰-۶۴۰ نانومتر تولید می‌شود.

۴- استفاده از نانوکریستال کیتین (CNC) در تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری

Paillet و همکاران [۲۶] در سال ۲۰۰۱ برای اولین بار از نانو فیبرکیتین در تقویت نانوکامپوزیت‌های ترموپلاستیک حاصل از پلیمر پلی استایرن استفاده کردند. پس از آن، CNC به طور فزایندهای در بسیار دیگری از ماتریسهای پلیمری مورد استفاده قرار گرفته است. CNC از ویژگی های مکانیکی بسیار مطلوبی برخوردار است و می تواند به بهبود خواص پلیمرها کمک شایانی نماید.

۱-۵- روش های تولید نانو کامپوزیت پلیمر/ نانو کریستال کیتین

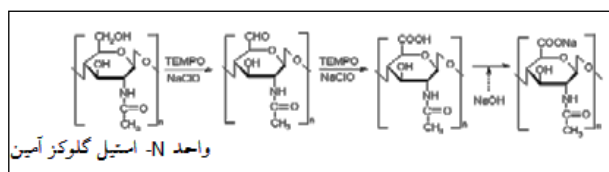
روش تولید نانوکامپوزیت، تاثیر مهمی در ویژگی‌های محصول نهایی دارد. در انتخاب روش تولید باید خواص ذاتی فیبر کیتین، ماهیت بستر پلیمری و خواص نهایی کامپوزیت مدنظر قرار بگیرد. قابلیت پخش شدن CNC در ماتریس پلیمر شرط لازم برای تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمر CNC/ با کارایی بالا محسوب می‌شود بطوریکه عدم پخش مطلوب نانوذرات در بستر پلیمر نه تنها به تقویت ویژگی‌های پلیمر کمک نمی‌کند بلکه بدلیل کاهش یکپارچگی شبکه پلیمر باعث تضعیف خواص ذاتی آن نیز خواهد شد.

۱-۱-۵- روش تبخیر حلال

بدلیل ماهیت آبدوست و قابلیت پخش یکنواخت الیاف کیتین در آب، این ترکیب بعنوان بهترین حلال برای تهیه نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با CNC بحساب می‌آید. در روش تبخیر حلال، همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، محلول آبی پلیمر ابتدا با سوسپانسیون آبی فیبر کیتین مخلوط شده و داخل یک قالب ریخته می‌شود. در اثر تبخیر آب و تشکیل پیوند بین رشته‌های پلیمر و نانوذرات، در نهایت نانوکامپوزیت حاوی CNC به دست می‌آید. به این روش، روش قالب ریزی یا Casting نیز گفته می‌شود. بیشتر نانوکامپوزیت‌های پلیمر/ CNC گزارش شده، با این روش تولید شده‌اند. از این

کریستال پلی ساکاریدها بر پایه سنتتیک هیدرولیتیک متفاوت بین قسمتهای آمورف و کریستالی ن می‌باشد. یعنی هم فاز کریستالی و هم فاز آمورف پلی ساکاریدها می‌توانند در طی تیمار با محلولهای اسیدی قوی هیدرولیز شوند. به دلیل آرایش فشرده متناوب زنجیره‌های مولکولی در قسمت کریستالی، تورم و هیدرولیز فاز آمورف بسیار سریعتر از فاز کریستالی رخ می‌دهد. تیمار کیتین در کلریدریک اسید جوشان می‌تواند قسمت آمورف کیتین را حل کند و همچنین می‌تواند پیوند اتری و آمیدی کیتین را بشکند. بنابراین بعد از خارج کردن قسمت آمورف، سطح کریستالها به وسیله اضافی اسید مورد حمله قرار گرفته و دستخوش هیدرولیز بیشتر می‌شود. بنابراین کنترل میزان هیدرولیز کیتین برای تهیه نانو کریستالهای با اندازه مطلوب و راندمان مناسب، خیلی مهم است. بجز اندازه اولیه کیتین، غلظت کلریدریک اسید و زمان هیدرولیز، ۲ فاکتور مهم برای تعیین اندازه ذرات و راندمان نانو کریستالهای کیتین هستند. غلظت بهینه اسید ۲/۵-۳ نرمال است. کریستالهای کیتین با افزایش غلظت اسید به طور معنی داری تخریب می‌شوند و در محلول اسید کلریدریک با غلظت ۸/۵ نرمال و بالاتر بطور کامل حل می‌شوند.

اخیرا روش اکسیداسیون mediate-TEMPO (شکل ۴) که در تولید نانو کریستالهای سلولز موفق بوده (۲۲)، برای تهیه نانو کریستالهای کیتین استفاده شده است. با استفاده از این روش می‌توان نانو کریستال هایی با قطر کمتر از ۱۰ nm از کیتین نوع α و β در ۲ مرحله اکسیداسیون و تیمار با اولتراسوند، تولید نمود. مرحله اکسیداسیون کیتین در داخل آب با pH=۱۰ در حضور NaBr و NaClO انجام می‌شود. در طی اکسیداسیون کیتین به پلی اورونیک اسید محلول در آب و ذرات نامحلول در آب تبدیل می‌شود. مقدار ۲ قسمت را می‌توان با تغییر میزان NaClO در سیستم کنترل نمود. پلی اورونیک اسید محلول در آب بوسیله اکسیداسیون قسمتهای نامنظم یا فضای خارجی قسمت منظم کیتین تولید می‌شود و قسمتهای نامحلول درآب کریستال‌های کیتین هستند. تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل سطح ذرات نامحلول در آب در طی اکسیداسیون به گروه کربوکسیل تبدیل می‌شوند. زمانی که کریستالهای حاوی گروه‌های کربوکسیل در معرض تیمار اولتراسوند قرار میگیرند، نانو کریستالهای کیتین حاصل می‌شوند و توده ای شدن آنها بدلیل وجود گروه‌های کربوکسیل در سطح نانو کریستالها مختل می‌شود. در مقایسه با روش متداول، اکسیداسیون mediate-TEMPO دارای چندین مزیت می‌باشد: اکسیداسیون mediate-TEMPO با تنظیم مقدار NaClO بیشتر قابل کنترل هست؛ راندمان ذرات نامحلول در آب می‌تواند به ۹۰٪ برسد؛ نانوکریستالهای مجزا با عرض کم (nm) ۱۰ < حاصل می‌شود و همچنین در طی فرآیند با این روش، داستیلاسیون کیتین صورت نمیگیرد [۱۶].



شکل ۴: روش اکسیداسیون TEMPO بر روی نانوکریستال کیتین [۱۶]

در تحقیقی که توسط Fan و همکاران [۲۳] انجام شد، نانو فیبر کیتین با متوسط عرض و طول به ترتیب $1/1 \pm 6/2$ و 140 ± 250 nm با داستیلاسیون

۴-۱-۵- روش دیسپرسیون حلال غیر آبی

نانوکریستالهای پلی ساکاریدی بدلیل حضور گروه‌های فعال زیاد در سطح آنها، به آسانی توده می‌شوند و توده‌هایی در مقیاس میکرو تولید میکنند. ویژگی توده ای شدن خودبخودی، نقش مثبت نانو کریستالها در تقویت خواص نانوکامپوزیت را کاهش می‌دهد. تعداد زیادی گروه هیدروکسیل در سطح نانوکریستالهای پلی ساکاریدی وجود دارد که باعث آبدوستی سطحی آنها می‌شود. این گروه‌های هیدروکسیل دو ویژگی را به نانو کریستالهای پلی ساکاریدی می‌دهند. از یک طرف باعث می‌شوند نانوکریستال پلی ساکارید بصورت ترمودینامیکی غیر قابل امتزاج با بسیاری از پلیمرهای آب گریز شود، بنابراین تولید نانوکامپوزیت از طریق ترکیب پلیمرهای آب گریز با نانوکریستال پلی ساکاریدی به راحتی امکان پذیر نیست [۳۷].

از طرف دیگر، این ویژگی آبدوستی، باعث تضعیف ویژگی‌های بازدارندگی نسبت به بخار آب شده و نفوذپذیری به بخار آب و همچنین جذب رطوبت نانوکامپوزیت‌ها را افزایش می‌دهد. این گروه‌های هیدروکسیل بسیار واکنش پذیر بوده و بنابراین براحتی بوسیله واکنشهای شیمیایی سطحی مختلف می‌توان آنها را اصلاح نمود و آبریزی نانوکریستال پلی ساکاریدی را کاهش داد. با بهبود خاصیت آبریزی، این نانوکریستال‌ها می‌توانند در حلال‌های غیر آبی پراکنده شده و سازگاری بیشتری با پلیمرهای آبریز داشته باشند. بنابراین نانوکامپوزیتهای پلیمر/ نانوکریستال پلی ساکاریدی را پس از اصلاح سطحی آبریز، می‌توان در محیط غیر آبی و با استفاده از روش دیسپرسیون حلال غیر آبی تهیه نمود [۳۸]. CNC از جمله این نانوکریستال‌های پلی ساکاریدی می‌باشد که با استفاده از روش اصلاح سطحی می‌توان کارایی آن را در مورد پلیمرهای آبریز افزایش داد.

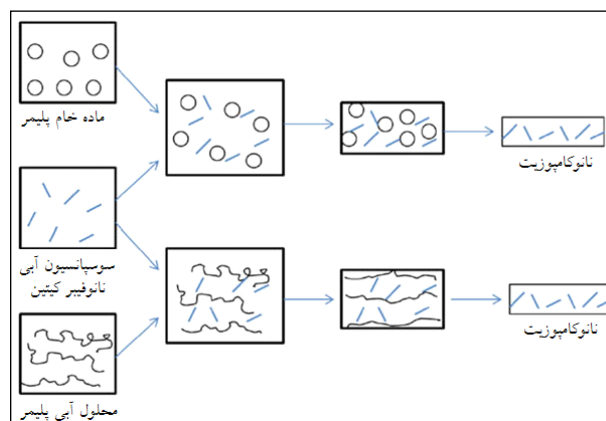
۲-۵- خواص کاربردی نانوکامپوزیتهای پلیمر/ CNC

۱-۲-۵- خواص مکانیکی

ویژگی‌های مکانیکی در نانوکامپوزیتهای تقویت شده با CNC در بسیاری از سیستمهای پلیمر/ CNC بهبود قابل توجهی نشان داده است. عوامل متعددی از جمله دمای انتقال شیشه ای ماتریس پلیمری، سطح منظر (نسبت L/D نانو فیبرهای کیتین، غلظت CNC و روش‌های تولید نانوکامپوزیت، از جمله عواملی می‌باشند که بر روی اثر تقویت کنندگی CNC در نانوکامپوزیتها موثر بوده‌اند [۳۹].

اثر تقویت کننده به میزان زیادی به سطح منظر (نسبت طول به عرض) نانو کریستال بستگی دارد و معمولاً نسبت طول به عرض بالاتر منجر به اثر تقویت کنندگی بیشتر می‌شود. میزان CNC افزوده شده نقش مهمی در بهبود خواص کششی نانو کامپوزیت دارد. مقدار CNC افزوده شده با توجه به ماتریس پلیمر و منشأ نانو کریستال، متفاوت بوده و معمولاً کمتر از ۵٪ وزنی میباشد. Chang و همکاران [۴] تأثیر افزودن CNC تا ۵٪ وزنی را بر روی خواص مکانیکی فیلم نشاسته مورد بررسی قرار داده و مشاهده نمودند که با افزایش میزان CNC، استحکام کششی فیلم افزایش یافته و انعطاف پذیری و درصد ازدیاد طول آن کاهش می‌یابد. در مقادیر بالاتر، نانو کیتین تمایل به توده ای شدن دارد که اثر منفی بر روی خواص مکانیکی می‌گذارد [۴].

روش برای تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری مختلفی شامل پلی (styrene-acrylate butyl-co) [۲۶]، پلی کاپرولاکتون [۲۷]، لاستیک طبیعی [۲۸]، پروتئین ایزوله سویا [۲۹]، پلی وینیل الکل [۳۰]، کیتوزان [۳۱]، آلژینات [۳۲]، نشاسته [۳۳]، هیالورونان- ژلاتین [۳۴]، پلی اورتان [۳۵] که حاوی CNC بوده‌اند استفاده شده است.



شکل ۵- مراحل روش حلال برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر/ CW [۲۶]

۲-۱-۵- روش خشک کردن انجمادی و پرس داغ

از روش خشک کردن انجمادی و پرس داغ نیز برای تولید نانوکامپوزیتهای پلیمر/ CNC استفاده شده است. در این روش نیز، مخلوط پلیمر و CNC در محیط آبی آماده می‌شود. سپس پودر نانوکامپوزیت به روش خشک کردن انجمادی تهیه شده و پودر حاصل به روش پرس داغ به فیلم تبدیل می‌شود [۳۶ و ۲۷]. این روش تنها زمانی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد که از یک پلیمر ترموپلاستیک به عنوان ماتریس استفاده شده باشد. اگر پلیمری که قابلیت ایجاد اتصال عرضی را داشته و یا در دمای پایین تر از دمای ذوب خود تجزیه می‌شود، به عنوان پلیمر ماتریس مورد استفاده قرار بگیرد، از آنجایی که نمی‌توان آنها را تحت پرس گرم قرار داد بنابراین نانوکامپوزیتهای حاوی CNC آنها را نمی‌توان با این روش تهیه نمود. نانو کامپوزیتهای پلیمر/ CNC تولید شده با دو روش فوق به دلیل مورفولوژی متفاوت کامپوزیت و برهمکنش متفاوت بین فیبرها و رشته‌های پلیمر، معمولاً ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی متفاوتی از خود نشان می‌دهند.

۳-۱-۵- روش پیوند زنی پلیمر

روش عاری از حلال به نام "graft from"، برای تهیه نانوکامپوزیت whisker کیتین پیوند شده با پلی کاپرولاکتون (PCL-G-CW) استفاده شده است [۳۷]. پودر فیبرکیتین بوسیله خشک کردن انجمادی سوپانسیون فیبرکیتین بدست آمد. سپس نانوکامپوزیت PCL-G-CW بوسیله روش پلیمریزاسیون حلقه گشای کاپرولاکتون در حضور نانو فیبر کیتین تولید شد. محصولات به دست آمده با این روش با گرما شکل دهی می‌شوند. عیب این روش پایین بودن میزان نانو فیبر کیتین مورد استفاده است (کمتر از ۲٪ وزنی). اگر مقدار نانو فیبر کیتین بالا باشد، PCL با وزن مولکولی بالا حاصل نمی‌شود. بنابراین، تقویت قابل توجه پلیمر با چنین مقدار کمی از نانوفیبر کیتین ممکن است حاصل نشود.

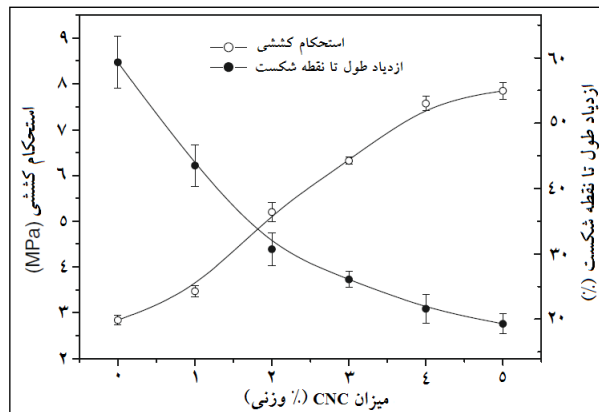
تقویت شده، نانو فیبر کیتین را به هیالورونان ژلاتین اضافه نموده و مسمومیت زایی آن را بررسی کردند. نتایج نشان داد که با افزودن ۱۰٪ وزنی CNC، داربست نانوکامپوزیتی بیشترین میزان بقا سلولی را (حتی بالاتر از داربست فاقد نانو ذره) دارا میباشد. نتایج بررسیها نشان می‌دهند که CNC غیر سمی بوده و می‌تواند در مواد زیست پزشکی مورد استفاده قرار بگیرد. یکی از مزایای استفاده از نانوکریستال‌های پلی ساکاریدی در مقایسه با نانو پرکننده‌های غیر آلی، قابلیت تجزیه بیولوژیکی آنها هست که باعث می‌شود به خصوص در تقویت نانوکامپوزیتهای ترموپلاستیک زیست تخریب پذیر به دلیل زیست تخریب پذیری کامل، بسیار مورد توجه باشند.

۶- نتیجه گیری

مشابه سایر نانوذرات آلی، نانو کریستال کیتین نیز بدلیل چگالی کم، عدم سمیت، زیست تخریب پذیری، سازگاری بالا و امکان اصلاح آسان سطح در طی سالهای اخیر بسیار مورد توجه مراکز دانشگاهی و صنعتی قرار گرفته است. تأثیر مثبت این نانوذره در بهبود خواص فیزیکوشیمیایی پلیمرها، تولید آسان و کم هزینه‌ی آن و زیست تخریب پذیری بالا و اثرات منفی زیست محیطی کمتر، باعث رونق استفاده از نانوکریستال کیتین در تولید نانوکامپوزیت‌ها شده است و تصور می‌شود در آینده، کاربردهای گسترده‌ای در بسیاری از زمینه‌های دیگر از جمله تولید لوازم آرایشی و بهداشتی، استفاده بعنوان ترکیب ضد میکروبی در صنایع غذایی، استفاده بعنوان نانوحامل در داروسازی، کاربرد در مهندسی پزشکی و غیره پیدا کند.

۷- منابع

1. Sorrentino, A., Gorrasi, G. & Vittoria, V., (2007). Potential perspectives of bio nanocomposites for food packaging applications. Trends in Food Science & Technology. 18, 84-95.
2. Gindl, W. & Keckes, J., (2005). All-cellulose nanocomposite. Polymer. 46, 10221-10225.
3. Bordes, P., Pollet, E. & Averous, L., (2009). Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. Progress in Polymer Science. 34, 125-155.
4. Chang, p., Jian, R., Yu, J. & Ma, X., (2010). Starch-based composites reinforced with novel chitin nanoparticles. Carbohydrate Polymers. 80, 420-425.
5. Favier, V., Chanzy, H. & Cavaille, J.Y., (1995). Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. Macromolecules. 28, 6365-6367.
6. Habibi, Y., Lucia, L.A. & Rojas, O., (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. Chemical Reviews. 110, 3479-3500.
7. Chen, L., Zhu, M.F., Song, L.Y., Yu, H., Zhang, Y., Chen, Y.M. & Adler, H., (2004). Crystallization behavior and thermal properties of blends of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-valerate) and poly(1,2-



شکل ۶: تأثیر غلظت نانوکریستال کیتین بر روی خواص مکانیکی (استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست) فیلم نشاسته [۴]

۳-۲-۵- خواص بازدارندگی

خواص بازدارندگی یک پلیمر از اهمیت زیادی برخوردار است چراکه با جلوگیری از فساد میکروبی، اکسیداسیون و نفوذ رطوبت، ماندگاری محصول داخل بسته را افزایش می‌دهد [۴۰]. خواص بازدارندگی نانوکامپوزیت پلیمر CNC به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار نگرفته است. Chang و همکاران [۴] نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) کامپوزیت نشاسته نرم شده با گلیسرول حاوی CNC را بررسی کرده و نشان دادند که WVP نانو کامپوزیت، زمانی که مقدار CNC اضافه شده، ۱ تا ۳ درصد وزنی باشد بطور معنا داری کاهش می‌یابد. بازدارندگی نسبت به بخار آب، به ایجاد مسیر پر پیچ و خم توسط فیبرهای کیتین برای عبور مولکولهای آب از عرض نانو کامپوزیت نسبت داده می‌شود [۴].

۴-۲-۵- خواص حرارتی

گزارش شده است که دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر، مستقل از غلظت نانو کیتین می‌باشد. با این وجود Tg پلیمر پایه، معمولاً پایین تر از Tg نانوکامپوزیت حاوی CNC تهیه شده با روش تبخیر حلال است. افزایش Tg بدلیل قرار گیری کیتین در بین رشته‌های پلیمر و محدود کردن حرکت مولکولها در زنجیره پلیمر می‌باشد [۲۷]. در مورد مقاومت حرارتی نانوکامپوزیت پلیمر/CNC، بیشتر مطالعات نشان می‌دهد که افزودن نانو کیتین به ماتریس پلیمر مقاومت حرارتی پلیمر را به مقدار جزئی بهبود می‌دهد. بویژه زمانی که مقدار نانو کیتین کمتر از ۱۰٪ وزنی باشد [۳۱ و ۳۴]. تعداد اندکی از مطالعات نشان می‌دهند که زمانی که مقدار CNC به اندازه کافی بالا باشد، برای مثال ۳۰٪ وزنی، افزایش قابل توجهی در مقاومت حرارتی ایجاد خواهد شد. بهبود مقاومت حرارتی به افزایش برهمکنش پلیمر- نانوکیتین و تشکیل شبکه مستحکم نانو کیتین با افزایش مقدار کیتین، نسبت داده می‌شود [۴۰-۴۳].

۵-۲-۵- سایر ویژگیها

به دلیل دارا بودن اثر تقویت کنندگی، نانو ذرات کیتین به داخل بعضی از مواد با کاربرد پزشکی مانند هیدروژل و داربست نیز افزوده می‌شوند. در این کاربرد مواد باید خاصیت مسمومیت زایی برای سلول نداشته باشند. Hariraksapitak و همکاران [۳۴] به منظور ساخت داربست نانوکامپوزیتی

- and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*. 34, 641–678.
21. Li, J., Revol, J.F., Marchessault, R.H., (1997). Effect of degree of deacetylation of chitin on the properties of chitin crystallites. *Applied Polymer Science*. 65, 373–380.
22. Montanari, S., Rountani, M., Heux, L. & Vignon, M.R., (2005). Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation. *Macromolecules*. 38, 1665–1671.
23. Fan, Y.M., Saito, T. & Isogai, A., (2010). Individual chitin nano-whiskers prepared from partially deacetylated α -chitin by fibril surface cationization. *Carbohydrate Polymers*. 79, 1046–1051.
24. Zhao, H. P., Feng, X.-Q. & Gao, H. (2007). Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials. *Applied Physics Letters*. 90, 073112.
25. Min, B.-M., Lee, S.W., Lim, J.N., You, Y., Lee, T.S., Kang, P.H. & Park, W.H., (2004). Chitin and chitosan nanofibers: electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers. *Polymer*. 45, 7137–7142.
26. Paillet, M. & Dufresne, A., (2001). Chitin whiskers reinforced thermoplastic nanocomposites. *Macromolecules*. 34, 6527–6530.
27. Morin, A. & Dufresne, A., (2002). Nanocomposites of chitin whiskers from *Riftia* tubes and poly(caprolactone). *Macromolecules*. 35, 2190–2199.
28. Nair, K.G. & Dufresne, A., (2003). Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. *Biomacromolecules*. 4, 657–665.
29. Lu, Y.S., Weng, L.H. & Zhang, L.N., (2004). Morphology and properties of soy protein isolate thermoplastics reinforced with chitin whiskers. *Biomacromolecules*. 5, 1046–1051.
30. Junkasem, J., Rujiravanit, R. & Supaphol, P., (2006). Fabrication of α -chitin whisker-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite nanofibers by electrospinning. *Nanotechnology*. 17, 4519–4528.
31. Sriupayo, J., Supaphol, P., Blackwell, J. & Rujiravanit, R., (2005). Preparation and characterization of α -chitin whisker-reinforced chitosan nanocomposite films with or without heat treatment. *Polymers*. 62, 130–136.
32. Watthanaphanit, A., Supaphol, P., Tamura, H., Tokura, S. & Rujiravanit, R., (2008). Fabrication, structure and properties of chitin whisker-reinforced alginate propandiolcarbonate). *Macromolecular Symposia*. 210, 241–250.
8. Angles, M.N. & Dufresne, A., (2001). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules*. 34, 2921–2931.
9. Ravi Kumar, M.V., (2001). A Review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*. 46, 1–27.
10. Ravikumar, M.N.V.B., (1999). Chitin and chitosan fibres: a review. *Materials Science and Engineering*. 22, 905–915.
11. Rinaudo, M., (2006a). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 31, 603–632.
12. Ifuku, S. & Saimoto, H., (2012). Chitin nanofibers: preparations, modifications, and applications. *Nanoscale*. 4, 3308–3318.
13. Revol, J.-F. & Marchessault, R.H. (1993). In vitro chiral nematic ordering of chitin crystallites. *International Journal of Biological Macromolecules*. 15, 329–335.
14. Lu, Y., Weng, L. & Zhang, L., (2004). Morphology and properties of soy protein isolate thermoplastics reinforced with chitin whiskers. *Biomacromolecules*. 5, 1046–1051.
15. Muzzarelli, A. and Muzzarelli, C., “Chitin nanofibrils” In: *Chitin and Chitosan: Research Opportunities and Challenges*, Dutta, P.K., New Age International, New Delhi, India, 2005.
16. Fan, Y., Saito, T. & Isogai, A., (2008a). Chitin nanocrystals prepared by TEMPO mediated oxidation of α -chitin. *Biomacromolecules*. 9, 192–198.
17. Peesan, M., Rujiravanit, R. & Supaphol, P., (2003). Characterization of Beta- Chitin/Poly(vinyl alcohol) Blend Films. *Polymer Testing*. 22, 381–387.
18. Diaz-Rojas, E. I., Arguelles-Monal, W. M., Higuera-Ciajara, I., Hernandez, J., Lizardi-Mendoza, J. & Goycoolea, F. M., (2006). Determination of chitin and protein contents during the isolation of chitin from shrimp waste. *Macromolecular Bioscience*. 6, 340–347.
19. Rashidova S., Milusheva R.Y., Voropaeva N.L., Pulatova, S.R., Nikonovich G. & Ruban, I.N., (2004). Isolation of Chitin from a Variety of Raw Materials, Modification of the Material, and Interaction of its Derivatives with Metal Ions. *Chromatographia*. 59, 783–786.
20. Pillai, C.K.S., Paul, W. & Sharma, C.P., (2009). Chitin



38. Yuan, H.H., Nishiyama, Y., Wada, M. & Kuga, S., (2006). Surface acylation of whiskers by drying aqueous emulsion. *Biomacromolecules*. 7, 696–700.
39. Dubief, D., Samain, E. & Dufresne, A., (1999). Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly(b-hydroxyoctanoate) nanocomposite materials. *Macromolecules*. 32, 5765–5771.
40. Paul, D.R. & Robeson, L.M., (2008). Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*. 49, 3187–3204.
41. Le Corre, D., Bras, J. & Dufresne, A., (2010). *Biomacromolecules*. 11, 1139–1153.
42. Yu, J., Yang, J., Liu, B. & Ma, X., (2009). Preparation and characterization of glycerol plasticized pea starch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites. *Bioresource Technology*. 100, 2832–2841.
43. Zeng, M., Gao, H. N., Wu, Y. Q., Fan, L. R. & Li, A. P., (2010). *Macromolecular Science*. 47, 867–876.
- nanocomposite fibers. *Applied Polymer Science*. 110, 890–899.
33. Chang, P.R., Jian, R.J., Yu, J.G. & Ma, X.F., (2010). Chitin whiskers: an overview. *Carbohydrate Polymers*. 80, 420–425.
34. Hariraksapitak, P. & Supaphol, P., (2010). Preparation and properties of a-chitin-whisker reinforced hyaluronangelatin nanocomposite scaffolds. *Applied Polymer Science*. 117, 3406–3418.
35. Huang, J., Zou, J.W., Chang, P.R., Yu, J.H. & Dufresne, A., (2011). New waterborne polyurethane based nanocomposites reinforced with low loading levels of chitin whisker. *Express Polymer Letters*. 5, 362–373.
36. Wu, X., Torres, F.G., Vilaseca, F. & Peijs, T., (2007). Influence of the processing conditions on the mechanical properties of chitin whisker reinforced poly(caprolactone) nanocomposites. *Biobased Materials and Bioenergy*. 1, 341–350.
37. Feng, L., Zhou, Z., Dufresne, L., Huang, J., Wei, M. & An, L.J., (2009). Structure and Properties of New Thermoforming Bionanocomposites Based on Chitin Whisker-Graft Polycaprolactone. *Applied Polymer Science*. 112, 2830–2837.