

نانوتقویت‌کننده‌های آلی مورد استفاده در تولید بسته‌بندی‌های نانوجندسازه

هادی الماسی^{۱*}، سعیده عزیزی^۲

۱- دانشیار علوم و صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه

پیام‌نگار: h.almasi@urmia.ac.ir

چکیده

استفاده از پرکننده‌ها یکی از راهکارهای تقویت خواص پلاستیک‌ها به‌شمار می‌رود. نانوتقویت‌کننده‌ها دسته‌ای از مواد پرکننده هستند که دارای ابعادی زیر ۱۰۰ نانومتر هستند و به تولید نانوجندسازه‌ها (کامپوزیت) منجر می‌شوند. نانوتقویت‌کننده‌های مورد استفاده در تولید بسته‌بندی‌های نانوجندسازه به دو دسته آلی و معدنی تقسیم می‌شوند. از نانومواد آلی می‌توان به نانوبلور سلولز، نانوالیاف کیتین و کیتوزان و هم‌چنین نانوذرات نشاسته اشاره نمود. در این مقاله مروری، ساختار و ویژگی‌های نانوپرکننده‌های آلی تشریح شده‌است و هم‌چنین تأثیر آنها در بهبود خواص کاربردی بَسپارها و بیوسپارها که در سال‌های اخیر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، بررسی شده و به بیان مهم‌ترین نتایج این پژوهش‌ها پرداخته شده‌است. هم‌چنین به کارگیری این نانومواد در تولید نانوجندسازه‌ها، رویکردهای نوینی پیدا کرده‌است؛ مانند استفاده در تثبیت زیما‌یه‌ها (آنزیم) و تولید نانوامیزت‌بارها (نانوهیبریدها). هم‌چنین در این مقاله، کاربردهای جدید نانومواد آلی که مسیر آینده پژوهش در این زمینه را مشخص می‌سازد، مورد بررسی قرار گرفته‌است.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۲/۲۹

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۶/۲۴

شماره صفحات: ۳۲ تا ۵۱

کلیدواژه‌ها: نانوتقویت‌کننده،

مواد آلی، بسته‌بندی نانوجندسازه،

ساختار شیمیایی، خواص کاربردی

۱. مقدمه

پلاستیک‌ها و مواد بَسپاری مهم‌ترین گروه مواد بسته‌بندی محصولات غذایی به‌شمار می‌روند. با وجود ویژگی‌های مطلوب پلاستیک‌ها نسبت به سایر مواد بسته‌بندی، کاستی اصلی این مواد، نفوذپذیری ذاتی آن‌ها نسبت به گازها و مولکول‌های کوچک است، هر چند که شدت این نفوذپذیری در بَسپارهای مختلف متفاوت است.

حتی زیست‌بَسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر که به‌عنوان جایگزین بَسپارهای هم‌نهشتی (سنتری) معرفی شده‌اند نیز دارای کاستی‌هایی هستند که مهم‌ترین آنها ویژگی آب‌دوستی و وابستگی شدید خواص زیست‌بَسپارها به نم نسبی محیط است؛ به‌طوری‌که با تغییر شرایط محیط نگهداری ماده غذایی، ویژگی‌های این نوع مواد بسته‌بندی به‌طور چشمگیری دچار تغییر می‌گردد. افزایش نفوذپذیری نسبت به گازها و تضعیف خواص مکانیکی و حرارتی از جمله تغییرات

* ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده کشاورزی، گروه صنایع غذایی

هرکدام از آن‌ها روی تقویت خواص کاربردی بَسپارهای مختلف ذکر شده‌است. افزون بر این، استفاده از این ترکیبات در تولید مواد بسته‌بندی برای کاربردهایی غیر از تقویت خواص فیزیکی بَسپارها و زیست‌بَسپارها معرفی و به برخی از مهمترین این کاربردها اشاره شده‌است.

۲. تعریف و ساختار نانوچندسازه‌ها

نانوچندسازه‌ها سیستم‌های دوفازی متشکل از بستر و پرکننده هستند که دست کم یکی از ابعاد فاز پرکننده بین ۱-۱۰۰ نانومتر می‌باشد [۱]. در تولید نانوچندسازه‌ها از مقادیر کمی نانوذره (کمتر از ۵٪ وزنی) با نسبت بُعد^۳ بالا (بالای ۳۰۰) استفاده می‌شود [۲]. نسبت بُعد، نسبت بین بزرگترین بُعد یک ماده به کوچکترین بُعد آن را نشان می‌دهد و معیاری برای سنجش سطح آزاد نانوذرات است. اندیشه اولیه تولید نانوچندسازه‌های بَسپاری به سال ۱۹۸۶ برمی‌گردد؛ در آن سال، واحد تحقیق و توسعه شرکت ماشین‌سازی تویوتا به این نتیجه رسید که با افزودن ۵٪ نانورس به بَسپار نایلون-۶ می‌توان بَسپاری مستحکم، مقاوم در برابر آتش و در عین حال سبک تولید کرد [۳]. این فناوری روز به روز گسترش پیدا کرد به طوری که تا به امروز، تولید نانوچندسازه‌ها با استفاده از انواع مختلف بَسپارها و زیست‌بَسپارها مورد آزمون قرار گرفته و همچنین تأثیر طیف گسترده‌ای از انواع مختلف نانوپرکننده‌ها^۴ بر روی خواص نانوچندسازه‌ها بررسی شده‌است.

مهم‌ترین هدف استفاده از نانوذرات به‌عنوان تقویت‌کننده، بهبود ویژگی‌های چندسازه‌ها با حذف کاستی‌های ذرات در بُعد درشت‌مقیاس است. با تغییر ابعاد فاز تقویت‌کننده، تغییرات مهمی صورت می‌پذیرد؛ سطح مخصوص از چندمتر مربع بر گرم به چندصد متر مربع بر گرم، افزایش می‌یابد. متوسط فاصله بین ذرات با کاهش اندازه آنها کاهش یافته و برهم‌کنش‌های بیشتری را موجب می‌شوند. در نتیجه بهبود ویژگی‌های نانوچندسازه‌ها در حضور مقادیر کمی از پرکننده صورت می‌گیرد و خواص بَسپار یا زیست‌بَسپار به‌طور قابل توجهی بهبود می‌یابد [۴].

به‌طور کلی، به‌دلیل کاهش اندازه ذرات فاز پرکننده، استفاده از نانوتقویت‌کننده‌ها باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی و

نامطلوب زیست‌بَسپارها در اثر جذب نم است. تاکنون روش‌های مختلفی برای تقویت خواص کاربردی مواد بسته‌بندی پیشنهاد شده‌است. جدیدترین تحول در علم بَسپار به ورود فناوری نانو در این عرصه مربوط می‌شود.

نانو در زبان یونانی به معنای کوتوله است؛ یک نانومتر برابر یک میلیاردم متر است و نانوذرات، موادی به ابعاد ۱-۱۰۰ نانومتر هستند. این ذرات نسبت به حالتی که اندازه‌ای در حد میکرومتر و بیشتر دارند، ویژگی‌های متفاوتی نشان می‌دهند و این ویژگی‌های جدید، که در نتیجه تفاوت اندازه حاصل شده‌است، شامل مواردی از قبیل فعالیت زیستی، فعالیت شیمیایی، استحکام فیزیکی، هدایت الکتریکی، ویژگی‌های مغناطیسی و نوری است.

استفاده از فناوری نانو در زمینه علم بَسپار به تولید بَسپارهای نانوچندسازه^۱ منجر شده است؛ در این نوع بسته‌بندی‌ها، تقویت‌کننده‌هایی در مقیاس نانو با بَسپار مورد نظر ترکیب می‌شوند. توزیع یکنواخت نانوذرات و ایجاد اتصال با رشته‌های بَسپار به تقویت ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی و حرارتی لایه (فیلم) بسته‌بندی منجر می‌شود. نانوتقویت‌کننده‌ها^۲ براساس ماهیت شیمیایی خود، به دو دسته آلی و معدنی تقسیم می‌شوند. امروزه با توجه به اهمیت استفاده از ترکیبات طبیعی در فرمولاسیون مواد بسته‌بندی، باهدف افزایش قابلیت استفاده از نانومواد آلی در ترکیب با بَسپارهای همنهشتی، مطالعاتی روی تغییر ساختار شیمیایی و اصلاح سطحی آنها در حال انجام است. همچنین اکنون هدف استفاده از نانومواد آلی، به فراتر از تقویت خواص فیزیکی سوق پیدا کرده است و از این مواد در طراحی زیست‌حسگرهای مورد استفاده در بسته‌بندی‌های هوشمند، تولید نانوآمیزتبارها و حمل نانوذرات و ترکیبات دارای خاصیت ضد میکروبی و همچنین به‌عنوان حامل نانوذرات مغناطیسی برای استفاده در برخی کاربردهای خاص بهره گرفته می‌شود. این طیف وسیع کاربرد نانومواد آلی، آینده روشنی را پیش روی این دسته از ترکیبات قرار داده است که کاربردهای بالقوه‌ای برای این مواد در آینده پیش‌بینی می‌شود.

در این مقاله مروری، انواع نانوتقویت‌کننده‌های آلی و زیست‌تخریب‌پذیر مورد استفاده در تولید بسته‌بندی‌های نانوچندسازه معرفی و ساختار آن‌ها بررسی شده‌است، همچنین تأثیر

3. Aspect Ratio
4. Nanofillers

1. Nanocomposites
2. Nanoreinforcements

نانوذرات اکسید فلزی مانند ZnO و TiO₂ و نانونقره در این دسته قرار می‌گیرند.

۳-۲ نانولوله‌ها^۲

به نانوموادى اطلاق می‌شود که دو بُعد آنها در حد نانو است و بُعد سوم اندازه‌ای بزرگتر دارد که باعث می‌شود آن ترکیب، ساختاری کشیده و رشته‌ای پیدا کند. به این دسته از مواد نانولوله، نانومیل^۳، نانوالیاف^۴ یا ویسکر^۵ نیز اطلاق می‌شود. نانولوله‌های کربنی و نانویسکر سلولز نمونه‌هایی از این دسته از نانومواد هستند.

۳-۳ نانولایه‌ها^۶

موادى که تنها یک بُعد آنها در اندازه نانو باشد با عنوان نانولایه یا نانوصفحه^۷ شناخته می‌شوند. این دسته از نانومواد به شکل ورقه‌هایی هستند که ضخامت آنها در حد چند نانومتر است در حالی که طول آنها ممکن است به صدها تا هزاران نانومتر برسد. نانورس (سیلیکات‌های لایه‌ای) و هیدروکسیدهای دولایه نمونه‌هایی از نانولایه‌ها به‌شمار می‌روند.

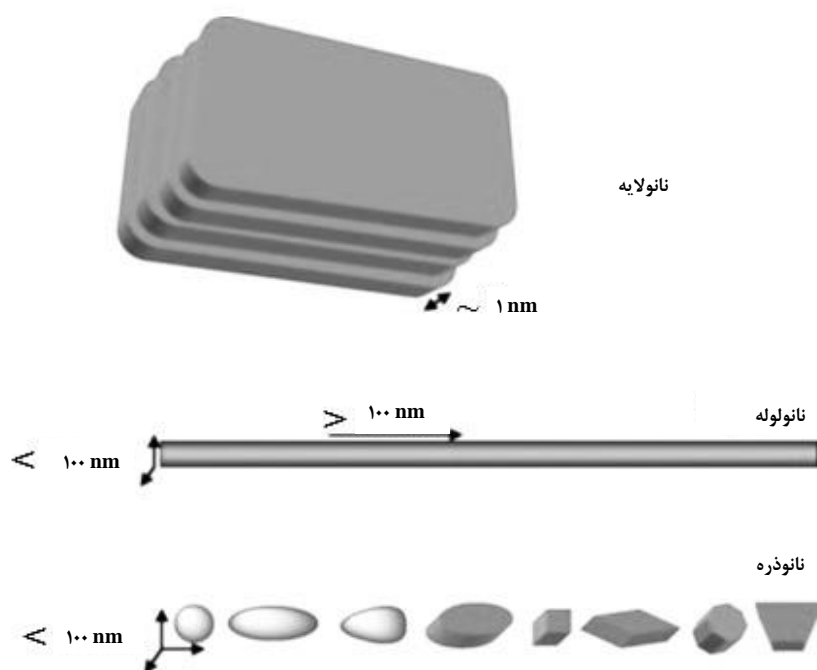
حرارتی نانوجندسازها در مقایسه با بسپارهای خالص و حتی ریزچندسازها می‌شود. این اثرات مربوط به بالابودن نسبت بُعد و ناحیه بین سطحی در نانوجندسازها است. با کاهش اندازه ذرات پرکننده از ابعاد ریز به نانو، نسبت سطح به حجم آنها افزایش یافته و در نتیجه در غلظت برابر می‌توانند اثر تقویت‌کنندگی بیشتر و گسترده‌تری در بستر بسپار داشته باشند.

۳. انواع نانوتقویت‌کننده‌ها از نظر شکل هندسی

با توجه به اهمیت اندازه نانوپرکننده‌ها در تعیین خواص کاربردی آنها، انواع نانومواد و نانو ساختارهای مختلف را می‌توان براساس ابعاد آنها به سه دسته تقسیم کرد (شکل (۱)) [۵]:

۳-۱ نانوذرات^۱

هنگامی که هر سه بُعد یک‌ماده اندازه‌ای کمتر از ۱۰۰ نانومتر داشته باشد، به این نوع نانومواد، نانوذره اطلاق می‌شود. در واقع آنها کوچکترین نانومواد برشمرده می‌شود. اکثر نانوذرات معدنی از جمله



شکل ۱. طبقه‌بندی شکل‌های مختلف نانومواد براساس اندازه ابعاد آنها [۵].

1. Nanoparticles
5. Whisker

2. Nanotubes
6. Nanolayers

3. Nanorod
7. Nanosheet

4. Nanofiber

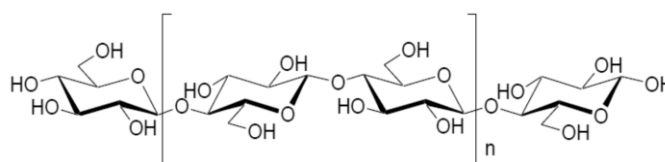
۴. انواع نانوتقویت‌کننده‌های آلی مورد استفاده در نانوجندسازها

۴-۱ نانوذرات سلولزی

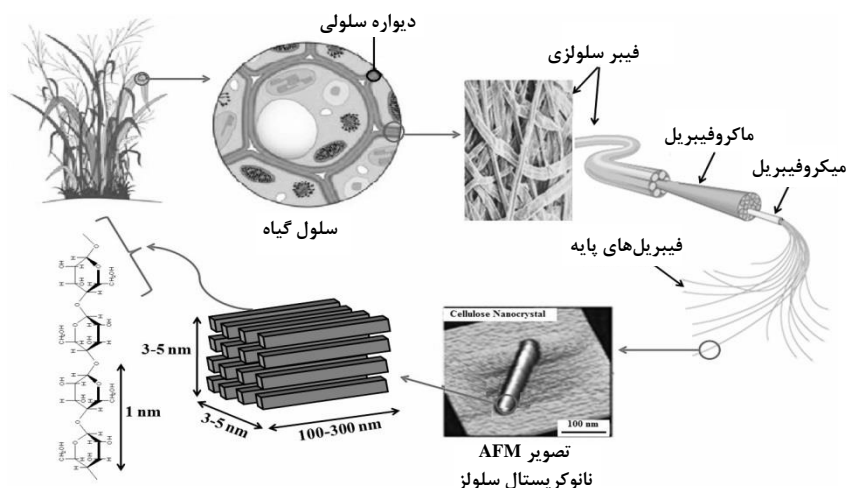
۴-۱-۱ ساختار و ویژگی‌ها

سلولز فراوان‌ترین بسپار طبیعی موجود بر روی زمین است؛ این ترکیب نیمه‌بلورین به‌عنوان ماده اصلی اسکلت ساختمانی در گیاهان عالی و پست، برخی از آمیب‌ها و حیوانات دریایی، باکتری‌ها و کپک‌ها هم‌نهشت می‌شود. سلولز چندقندی خطی متشکل از واحدهای β -D-گلوکوپیرانوز است که با اتصالات ۴- β به یکدیگر متصل شده‌اند (شکل (۲)). درجه بسپارش واحدهای گلوکوپیرانوز در سلولز چوب حدود ۱۰۰۰۰ واحد و در سلولز پنبه حدود ۱۵۰۰۰ واحد است. هر تکپار سلولز دارای سه گروه هیدروکسیل است که قادرند پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی برقرار نمایند. این پیوندهای هیدروژنی، باعث افزایش نظم و انسجام در آرایش زنجیرها شده، در سلولز ساختار بلورین به‌وجود می‌آورند [۶]. یک گیاه، از سلول‌هایی تشکیل شده‌است که دیواره سلولی آن را الیاف سلولزی تشکیل می‌دهند. الیاف سلولزی از لایه‌های مختلفی

تشکیل شده‌است که این لایه‌ها شامل درشت‌لیفچه‌های سلولزی پیوسته‌ای هستند که در ماتریکسی از همی‌سلولز و لیگنین غوطه‌ورند. درشت‌لیفچه سلولز شامل اجتماع ریزلیفچه‌های سلولزی است که از طریق گسستن الیاف سلولزی حاصل از دیواره‌های سلولی گیاهی، به‌دست می‌آید (شکل (۳)). ریزلیفچه‌های سلولزی، واحدهای تشکیل‌دهنده درشت‌لیفچه‌های سلولزی هستند که ضخامتی در حدود ۱۰-۲ نانومتر و دامنه طولی مختلف از ۱۰۰ نانومتر تا چند میکرومتر، بسته به منبع سلولز دارند. از اجتماع حدود ۲۰ ریزلیفچه، درشت‌لیفچه تشکیل می‌شود. زنجیرهای سلولزی، طی زیست‌هم‌نهشت در ریزلیفچه‌ها، سازمان‌یافته‌اند و در واقع ریزلیفچه‌ها ترکیب ساختاری اصلی بافت‌های سلولزی به‌شمار می‌آیند. ریزلیفچه‌ها نیز خود از لیفچه‌های پایه^۱ تشکیل شده‌اند. درحقیقت زنجیرهای سلولزی مجاور هم، از راه پیوندهای هیدروژنی، اجتماع یافته و لیفچه‌های پایه را تشکیل داده‌اند [۷]. لیفچه‌های پایه منفرد، شامل دو بخش بلورین و نابلورین (آمورف) هستند و سلولز طبیعی معمولاً به‌میزان ۸۰-۵۰ درصد بلوری است.



شکل ۲. ساختمان شیمیایی سلولز [۶].



شکل ۳. طرح الگوواره سلولز دیواره سلولی و ساختار لیفچه‌ها [۷].

1. Elementary Microfibril

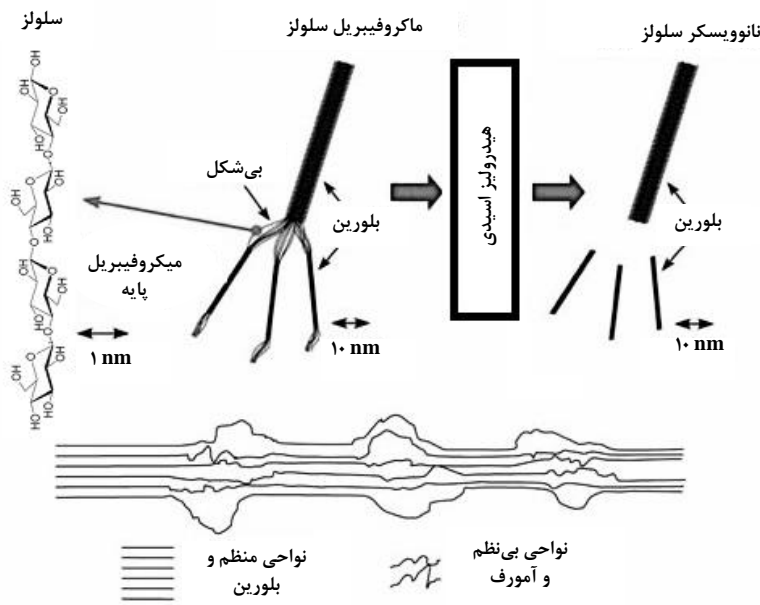
نانوپرکننده‌های سلولزی بسته به ابعادشان به دو دسته تقسیم می‌شوند:

- نانووایسکر سلولزی^۱ (CNW) یا نانوبلور سلولزی^۲ (CNC)
- نانوالیاف سلولزی^۳ (CNF) یا سلولز ریزلیفچه^۴ (MFC)

به لیفچه‌های پایه که در واقع شامل اجتماعی از نواحی بلورین نابلورین سلولز هستند، نانوالیاف اطلاق می‌شود. در حالی که پس از شکستن ساختار طویل لیفچه و حذف نواحی نابلورین، بلورهای ایزوله شده که دارای ساختار سوزنی هستند، نانووایسکر سلولز یا نانوبلور سلولز نامیده می‌شوند [۸]. نانوالیاف سلولز (CNF) یا سلولز ریزلیفچه (MFC) شامل رشته‌های لیفچه‌ای مجزاست که تخریب و تجزیه محدودی در ساختار طولی آن رخ داده است؛ در مقایسه با نانووایسکرهای راست و خطی، CNFها نانوذراتی طویل و انعطاف‌پذیر هستند. قطر CNF بسته به منبع و روش تولید آن، بین ۱۰-۱۰۰ نانومتر است و طول آن به چند میکرومتر می‌رسد. CNF دارای توالی نسبتاً منظمی از نواحی نابلورین و بلورین است. ضریب کشسان ریزلیفچه‌های سلولزی تولیدشده با روش‌های مختلف، با استفاده از AFM بین ۱۴۰-۱۵۰ گیگاپاسکال حساب شده است. CNF در مقایسه با نانوبلور سلولز هر چند که نواحی نابلورین بیشتر و در نتیجه ضریب کشسان کمتری دارد، اما به دلیل دارا بودن طول بیشتر، نسبت بُعد بالاتری دارد؛ بنابراین می‌تواند به عنوان یک نانوپرکننده

مطلوب در تولید نانوچندسازه‌ها مطرح باشد [۹]. نانوبلور سلولز کوچک‌ترین جزء ساختاری گیاهان است و در واقع از تجزیه نانوالیاف سلولز حاصل می‌شود. با تجزیه نواحی نابلورین سلولز در ساختمان یک لیفچه پایه، نواحی بلورین کوچک‌تر باقی می‌مانند که به آنها نانووایسکر (CNW) یا نانوبلور سلولز (CNC) اطلاق می‌شود. بنابراین اندازه طولی CNW کمتر از CNF بوده و نسبت بُعد آن پایین‌تر خواهد بود. در مقابل، به دلیل حذف نواحی نابلورین و باقی ماندن نواحی بلورین با آرایش یافتگی منظم، ضریب کشسان و خواص مکانیکی CNW بیشتر از CNF است و از این جهت می‌تواند برای استفاده به عنوان نانوپرکننده مناسب‌تر باشد [۸].

برای تولید نانوبلور سلولز، روش‌های مختلفی وجود دارد؛ اما متداول‌ترین روش مورد استفاده، آبکافت اسیدی است. در این روش، ماده اولیه سلولزی (مانند چوب، لینتر پنبه و غیره) تحت تیمار اسیدی همراه با حرارت قرار می‌گیرد. ساختمان نامنظم مولکول‌های سلولز در مناطق نابلورین، حساس به اسید است و عمل آبکافت در این قسمت انجام می‌گیرد. اسید موجب آبکافت نواحی نابلورین سلولز و حذف لیگنین و همی سلولز می‌شود و باعث ایجاد اجزاء باقی مانده شدیداً بلورین می‌شود که نانو ویسکر سلولز نامیده می‌شوند (شکل (۴)) [۱۰].



شکل ۴. طرح الگوواره آبکافت اسیدی لیفچه‌های سلولز و تولید نانوبلور سلولز [۴].

۴-۱-۲ خواص نانوجندسازهای حاوی نانوذرات سلولزی

استفاده از نانوذرات سلولزی (نانوویسکر یا نانوالیاف) در تولید نانوجندسازها یکی از مباحث جدید در علم بسپار است. نانوذرات سلولزی، نسبت به سایر نانوپرکننده‌ها دارای برتری‌های بسیاری هستند، از جمله فراوانی و سهولت دسترسی، قیمت پایین و هزینه تولید کمتر، استخراج از منابع تجدیدپذیر، چگالی پایین و وزن سبک‌تر، زیست‌تخریب‌پذیری، تنوع گسترده در شکل، اندازه و منبع تولید، دارا بودن سطح فعال و واکنش‌پذیر و سهولت اصلاح سطحی با استفاده از واکنش‌گرهای مختلف. نانوذرات سلولزی برای استفاده به‌عنوان نانوتقویت‌کننده کاستی‌هایی نیز دارند؛ مانند جذب نم بالا، ناسازگاری با بسترهای بسپاری آب‌گریز و محدودیت در دمای فرایند [۸].

امروزه نانومواد سلولزی به‌طور گسترده در تولید پلاستیک‌های نانوجندساز استفاده می‌شوند؛ برای اولین بار گروهی از محققان، در سال ۱۹۹۴ آغازگر تولید نانوجندسازهای سلولزی شده‌اند. این محققین با استفاده از روش حلال، موفق به تولید نانوجندسازهایی با پخش یکنواخت و بهبود مشخص در استحکام مکانیکی، حتی در مقادیر بسیار کم نانوبلور سلولز شدند [۷]. در سال ۱۹۹۵ فاولیر^۱ و همکاران با استفاده از نانوذرات سلولز در کویلیم بوتیل آکریلات- استایرن، تقویت قابل ملاحظه‌ای را در بسپار مذکور مشاهده نمودند. به‌طور کلی استفاده از نانوذرات سلولزی تقریباً تمامی ویژگی‌های بسپار را تحت تأثیر قرار می‌دهد که در ادامه به مهم‌ترین آنها اشاره می‌شود [۱۱].

وزن کم و سطح آزاد زیاد نانوذرات سلولز و برهم‌کنش‌های قوی هیدروژنی بین آنها و رشته‌های بسپار یا زیست‌بسپار، باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی (افزایش مدول‌ها و مقاومت به کشش) نانوجندسازها می‌شود. هم‌چنین، مدول یانگ نانوبلور سلولز بیش از ۱۵۰ گیگاپاسکال و قدرت کششی آن حدود ۱۰ گیگاپاسکال می‌باشد؛ بنابراین اضافه کردن چنین ترکیبی به بستر بسپار باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی ترکیب حاصل خواهد شد، به‌شرطی که نانوذرات سلولزی در داخل بستر بسپار انبوهه نشده و هم‌چنین قابلیت تشکیل پیوند را با رشته‌های بسپار داشته‌باشند. بنابراین سازگاری بین نانوذرات و بسپار و هم‌چنین غلظت نانوذره استفاده‌شده، عوامل مهمی در تعیین کارایی نانوذرات سلولزی در

بهبود خواص مکانیکی بسپارها و زیست‌بسپارها محسوب می‌شوند [۱۲]. رنجبریان و همکاران [۱۳] تأثیر نانوالیاف سلولز را بر روی استحکام مکانیکی لایه کازئینات سدیم بررسی کردند و نتایج آنها نشان داد که افزودن نانوالیاف سلولز تا غلظت ۵ درصد وزن لایه قادر است استحکام کششی را بیش از ۴۰ درصد افزایش دهد. جاهد و همکاران [۱۴] نیز در مورد تأثیر نانوالیاف سلولز و لیگنوسلولز بر روی خواص مکانیکی لایه کیتوزان به نتایج مشابهی اشاره نموده‌اند. مطالعات بر روی تأثیر نانوذرات سلولزی بر روی خواص مکانیکی بسپارها و زیست‌بسپارهای مختلف بسیار گسترده بوده‌است که نتایج برخی از مهم‌ترین آنها در جدول (۱) خلاصه شده‌است.

افزودن نانوپرکننده‌های سلولزی هم‌چنین قادر است ویژگی‌های حرارتی نانوجندسازها مانند T_g و T_m و نیز پایداری حرارتی و دمای تخریب حرارتی را افزایش دهد. برخی از محققین، تغییر قابل توجهی در T_g نانوجندسازهای تقویت‌شده با نانوپرکننده‌های سلولزی مشاهده نکرده‌اند. با این وجود، مطالعات زیادی وجود دارد که به تأثیر مثبت و قابل توجه نانوپرکننده‌های سلولزی بر روی تقویت خواص حرارتی نانوجندسازها اشاره کرده‌اند. چازیو^۲ و همکاران بیان کردند که با افزایش میزان نانوویسکر سلولز تا ۱۲ درصد، دمای T_g لایه PVC افزایش می‌یابد. در نانوجندساز نشاسته اصلاح‌شده با سوربیتول حاوی نانوویسکر تونیسین، با افزایش میزان ویسکر به ۱۵ درصد، دمای T_g افزایش یافت، اما در مقادیر بالاتر نانوپرکننده دوباره رو به کاهش گذاشت. تبلور زنجیرهای آمیلوپکتین در حضور مقادیر بالای نانوویسکر و به‌تبع آن مهاجرت سوربیتول به نواحی نابلورین، دلیل این پدیده گزارش گردید [۱۵]. فنبرزاده و همکاران [۱۶] مشاهده نمودند که با افزودن ۷ درصد نانوویسکر سلولز به ترکیب لایه CMC، دمای T_g افزایش می‌یابد اما در غلظت‌های بالاتر، T_g تغییری نمی‌کند و T_m نیز رو به کاهش می‌گذارد. تائو^۳ و همکاران مشاهده کردند که در حضور ۳۰ درصد نانوالیاف سلولز، دمای تخریب حرارتی PLA حدود ۵۰ درجه سلسیوس افزایش یافته، پایداری حرارتی نانوجندساز بیشتر می‌شود [۱۷].

نانوذرات سلولزی هرچند که غالباً به‌منظور بهبود سایر ویژگی‌های نانوجندسازها مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما با وجود ماهیت آب‌دوستی‌شان معمولاً به تقویت ویژگی‌های بازدارندگی لایه‌ها نیز

2. Chazeau
3. Tao

1. Favier

لایه PLA نسبت به بخار آب و اکسیژن به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۱۹]. فنبرزاده و نوشیروانی [۲۰] مشاهده کردند که میزان جذب نم لایه آلیاژی نشاسته - PVA در اثر افزودن نانویوسکر سلولز، کاهش قابل توجهی نشان می‌دهد. هم‌چنین آب‌دوستی سطحی لایه‌ها نیز در حضور نانویوسکر کاهش می‌یابد [۲۰]. الماسی و همکاران [۲۱] مشاهده کردند که با افزایش میزان CNF اصلاح شده با اسید اولئیک، نفوذپذیری نسبت به اکسیژن و بخار آب و هم‌چنین میزان عبور نور در لایه PLA به طور قابل توجهی کم می‌شود. در حضور ۸ درصد نانوالیاف، بهترین ویژگی‌های بازدارندگی ثبت گردید، درحالی‌که با افزایش میزان CNF به ۱۲ درصد، نفوذپذیری نسبت به گاز و بخار آب مجدداً افزایش یافت. انبوهش و توده‌شدن نانوذرات در غلظت‌های بالاتر، دلیل این امر دانسته شد.

منجر می‌شوند. ایجاد مسیرهای پرپیچ و خم برای عبور مولکول‌های گازها و هم‌چنین ایجاد برهمکنش با گروه‌های فعال رشته‌های بسیار و کاهش تعداد جایگاه‌های مستعد جذب مولکول‌های گاز، از جمله دلایلی است که برای کاهش نفوذپذیری نانوجندسازهای حاوی نانوذرات سلولزی نسبت به گازها و بخار آب بیان شده است [۱۰]. مشاهده شده است که میزان جذب نم لایه نشاسته نرم شده با گلیسرول، در حضور ۷۰ درصد MFC به میزان نصف مقدار جذب نم در لایه نشاسته خالص کاهش می‌یابد [۱]. پارالیکار^۱ و همکاران بیان کردند که نفوذپذیری لایه PVA نسبت به بخار آب با افزایش میزان نانوبلور سلولز کاهش می‌یابد [۱۸]. پترسون و اکسمن^۲ با بررسی تأثیر نانوالیاف سلولز بر روی خواص بازدارندگی لایه PLA به این نتیجه رسیدند که با افزودن ۵ درصد نانولایه سلولز، بازدارندگی

جدول ۱. نتایج برخی از مطالعات بر روی نانوجندسازهای بسپاری و زیست‌بسپاری حاوی نانوذرات سلولزی.

منبع	اثر بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی	غلظت پهنه (درصد)	محدوده غلظت نانوذره (درصد)	نوع نانوذره سلولزی	روش تولید لایه	نوع لایه نانوجندساز
[۱۵]	افزایش T_g ، افزایش مدول، بهبود پایداری حرارتی	۱۰	۲-۱۲/۵	نانویوسکر سلولز	روش حلال	PVC
[۲۲]	افزایش استحکام کششی، کاهش WVP، افزایش میزان بلورینگی	۵	۱-۱۰	نانوبلور سلولز	روش حلال	کیتوزان
[۲۳]	کاهش WVP و حلالیت در آب، افزایش آبگریزی سطحی، افزایش استحکام کششی، کاهش شفافیت	۵	۱-۱۰	نانوبلور سلولز	روش حلال	الژینات
[۲۴]	کاهش حلالیت و WVP، کاهش شفافیت، افزایش استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول تا نقطه شکست	۲/۵	۲/۵-۱۰	نانوبلور سلولز	روش حلال	آگار
[۱۶]	کاهش WVP، کاهش آبدوستی سطحی، افزایش T_g	۷	۳-۱۰	نانویوسکر سلولز	روش حلال	CMC*
[۲۵]	افزایش استحکام کششی، کاهش جذب نم	۶	۲-۶	نانوبلور سلولز باکتریایی	روش حلال	PVA
[۲۶]	افزایش استحکام کششی و مدول یانگ	۱۰	۴/۷-۶۰	نانوالیاف سلولز	روش حلال	PVA
[۲۷]	افزایش استحکام کششی و کاهش کرنش تا نقطه شکست	۱۰	۳-۲۰	سلولز ریزلیفچه	اختلاط مذاب	PLA
[۲۸]	افزایش مدول یانگ و استحکام کششی، افزایش دمای تخریب حرارتی	۵	۱-۵	نانوالیاف سلولز	اختلاط مذاب	PLA
[۲۹]	افزایش مدول الاستیک، افزایش بلورینگی	۱۰	۱۰-۱۷	نانویوسکر سلولز	اختلاط مذاب	PLA
[۱۴،۳۰]	بهبود خواص مکانیکی و کاهش WVP، افزایش بازدارندگی در برابر عبور نور، عملکرد ضعیف‌تر در مقایسه با نانوالیافلیگنوسلولز	۳	۱-۵	نانوالیاف سلولز	روش حلال	کیتوزان

* CMC: Carboxymethyl cellulose, PVA: Polyvinyl alcohol, PLA: Polylactic acid

1. Paralikar

2. Petersson and Oksman

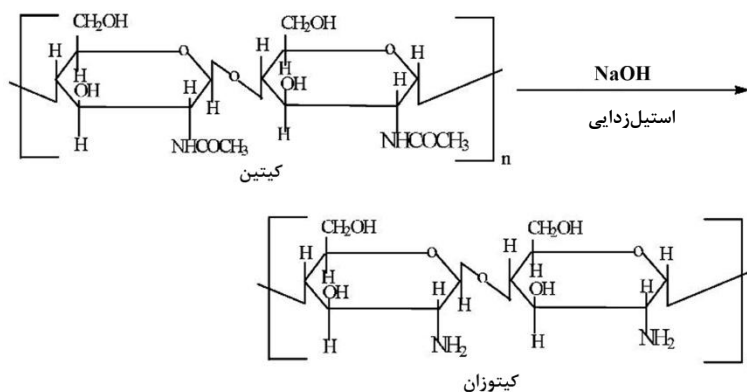
۲-۴ نانوذرات کیتین و کیتوزان

۱-۲-۴ ساختار و ویژگی‌ها

کیتین (۲-استامیدو-۲-دئوکسی-β-(۴,۱)-N-استیل-D-گلوکزآمین) دومین پلی‌ساکارید از نظر فراوانی در طبیعت است که در ساختار جانوران مختلف مانند پوسته سخت پوستان و دیواره قارچ‌ها شرکت دارد. کیتوزان در اصل یکی از مشتقات کیتین است. با استیل‌زدایی از کیتین در شرایط بازی، مشتق مهم و پرکاربرد آن که کیتوزان نام دارد، به‌دست‌می‌آید. ساختار کیتوزان بسیار شبیه کیتین است، با این تفاوت که به‌جای گروه‌های استامیدو در کیتین گروه‌های آمینو جایگزین شده‌اند. ساختار شیمیایی کیتین و کیتوزان در شکل (۵) نشان داده شده‌است. استیل‌زدایی کیتین به‌هیچ‌وجه به‌طور کامل انجام نمی‌شود و پس از استیل‌زدایی تحت هر شرایطی، در نهایت بخشی از آنها در ساختار باقی می‌مانند. بر این اساس با توجه به میزان استیل‌شدن^۱ (DA) یا استیل‌زدایی^۲ (DDA) مشتقات کیتین/کیتوزان را طبقه‌بندی می‌کنند. امروزه یک‌دسته از نانوذرات آلی مهم که کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف پیدا کرده‌اند، نانوذرات کیتین و کیتوزان هستند. کیتین یک زیست‌بسیار نیمه‌بلورین است. الیاف کیتین از رشته‌های باریک (ریزلیفچه) تشکیل و این رشته‌ها با تعداد زیادی پیوند هیدروژنی، به‌طور محکم به‌هم متصل شده‌اند. به‌طور معمول این الیاف در بستر پروتئینی قرار گرفته‌اند و بر اساس منشأ بیولوژیکی، قطر آن‌ها متغیر است. ریزالیاف‌ها شامل نانوالیاف‌هایی با قطر ۲۰-۱۰ نانومتر هستند. در طی فرایند تولید نانوذرات کیتین، با استفاده از فرایندهای شیمیایی، زیماپه‌ای و مکانیکی مختلف،

پوشش پروتئینی و مواد معدنی حذف‌شده و رشته‌های نانوالیاف، از یکدیگر و از بستر پروتئینی جدا می‌شوند و به آنها نانوالیاف کیتین^۳ گفته می‌شود که طولی در حدود چند میکرون دارند. گاهی با استفاده از اسیدهای قوی، نواحی نابلورین این نانوالیاف‌ها آبکافت می‌شود و قسمت‌های بلورین از یکدیگر جدا می‌شوند که در این حالت به آنها نانوبلور یا نانویوسکر کیتین^۴ گفته می‌شود. هر نانوبلور از حدود ۲۰ زنجیر خطی N-استیل گلوکزآمین تشکیل شده‌است که قطری در حدود ۳۰ نانومتر و طولی بین ۱۵۰-۱۰۰ نانومتر دارد. شکل (۶) طرح الگوهای از ساختار اسکلت پوسته خرچنگ و همچنین نانوالیاف کیتین را نشان می‌دهد [۳۱].

برای توصیف نامواد حاصل از کیتوزان معمولاً از اصطلاح نانوذرات^۴ استفاده می‌شود؛ زیرا مکانیسم فراوری کیتوزان از کیتین و تولید نامواد به‌نحوی است که امکان تولید الیافی با طول بیشتر وجود ندارد. برای تهیه نانوذرات کیتوزان روش‌های مختلفی وجود دارد که متداول‌ترین آنها روش ژلاسیون یونوتروپیک^۵ است که اساس آن ایجاد برهمکنش ایستابرقی بین پلی‌کاتیون کیتوزان و پلی‌آنیون سدیم تری پلی فسفات می‌باشد. این روش در سال ۱۹۹۷ توسط آلونسو^۶ و همکاران برای تولید نانوذرات کیتوزان استفاده و معرفی گردید. سادگی اجرا و عدم استفاده از حلال‌های سمی و گران‌قیمت از مهم‌ترین مزایای این روش محسوب می‌شود. روش‌های دیگر مانند روش ریزنامیزه (میکرومولسیون)، روش هم‌تافت بس‌برق‌کافته (کمپلکس پلی‌الکترولیت)، روش کوازرواسیون کمپلکس^۷ و روش تبخیر حلال نیز برای تولید نانوذرات کیتوزان مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۲].



شکل ۵. ساختار شیمیایی و نحوه تبدیل کیتین به کیتوزان [۳۳].

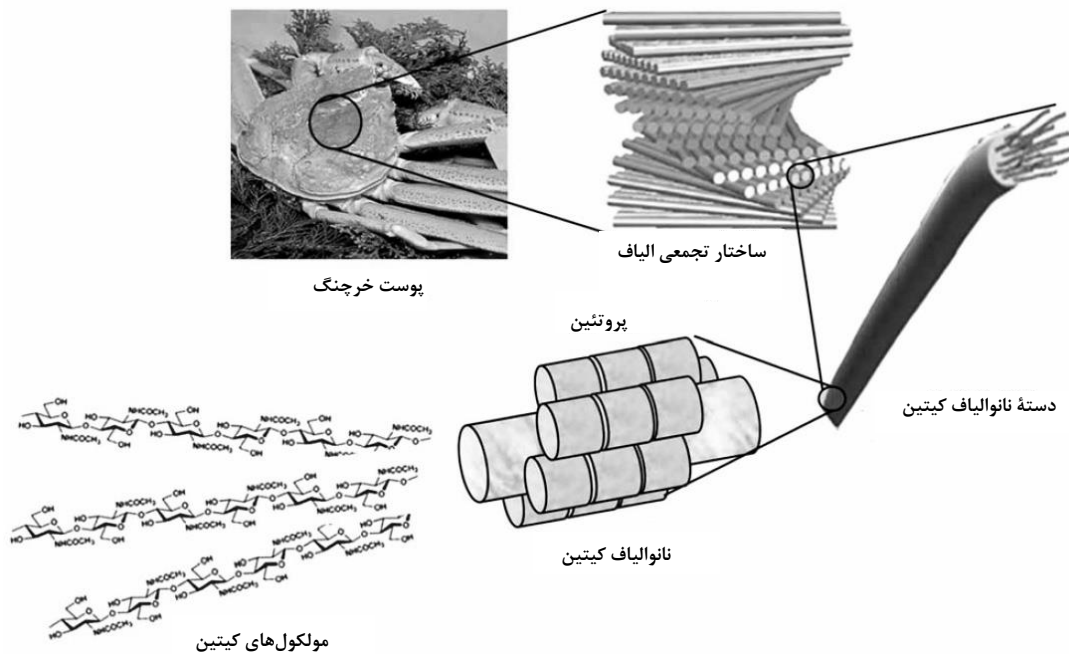
1. Degree of Acetylation
5. Nanoparticles

2. Degree of Deacetylation
6. Ionotropic Gelation

3. Chitin Nanofiber

7. Complex Coaservation Method

4. Chitin Nanowhisker



شکل ۶. طرح الگوواره اسکلت ساختاری پوست خرچنگ و نانوالیاف کیتین [۳۱].

درحالی که تأثیر خود کیتوزان در حدود ۶ درصد بود. کاهش زبری و یکنواختی سطح لایه از دیگر برتری‌هایی بود که برای استفاده از نانوذرات کیتوزان در مقایسه با کیتوزان معمولی گزارش شد. این پژوهش به خوبی تأثیر کاهش ابعاد و افزایش نسبت بُعد نانوتقویت‌کننده‌ها در ارتقای عملکرد آنها و بهبود خواص زیست‌بَسپارها را به اثبات می‌رساند.

دیمورا^۳ و همکاران از نانوذرات کیتوزان در لایه زیست‌چندسازه کربوکسی متیل سلولز استفاده کردند. تقویت خواص مکانیکی و حرارتی و افزایش بازدارندگی نسبت به بخار آب و گازها از جمله نتایج مطلوب این پژوهش بود [۳۴]. از نانوذرات کیتوزان در ترکیب لایه ژلاتین ماهی نیز استفاده شده است [۳۵]. افزون بر تأثیر مثبت نانوذرات کیتوزان بر روی خواص کاربردی لایه ژلاتین، نداشتن تأثیر منفی بر ویژگی‌های ظاهری، از نتایج دیگری بود که این پژوهشگران گزارش نمودند. در بین زیست‌بَسپارها، ژلاتین قادر است لایه‌هایی بسیار شفاف تولید کند؛ بنابراین این نکته مهم است که استفاده از نانوتقویت‌کننده، تأثیری بر روی ویژگی‌های ظاهری و شفافیت این لایه نداشته باشد. همان گونه که در شکل (۷) مشخص است، افزودن ۲ و ۶ درصد نانوذرات کیتوزان، تأثیری بر روی شفافیت لایه ژلاتین

۲-۲-۴ خواص نانوچندسازه‌های حاوی نانوذرات کیتین و کیتوزان نسبت سطح به حجم بالای نانوذرات کیتین و کیتوزان و هم‌چنین واکنش‌پذیری بالای آنها با ترکیبات دیگر، باعث شده است که این نانوذرات به عنوان نانوتقویت‌کننده در تولید نانوچندسازه‌های بسیاری و زیست‌بَسپاری مورد توجه قرار گیرند. در این بخش، به پژوهش‌هایی با استفاده از این نانوذرات با هدف بهبود خواص فیزیکی و بازدارندگی مواد بسته‌بندی، اشاره می‌شود.

به عنوان اولین نمونه و با توجه به تأثیر اندازه و نسبت بُعد ترکیبات پرکننده بر خواص بَسپارها و زیست‌بَسپارها، به بررسی ناگال^۱ و همکاران [۳۲] اشاره می‌شود. این پژوهشگران از کیتوزان معمولی و نانوذرات کیتوزان در تهیه لایه صمغ تارا^۲ استفاده نمودند. نتایج این پژوهش به خوبی اهمیت استفاده از نانوتقویت‌کننده‌ها در تولید لایه‌های نانوچندسازه را نشان داد. به طوری که افزودن ۱۵ درصد نانوذرات کیتوزان استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی لایه تارا را به طور قابل توجهی بهبود داد، درحالی که تأثیر کیتوزان معمولی در غلظت برابر، کمتر از نانوذرات بود. هم‌چنین نانوذرات کیتوزان نفوذپذیری به بخار آب را حدود ۲۲ درصد کاهش داد،

1. Nagal
2. Tara Gum

3. De Moura

نداشته است. صحرایی و همکاران در مورد تأثیر افزودن نانوذرات کیتین بر روی خواص فیزیکی لایه ژلاتین نیز به نتایج مشابهی دست یافتند [۳۶-۳۸].

لایه زیست‌تخریب‌پذیر نشاسته از جمله سایر لایه‌های زیست‌بُسپاری است که تأثیر افزودن نانوذرات کیتین و کیتوزان بر روی خواص آن بررسی شده است. چانگ^۱ و همکاران تأثیر نانوذرات کیتوزان را بر روی خواص لایه نشاسته بررسی کرده‌اند؛ آنان بیان کردند که حضور نانوذرات کیتوزان تا غلظت ۶ درصد به تقویت خواص مکانیکی و حرارتی لایه نشاسته کمک می‌کند و نفوذپذیری نسبت به بخار آب را کاهش می‌دهد، اما زمانی که غلظت نانوذره به ۸ درصد افزایش می‌یابد، به دلیل توده شدن نانوذرات، تأثیر آن بر روی خواص لایه منفی است و به تضعیف ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی آن منجر می‌شود [۳۹]. استفاده از نانوذرات کیتین در بستر لایه نشاسته نیز توسط همین پژوهشگران گزارش شده است [۴۰]. این پژوهشگران، غلظت مناسب نانوذرات کیتین برای نشان دادن اثر تقویت‌کنندگی روی خواص لایه نشاسته را اندکی کمتر از نانوذرات کیتوزان و برابر ۵ درصد وزن زیست‌بُسپار گزارش نمودند. احتمال می‌رود که دلیل این امر، بیشتر بودن اندازه و ابعاد نانوذرات و

احتمال توده شدن سریع آنها در غلظت‌های بالاتر باشد. این مقایسه نشان می‌دهد که با کاهش اندازه نانوذرات می‌توان میزان بیشتری از آنها را در بستر لایه‌های بسته‌بندی بارگذاری نمود. لورویک^۲ و همکاران نیز از نانوذرات کیتوزان در تقویت خواص لایه حاصل از پکتین با متوکسیل کم^۳ (LMP) و زیاد^۴ (HMP) استفاده نمودند. نتایج نشان داد که استحکام مکانیکی لایه‌ها در حضور ۳ درصد نانوذره کیتین به‌طور قابل توجهی تقویت می‌شود و پایداری حرارتی نیز افزایش می‌یابد، اما افزودن نانوذرات کیتوزان تأثیری بر روی ویژگی‌های بازدارندگی لایه‌های پکتین ندارد. هم‌چنین تأثیر نانوذرات کیتوزان بر روی تقویت خواص لایه LMP بیشتر از لایه زیست‌چندسازه HMP گزارش شد [۴۱]. جعفری و همکاران نیز لایه کیتوزان- نانونقره تولید کردند و از نانوالیاف کیتین به‌عنوان تقویت‌کننده استفاده نمودند؛ نتایج نشان‌دهنده پخش مطلوب نانوالیاف کیتین در بستر لایه و تأثیر مثبت آن در افزایش بلورینگی و کاهش WVP و افزایش استحکام مکانیکی لایه کیتوزان بود [۴۲]. امجدی و همکاران [۴۳] در مورد تأثیر نانوذرات کیتوزان بر روی خواص لایه ژلاتین نیز نتایج مشابهی گزارش کردند.



شکل ۷. تأثیر افزودن نانوذرات کیتوزان (CSNPs) بر روی شفافیت لایه ژلاتین ماهی [۳۵].

1. Chang
3. Low Methoxyl Pectin

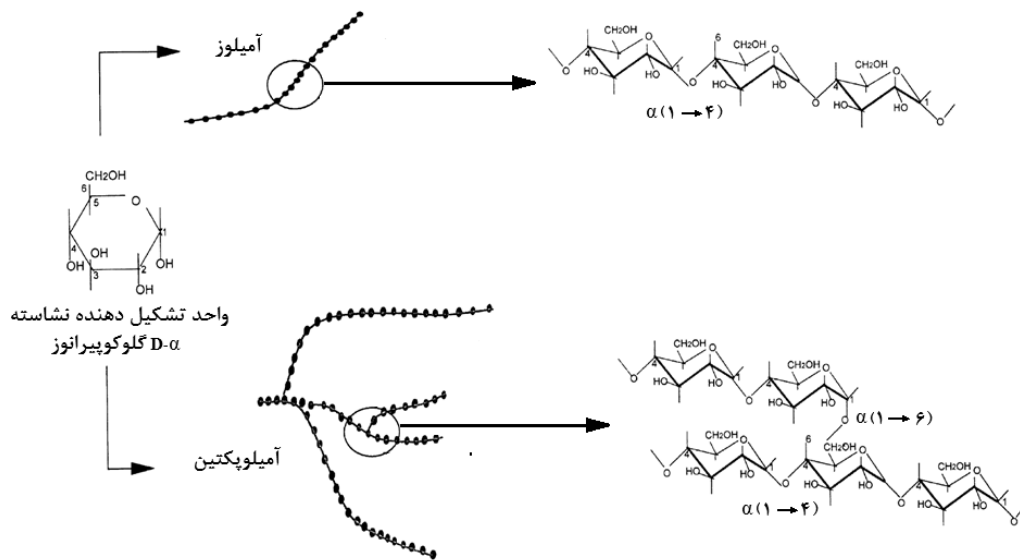
2. Lorevic
4. High Methoxyl Pectin

۳-۴ نانوذرات نشاسته

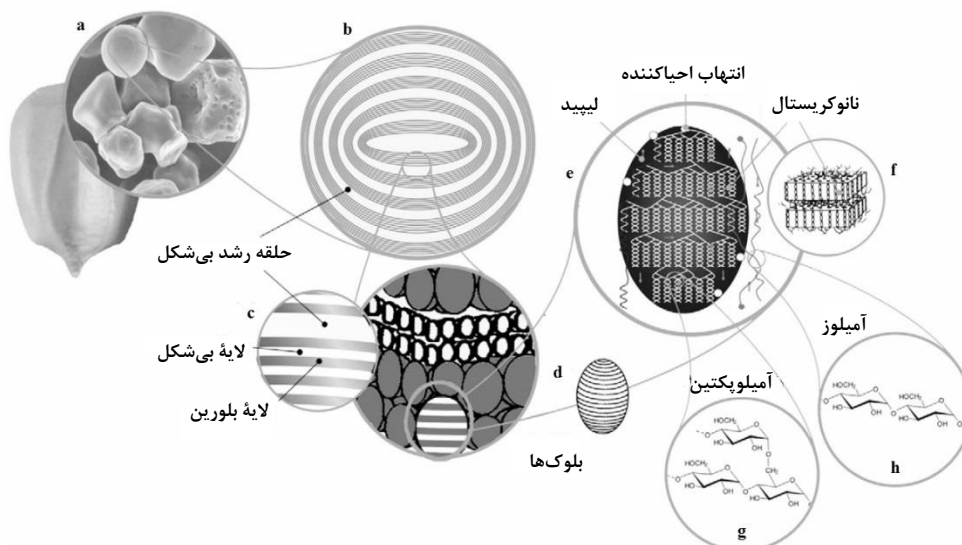
۱-۳-۴ ساختار و ویژگی‌ها

از نقطه مرکزی گرانول به نام هیلوم^۲ شروع به رشد کرده و به صورت یک در میان قرار گرفته‌اند. تعداد و ضخامت این لایه‌ها بسته به منبع نشاسته و شرایط محل رشد آن متفاوت است. در داخل نواحی بلورین، قطعه‌هایی با اندازه ۲۰-۵۰ نانومتر حضور دارند که خود از نواحی نابلورین و لایه‌های بلورین با ابعاد حدود ۹ نانومتر تشکیل شده‌است. لایه‌های بلوری موجود در داخل قطعه‌ها شامل نواحی خطی و بدون انشعاب آمیلوپکتین است. شکل (۹) ساختار نیمه‌بلورین نشاسته را نشان می‌دهد [۴۴].

نشاسته یکی از فراوان‌ترین چندقندیان طبیعی و منبع ذخیره انرژی در گیاهان است. شکل (۸) ساختار شیمیایی نشاسته را نشان می‌دهد. نشاسته شامل بسپار خطی آمیلوز و بسپار انشعابی آمیلوپکتین است و به شکل گرانول‌هایی با قطر ۲-۱۰۰ میکرومتر حضور دارد. این چندقندها ساختاری نیمه‌بلورین^۱ دارد و درون‌گرانول‌ها، حلقه‌های رشدی متشکل از نواحی بلورین و نابلورین



شکل ۸. ساختار شیمیایی و نوع پیوندها در مولکول آمیلوز و آمیلوپکتین به عنوان واحدهای تشکیل دهنده نشاسته.



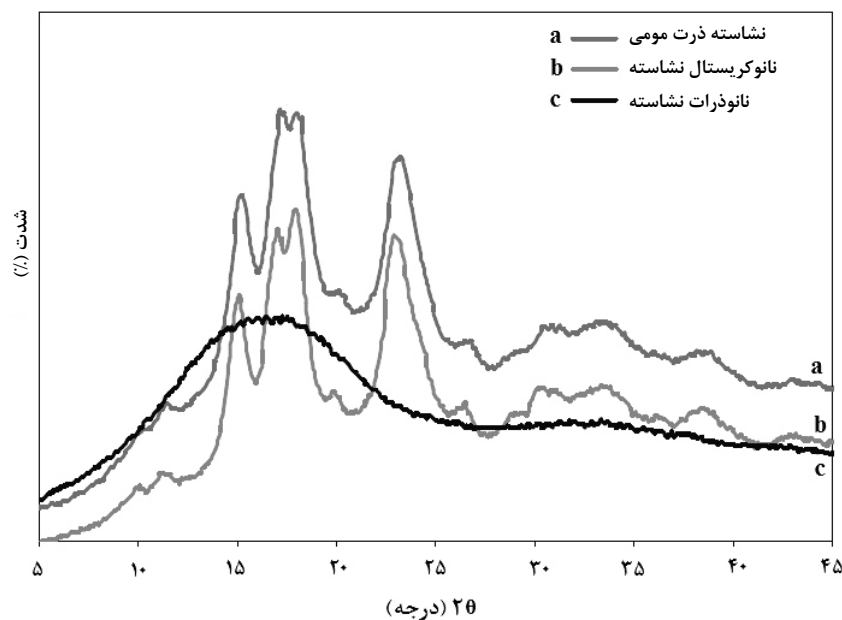
شکل ۹. ساختار نیمه‌بلورین نشاسته و محل استقرار نانوبلورها در داخل گرانول [۴۸].

فراوری بیش از ۳۵ درصد می‌باشد [۴۴].

به‌منظور مقایسه بهتر نانوذرات و نانوبلورهای نشاسته، به نتایج پژوهش حاج^۳ و همکاران اشاره می‌شود. آنها از روش آبکافت اسیدی برای تولید SNC و از روش تیمار فراصوت برای تولید نانوذرات نشاسته از نشاسته ذرت مومی استفاده و خواص آنها را با یکدیگر مقایسه کردند. هرچند که اندازه نانوذرات نشاسته کمتر از نانوبلور نشاسته بود (۳۷ نانومتر در برابر ۵۸ نانومتر)، با این‌وجود، درجه بلورینگی نانوبلور نشاسته برابر ۶۹ درصد بود، درحالی‌که این‌عدد برای نانوذرات نشاسته نزدیک صفر گزارش شد. شکل (۱۰) پراش نگاره‌های XRD نشاسته طبیعی و نانوذرات و نانوبلور حاصل شده را نشان می‌دهد. درجه بلورینگی نشاسته طبیعی برابر ۴۷ درصد بود و در نانوبلور نشاسته به ۶۹ درصد افزایش یافت که نشان می‌دهد در روش آبکافت اسیدی، نواحی نابلورین تجزیه شده و تنها قسمت‌های بلورین باقی مانده‌اند. اما در نانوذرات تولیدشده به‌روش فراصوت، پیک پهنی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ویرانی نواحی بلوری در اثر تیمار فراصوت و تولید قطعات کوچک‌تر نشاسته با ماهیت نابلورین است؛ بنابراین به‌عنوان مهم‌ترین تفاوت نانوبلور و نانوذرات نشاسته، می‌توان به تفاوت در ماهیت بلورین آنها اشاره کرد [۴۹].

نانوبلورهای نشاسته^۱ (SNC) صفحات بلورین حاصل از تخریب ساختار نیمه‌بلورین نشاسته به‌وسیله آبکافت اسیدی نواحی نابلورین هستند (شکل (۸)). درواقع با ویرانی نواحی نابلورین، لایه‌های بلورین نشاسته به‌شکل صفحات مجزا آزاد می‌شوند. بسته‌به منبع نشاسته و روش یا شدت آبکافت نواحی نابلورین، ابعاد و اندازه‌های متفاوتی برای نانوبلورهای مختلف نشاسته گزارش شده‌است؛ مانند ۴۰-۷۰ نانومتر برای نانوبلور حاصل از نشاسته سیب‌زمینی [۴۵]، ۳۰-۸۰ نانومتر [۴۶] و ۶۰-۱۵۰ نانومتر [۴۷] برای نانوبلور حاصل از نشاسته نخود.

گاهی اوقات از اصطلاح نانوذرات نشاسته^۲ (SNP) نیز برای توصیف نانومواد حاصل از نشاسته استفاده می‌شود. باید توجه داشت که اصطلاح نانوذرات نشاسته به آن دسته از نانومواد گفته می‌شود که بیشتر دارای نواحی نابلورین نشاسته هستند. درواقع در نانوذرات نشاسته، نواحی نابلورین در کنار بخش‌های بلورین باقی‌می‌ماند و بنابراین درجه بلورینگی آن کمتر از نانوبلور نشاسته است. مدت زمان آبکافت اسیدی در تولید نانوبلور نشاسته بین ۶ ساعت تا یک‌روز است و بازده محصول حداکثر ۱۵ درصد است. درحالی‌که در تهیه نانوذرات نشاسته، زمان آبکافت بین ۱ تا ۴ ساعت و بازده



شکل ۱۰. پراش نگاره‌های XRD نشاسته طبیعی ذرت مومی و نانوبلور نشاسته تولیدشده به روش آبکافت اسیدی و نانوذرات نشاسته تولیدشده به روش فراصوت [۴۹].

1. Starch Nanocrystals

2. Starch Nanoparticles

3. Haaj

۴-۳-۲ خواص نانوجندسازهای حاوی نانوذرات نشاسته

نانومواد حاصل از نشاسته، در زمینه‌های مختلفی مانند پایدارسازی نامیزه‌ها، حمل ترکیبات دارویی، جای‌گزینی چربی و حذف آلاینده‌های شیمیایی از آب کاربردهای بسیاری دارند [۴۹]؛ اما در سال‌های اخیر استفاده از آنها به‌عنوان نانوتقویت‌کننده در لایه‌های نانوجندساز نیز توجه محققین بسیاری را به خود جلب کرده‌است. به‌دلیل سهولت تولید و قیمت پایین، زیست‌تخریب‌پذیری و سازگاری با مواد بَسپاری مختلف، نانومواد حاصل از نشاسته در تولید نانوجندسازهای بَسپاری و زیست‌بَسپاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اولین گزارش در این زمینه، مربوط به پژوهش دوفرسنه^۱ و همکاران است که از ریزبلورهای نشاسته در بستر لایه کپولیم استایرن- بوتیل آکریلات استفاده نمودند [۵۰]. به‌دلیل تجمع نانوبلورهای نشاسته در حالت خشک، معمولاً از آویزش آبی آنها در ترکیب با مواد بَسپاری استفاده می‌شود. به‌همین دلیل، روش قالب‌ریزی حلال، بهترین روش برای تولید لایه‌های نانوجندساز حاوی نانومواد نشاسته‌ای است و این ترکیبات بیشتر در تولید لایه‌های زیست‌تخریب‌پذیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. جدول (۱) نمونه‌هایی از لایه‌های نانوجندساز حاوی نانومواد نشاسته‌ای را به‌همراه نوع نانومواد و منبع تولید آنها نشان می‌دهد. لکوره^۲ و همکاران تأثیر منبع تولید نانوبلور نشاسته را بر روی ویژگی‌های تقویت‌کنندگی آن در لایه لاستیک طبیعی^۳ مطالعه کردند. آنها از نشاسته ذرت مومی، ذرت معمولی، سیب‌زمینی و گندم به‌عنوان منابع اولیه و از روش آبکافت اسیدی با اسید سولفوریک به‌عنوان روش تولید نانوبلورهای سلولز استفاده کردند. تفاوت در نوع نانوبلورهای تولیدشده، نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین در آنها بود. بررسی‌ها نشان داد که تا غلظت ۵ درصد، همه انواع نانوبلورها به بهبود خواص کاربردی لایه کمک می‌کنند؛ اما زمانی که غلظت به بیش از ۲۵ درصد افزایش می‌یابد، نانوبلورهای مختلف، رفتار متفاوتی نشان می‌دهند. به‌طوری‌که نانوبلورهای حاصل از ذرت مومی که آمیلوز کمتری دارند، بهتر در بستر لایه پخش می‌شوند و تأثیر بیشتری روی تقویت خواص مکانیکی و کاهش WVP نشان می‌دهند. اما در مورد سایر نانوبلورها که بیش از ۳۰ درصد آمیلوز دارند، توده‌شدن نانوبلورها اتفاق می‌افتد و خواص لایه تضعیف

می‌شود. این پژوهشگران دلیل این مشکل را تشکیل بلورهای مترکم در حضور مقادیر بالای آمیلوز دانستند که باعث می‌شود این نانوبلورها تمایل کمتری به برقراری اتصالات سطحی با رشته‌های بَسپار داشته‌باشند و در نتیجه اثر تقویت‌کنندگی شبکه بَسپار در آنها کاهش یابد. آنها نتیجه گرفتند که افزایش میزان آمیلوز باعث کاهش کارایی نانوبلورهای نشاسته در تقویت خواص بَسپارها می‌شود [۵۱]. ناصری و محمدی تأثیر نانووایسکر سلولز و نانوذرات نشاسته را بر روی خواص فیزیکی لایه نشاسته گندم مقایسه کردند؛ آنها مشاهده کردند که نانوذرات نشاسته به‌دلیل درجه بلورینگی کمتر و اندازه ذرات کوچک‌تر، قابلیت جای‌گیری بهتری در بین رشته‌های نشاسته دارد و لایه یکنواخت‌تری تولید می‌کند. افزایش دمای ذوب، بهبود بلورینگی لایه نشاسته و تقویت خواص مکانیکی از جمله تأثیرات این نانوتقویت‌کننده‌ها بر روی لایه نشاسته بود. با این‌وجود این پژوهشگران عنوان کردند که تأثیر نانوذرات نشاسته در بهبود خواص لایه نشاسته بیشتر از نانووایسکر سلولز بود. سازگاری بیشتر نانوذرات نشاسته با بستر نشاسته‌ای و ایجاد برهمکنش‌های بین مولکولی قوی‌تر دلیل این امر دانسته شد [۵۲]. حاج^۴ و همکاران از نشاسته ذرت مومی، نانوذرات و نانوبلور نشاسته تولید کردند و از آنها به‌عنوان پرکننده در لایه پلی بوتیل متاکریلات^۵ استفاده کردند. آنان بیان کردند که افزودن هر دو نوع نانوماده، خواص روانه‌شناختی (رئولوژیکی) محلول تشکیل‌دهنده لایه را بهبود می‌دهد، اما تأثیر نانوبلور نشاسته بیشتر از نانوذرات است. توده‌شدن کمتر نانوبلورها و همچنین درجه بلورینگی بالاتر و استحکام ذاتی بیشتر آنها در مقایسه با نانوذرات نابلورین نشاسته، دلیل این تفاوت در تأثیرگذاری بیان گردیده‌است. همچنین با اینکه نانوذرات نشاسته اندازه ذرات کوچکتری نسبت به نانوبلورها داشتند، اما تأثیر آنها روی کاهش شفافیت لایه، بیشتر از نانوبلور نشاسته بود و دلیل آن، توده‌شدن سریع‌تر و بیشتر نانوذرات نشاسته در مقایسه با نانوبلور نشاسته عنوان شد [۴۹].

به‌دلیل ماهیت آبدوست نانومواد نشاسته‌ای، استفاده از آنها به‌عنوان نانوتقویت‌کننده، تنها به بَسپارها و زیست‌بَسپارهای آبدوست محدود شده‌است. اصلاح سطحی نانوذرات نشاسته و امکان پخش آنها در حلال‌های آلی می‌تواند کاربرد آنها را در طیف وسیعی از مواد

1. Dufresne
2. LeCorre
3. Natural Rubber

4. Haaj
5. Poly(Butylmethacrylate)

سوسینیک انیدرید^۴ و فنیل ایزوسیانات^۵ در بستر لایه لاستیک طبیعی استفاده و مشاهده کردند که اثر تقویت‌کنندگی آنها روی خواص لایه بیشتر از نانوبلور طبیعی نشاسته است [۵۴]. استفاده از نانوبلور نشاسته شاخه‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتون در ترکیب با لایه پلی‌کاپرولاکتون [۵۵] و لایه پلی‌لاکتیک اسید [۴۸] از جمله موارد مشابهی است که به تأثیر مطلوب نانوبلورهای اصلاح‌شده در مقایسه با نانوبلور طبیعی در بهبود خواص کاربردی این لایه‌ها تأکید کرده‌اند. حلال پایه برای هر دو نوع لایه، کلروفرم بود و هر دو گروه از پژوهشگران به پخش بهتر نانوبلورهای اصلاح‌شده در این حلال در مقایسه با نانوبلور طبیعی اذعان کرده و آن را دلیل تأثیرگذاری بهتر نانوتقویت‌کننده‌های اصلاح‌شده عنوان نموده‌اند. در تحقیقی جالب، کوندس^۶ و همکاران [۵۶] از پروتئین امارانت لایه تهیه کردند و از نشاسته طبیعی و نانوبلور نشاسته به‌عنوان تقویت‌کننده استفاده نمودند. بررسی آنها نشان داد که در حالت استفاده از نانوبلور نشاسته، تقویت خواص لایه به‌نحو مطلوب‌تر و به میزان بیشتری اتفاق می‌افتد.

بسیاری ممکن سازد. پیوند سطحی^۱ و اتصال ترکیبات مختلف مانند اسیدهای چرب، آلکنیل سوکسینیک انیدرید، فنیل ایزوسیانات، پلی‌کاپرولاکتون و غیره به گروه‌های OH سطحی نانوذرات نشاسته، از جمله مهم‌ترین روش‌های اصلاح و افزایش آب‌گریزی آنهاست. ایجاد اتصالات عرضی و واکنش‌هایی مانند استیل‌دار کردن از دیگر روش‌های اصلاح نانوذرات نشاسته است [۴۴]. نانوذرات نشاسته اصلاح‌شده، در بستر لایه‌های آب‌دوست زیست‌بسیاری نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند؛ به‌عنوان مثال، تئودورو^۲ و همکاران از نانوذرات نشاسته استیل‌شده به‌عنوان نانوتقویت‌کننده در لایه نشاسته کاساوا استفاده کردند؛ نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات نشاسته از ۰/۵ تا ۱۰ درصد، مقاومت مکانیکی و پایداری در برابر تجزیه حرارتی افزایش یافت، اما ویژگی‌های مکانیکی بهبود قابل توجهی نشان نداد. با این‌وجود، بیشترین کاربرد نانوذرات نشاسته اصلاح‌شده، در مورد بسیارهای آب‌گریز بوده است [۵۳]. آنجلی‌یر^۳ و همکاران از نانوبلور نشاسته اصلاح‌شده با آلکنیل

جدول ۲. نتایج برخی از مطالعات بر روی نانوجندسازهای بسیاری و زیست‌بسیاری حاوی نانوتقویت‌کننده‌های نشاسته‌ای.

منبع	تأثیر روی خواص لایه	منبع تولید نانومواد	نوع نانومواد نشاسته‌ای	نوع لایه نانوجندسازه
[۵۷]	افزایش استحکام مکانیکی، کاهش WVP و جذب نم	ذرت مومی	نانوبلور	کربوکسی متیل کیتوزان
[۵۸]	بهبود خواص روانه‌شناختی، افزایش دمای T _g ، تقویت میزان بلورینگی	نخود	نانوبلور	پلی بتا هیدروکسی اکتانوات (PHO)*
[۵۹]	بهبود خواص حرارتی و ویژگی‌های بازدارندگی به گاز و بخار آب، عملکرد بهتر نسبت به نانویسکر سلولز	سیب‌زمینی	نانوبلور	پلی اورتان
[۶۰]	ارتقاء خواص مکانیکی و حرارتی و کاهش WVP در مقایسه با افزودن خود نشاسته	نخود	نانوبلور	PVA
[۶۱]	افزایش مقاومت مکانیکی، کاهش جذب نم و حلالیت در آب	نخود	نانوبلور	ایزوله پروتئین سویا
[۶۲]	بهبود استحکام کششی، کاهش نفوذپذیری نسبت به اکسیژن، افزایش T _g	ذرت مومی	نانوبلور	پولولان
[۶۳]	کاهش WVP و افزایش مقاومت مکانیکی تا غلظت ۰/۵٪ و تضعیف خواص در غلظت ۰/۷٪	ذرت مومی	نانوبلور	نشاسته نخود
[۶۴]	افزایش مدول یانگ، کاهش WVP، افزایش ۱۰ درجه‌ای در دمای T _g	نشاسته ذرت	نانوذرات	نشاسته ذرت
[۶۵]	کاهش WVP، افزایش دو برابری استحکام کششی، افزایش T _m و T _g	نشاسته تارو	نانوذرات	نشاسته ذرت

* PHO: poly(β -hydroxyoctanoate) PVA: Polyvinyl alcohol

1. Surface Grafting
4. Alkenyl Succinic Anhydride

2. Teodoro
5. Phenylisocyanate

3. Angellier
6. Condes

۵. اصلاح سطحی نانوذرات آلی

استفاده از نانوپرکننده‌های آلی (مخصوصاً نانومواد مشتق شده از سلولز و نشاسته) در نانوجندسازها فقط به ماتریکس‌های زیست‌بُرداری آب‌دوست محدود می‌شود که این به علت خاصیت آب‌دوستی سطحی این نانومواد آلی است. زمانی که حلال یا بُسپارهای آب‌گریز جایگزین انواع آب‌دوست می‌شوند، نانوذرات آلی باید اصلاح و با ماتریکس بُسپار آب‌گریز سازگار شوند. در حال حاضر یکی از چالش‌های اصلی در استفاده از نانومواد آلی در تقویت مواد بسته‌بندی، افزایش قابلیت اختلاط و سازگاری آنها با بُسپارهای هم‌نهشتی است. زمانی که نانوذرات قادر به پراکندگی یکنواخت در ماتریکس نیستند، فاز مجزایی در چندسازه تشکیل می‌دهند و مشخصات مشابه با ریزچندسازه‌ها یا ضعیف‌تر از آنها نشان می‌دهند. بنابراین تنها زمانی که پرکننده‌های آلی به‌طور کامل در ماتریکس پراکنده شوند، ساختار نانوجندسازه شکل می‌گیرد و خواص بُسپار بهبود می‌یابد. در نتیجه اگر به منظور اصلاح بُسپارهای آب‌گریز، از نانوبلورها یا نانوفیبرهای طبیعی سلولز و نشاسته استفاده شود، احتمال توده‌شدن و تجمع ذرات، بیش‌تر است و این امر منجر به تضعیف خواص نانوجندسازه حاصله خواهد شد. برای این منظور، از روش‌های اصلاح سطح نانوذرات آلی استفاده می‌شود و با کاهش ویژگی آب‌دوستی آنها، قابلیت پخش آنها در ماتریکس بُسپارهای آب‌گریز افزایش می‌یابد [۶۶].

روش‌های مختلفی برای اصلاح سطحی نانوذرات آلی پیشنهاد شده است که شامل روش‌های اصلاح شیمیایی (فرایندهای قلیایی، استیل‌دار کردن، سیلیلاسیون، استری‌شدن و پیوندزنی سطحی بُسپار و...) و روش‌های فیزیکی (استفاده از امواج الکترومغناطیسی، پرتو لیزر، نور فرابنفش و غیره) می‌باشد [۶۷].

مطالعات در زمینه استفاده از نانوذرات آلی اصلاح‌شده در ترکیب بُسپارهای آب‌گریز، روز به روز در حال گسترش است. الماسی و همکاران [۶۸] تأثیر نانوالیاف سلولز اصلاح‌شده با اولئیک‌اسید را بر روی خواص حرارتی لایه PLA بررسی و بیان کردند که با افزایش میزان CNF اصلاح‌شده، T_m افزایش می‌یابد و هم‌چنین درجه بلورینگی لایه PLA نیز بیشتر می‌شود. نتایج آزمون XRD نیز مؤید افزایش درجه بلورینگی با افزایش میزان نانوالیاف اصلاح شده بود. هم‌چنین اسپولژاریک^۱ و همکاران [۶۹] در مورد تأثیر انواع

نانوبلورهای سلولز اصلاح‌شده به روش‌های مختلف بر روی خواص حرارتی لایه نانوجندسازه پلی‌پروپیلن نتایج مشابهی را ارائه نموده‌اند. چانگ و همکاران [۷۰] نیز نانوبلور نشاسته را به روش پیوندزنی سطحی با پلی‌کاپرولاکتون اصلاح کردند و از آن در تولید لایه نانوجندسازه پلی‌اورتان استفاده نمودند؛ نتایج نشان داد که افزودن ۵ درصد از نانوبلور اصلاح‌شده، خواص مکانیکی و حرارتی لایه را بهبود می‌بخشد.

۶. کاربردهای جدید نانوذرات آلی در مواد بسته‌بندی

امروزه هدف استفاده از نانوذرات آلی در مواد بسته‌بندی، تنها به تقویت خواص فیزیکی لایه‌ها محدود نشده است. با استفاده از این ترکیبات آلی، می‌توان تغییرات متنوعی در خواص کاربردی مواد بسته‌بندی ایجاد نمود و به توسعه بسته‌بندی‌های نوین کمک کرد. در این بخش از مقاله، به کاربردهای جدید نانومواد آلی اشاره می‌شود که تمرکز بر روی آنها روز به روز در حال گسترش است.

۶-۱ کنترل رهایش ترکیبات فعال

تولید بسته‌بندی‌های فعال یکی از حوزه‌های جدید در بسته‌بندی مواد غذایی به‌شمار می‌رود. در این بسته‌بندی‌ها، ترکیب فعال مانند آنتی‌اکسیدان، مواد ضد میکروبی و غیره به ماتریکس لایه بسته‌بندی اضافه می‌شود و رهایش تدریجی آن در طی نگهداری ماده غذایی، به حفظ کیفیت آن کمک می‌کند. کنترل رهایش و آزاد شدن تدریجی ترکیبات فعال، نقش مهمی در کارایی بسته‌بندی فعال دارد. یکی از روش‌های کنترل رهایش، استفاده از نانومواد آلی در ترکیب بسته‌بندی فعال است. این ترکیبات با ایجاد انسجام ساختاری و افزایش تراکم لایه به کاهش تحرک مولکول‌های ترکیب فعال کمک می‌کنند. هم‌چنین با ایجاد مسیرهای زیگزاگ و پرپیچ و خم در بستر لایه، مسیر حرکت ترکیب فعال را طولانی‌تر کرده، رهایش آن را کندتر می‌کنند. رنجریان و همکاران [۱۳] لایه کازئینات سدیم حاوی نانونامیزه عطرنامه زنجبیل تولید و تأثیر نانوالیاف سلولز را در کنترل رهایش عطرنامه بررسی کردند. نتایج نشان داد که حضور نانوالیاف سلولز قادر است آزاد شدن الیاف را به داخل محیط‌های غذایی به تأخیر بیندازد. جاهد و همکاران [۳۰] نیز لایه کیتوزان

1. Spoljaric

در ضمن حفظ فعالیت زیمايه، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از آن را افزایش می‌دهد؛ استفاده از نانوالیاف‌های آلی به‌عنوان بستر طبیعی تثبیت زیمايه‌ها، به‌یکي از کاربردهای جدید نانومواد تبدیل شده‌است.

بایزیدی و همکاران [۷۴] زیمايه لیزوزیم را بر روی نانوالیاف سلولز تثبیت کردند؛ بررسی فعالیت ضد میکروبی این زیمايه نشان داد که پس از تثبیت، فعالیت به میزان اندکی کاهش می‌یابد. همچنین زیمايه تثبیت‌شده تا هشت‌بار توانست مورد استفاده قرار گیرد و همان اندازه فعالیت اولیه را از خود نشان دهد. هوانگ و همکاران [۷۵] از نانوالیاف کیتین برای تثبیت زیمايه کیموتریپسین استفاده کردند؛ بررسی آنها نشان داد که زیمايه تثبیت شده، پس از ۳ ساعت حرارت‌دهی در ۶۰ درجه سلسیوس، هنوز ۴۷ درصد فعالیت اولیه خود را نشان می‌دهد.

۷. چشم‌انداز مطالعات آینده

با توجه به مطالب ذکر شده، چنین به نظر می‌رسد که هرچند که تأثیر قابل توجه نانومواد آلی در تقویت خواص زیست‌بَسپارها به اثبات رسیده‌است، با این‌وجود گسترش حوزه استفاده از این‌مواد و تعریف موارد کاربرد جدید برای آنها، مورد توجه محققین در طی سال‌های اخیر قرار گرفته‌است. استفاده از نانومواد آلی به‌عنوان بستر تثبیت و حمل ترکیبات مختلف مانند زیمايه‌ها، نانوذرات ضد میکروبی و سایر ترکیبات دارای ویژگی‌های زیست‌شناختی از جمله اهدافی است که از تولید و به‌کارگیری نانومواد آلی دنبال می‌شود. یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در زمینه گسترش موارد کاربرد نانومواد آلی، اصلاح سطحی و افزایش سازگاری آنها با انواع بَسپارهای مختلف است. انتظار می‌رود در آینده مطالعات بیشتری در این حوزه انجام شود و با تغییر خواص شیمیایی و خصوصیات سطحی نانومواد آلی، زمینه‌های کاربرد آنها برای اهداف گوناگون از جمله امکان استفاده در فرمول‌بندی بَسپارهای هم‌نهنستی فراهم آید.

۸. نتیجه‌گیری کلی

امروزه پیشرفت‌های شگرفی که در حوزه فناوری نانو به‌دست آمده، تمامی شاخه‌های علوم و فناوری را تحت تأثیر قرار داده‌است. در این‌میان، فناوری بسته‌بندی مواد غذایی نیز از این اصل مستثنی

حاوی عطرمایه زنیان تولید و مشاهده کردند که در حالت استفاده از نانوالیاف سلولز در ترکیب لایه، اثر ضد میکروبی لایه کیتوزان کاهش می‌یابد؛ آنها این امر را به نقش نانوالیاف سلولز در کنترل رهايش ترکیبات عطرمایه نسبت دادند. در مورد تأثیر نانوالیاف کیتین در کنترل رهايش نانوذرات ضد میکروبی نقره از لایه کیتوزان نیز نتایج مشابهی گزارش شده‌است [۴۲].

۶-۲ تولید نانوامیزتبارهای آلی - معدنی

یکی دیگر از کاربردهای جدید نانومواد آلی، استفاده از آنها جهت تثبیت نانوذرات معدنی است؛ در این حالت به ترکیب این دو ماده نانوامیزتبار گفته می‌شود. هدف از تولید نانوامیزتبارها، کنترل اندازه نانوذرات معدنی و جلوگیری از توده‌شدن آنها در بستر لایه بسته‌بندی و در نتیجه افزایش کارایی نانوذرات معدنی می‌باشد. همچنین برخی از نانوذرات معدنی دارای ماهیت آبگریزی هستند و قابلیت اختلاط کمی با زیست‌بَسپارهای طبیعی دارند؛ اتصال آنها به نانومواد آلی و تولید نانوامیزتبار، امتزاج‌پذیری و در نتیجه کارایی آنها را افزایش می‌دهد و به حفظ خصوصیات لایه نیز کمک می‌کند. الماسی و همکاران [۷۱] نانوذرات اکسید مس (CuO) را بر روی نانوالیاف سلولز و کیتوزان تثبیت کردند و اثرات ضد میکروبی و خواص ریخت‌شناختی نانوامیزتبارها را بررسی کردند؛ نتایج نشان داد که اندازه نانوذرات تثبیت‌شده کمتر از ۱۰۰ نانومتر است و نانوامیزتبارهای تولیدشده خواص ضد میکروبی خوبی نشان می‌دهند. این پژوهشگران، همچنین نانوذرات اکسید منیزیم (MgO) را بر روی نانوالیاف سلولز باکتریایی تثبیت کردند و به‌نتایج مشابهی دست یافتند [۷۲]. محمدعلی‌نژاد و همکاران [۷۳] از نانوالیاف سلولز، کیتوزان و لیگنوسلولز برای تثبیت نانوذرات نقره استفاده و مشاهده کردند که نانوامیزتبار لیگنوسلولز-نقره، اندازه ذرات کمتر و میزان بارگذاری نقره بیشتری، نسبت به سایر نانومواد آلی دارد.

۶-۳ تثبیت زیمايه‌ها

یکی از جدیدترین کاربردهای نانومواد آلی، استفاده از آنها به‌عنوان بستر تثبیت زیمايه‌ها است. یک ویژگی مهم زیمايه‌های مورد استفاده در صنایع غذایی، قابلیت استفاده مجدد آنها است که نقش مهمی در کاهش هزینه‌ها دارد. تثبیت زیمايه بر روی بسترهای آلی

PHO	پلی بتاهدروکسی اکتانوات
PLA	پلی لاکتیک اسید
PVA	پلی وینیل الکل
PVC	پلی وینیل کلراید
SNC	نانوبلور نشاسته
SNP	نانوذرات نشاسته
T _g	دمای انتقال شیشه‌ای
TiO ₂	دی‌اکسید تیتانیوم
T _m	دمای ذوب
WVP	نفوذپذیری به بخار آب
XRD	پراش پرتو ایکس
ZnO	اکسید روی

مراجع

- [1] Svagan, A. J., Hedenqvist, M. S., Berglund, L., "Reduced water vapor sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix", *Composites Science and Technology*, 69, pp. 500-506, (2009).
 - [2] Gacitua, W. E., Ballerini, A. A., Zhang, J., "Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review", *Ciencia y tecnologia*, 7(3), pp. 159-178, (2005).
 - [3] Kawasumi, M., "The discovery of polymer/clay hybrids", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 42, pp. 819-824, (2004).
 - [4] Dufresne, A., Belgacem, M. N., "Cellulose reinforced composites: from micro to nanoscale, Overview", *Polimeros: Ciencia e Tecnologia*, 13, pp. 1-10, (2010).
 - [5] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Boidegradable polymers. In R. Chamy, & F. Rosenkranz (Eds.), *Biodegradation—life of science*, Croatia: InTechPublications, pp. 141–186, (2013).
 - [6] Goetz, L., Mathew, A., Oksman, K., Gatenholm, P. & Ragauskas, A.P., "A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers", *Carbohydrate Polymers*, 75, pp. 85–89, (2009).
- [7] قنبرزاده، ب.، الماسی، ه.، "اصلاح سطحی نانوکریستال سلولوز؛ بخش اول: ساختار، ویژگی‌ها و روش‌های اصلاح"، *مجله دنیای نانو*، ۸(۲۹): ۱۰-۱۶، (۱۳۹۱).
- [8] Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., " Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications", *Polymers*, 2, pp. 728-765, (2010).

نیست و ورود فناوری نانو به این عرصه، شاخه جدیدی در علم بسپار پدید آورده است. بسپارهای نانوجندسازه دارای ویژگی‌های کاربردی بی‌همتایی هستند و خواص مهندسی آنها در مقایسه با بسپارهای پایه، به‌طور برجسته‌ای بهبود می‌یابد. با استفاده از فناوری نانو و به‌کارگیری نانوتقویت‌کننده‌های آلی و معدنی مختلف در بسته‌بندی مواد غذایی، می‌توان ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی، بازاریابی و سایر خواص بسپارها را بهبود داد و کاربردهای جدیدی در حوزه بسته‌بندی مواد غذایی برای آنها برشمرد؛ بنابراین با به‌کارگیری فناوری نانو و با استفاده مناسب از نانوتقویت‌کننده‌ها می‌توان مواد بسته‌بندی با ویژگی‌های بهبودیافته تولید و به حفظ کیفیت و افزایش ماندگاری مواد غذایی کمک کرد. با این‌وجود، باید به این نکته توجه داشت که برای افزایش سازگاری نانومواد آلی با بسپارهای هم‌نهشتی آبگریز، لازم است بر روی گروه‌های فعال آنها اصلاحات شیمیایی انجام شود. مهم‌ترین چالش در زمینه استفاده از نانومواد آلی برای تولید مواد بسته‌بندی، همین افزایش سازگاری با بسپارهای هم‌نهشتی است که انتظار می‌رود در آینده، مطالعات در این زمینه متمرکز شود. با تغییر خصوصیات سطحی نانومواد می‌توان طیف وسیعی از کاربردهای مختلف را برای این مواد پیش‌بینی کرد؛ بنابراین در آینده شاهد پیشرفت‌های شگرفی در زمینه استفاده از نانومواد آلی برای تولید انواع مختلف مواد با کاربردهای متنوع خواهیم بود.

جدول علائم و اختصارات

عنوان	علامت اختصاری
میکروسکوپ نیروی اتمی	AFM
کربوکسی متیل سلولوز	CMC
نانوبلور سلولوز	CNC
نانوفیبر سلولوز	CNF
نانووایسکر سلولوز	CNW
اکسید مس	CuO
درجه استیل‌شدن	DA
درجه استیل‌زدایی	DDA
پکتین با متوکسیل زیاد	HMP
پکتین با متوکسیل کم	LMP
سلولوز میکروفیبریل	MFC
اکسید منیزیم	MgO

- [9] Abdul Khalil, H. P. S., Bhat, A. H., Ireana Yusra A. F., "Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review", *Carbohydrate Polymers*, 87, pp. 963-979, (2012).
- [10] Ghanbarzadeh, B., Oleyaei, A. Almasi, H., "Nano-structured materials utilized in natural biopolymer films for food packaging applications", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55, pp. 1699-1723, (2015).
- [11] Favier, V., Canova, G. R., Cavaille, J. Y., Chanzy, H., Dufresne, A., Gauthier, C., "Nanocomposite materials from poly (S-co-BuA) and cellulose whiskers", *Polymers for advanced technologies*, 6, pp. 351-3355, (1995).
- [12] Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoop, N., Trada, M., "A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites", *Composites: Part B*, 42, pp. 856-873, (2011).
- [13] Ranjbaryan, S., Pourfathi, B., Almasi, H., "Reinforcing and release controlling effect of cellulose nanofiber in sodium caseinate films activated by nanoemulsified cinnamon essential oil", *Food Packaging and Shelf Life*, 21, p. 100341 (2019).
- [14] Jahed, E., Alizadeh Khaledabad, M., Rezazad Bari, M., Almasi, H., "Effect of cellulose and lignocellulose nanofibers on the properties of *Origanum vulgare* ssp. *gracile* essential oil-loaded chitosan films", *Reactive and Functional Polymers*, 117, pp. 70-80, (2017).
- [15] Chazeau, L., Paillet, M., Cavaille, J. Y., "Plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. i. linear viscoelastic behavior analyzed through the quasi-point defect theory", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, pp. 2151-2164, (1999).
- [۱۶] قنبرزاده، ب.، ابوالقاسمی فخری، ل.، دهقان‌نیا، ج.، "مقایسه نفوذپذیری، زاویه تماس و ویژگی‌های گرمایی نانوکامپوزیت‌های برپایه کربوکسی متیل سلولز دارای دو نوع پرکننده: نانورس و نانویسکر سلولز" نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۲، ۱۳-۲۵، (۱۳۸۲).
- [17] Tao, Y., Yan, L., Jie, R., "Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly (lactic acid) composites", *Transactions of Nanoferrous Metals Society of China*, 19, pp. 651-655, (2009).
- [18] Paralakar, S. A., Simonsen, J., Lombardi, J., "Poly (vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes", *Journal of Membrane Science*, 320, pp. 248-258, (2008).
- [19] Petersson, L., Oksman, K., "Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement", *Composites Science and Technology*, 66, pp. 2187-2196, (2006).
- [۲۰] قنبرزاده، ب.، نوشیروانی، ن.، "مقایسه ریزساختار، توپوگرافی و آبدوستی سطحی فیلم‌های آلیاژی نشاسته- پلی‌وینیل‌الکل حاوی نانوکریستال سلولز و نانورس"، مهندسی بیوسیستم ایران، ۴۴، ۷۸-۱۰۰، (۱۳۹۲).
- [21] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Dehghannya, J., Entezami, A.A. & Khosrowshahi Asl, A., "Novel nanocomposites based on fatty acid modified cellulose nanofibers/poly(lactic acid): Morphological and physical properties", *Food Packaging and Shelf Life*, 5, pp. 21-31, (2015).
- [22] Khana, A., Khana, R. A., Salmieri, S., Tien, C., Riedl, B., Bouchard, J., Chauve, G., Tan, V., Kamal, M. R., & Lacroix, M., "Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films", *Carbohydrate Polymers*, 90, pp. 1601-1608, (2012).
- [23] Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M., Miraki, R., "Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles", *International Journal of Biological Macromolecules*, 54, pp. 166-173, (2013).
- [24] Atef, M., Rezaei, M., Behrooz, R., "Preparation and characterization agar-based nanocomposite film reinforced by nanocrystalline cellulose", *International Journal of Biological Macromolecules*, 70, pp. 537-544, (2014).
- [25] Indriyatia, S., Yudiantia, R., Karina, M., "Development of nanocomposites from bacterial cellulose and poly (vinyl alcohol) using casting-drying Method", *Procedia Chemistry*, 4, pp. 73-79, (2012).
- [26] Tang, C., Liu, H., "Cellulose nanofiber reinforced poly (vinyl alcohol) composite film with high visible light transmittance", *Composites: Part A*, 39, pp. 1638-1643, (2008).
- [27] Suryanegara, L., Nakagaito, A. N., Yano, H., "The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites", *Composites Science and Technology*, 69, pp. 1187-1192, (2009).
- [28] Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A.P., Oksman, K., "Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion", *Composites Science and Technology*, 70, pp. 1742-1747, (2010).
- [29] Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D., Kvien, I., "Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites", *Composites Science and Technology*, 66, pp. 2776-2784, (2006).

- [30] Jahed, E., Alizadeh Khaledabad, M., Almasi, H., Hassanzadeh, R., "Physicochemical properties of Carum copticum essential oil loaded chitosan films containing organic nanoreinforcements", *Carbohydrate Polymers*, 164, pp. 325-338, (2017).
- [31] Ifuku, S. Saimoto, H., "Chitin nanofibers: preparations, modifications, and applications", *Nanoscale*, 4, pp. 3308-3319, (2012).
- [32] Nagal, K., Singh, S. K. Mishra, D. N., "Chitosan nanoparticles: a promising system in novel drug delivery", *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 58(11), pp. 1423-1430, (2010).
- [33] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Oleyaei, A., "A novel modified Starch/carboxymethyl cellulose/montmorillonite bionanocomposite film: structural and physical properties", *International Journal of Food Engineering*, 10(1), pp. 121-130, (2014).
- [34] De Moura, M. R., Lorevice, M. V., Mattoso, L. H. C. Zucolotto, V., "Highly stable, edible cellulose films incorporating chitosan nanoparticles", *Journal of Food Science*, 76, pp. N25-N29, (2011).
- [35] Hosseini, S. F., Rezaei, M., Zandi, M. Farahmandghavi, F., "Fabrication of bionanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles", *Food Hydrocolloids*, 44, pp. 172-182, (2015).
- [36] Sahraee, S., Milani, J. M., Ghanbarzadeh, B., Hamishekar, H., "Effect of corn oil on physical, thermal, and antifungal properties of gelatin-based nanocomposite films containing nano chitin", *LWT Food Science and Technology*, 76, pp. 33-39, (2017).
- [37] Sahraee, S., Milani, J. M., Ghanbarzadeh, B., Hamishekar, H. Samadi Kafil, H., "Physicochemical and antifungal properties of bio-nanocomposite film based on gelatin-chitin nanoparticles", *International Journal of Biological Macromolecules*, 97, pp. 373-381, (2017).
- [38] Chen, C., Deng, S., Yang, Y., Yang, D., Ye, T., Li, D., "Highly transparent chitin nanofiber/gelatin nanocomposite with enhanced mechanical properties", *Cellulose*, 25, pp. 5063-5070, (2018).
- [39] Chang, P. R., Jian, R., Yu, J. Ma, X., "Fabrication and characterization of chitosan nanoparticles/plasticized-starch composites", *Food Chemistry*, 120, pp. 736-740, (2010).
- [40] Chang, P. R., Jian, R., Yu, J. Ma, X., "Starch-based composites reinforced with novel chitin nanoparticles", *Carbohydrate Polymers*, 80, pp. 420-425, (2010).
- [41] Lorevice, M. V., Otoni, C. G., Moura, M. R. Mattoso, L. H. C., "Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high- and low-methyl pectin films", *Food Hydrocolloids*, 52, pp. 732-740, (2016).
- [42] Jafari, H., Pirouzifard, K., Alizadeh Khaledabad, M. Almasi, H., "Effect of chitin nanofiber on the morphological and physical properties of chitosan/silver nanoparticle bionanocomposite films", *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, pp. 461-466, (2016).
- [43] Amjadi, S., Emaminia, S., Heyat Davudian, S., Pourmohammad, S., Hamishekar, H., Roufegarinejad, L., "Preparation and characterization of gelatin-based nanocomposite containing chitosan nanofiber and ZnO nanoparticles", *Carbohydrate Polymers*, 216, pp. 376-384 (2019).
- [44] Le Corre, D. Angellier, H., "Preparation and application of starch nanoparticles for nanocomposites: A review", *Reactive & Functional Polymers*, 85, pp. 97-120, (2014).
- [45] Chen, G., Wei, M., Chen, J., Huang, J., Dufresne, A. Chang, P. R., "Simultaneous reinforcing and toughening: new nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals", *Polymer*, 49, pp. 1860-1870, (2008).
- [46] Chen, Y., Cao, X., Chang, P. R. Huneault, M.A., "Comparative study on the films of poly (vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly (vinyl alcohol)/native pea starch", *Carbohydrate Polymers*, 73, pp. 8-17, (2008).
- [47] Yu, J., Ai, F., Dufresne, A., Gao, S., Huang, J. Chang, P. R., "Structure and mechanical properties of poly (lactic acid) filled with (starch nanocrystal)-graft-poly (ϵ -caprolactone)", *Macromolecular Material Engineering*, 293, pp. 763-770, (2008).
- [48] Dufresne, A., "Crystalline starch based nanoparticles", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19, pp. 397-408, (2014).
- [49] Haaj, S. B., Thielemans, W., Magnin, A. Boufi, S., "Starch nanocrystals and starch nanoparticles from waxy maize as nanoreinforcement: A comparative study", *Carbohydrate Polymers*, 143, pp. 310-317, (2016).
- [50] Dufresne, A., Cavallé, J. Y., Helbert, W., "New nanocomposite materials: microcrystalline starch reinforced thermoplastic", *Macromolecules*, 29, pp. 7624-7626, (1996).
- [51] LeCorre, D. S., Bras, J. Dufresne, A., "Influence of the botanic origin of starch nanocrystals on the morphological and mechanical properties of natural rubber nanocomposites", *Macromolecular Materials Engineering*, 297, pp. 969-978, (2012).
- [52] Nasserri, R., Mohammadi, N., "Starch-based nanocomposites: A comparative performance study of cellulose whiskers and starch nanoparticles", *Carbohydrate Polymers*, 106, pp. 432-439, (2014).
- [53] Teodoro, A. N., Mali, S., Romero, N., Carvalho, D.M., "Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: physical and mechanical characterization", *Carbohydrate Polymers*, 126, pp. 9-16, (2015).

- [54] Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Dufresne, A., "Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystals reinforced natural rubber", *Macromolecules*, 38, pp. 9161-9170, (2005).
- [55] Habibi, Y., Dufresne, A., "Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals", *Biomacromolecules*, 9, pp. 1975-1980, (2008).
- [56] Condes, M. C., Anon, M. C., Dufresne, A., "Composite and nanocomposite films based on amaranth biopolymers", *Food Hydrocolloids*, 74, pp. 159-167, (2018).
- [57] Duan, B., Sun, P., Wang, X., Yang, C., "Preparation and properties of starch nanocrystals/carboxymethyl chitosan nanocomposite films", *Starch-Starke*, 63, pp. 528-535, (2011).
- [58] Dubief, D., Samain, E., Dufresne, A., "Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly (β -hydroxyoctanoate) nanocomposite materials", *Macromolecules*, 32, pp. 5765-5771, (1999).
- [59] Wang, Y., Tian, H., Zhang, L., "Role of starch nanocrystals and cellulose whiskers in synergistic reinforcement of waterborne polyurethane", *Carbohydrate Polymers*, 80, pp. 665-671, (2010).
- [60] Chen, X., Schluesener, H. J., "Nanosilver: A nanoparticle in medical application", *Toxicology Letters*, 176, pp. 1-12, (2008).
- [61] Zheng, H., Ai, F., Chang, P. R., Huang, J. Dufresne, A., "Structure and properties of starch nanocrystal-reinforced soy protein plastics", *Polymer Composites*, 30, pp. 474-480, (2009).
- [62] Vigiú, J., Molina-Boisseau, S., Dufresne, A., "Processing and characterization of waxy maize starch films plasticized by sorbitol and reinforced with starch nanocrystals", *Macromolecular Bioscience*, 7, pp. 1206-1216, (2007).
- [63] Li, X., Qiu, C., Ji, N., Sun, C., Xiong, L., Sun, L., "Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films", *Carbohydrate Polymers*, 121, pp. 155-162, (2015).
- [64] Shi, A. M., Wang, L. J., Li, D., Adhikari, B., "Characterization of starch films containing starch nanoparticles: Part 1: Physical and mechanical properties", *Carbohydrate polymers*, 96(2), pp. 593-601, (2013).
- [65] Dai, L., Qiu, C., Xiong, L., Sun, Q., "Characterization of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles", *Food Chemistry*, 174, pp. 82-88, (2015).
- [66] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J., Pirsá, S., Zandi, M., "Heterogeneous modification of softwoods cellulose nanofibers with oleic acid: effect of reaction time and oleic acid concentration", *Fibers and Polymers*, 16, pp. 1715-1722, (2015).
- [67] Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., Kango, S., "Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications", *Colloid and Polymer Science*, 292, pp. 5-31, (2014).
- [68] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J., Entezami, A. A., Khosrowshahi Asl, A., "Development of novel controlled release nanocomposite based on Poly(lactic acid) for increasing the oxidative stability of soybean oil", *Food additives & Contaminants, Part A*, 31(9), pp. 1586-1597, (2014).
- [69] Spoljaric, S., Genovese, A., Shanks, R. A., "Polypropylene-microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties", *Composites: Part A*, 72, pp. 791-799 (2018).
- [70] Chang, P. R., Ai, F., Chen, Y., Dufresne, A., Huang, J., "Effect of starch nanocrystal-graft-polycaprolactone on mechanical properties of waterborne polyurethane based nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 111, pp. 619-627, (2009).
- [71] Almasi, H., Jafarzadeh, P., Mehryar, L., "Fabrication of novel nanohybrids by impregnation of CuO nanoparticles into bacterial cellulose and chitosan nanofibers: Characterization, antimicrobial and release properties", *Carbohydrate Polymers*, 186, pp. 273-281, (2018).
- [72] Mirtalebi, S., Almasi, H., Alizadeh Khaledabad, M., "Physical, morphological, antimicrobial and release properties of novel MgO-bacterial cellulose nanohybrids prepared by in-situ and ex-situ methods", *International Journal of Biological Macromolecules*, 128, pp. 848-857, (2019).
- [73] Mohammadlinejad, S., Almasi, H., Esmaili, M., "Simultaneous green synthesis and in-situ impregnation of silver nanoparticles into organic nanofibers by *Lythrum salicaria* extract: Morphological, thermal, antimicrobial and release properties", *Materials Science & Engineering C*, 105, p. 110115 (2019).
- [74] Bayazidi, P., Almasi, H., Khosrowshahi Asl, A., "Immobilization of lysozyme on bacterial cellulose nanofibers: Characteristics, antimicrobial activity and morphological properties", *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, pp. 2544-2551, (2018).
- [75] Huang, W. C., Wang, W., Xue, C., Mao, X., "Effective enzyme immobilization onto magnetic chitin nanofiber composite", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, pp. 8118-8124, (2018).