

بررسی ویژگی‌های نانوپندسازه‌های تهیه‌شده از پلی‌لاکتیک

اسید تقویت‌شده با نانوالیاف سلولزی

- ❖ علی عبدالخانی*؛ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ جابر حسین‌زاده؛ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ سحاب حجازی؛ استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

چکیده

نانو کامپوزیت‌های زیست تخریب‌پذیر بر پایه پلی‌لاکتیک اسید، تقویت‌شده با نانو الیاف سلولز استیل‌شده و با روش قالب‌ریزی حلال و در فاز محلول ساخته شدند. نانو الیاف در سه سطح ۱، ۳ و ۵ درصد وزن فیلم اضافه شد. ریزساختار، بازدارندگی، همچنین خواص مکانیکی، فیزیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌ها مطالعه شد. ریزنگاره‌های میکروسکوپ الکترونی توزیع یکنواخت نانوذرات در ماتریس پلیمر در درصدهای کم را نشان داد و نتایج آزمون‌های دیگر را تأیید کرد. نتایج حاصل از نفوذپذیری آزمون‌های بخار آب نشان داد که استفاده از نانوالیاف استیل‌شده آثار قابل توجهی در نفوذپذیری فیلم نداشت. با توجه به پراکنش خوب نانو الیاف در سطح ۱ و ۳ درصد خواص کشش‌پذیری (افزایش طول) نانو کامپوزیت بهبود قابل توجهی داشت ولی با افزایش درصد نانو الیاف، تجمع بین الیاف زیاد شد و نانو کامپوزیت از حالت پلاستیکی خارج و تبدیل به ماده‌ای سخت و شکننده می‌شود. این امر باعث افزایش قابل توجه در مدول الاستیسیته می‌شود. اثر تقویت‌کنندگی نانوالیاف در ترکیب با پلی‌لاکتیک اسید باعث افزایش کمی در دمای گذر شیشه‌ای و درجه حرارت ذوب‌شدن شد. با این حال، رفتار حرارتی فیلم‌های نانوکامپوزیتی الگوی بسیار مشابه به فیلم PLA خالص را نشان می‌دهد.

واژگان کلیدی: پلی‌لاکتیک اسید، پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر، خواص حرارتی، خواص مکانیکی، ریزساختار، نانوالیاف سلولز.

مقدمه

مواد زیستی و مواد زیست‌تخریب‌پذیر شاخه‌هایی از علوم موادند که دانشمندان شیمی، پزشکی، و محیط زیست را در حفظ سلامت انسان، بهبود کیفیت زندگی، حفاظت محیط زیست از آلودگی، و کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی کمک می‌کنند [۱]. امروزه، بزرگ‌ترین بخش از مواد مورد استفاده در صنایع بسته‌بندی از سوخت‌های فسیلی تولید می‌شوند که اثر مضر بر ماده بسته‌بندی دارند و تجزیه‌ناپذیر در محیط‌اند [۲]. با توجه به محدود بودن منابع نفتی و گران بودن آن‌ها و اثری که ترکیبات حاصل از آن‌ها بر سلامتی انسان و محیط زیست دارند، انتظار می‌رود که زیست‌پلیمرها جایگزینی برای فیلم‌های معمولی باشند و از این رو تولید فیلم‌های بر پایه مواد نفتی کاهش یابد [۳]. طی سال‌های اخیر، استفاده از زیست‌پلیمرها و به‌علاوه تولید آن‌ها از منابع ارزان‌قیمت برای مصرف در صنایع بسته‌بندی توجه ویژه‌ای را به خود معطوف کرده است. از انواع زیست‌پلیمرهای قابل استفاده می‌توان به پلی‌لاکتیک اسید (PLA)، پلی‌گلیکولیک اسید (PGA)، سلولز، پلی‌کاپرولاکتون (PCL)، و پلی‌هیدروکسی بوتیرات (PHB) اشاره کرد. تولید از منابع تجدیدپذیر و ارزان، حداقل آثار منفی بر ماده بسته‌بندی‌شده، فرایند تولید آسان، و زیست‌تخریب‌پذیری از ویژگی‌های منحصر به فرد این ترکیبات به‌شمار می‌رود [۱]. پلی‌لاکتیک اسید یک ترموپلاستیک پلی‌استر آلیفاتیک خطی است که پتانسیل بالقوه‌ای برای جایگزینی پلیمرهای معمولی نظیر پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP)، و پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) دارد. این زیست‌پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر به‌طور معمول از

تخمیر ترکیبات قندی نظیر نشاسته ذرت یا نشاسته حاصل از منابع مختلف تولید و به دو روش بسپارش تراکمی و حلقه باز پلیمریزه می‌شود [۴].

اگرچه PLA در عین داشتن قابلیت‌های فراوان از لحاظ منبع تولیدی، فرایند تولید، و زیست‌تخریب‌پذیری، برای استفاده در بسته‌بندی مواد دارویی و غذایی بسیار مطلوب ارزیابی می‌شود، معایبی از قبیل ترد و شکننده بودن، قابلیت انعطاف و شکل‌پذیری پایین، نفوذپذیری بالا نسبت به بخار آب و گازها، و نرخ تجزیه پایین سبب شده است که کارایی این ترکیب طبیعی تا حد زیادی کاهش یابد. بنابراین، بهبود خواص مکانیکی آن از طریق افزودن تقویت‌کننده‌های مناسب و تعیین اثر سطوح مختلف آن‌ها می‌تواند این زیست‌پلیمر را به یک ماده بسته‌بندی اصلی در صنایع مختلف به‌ویژه مواد غذایی تبدیل کند [۵]. استفاده از نرم‌کننده‌های مناسب، ترکیب با سایر پلیمرها، بهینه‌سازی شرایط کریستالیزاسیون، و استفاده از افزودنی‌های مناسب برای تولید انواع چندسازه‌ها راهکارهایی هستند برای غلبه بر این مشکلات. استفاده از ذرات نانو و تولید نانوحندسازه برای بهبود خواص پلیمرها، به دلیل تنوع و اثربخشی بالای این ذرات، بسیار مطرح است. نانوحندسازه، در ساده‌ترین حالت، هیبریدی است از یک ماتریس پلیمری تقویت‌شده با مواد با حداقل یک بعد در مقیاس نانو (۱-۱۰۰ نانومتر). این مواد نمودی از یک جایگزین جدید برای فناوری‌های رایج برای بهبود خواص پلیمرها هستند که نسبت به پلیمرهای خالص و چندسازه‌های متعارف، خواص بازدارندگی افزایش‌یافته و نیز استحکام مکانیکی و مقاومت حرارتی بهبودیافته‌ای را نشان می‌دهند [۶].

طی دهه اخیر روی تولید و اصلاح

نانوالیاف، که عامل اصلی آن گروه‌های هیدروکسیل روی سطح الیاف سلولز است، صورت گرفته که اصلاح شیمیایی یکی از راهکارهای مطرح برای کاهش قطبیت سطح سلولز است [۱۲].

با توجه به آنچه گفته شد و چشم‌انداز پیش رو برای نانوجندسازها و زیست‌پلیمرها، در این پژوهش این موارد بررسی شده است: اصلاح شیمیایی نانوالیاف سلولز به روش استیله‌کردن، تهیه نانوجندسازهای PLA با استفاده از نانوالیاف اصلاح‌شده، تأثیر سطوح مختلف این الیاف بر خواص فیزیکی و مکانیکی و حرارتی، نفوذپذیری به بخار آب، و ریزساختار نانوجندسازهای تولیدشده.

مواد و روش‌ها

مواد

ماتریس پلیمری: پلی‌لاکتیک اسید (PLA) به‌عنوان ماتریس از Kunststoff GmbH Siemensring 79 آلمان تهیه شد. پلیمر خریداری‌شده دارای دانسیته ۱/۳۰ گرم بر سانتی‌متر مکعب، نقطه ذوب ۱۵۰-۱۷۰ درجه سلسیوس، وزن مولکولی بین ۱۹۵۰۰۰ تا ۲۰۵۰۰۰ گرم بر مول و نرخ جریان مذاب ۴/۵-۲/۵ گرم بر ۱۰ دقیقه بود. نانوالیاف سلولز از شرکت نانو نوین پلیمر ایران تهیه شد. کلروفورم و دیگر حلال‌های مورد استفاده به‌عنوان حلال تهیه فیلم از کمپانی مرک آلمان با درجه خلوص آزمایشگاهی تهیه شد.

روش‌ها

استیله‌کردن

تیمار شیمیایی نانوالیاف، برای استیله‌کردن گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح الیاف، مطابق پروتکل ذیل انجام گرفت. ابتدا به‌ترتیب به اندازه ۲۵ و ۳ درصد وزن خشک نانوالیاف سلولز، اسید استیک و اسید سولفوریک به نمونه اضافه شد و سپس به مدت

نانوجندسازهای PLA با استفاده از نانوذرات مختلف نظیر نانوذرات غیر آلی [۷]، آلوتروپ‌های کربن [۸]، سلولز و مشتقات آن [۹]، و ترکیبات رسی بررسی‌هایی شده است. در پژوهش‌های مربوط به ساخت و ارزیابی فیلم‌های تولیدی از انواع نانومواد، نانومواد مشتق‌شده از منابع زیست‌تخریب‌پذیر، به‌خصوص مواد لیگنوسلولزی، جایگاه مهمی به‌عنوان جایگزین سایر نانومواد به‌دست آورده‌اند. از آنجا که این نانومواد در مقایسه با نانومواد معدنی خواص بهتری مانند زیست‌تخریب‌پذیری، قیمت ارزان، و خواص مکانیکی و فیزیکی از خود نشان داده‌اند، همواره مورد توجه پژوهشگران و محققان بوده‌اند [۱۰]. سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین زیست‌پلیمر و مشتقات حاصل از آن از افزودنی‌هایی هستند که سال‌هاست برای تولید چندسازها و اخیراً نانوجندسازهای سبز تماماً زیست‌تخریب‌پذیر از ترکیب الیاف طبیعی با رزین‌های زیست‌تخریب‌پذیر به‌کار گرفته شده‌اند [۱۱].

اگرچه نانوسلولز به‌عنوان تقویت‌کننده زیستی پتانسیل زیادی برای تولید بیونانوجندسازها دارد، چالش اصلی در هنگام استفاده از نانوسلولز به‌عنوان عامل تقویت‌کننده در مواد چندساز، به‌دست آوردن پراکندگی یکنواخت و رسیدن به سازگاری مناسب بین ماتریس پلیمری و نانوالیاف است. رسیدن به پراکندگی همگن نانوسلولز در پلیمرها دشوار است که دلیل آن قطبیت بالای سطح سلولز و سازگاری سطحی کم با ماتریس پلیمری آب‌گریز است. شاید این ویژگی ذاتی سلولز دلیل تمرکز بیشتر فرایند نانوجندسازهای بر پایه سلولز در طی سالیان گذشته بر روش‌های قالب‌ریزی محلول، که در آن پلیمرهای محلول یا قابل پخش در آب استفاده می‌شدند، باشد. برای گسترش استفاده از نانوسلولز به محیط‌های غیر قطبی، تلاش‌هایی برای کاهش آب‌دوستی سطح

مدت ۱۵ دقیقه هموزن شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرایند فراصوت (Model VCX 750, Sonics & Materials Inc., Newtown, CT, USA) قرار گرفت. PLA کاملاً حل شده در کلروفرم روی قالب‌های شیشه‌ای آغشته به سیلیکون ریخته و فرصت داده شد تا حلال به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تبخیر شود. برای تهیه نانوجندسازها، در کنار تهیه محلول PLA که اشاره شد، مقداری مشخص از نانوالیاف در کلروفرم ریخته شد و پس از به هم زدن به مدت ۸ ساعت با همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه با اولتراتراکس هموزن شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرایند فراصوتی قرار گرفت. سپس، این دو محلول با یکدیگر مخلوط و به مدت ۱۵ دقیقه با همزن مگنتی، ۱۵ دقیقه با اولتراتراکس، و ۳۰ دقیقه با اولتراسونیک تیمار شدند. ماده به دست آمده روی قالب‌های شیشه‌ای ریخته شد. بعد از بخار شدن حلال در دمای اتاق، فیلم‌های تهیه شده از قالب‌ها جدا شدند و به مدت یک روز در آن با دمای حدود ۴۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند تا باقی مانده حلال، که ممکن است نقش نرم‌کنندگی^۲ داشته باشد، به‌طور کامل حذف شود.

ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌ها

ضخامت فیلم‌ها با استفاده از Magna-Mike دیجیتالی (Magna-Mike Model 8000, USA) با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌متر اندازه‌گیری شدند. برای هر نمونه ۱۰ نقطه اندازه‌گیری و میانگین آن‌ها محاسبه شد.

برای تعیین رنگ نمونه‌ها از رنگ‌سنج (Minolta CR 300 Series, Minolta Camera Co., Ltd., Osaka, Japan) استفاده شد. قبل از اندازه‌گیری رنگ فیلم‌ها، دستگاه با استفاده از یک صفحه سفید استاندارد تنظیم شد و پارامترهای استاندارد دستگاه به صورت $L=93/49$ ، $a=-0/25$ ، و $b=-0/09$ تعیین

۳۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس تحت تیمار قرار گرفت تا نانوسلولز فعال تولید شود. در ادامه، به نانوسلولز فعال شده، ۱۰ میلی‌لیتر انیدریک استیک و ۵۰ میلی‌لیتر اسید استیک اضافه شد و به مدت ۴ ساعت تحت دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. بدین ترتیب، به نانوالیاف سلولز استیله شده در محیط اسید (نانوالیاف سلولز + اسید استیک + انیدریک اسید + سولفوریک اسید) دست یافتیم که در مرحله بعد باید محیط اسیدی با محیط کلروفرم جایگزین می‌شد. بدین سبب، چندین مرحله شست‌وشو صورت گرفت. در مرحله اول نمونه به مدت ۵ دقیقه با دور ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ و محلول رویی دور ریخته شد. در مرحله دوم رسوبات باقی مانده در سه نوبت با مخلوط ۱:۲ استون: متانول به مدت ۵ دقیقه و دور ۵۰۰۰ شست‌وشو و جایگزین شد. در مرحله سوم جایگزینی نهایی استون: متانول با کلروفرم در شش نوبت شست‌وشو در سانتریفوژ با زمان ۵ دقیقه و دورهای ۶۰۰۰ و ۷۰۰۰ دور در دقیقه انجام گرفت. نانوالیاف سلولز استیله شده در محیط کلروفرم برای تهیه نانوجندسازهای بر پایه پلی‌لاکتیک اسید استفاده شد.

تهیه فیلم

فیلم‌های PLA و نانوجندسازهای آن با استفاده از روش قالب‌ریزی^۱ (کستینگ) و با اندکی اصلاحات مطابق روشی تهیه شدند که ریم و همکاران به‌کار برده بودند [۱۳]. گرانول‌های PLA قبل از استفاده، به مدت ۲۴ ساعت در آن تحت خلأ با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شدند. مقدار مشخصی از PLA در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلروفرم به مدت ۸ ساعت با همزن مغناطیسی به هم زده شد و با هموزن‌رایزر اولتراتراکس (T25-digital ultra turrax, Staufen, Germany) با سرعت ۷ تا ۸ هزار دور در دقیقه به

تقسیم شیب خط کشیده‌شده (gS-1) بر سطح فیلم (m²) به دست آمد.

$$WVTR = \frac{m}{A} \quad (1)$$

که در آن m شیب خط و A مساحت سطح فیلم است. با ضرب کردن ضخامت فیلم و تقسیم بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی درون سلول‌ها و رطوبت نسبی دسیکاتور، نفوذپذیری به بخار آب به دست آمد.

$$WVP = \frac{WVTR \times t}{\Delta P} \quad (2)$$

که در آن t ضخامت فیلم و ΔP اختلاف فشار است.

ریزساختار (SEM)

برای بررسی تأثیر افزودن نانوذرات بر ریزساختار نانوجندسازهای تولیدشده و توزیع و چگونگی برهمکنش آن‌ها با بستر پلیمری، تصاویر میکروسکوپی الکترونی (Philips-XL30, Rotterdam, Netherlands) از سطح و سطح شکست نمونه‌ها تهیه شد. در آماده‌سازی نمونه‌ها برای تصویربرداری از سطح شکست، ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته و پس از آن از سمت مقابل روی پایه چسبانده شد. پایه‌ها در دستگاه پوشش‌دهنده (-Sputter coater, SCDOOS, BAL- TEC CO., Switzerland) به مدت ۵ دقیقه با طلا پوشش داده شدند.

ویژگی‌های مکانیکی

آزمایش‌های مکانیکی با استفاده از دستگاه اینسترون STM50-10CT, Testometric Co., Ltd., (Rochdale, Lancashire, England) انجام گرفت. فیلم‌ها به شکل مستطیل به ابعاد ۱×۱۰ سانتی‌متر مربع بریده شدند. با استفاده از روش شماره D882-91 مصوب ASTM فاصله بین دو فک دستگاه ۵۰ میلی‌متر و سرعت حرکت آن‌ها ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه تنظیم شد. عامل‌های استحکام کششی نهایی (TS) ^۱،

گردید. پارامترهایی که دستگاه می‌خواند عبارت‌اند از: وضوح یا L (سفید = ۱۰۰ و سیاه = ۰)، a (سبز = ۸۰- تا قرمز = ۱۰۰)، و b (آبی = ۸۰- تا زرد = ۷۰). در مورد هر نمونه حداقل ۳ نقطه اندازه‌گیری شد.

گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

خصوصیات حرارتی با گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC Pyris 6, Perkin Elmer Co. USA) ارزیابی شد. ظرف آلومینیومی خالی به‌عنوان مرجع در نظر گرفته شد. نمونه‌های با وزن تقریبی ۳ میلی‌گرم با میزان گرمادهی ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه در گستره دمایی صفر تا ۲۰۰ درجه سلسیوس اسکن شدند و از روی ترموگرام حاصل، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، دمای ذوب (T_m)، آنتالپی ذوب (ΔH_m)، و درصد کریستالیزاسیون (X_c) اندازه‌گیری شد.

نفوذپذیری به بخار آب (WVP)

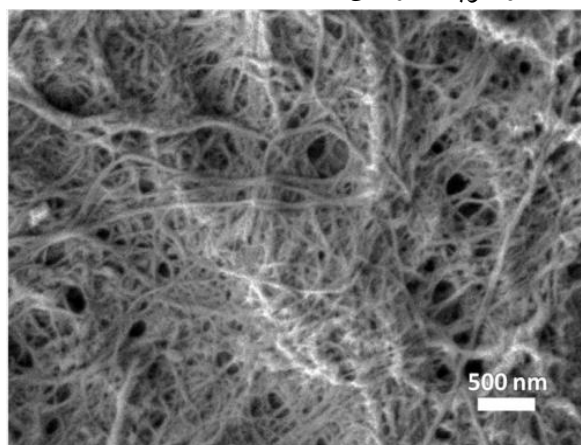
برای اجرای این آزمایش از استاندارد E96 مصوب ASTM استفاده شد [۱۴]. ابتدا درون سلول‌های اندازه‌گیری نفوذپذیری، کلرید کلسیم بدون آب ریخته و پس از آن سطوح سلول‌ها با فیلم و با استفاده از پارافین مذاب پوشانده شد. سلول‌ها درون دسیکاتور ۲۵ درجه سلسیوس حاوی آب نمک اشباع قرار گرفتند. بدین ترتیب، درون سلول‌ها رطوبت نسبی صفر درصد است و بیرون سلول‌ها آب نمک اشباع ایجاد رطوبت ۷۵ درصد می‌کند. اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، فشار بخار معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال ایجاد می‌کند. بدین ترتیب، تغییر وزن سلول‌ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه‌گیری شد. منحنی تغییرات رسم و شیب خط رسم‌شده به کمک رگرسیون خط (R²=۰/۹۹۹) محاسبه شد. میزان انتقال بخار آب (WVTR) از

آن در شکل ۲ نشان داده شده است. نمونه‌های PLA- CNF1 و PLA-CNF3 در مقایسه با PLA خالص تفاوت معنی‌داری نشان نمی‌دهند. نانوجندساز PLA-CNF5 سطح زبری دارد که آن را از سایر نمونه‌ها متمایز می‌کند (شکل ۲ D). در این نمونه، در ناحیه کوچکی از آن تجمع نانوالیاف دیده می‌شود. به‌طور کلی، در نمونه‌های با محتوای نانوالیاف پایین (۱ و ۳ درصد) پراکنش نسبتاً مناسب نانوالیاف مشاهده می‌شود.

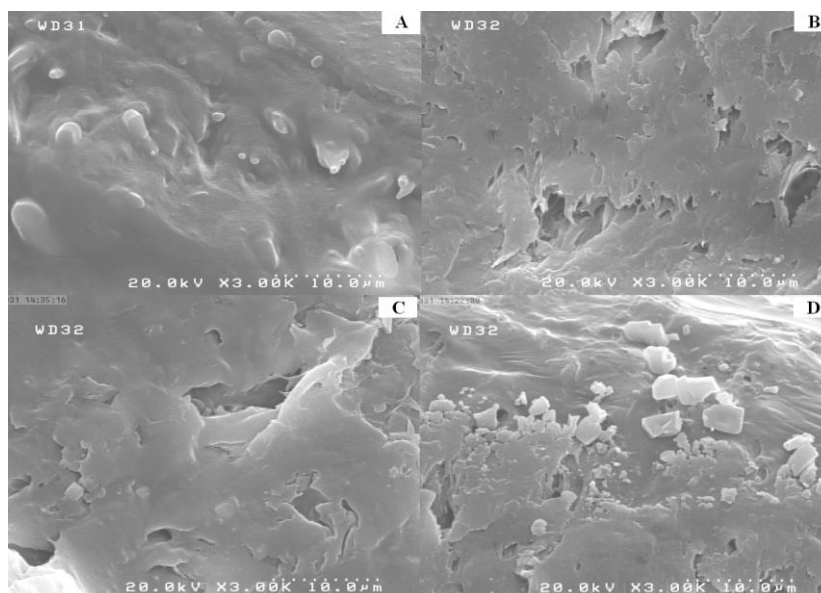
مدول الاستیک (E-M)^۱، و درصد کشش در نقطه پارگی (E%)^۲ از روی منحنی‌های تنش - کرنش به‌دست آمدند. برای هر نمونه ۱۰ تکرار انجام و از بین آن‌ها ۵ مورد انتخاب شد.

نتایج و بحث

ریزساختار (SEM): در شکل ۱ تصویر SEM نانوالیاف سلولز نشان داده شده است. قطر الیاف در محدوده ۵ تا ۸۰ نانومتر و به‌طور متوسط ۲۸ نانومتر است. تصاویر SEM سطح شکست PLA و نانوجندسازهای



شکل ۱. تصویر SEM نانوالیاف سلولز



شکل ۲. تصاویر SEM از سطح شکست PLA و نانوجندسازهای آن

1. Elastic Modulus
2. Elongation at break

جدول ۱. خواص فیزیکی PLA و نانوجندسازهای آن

ترکیب	فاکتورهای رنگ			ضخامت (μm)
	L	a	b	
PLA	$56/69 \pm 1/26$	$-0/11 \pm 0/07$	$-3/08 \pm 0/09$	$75/20 \pm 4/07$
PLA/CNF1	$78/57 \pm 10/69$	$-1/38 \pm 0/02$	$0/61 \pm 0/03$	$60/21 \pm 3/09$
PLA/CNF3	$78/57 \pm 3/34$	$-0/42 \pm 0/09$	$0/29 \pm 0/12$	$60/23 \pm 2/00$
PLA/CNF5	$85/71 \pm 5/77$	$-1/28 \pm 0/05$	$0/47 \pm 0/10$	$56/82 \pm 10/23$

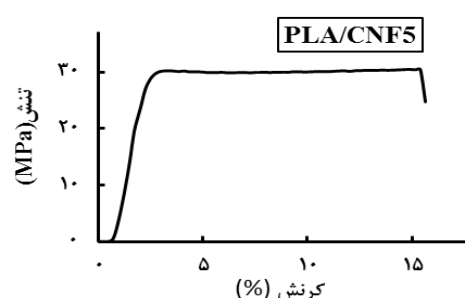
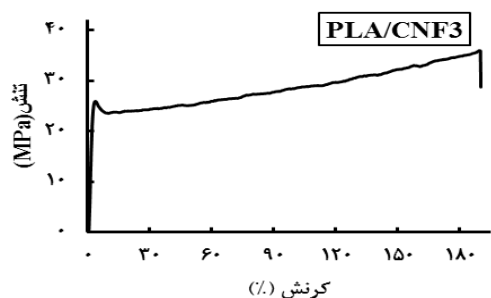
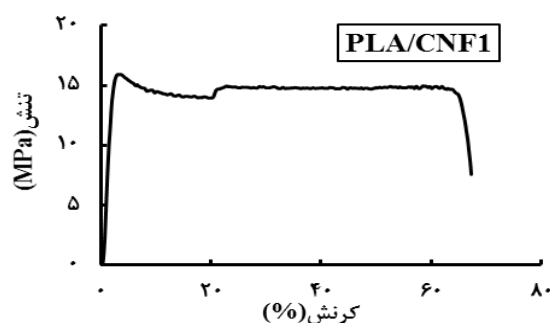
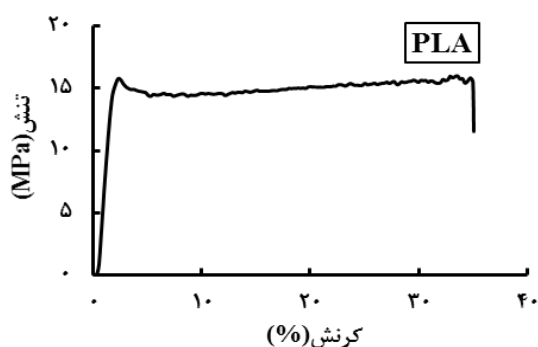
ویژگی‌های مکانیکی: آزمون کشش چندین پارامتر مهم مکانیکی، نظیر مقاومت کششی (TS)، مدول الاستیک (E-M)، و درصد کشش در نقطه پارگی (E/.) را ارزیابی می‌کند. TS مقاومت فیلم به تنش، E-M سفتی و سختی، و E کشش‌پذیری را نشان می‌دهد.

در جدول ۲ و شکل ۳، نتایج خواص مکانیکی PLA خالص و نانوجندسازهای آن از لحاظ سه پارامتر مکانیکی اصلی اشاره‌شده (در بالا) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، PLA خالص دارای TS، E-M، و E به ترتیب ۱۵/۲۴ مگاپاسکال، ۱/۱۷ گیگاپاسکال، و ۴۰/۳۰ درصد است. با افزودن ۱ درصد نانوالیاف سلولزی، TS و E-M تغییر معنی‌داری را نشان نمی‌دهند. در حالی که E نانوجندساز حاصل بیش از ۶۰ درصد افزایش یافته است. در ادامه، وقتی مقدار افزودنی به ۳ درصد می‌رسد، شاهد بهبود چشمگیر در خواص مکانیکی هستیم؛ به طوری که TS و E به ترتیب به ۳۳/۰۶ مگاپاسکال و ۱۸۸/۸۶ درصد رسیده است. همان‌طور که در شکل ۳ و در منحنی نمونه حاوی ۳ درصد افزودنی نیز مشاهده می‌شود، فرایند جهت‌یافتگی نانوالیاف در حین کشش به خوبی اتفاق افتاده؛ به طوری که منحنی در دو مرحله روند صعودی پیدا می‌کند.

خواص فیزیکی: در جدول ۱ خواص فیزیکی، شامل ضخامت و پارامترهای رنگ فیلم‌های PLA تولیدشده آورده شده است. PLA خالص با توجه به مقدار ماده اولیه مورد استفاده دارای ضخامت حدود ۷۵/۲۰ میکرون است. مطالعه نتایج اندازه‌گیری ضخامت نشان‌دهنده این است که نانوالیاف سلولزی در سطح ۳ و ۵ درصد تأثیر چشمگیری بر ضخامت فیلم‌ها نداشت که ناشی از پراکندگی خوب نانوالیاف در ماتریس پلیمری و گیرکردن نانوالیاف در بین رشته‌های پلیمر ماتریس است، ولی در سطح ۵ درصد افزایش ضخامت چشمگیر بود که نشان می‌دهد نانوالیاف علاوه بر بین رشته‌های پلیمر ماتریس یک لایه نازک روی فیلم تشکیل دادند. در صنعت بسته‌بندی، رنگ ماده بسته‌بندی اهمیت زیادی دارد، زیرا به‌عنوان خواص پایه ماده جدید تولیدی مطرح است و در پذیرش آن از سوی مصرف‌کننده تأثیر بسزایی دارد. نتایج نشان می‌دهد که الحاق نانوالیاف سلولزی به PLA تأثیر معنی‌داری بر فاکتور L نداشت. با این حال، نتایج بیانگر افزایش روشنایی یا سفیدی در فیلم‌های حاوی نانوالیاف سلولزی است، ولی در رابطه با فاکتور a و b هرچند که روند تغییرات منظم نیست، به‌طور کلی می‌توان گفت که میزان قرمزی و زردی نانوجندسازها در مقایسه با پلیمر خالص افزایش یافته است.

جدول ۲. خواص مکانیکی PLA و نانوجندسازهای آن

ترکیب	TSA (MPa)	E-MB (GPa)	EC (%)
PLA	$^{b}4/90 \pm 15/24$	$^{b}0/38 \pm 1/17$	$^{c}5/6 \pm 40/30$
PLA/CNF1	$^{b}3/76 \pm 16/70$	$^{b}0/04 \pm 1/13$	$^{b}4/72 \pm 64/77$
PLA/CNF3	$^{a}3/90 \pm 33/06$	$^{b}0/41 \pm 1/20$	$^{a}12/92 \pm 188/86$
PLA/CNF5	$^{a}1/60 \pm 30/54$	$^{a}0/27 \pm 2/12$	$^{c}3/32 \pm 14/62$



شکل ۳. منحنی‌های تنش - کرنش حاصل از PLA و نانوجندسازهای حاوی نانوسلولز

ایواتیک و همکاران [۱۶] در تحقیقی، افزایش مدول یانگ و مقاومت کششی نانوجندسازهای تهیه شده از MFC، در درصدهای ۵ و ۱۰ و در ادامه افت خواص مکانیکی در محتوای ۱۵ درصد را گزارش و نتیجه‌گیری کردند که تفکیک بالای الیاف سلولز حتی در مقادیر پایین منجر به شکل‌گیری شبکه مستحکم در بستر پلیمری می‌شود. با توجه به اینکه در این پژوهش، نانوالیاف سلولز بعد از تهیه تحت تیمار استیل‌شدن قرار گرفت و همچنین به دلیل استفاده از فرایندهای اولترترانس و اولترسونند برای تفکیک و پراکنش یکنواخت نانوالیاف در بستر پلیمر و با توجه

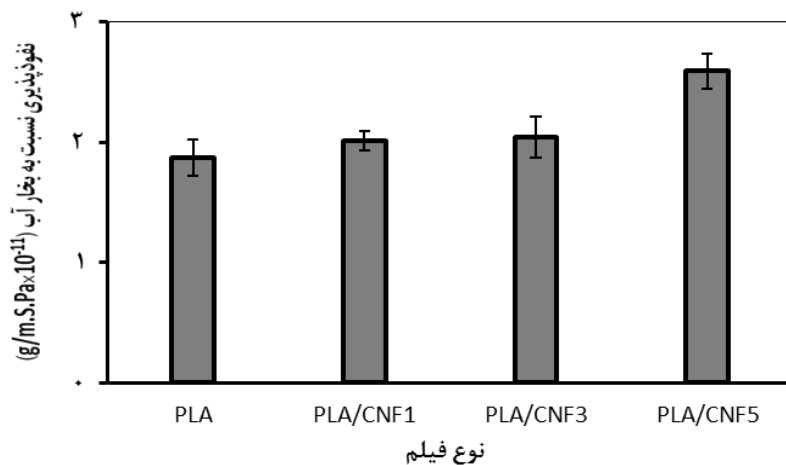
در هر حال، با افزایش مقدار نانوالیاف سلولز به ۵ درصد، نانوجندساز تهیه شده حالت ترد و شکننده به خود می‌گیرد. به طوری که E-M افزایش ۸۱ درصدی و در مقابل E کاهش ۶۴ درصدی را نشان می‌دهد. مطابق گزارش دوفران و همکاران [۱۵]، به طور کلی کارایی مکانیکی چندسازها، به خصوص نانوجندسازها، به شش عامل بستگی دارد: ۱. میزان چسبندگی و سازگاری بین ماتریس پلیمر و افزودنی، ۲. بازدهی انتقال استرس افزودنی، ۳. کسر حجمی افزودنی، ۴. نسبت تصویر افزودنی، ۵. جهت‌گیری یا جهت‌یافتگی افزودنی، و ۶. درجه کریستالی ماتریس.

حدود 1.87×10^{-11} (g/m.S.Pa) است که با مقدار گزارش‌شده (1.89×10^{-11} (g/m.S.Pa)) از سوی اوراس و همکاران [۱۸] برای PLA خالص حاوی ۹۸ درصد از ایزومر ال - لاکتید همخوانی دارد. در ادامه و با افزودن ۱ و ۳ درصد نانوالیاف سلولز به بستر پلیمری، WVP به میزان بسیار کمی افزایش نشان داد و به ترتیب به مقادیر 2.01×10^{-11} و 2.04×10^{-11} رسید. این نتایج نشان می‌دهد که محتوای ۱ و ۳ درصد نانوالیاف سلولز استیله‌شده به دلیل توزیع مناسب و سازگاری بالا با بستر و قرارگرفتن در خلل و فرج پلیمر، در عین بهبود خواص مکانیکی توانسته نفوذپذیری نانوجندسازه را در حد اولیه نگه دارد. در مورد نمونه حاوی ۵ درصد افزودنی، شاهد افزایش چشمگیر WVP به میزان ۳۸/۵ درصد هستیم که با توجه به رفتار مکانیکی این نانوجندسازه و دلایل اشاره برای آن، این نتیجه مقبول است. باید توجه داشت که میزان نفوذپذیری به بخار آب و سرعت عبور بخار آب از فیلم‌ها تحت تأثیر طبیعت آبدوست یا آب‌گریز مواد، فرایند ساخت، نوع، مقدار، و نحوه توزیع افزودنی‌های مورد استفاده، وجود حفرات، شکاف‌ها، پیچ و خم، و در نهایت نظم در ساختار پلیمر است [۱۹].

به نتایج به دست آمده برای خواص مکانیکی می‌توان نتیجه گرفت که توزیع نانوالیاف در درصد‌های پایین یکنواخت‌تر بوده و همچنین سازگاری بالایی با PLA که ماهیت آب‌گریز دارد ایجاد شده است. از طرف دیگر، به نظر می‌رسد که افزایش محتوای نانوالیاف سلولز منجر به کاهش پیوستگی بستر پلیمری شده و به دلیل تجمع افزودنی‌ها، عملکرد مکانیکی نانوالیاف دچار افت شده است که این نتایج در بخش بررسی ریزساختار نانوجندسازه‌ها نیز به خوبی تأیید می‌شوند.

نفوذپذیری به بخار آب (WVP): از آنجا که آب از عوامل مهم در واکنش‌های فاسدکننده مواد غذایی است، سرعت عبور بخار آب (WVTR) و نفوذپذیری به بخار آب (WVP) از ویژگی‌های مهم در پلیمرهای بسته‌بندی مواد غذایی، به خصوص زیست‌پلیمرها، محسوب می‌شوند. همچنین این موضوع تمایل به گسترش راهکارهای جدید برای بهبود خواص بازدارندگی و انجام تحقیقات با هدف شناخت ارتباط ساختار و خواص بازدارندگی را بیشتر کرده است [۱۷].

نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری فیلم‌های PLA و نانوجندسازه‌های آن در شکل ۴ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، PLA خالص دارای نفوذپذیری



شکل ۴. نفوذپذیری به بخار آب پلی‌لاکتیک اسید و نانوجندسازه‌های آن

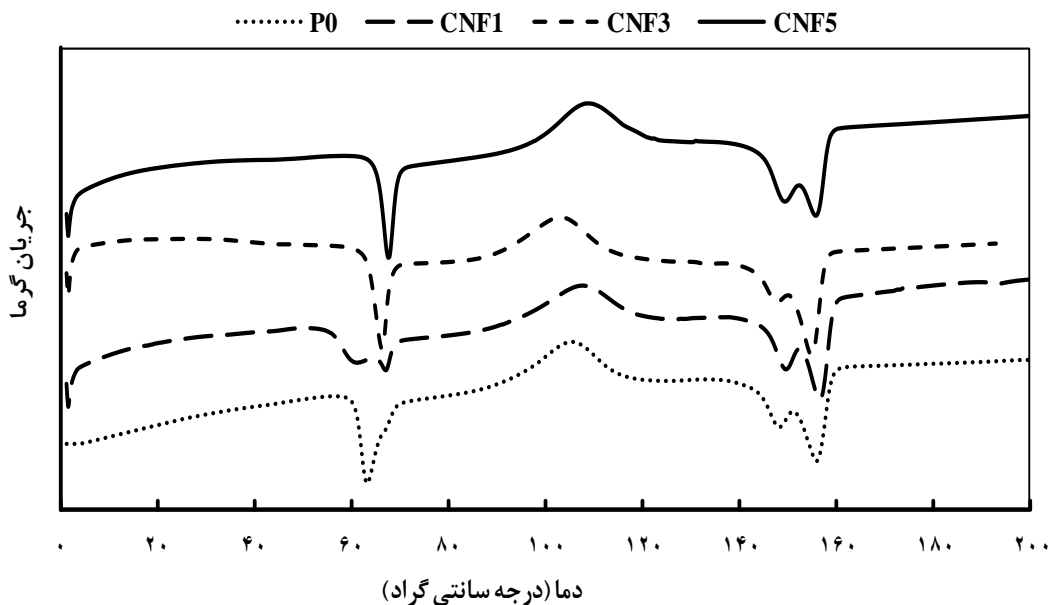
(جدول ۳ و شکل ۵)، بر اثر افزودن نانوالیاف به پلی‌لاکتیک اسید، Tg به مقدار جزئی افزایش می‌یابد. آنتالپی ذوب از ۳۴/۲۳ ژول بر گرم برای پلی‌لاکتیک اسید خالص به مقدار ۳۳/۸۶، ۲۹/۵۵، و ۲۹/۸۸ به ترتیب برای نمونه‌های ۱، ۳، و ۵ درصد کاهش یافت که احتمالاً ناشی از محتوای پایین ماتریس پلی‌لاکتیک اسید است. درصد کریستالیزاسیون محاسبه شده (Xc) برای فیلم‌های مختلف بر اثر افزودن نانوالیاف به پلی‌لاکتیک اسید به طور جزئی کاهش یافت که بیانگر تغییر ساختار کریستالی PLA بر اثر استفاده از نانوالیاف نیمه آمورف در طی فرایند قالب‌ریزی است.

گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC): برای ارزیابی آثار نانوالیاف سلولز بر خواص حرارتی چندسازه‌های بر پایه PLA، مطالعه DSC بر روی PLA و چندسازه‌های حاوی نانوالیاف صورت گرفت. پارامترهای حرارتی عبارت‌اند از: دمای انتقال شیشه‌ای (Tg)، دمای کریستالیزاسیون سرد (Tc)، و دمای ذوب (Tm). نانوچندسازه‌ها در مقایسه با PLA خالص الگوهای حرارتی بسیار مشابهی را نشان دادند و پارامترهای اشاره شده به خوبی در آنها قابل تشخیص است.

دمای انتقال شیشه‌ای هر سه نمونه حاوی نانوالیاف سلولز در محدوده ۵۷ تا ۵۹ درجه سلسیوس است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند

جدول ۳. خواص حرارتی PLA و نانوچندسازه‌های آن

ترکیب	T _g (°C)	T _m (°C)	T _c (°C)	H _m (J/g)	χ%
PLA	۵۷/۴۷	۱۵۶/۲۸	۸۲/۷۰	۳۴/۲۳	۳۹/۳۴
PLA/CNF1	۵۸/۲۶	۱۵۰/۵۷	۸۱/۸۸	۳۳/۸۶	۳۸/۹۲
PLA/CNF3	۵۸/۴۸	۱۵۴/۲۱	۸۸/۰۶	۲۹/۵۵	۳۳/۹۶
PLA/CNF5	۵۸/۹۴	۱۵۴/۰۸	۸۴/۵۵	۲۹/۸۸	۳۴/۳۴



شکل ۵. الگوی DSC حاصل از نانو چندسازه‌های حاوی نانو سلولز

تقویت‌کننده ماتریس پلیمری پلی‌لاکتیک نشان داد که نانوسلولز به‌خوبی قادر به بهبود ویژگی‌های مکانیکی و کاربردی نانوچندسازه زیستی می‌شود. همچنین اصلاح سطحی نانوالیاف سلولزی با استفاده از فرایند استیله‌دارکردن سبب پراکندگی مناسب الیاف در ماتریس می‌گردد. نتایج نشان داد که افزودن نانوالیاف اصلاح‌شده به میزان ۳ درصد وزنی فیلم‌ها، تمام ویژگی‌های کاربردی شامل خواص فیزیکی، مکانیکی، و حرارتی را بهبود می‌بخشد.

سپاس‌گزاری

از دکتر حسین یوسفی، عضو هیئت علمی دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، بابت تهیه تصویر میکروگراف فیلم تهیه‌شده از نانوسلولز تقدیر و تشکر می‌شود.

دمای ذوب نمونه‌ها تفاوت معنی‌داری نسبت به یکدیگر نشان ندادند. همه فیلم‌ها در محدوده دماهای ۱۵۱ و ۱۵۶ درجه سلسیوس دو پیک مربوط نقطه ذوب از خود نشان دادند. پلی‌لاکتیک اسید خالص دو پیک مشخص دارد. این در حالی است که پیک اول نانوچندسازه‌ها چندان قوی نیست. این پیک‌های ضعیف به دماهای پایین‌تر انتقال یافتند. ظهور دو پیک ذوب مشخص در PLA خالص می‌تواند به وجود دو نوع تعدیل کریستالیزاسیون یا به دلیل رفتار ذوب همراه با مدل کریستالیزاسیون مجدد ذوب نسبت داده شود [۲۰]. پیک‌های ضعیف نانوچندسازه‌ها می‌تواند ناشی از حضور نانوالیاف سلولز باشد که ساختار کریستالی PLA را تغییر می‌دهد.

نتیجه‌گیری

نتایج بررسی افزودن نانوالیاف سلولزی به‌عنوان

References

- [1]. Cheng, Y., Deng, Sh., Chen, P., and Runa, R. (2009). Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review. *Frontiers of Chemistry in China*, 4(3): 259–264.
- [2]. Kirwan, M.J., and Strawbridge, J. W. (2003). *Plastics in food packaging*. Food Packaging Technology, London, U.K.: Blackwell Publishing, CRC Press. pp.174-240.
- [3]. Sinha, S., Yamada, K., Okamoto, M., Fujimoto, Y., Ogami, A., and Ueda, K. (2003). New Poly(lactide)/layered silicate nanocomposites: designing of materials with desired properties. *Polymer*, 44:6633–6646.
- [4]. Lunt, J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3):145-152.
- [5]. Mohanty, A.K., Misra, M., and Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276/277:1–24.
- [6]. Sinha Ray, S., Vaudreuil, S., Maazouz, A., and Bousmina, M. (2006). Dispersion of multi-walled carbon nanotubes in biodegradable poly (butylene succinate) matrix. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (7): 2191-2195.
- [7]. Lu, X., Lv, X., Sun, Z., and Zheng, Y. (2008). Nanocomposites of poly (L-lactide) and surfacegrafted TiO₂ nanoparticles: synthesis and characterization. *European Polymer Journal*, 44(8): 2476-81.
- [8]. Xu, J.Z., Chen, T., Yang, C.L., Li, Z.M., Mao, Y.M., and Zeng, B.Q (2010). Isothermal crystallization of poly (L-lactide) induced by graphene nanosheets and carbon nanotubes: a comparative study. *Macromolecules*, 43(11): 5000-8.
- [9]. Okubo, K., Fujii, T., and Thostenson, ET. (2009). Multi-scale hybrid biocomposite: processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. *Composites Part A*. 40, 469-75.
- [10]. Jonoobi, M., Harun, J., Shakeri, A., Misra, M., and Oksman, K., (2009). *BioResources*, 4(2):626–639.
- [11]. Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A., and Sain, M. (2008). Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources*, 3(3): 929-980.
- [12]. Ifuku, S., Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F., and Yano, H. (2007) *Biomacromolecules*, 8:1973–1978
- [13]. Rhim, J.W., Hong, S.I., and Ha, C.S. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT- Food Science and Technology*, 42, 612–617.
- [14]. ASTM E96-05. (1995). *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials*. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA.
- [15]. Dufresne, A., Dupeyre, D., and Paillet, M. (2002) Lignocellulosic flour-reinforced poly(hydroxybutyrate-co-valerate) composites. *Journal of Applied Polymer Science*: 1302-1315.
- [16]. Iwatake, A, Nogi, M., and Yano, H. (2008). Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Composites Science and Technology* 68: 2103-2106.
- [17]. Arora, A., and Padua, G.W. (2010). Review: Nanocomposites in Food Packaging. *Journal of Food Science*, 75 (1): 43-49.
- [18]. Auras, R., Harte, B., Selke, S., and Hernandez, R. (2003). Mechanical, physical, and barrier properties of poly (lactide) films. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 19, 123-35.
- [19]. Vasconez, M.B., Flores, S.K., Campos, C.A., Alvarado, J., and Gerschenson, L.N. (2009). Antimicrobial activity and physical properties of chitosan - tapioca starch based edible films and coating. *Food Research International*, 42, 762-769.
- [20]. Yasuniwa, M., and Satou, T. (2002) Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). I. Thermal analysis of melt-crystallized samples. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 40: 2411-2420.