

بررسی تأثیر نانوفیبر سلولز اصلاح شده بر روی خواص کاربردی بسته‌بندی زیست تخریب پذیر پلی لاکتیک اسید

هادی الماسی^۱، بابک قنبرزاده^{۲*}، جلال دهقان نیا^۳، علی اکبر انتظامی^۴، اصغر خسروشاهی اصل^۵

۱- دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

* نویسنده مسئول (babakg1359@yahoo.com)

۳- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۴- استاد گروه شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

۵- استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۲/۱۴

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۶/۳۰

واژه‌های کلیدی

پلی لاکتیک اسید

خواص بازدارندگی

خواص ظاهری

نانوفیبر سلولز اصلاح شده

ویژگی‌های مکانیکی

هدف از این پژوهش، تقویت خواص بیوپلیمر پلی لاکتیک اسید (PLA) با استفاده از نانوفیبر سلولز (CNF) و افزایش کارایی آن در بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشد. به منظور بهبود سازگاری و قابلیت اختلاط با پلیمر، CNF با اسید اولئیک وارد واکنش شده و اصلاح گردید. در ادامه، نانوفیبر سلولز اصلاح شده (MCNF)، با استفاده از روش قالب‌ریزی (در سه غلظت ۴، ۸ و ۱۲ درصد وزن بیوپلیمر) به ترکیب فیلم PLA اضافه شده و تأثیر آن بر روی خواص بازدارندگی، مکانیکی، ریخت‌شناسی و رنگ ظاهری بیوپلیمر مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از سطح فیلم‌ها، تأیید کننده پراکندگی مطلوب و یکنواخت MCNF در غلظت‌های پایین (۴ و ۸ درصد) بوده در حالی که در غلظت ۱۲ درصد، نانوفیبرها در داخل شبکه پلیمر تجمع یافته و تشکیل توده دادند. با افزودن MCNF، نفوذپذیری نسبت به بخار آب از $9/05 \times 10^{-5}$ g/m.h.Pa برای فیلم خالص PLA به $6/96 \times 10^{-5}$ g/m.h.Pa برای فیلم حاوی ۸ درصد MCNF کاهش یافت. بازدارندگی نسبت به اکسیژن و عبور نور نیز با افزودن MCNF بطور قابل توجهی بهبود یافت. همچنین در غلظت ۱۲ درصد MCNF، استحکام کششی و مدول یانگ فیلم نانوکامپوزیت به ترتیب تا ۲/۵ و ۲ برابر مقادیر آن در فیلم PLA خالص افزایش یافت. با این وجود، افزودن MCNF باعث کاهش میزان شفافیت فیلم و افزایش اندیس زردی آن شد.

مقدمه

ناشی از روش‌های مختلف آلودگی زدایی (مانند دفن کردن، سوزاندن و بازیافت آن‌ها) توجه پژوهشگران را در طی سال‌های اخیر به یافتن جایگزین‌های مناسب برای این نوع مواد بسته‌بندی معطوف کرده است (Vroman & Tighzert, 2009). بیوپلیمرهای با زیست تخریب‌پذیری بالا که از منابع تجدیدپذیر کشاورزی

در جهان سالانه حدود ۱۲۵ میلیون تن پلاستیک تولید می‌شود که حدود ۳۰ میلیون تن آن در بخش بسته‌بندی مصرف می‌گردد. آلودگی ناشی از مواد بسته‌بندی تولید شده از مشتقات نفتی و مشکلات

مهمترین محدودیت CNF در تولید نانوکامپوزیت‌ها، ماهیت آبدوست آن می‌باشد که باعث کاهش سازگاری بین سطحی آن با پلیمرهای غیرقطبی مانند پلی‌اولفین‌ها شده و شدت برهم‌کنش بین نانوذرات و رشته‌های پلیمر را کاهش می‌دهد. همچنین خاصیت جذب رطوبت و توده شدن نانوفیبرها به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین رشته‌ای، از دیگر معایب CNF بحساب می‌آید (Cunha & Gandini, 2010). اصلاح سطحی رشته‌های CNF و کاهش ماهیت قطبی آن‌ها از جمله راهکارهایی است که می‌تواند در جهت رفع این معایب مفید باشد. در این راستا، تیمارهای مختلفی مانند استریفیکاسیون^۵ (Matsumura et al., 2000)، سیلیلاسیون^۶ (Gousse et al., 2004) و استیلاسیون^۷ برای اصلاح سطحی CNF مورد مطالعه قرار گرفته است (Ramos et al., 2011). تاکنون مطالعات متعددی در زمینه‌ی اصلاح سطحی CNF و استفاده از آن در تهیه نانوکامپوزیت بر پایه PLA گزارش شده است (Bondeson & Oksman, 2007; Lin et al., 2009, 2011; Yu et al., 2013; Frone et al., 2010) با این وجود، تاکنون مطالعه‌ی مشخصی در زمینه‌ی تولید نانوکامپوزیت PLA حاوی CNF اصلاح شده با اسید چرب صورت نگرفته است. اسیدهای چرب بصورت کووالانسی و به وسیله واکنش استریفیکاسیون به سطح رشته‌های سلولز متصل می‌شوند و استفاده از آن به عنوان یک ماده‌ی اصلاح کننده زیست تخریب پذیر برای اصلاح فیبرهای آبدوست سلولز، می‌تواند به تولید یک نانوتقویت کننده کاملاً زیست تخریب پذیر منجر شود. در این پژوهش، CNF با اسید اولئیک^۸ وارد واکنش گردید تا نانوفیبر سلولز اصلاح شده^۹ (MCNF) به دست آید. این تصور وجود داشت که واکنش استریفیکاسیون، خاصیت آبریزی CNF را بهبود داده و افزودن MCNF به فیلم PLA، امتزاج پذیری^{۱۰} و چسبندگی بین سطحی^{۱۱} را در ماتریکس

حاصل می‌شوند، گزینه‌ای مناسب در این زمینه به شمار می‌روند.

پلی‌لاکتیک اسید^۱ (PLA) یکی از بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر است که به دلیل سهولت تولید و خواص مکانیکی مطلوب، به عنوان جایگزینی مناسب برای پلیمرهای سنتزی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. PLA پلی‌استر ترمو پلاستیک با زنجیر خطی است که از منابع تجدید پذیر تولید می‌شود. لاکتیک اسید به عنوان مونومر تشکیل دهنده‌ی PLA، از تخمیر مواد اولیه‌ی گیاهی از جمله ذرت به دست می‌آید (Jamshidian et al., 2010). PLA از ویژگی‌های مطلوبی مانند استحکام مکانیکی بالا، شفافیت و بازدارندگی در مقابل عبور نور فرابنفش برخوردار است (Suprakas et al., 2002). علیرغم وجود این ویژگی‌های مطلوب، PLA دارای معایبی است که کاربرد آن را به عنوان جایگزین پلیمرهای سنتزی در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی محدود کرده است. از آن جمله می‌توان به خاصیت شکنندگی بالا، پایداری حرارتی پایین و خواص بازدارندگی ضعیف آن در مقابل رطوبت و اکسیژن اشاره نمود.

برای رفع این معایب، راه‌های گوناگونی پیشنهاد شده است که یکی از آن‌ها استفاده از نانو تقویت کننده‌ها^۲ و تولید پلیمرهای نانوکامپوزیت^۳ می‌باشد. نانوفیبر سلولز^۴ (CNF) از جمله نانوذراتی است که در طی سال‌های اخیر، تأثیر آن به عنوان تقویت کننده، در پلیمرهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است (Abdul Khalil et al., 2012). مقاومت مکانیکی بالا، نسبت سطح به حجم زیاد، چگالی پایین، سهولت دسترسی، قیمت مناسب و زیست‌تخریب‌پذیری از جمله مهمترین ویژگی‌هایی است که CNF را از سایر نانوتقویت کننده‌ها متمایز می‌سازد. از این رو، تأثیر تقویت‌کنندگی این نانوذره، در پلیمرها و بیوپلیمرهای مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است (Kaushik et al., 2010; Ibrahim et al., 2010; Dobрева et al., 2010; Cherian et al., 2011).

5- Esterification

6- Silylation

7- Acetylation

8- Oleic acid

9- Modified Cellulose Nano-Fiber

10- Miscibility

11- Interfacial adhesion

1- Poly Lactic Acid

2- Nanoreinforcements

3- Nanocomposite polymers

4- Cellulose Nano-Fiber

گرم نانوفیبر، ۵ گرم اسید اولئیک (نسبت مولی ۱:۱ با پاراتولون سولفونیل کلراید) استفاده گردید و این میزان اسید اولئیک به آهستگی به مخلوط فوق اضافه شد. مخلوط حاصل، در دمای 50°C قرار داده شده و واکنش به مدت زمان ۴ ساعت ادامه یافت. سپس CNF اصلاح شده، با اتانول، متانول و استون شستشو داده شده و به مدت ۶ ساعت با روش سوکسله، اسیدهای چرب آزاد باقی مانده در آن جدا گردید. در ادامه، CNF اصلاح شده (MCNF)، در دمای 60°C به مدت ۸ ساعت خشک شد. نتایج آزمون FTIR و تعیین زاویه تماس MCNF با آب، تأیید کننده افزایش آگریزی نانوفیبرها در اثر اصلاح سطحی با اسید اولئیک بود (الماسی و همکاران، ۱۳۹۲).

تهیه فیلم نانوکامپوزیت

MCNF در غلظت‌های مختلف در کلروفورم پخش شد و به منظور پخش بهتر رشته‌های نانوفیبر و جداسازی کامل آن‌ها از یکدیگر، پخش شده MCNF در کلروفورم، به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق در حمام اولتراسوند (USD 4R، ژاپن) با توان 30kHz قرار گرفت. محلول ۴ درصد وزنی PLA در کلروفورم تهیه گردید و به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد تا گرانول‌ها بصورت کامل حل شده و محلول یکنواختی به دست آید. برای تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت از روش حلال (قالب ریزی)^۲ استفاده شد (Petersson & Oksman, 2006; Pei *et al.*, 2010). برای تهیه فیلم خالص PLA، ۳۵ گرم از محلول PLA بر روی یک پلیت شیشه‌ای با قطر ۱۰ سانتی‌متر ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک گردید. برای تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت، مقادیر متفاوت دیسپرسیون MCNF به محلول PLA اضافه شده و پس از ۴ ساعت هم زدن، مخلوط نهایی به مدت ۱ ساعت تحت تیمار اولتراسوند قرار گرفته و سپس بر روی سطح پلیت شیشه‌ای پخش گردید تا پس از خشک شدن فیلم‌هایی با ضخامت حدود $300 \pm 50\ \mu\text{m}$ ، اندازه گیری شده توسط میکرومتر Alton با دقت $0.1\ \text{mm}$ (ساخت کشور چین) تولید

پلیمر تقویت نموده و خواص کاربردی نانوکامپوزیت را بهبود خواهد داد. بنابراین هدف از این پژوهش، مطالعه‌ی تأثیر اصلاح سطحی CNF بر روی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی PLA می‌باشد. برای اولین بار نانوفیبر سلولز حاصل از چوب درخت سوزنی برگ آمریکا^۱ با استفاده از اسید اولئیک اصلاح گردید و سپس تأثیر استفاده از آن، بر روی خواص ریخت‌شناسی، ویژگی‌های مکانیکی، خواص بازدارندگی در برابر عوامل ایجاد فساد مواد غذایی (رطوبت، اکسیژن و نور) و همچنین خواص رنگی بیوپلیمر PLA مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

CNF حاصل از درخت سوزنی برگ از شرکت نانونین پلیمر (ایران) به صورت یک ژل سفید رنگ خریداری شد و به وسیله خشک‌کن انجمادی (Shimidzu، ژاپن) خشک گردیده و به پودر تبدیل شد. مهمترین ویژگی‌های CNF تهیه شده عبارتند از: میانگین قطر $\sim 28\ \text{nm}$ ، درجه بلورینگی $\sim 72\%$ درصد و اندازه کریستال $4-6\ \text{nm}$. مواد شیمیایی مورد استفاده برای اصلاح CNF (پیریدین، پاراتولون سولفونیل کلراید و اسید اولئیک) و مواد مورد استفاده برای اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب (سولفات کلسیم، سولفات پتاسیم و نیتريت کلسیم) همگی از شرکت Sigma-Aldrich (آلمان) خریداری گردید. پلی لاکتیک اسید PLA.2.4100.CL (Mw=۱۴۰۰۰۰) به صورت گرانول از شرکت FKur (Kunststoff GmbH) آلمان و کلروفورم به عنوان حلال PLA از شرکت Merck (آلمان) خریداری شد.

اصلاح سطحی CNF

برای اصلاح CNF با اسید اولئیک، از سیستم حلال پیریدین / پاراتولون سولفونیل کلراید استفاده گردید (Shimizu & Hayashi, 1989). $0.5\ \text{g}$ CNF با $15\ \text{mL}$ پیریدین و $3/5\ \text{g}$ پاراتولون سولفونیل کلراید مخلوط گردید. و به ازای هر 0.5

پتاسیم اشباع در دمای 25°C ، رطوبت نسبی ۹۷ درصد ایجاد می‌کند. دسیکاتور در درون انکوباتور $1^{\circ}\text{C} \pm 25$ قرار گرفت و به مدت چهار روز هر چند ساعت یک بار وزن ویال‌ها اندازه‌گیری شد.

مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ویال‌ها تعیین شد. منحنی افزایش وزن ویال‌ها با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ویال، به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب^۴ (WVTR) به دست آمد. سپس با استفاده از رابطه زیر، نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) محاسبه شد.

$$\text{WVP} = \frac{\text{WVTR}}{P(R_1 - R_2)} \cdot X \quad \text{رابطه (۱)}$$

X: ضخامت فیلم (m)، P: فشار بخار آب خالص در 25°C (Pa)، R_1 : رطوبت نسبی در دسیکاتور (۹۷ درصد) و R_2 : رطوبت نسبی در داخل ویال (صفر درصد) می‌باشد. این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به اکسیژن

نفوذپذیری فیلم‌های PLA نسبت به اکسیژن، به صورت غیر مستقیم و با استفاده از روش ارائه شده توسط Ou و همکاران (۲۰۰۵) تعیین گردید. ویال‌های شیشه‌ای با ۱۰ میلی‌لیتر اسید اولئیک خالص پر گردید. قطعه‌ای از فیلم‌های مورد آزمون در درپوش ویال‌ها که دارای منفذی به قطر ۸ mm می‌باشد قرار داده شد و سپس درپوش حاوی فیلم، بر روی ویال به صورت کاملاً درزبندی شده بسته شد. ویال‌ها درون انکوباتوری با دمای $1^{\circ}\text{C} \pm 25$ و رطوبت نسبی ۵۵ درصد به مدت ۲۰ روز قرار گرفتند. ویال‌هایی با منفذ باز و بدون حضور فیلم، به عنوان نمونه‌ی شاهد مورد استفاده قرار گرفتند. پس از گذشت مدت زمان مورد نظر، عدد پروکسید^۵ (PV) اسید اولئیک درون ویال‌ها، طبق روش ارائه شده توسط AOAC (۱۹۹۰) اندازه‌گیری شده و به عنوان معیار نفوذپذیری فیلم

شود. در ادامه، پلیت‌ها در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و پس از خشک شدن، فیلم‌های پیوسته و شفاف PLA، از سطح پلیت جدا گردید. فیلم‌های نانوکامپوزیت PLA/MCNF که حاوی ۴ درصد، ۸ درصد و ۱۲ درصد وزنی MCNF بودند، به ترتیب با علائم اختصاری PLA-MCNF-4، PLA-MCNF-8 و PLA-MCNF-12 نشان داده شدند. فیلم خالص PLA نیز با نام PLA مشخص گردید. CNF طبیعی، دیسپرسیون یکنواختی در کلروفورم تشکیل نداد تا بتوان خواص کاربردی فیلم PLA حاوی CNF طبیعی را با فیلم‌های حاوی MCNF مقایسه نمود.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

مطالعه‌ی ریخت شناسی^۱ سطح شکست نانوکامپوزیت‌ها پس از آزمون خواص مکانیکی، توسط میکروسکوپ روبش الکترونی نشر میدانی^۲ (FE-SEM) مدل *Hitachi 4300S* ساخت کشور ژاپن صورت گرفت. پس از پوشش دهی سطح شکست با طلا، در ولتاژ ۲۵ kV ریزنگاره‌هایی عمود بر سطح شکست نمونه‌ها تهیه گردید.

اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب^۳ (WVP)

برای اندازه‌گیری آهنگ انتقال بخار آب، از روش ASTM E96 (ASTM, 1995) استفاده شد. برای این کار ویال‌های مخصوصی با قطر ۲ cm و ارتفاع ۴/۵ cm به کار رفتند. در درپوش این ویال‌ها منفذی به قطر ۸ mm قرار دارد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار می‌گیرد. ۳ گرم سولفات کلسیم که درصد RH=۰ ایجاد می‌نماید در داخل ویال‌ها قرار داده شد. ابتدا فیلم‌ها در رطوبت نسبی ۵۵ درصد که توسط نیتريت کلسیم ایجاد شده بود، به مدت ۲۴ ساعت واجد شرایط شدند و سپس قطعه‌ای از فیلم بریده شده و در درپوش ویال قرار گرفته و بر روی ویال بسته شد. ویال‌ها همراه با محتویاتشان توزین شده و درون دسیکاتوری حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفتند. سولفات

1- Morphology

2- Field Emission Scanning Electron Microscopy

3- Water Vapor Permeability

4- Water Vapor Transmission Rate

5- Peroxide Value

نسبت به اکسیژن گزارش گردید. قبل از آزمایش، فیلم‌ها در دمای 25°C و رطوبت نسبی ۵۵ درصد به مدت ۲۴ ساعت واجد شرایط شدند. این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به نور
برای اندازه‌گیری نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به نور، از اسپکتروفوتومتر UV-Vis (UVmini-1240، Shimadzu، ژاپن) استفاده گردید. قطعه‌ای از فیلم‌ها به ابعاد $3 \times 3 \text{ cm}$ بریده شده و در مقابل منبع نوری دستگاه قرار گرفته و میزان عبور نور UV و مرئی در طول موج $200\text{--}1100 \text{ nm}$ و با سرعت 60 nm/min محاسبه گردید (Petersson & Oksman, 2006).

$$\Delta E = \sqrt{(L_{\text{sample}} - L_{\text{s tan dard}})^2 + (a_{\text{sample}} - a_{\text{s tan dard}})^2 + (b_{\text{sample}} - b_{\text{s tan dard}})^2}$$

رابطه (۲)

رابطه (۳)

$$YI = \frac{142/86b}{L}$$

رابطه (۴)

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2}$$

داده‌ها در طی پنج اندازه‌گیری از نقاط مختلف فیلم‌ها به دست آمد و از آن‌ها میانگین گرفته شد.

تحلیل آماری

آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS 16 در سطح احتمال ۵ درصد ($p < 0.05$) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

نتایج و بحث

ریخت شناسی سطح شکست فیلم‌ها

شکل ۱ تصاویر FE-SEM سطح شکست فیلم خالص PLA و فیلم‌های نانوکامپوزیت را پس از آزمون کشش نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در غلظت‌های کمتر از ۸ درصد، نانوفیبرها به صورت یکنواخت در ماتریکس PLA پخش شده‌اند و سطح نمونه‌ی PLA-MCNF-4 مانند فیلم PLA خالص، صاف و یکنواخت به نظر می‌رسد. با افزودن ۸ درصد نانوفیبر، زبری سطح شکست تا حدودی افزایش یافت اما در این سطح MCNF نیز، نانوذرات امتزاج پذیری

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

استحکام کششی^۱ (σ_b)، درصد افزایش طول تا نقطه شکست^۲ (ϵ_b) و مدول ینگ^۳ (E) فیلم‌ها طبق استاندارد ASTM D882-91 (ASTM, ۱۹۹۶) اندازه‌گیری شد. برای این کار از دستگاه آزمون مکانیکی مدل Roell FR010 ساخت شرکت Zwick آلمان استفاده گردید. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵ درصد واجد شرایط شدند و سپس سه نمونه از هر کدام از فیلم‌ها به شکل دمبلی با ابعاد $8 \times 0.5 \text{ cm}$ بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب 50 mm و 3 mm/min تعیین و داده‌ها توسط یک رایانه ثبت گردید.

اندازه‌گیری خواص رنگی

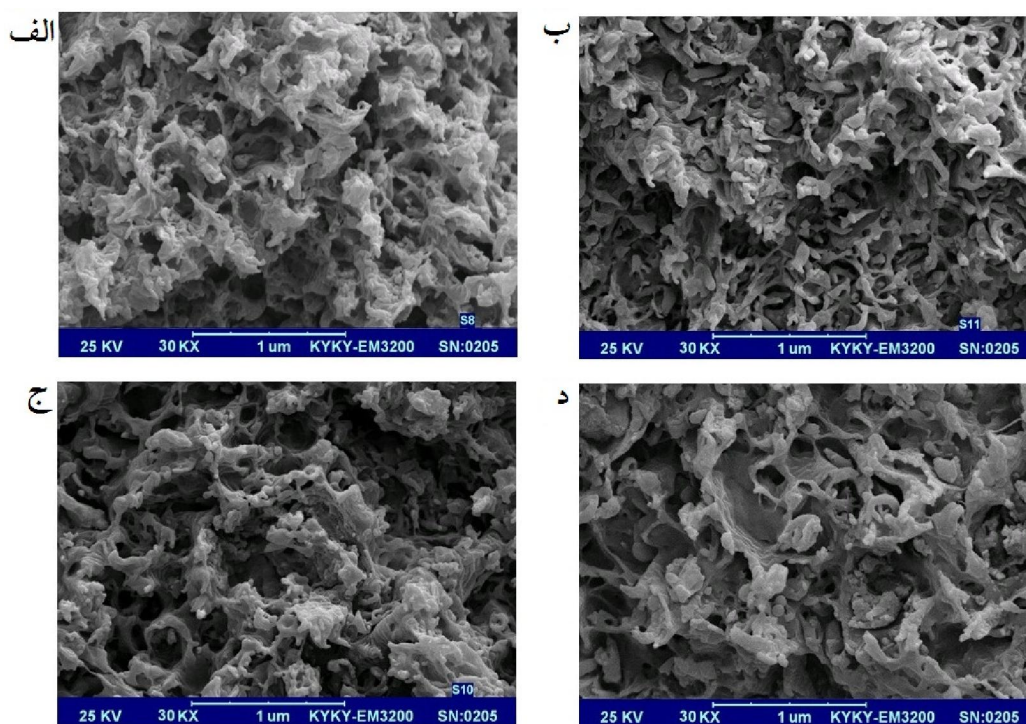
رنگ نمونه‌ها توسط دستگاه رنگ‌سنج (ساخته شده در دانشکده کشاورزی)، مورد ارزیابی قرار گرفت. از دو لامپ UV مخصوص با زاویه 45° نسبت به نمونه و فاصله 25 سانتی‌متر تا سطح نمونه در داخل رنگ‌سنج استفاده شده بود. با استفاده از این دستگاه از سطح نمونه‌ها عکس تهیه شد و سپس با استفاده از نرم افزار Adobe Photoshop CS4 ME خواص رنگی نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت (Ghanbarzadeh &)

4- Lightness
5- Total color difference
6- Yellowness Index
7- Whiteness Index

1- Tensile strength
2- Elongation at break
3- Young's modulus

می‌باشد که می‌تواند در سطوح پایین‌تر این نوع نانوذره، به تولید یک کامپوزیت با ساختار واقعی نانو منجر شود. این نتایج، با نتایج تحقیقات گزارش شده در مورد ریخت شناسی سطح شکست نانوکامپوزیت‌هایی با ماتریکس متفاوت مانند پلی‌اتیلن با چگالی پایین - CNF اصلاح شده با اسید چرب (Freire *et al.*, 2008)، پلی پروپیلن - نانویسکر PLA (Ljungberg *et al.*, 2005)، سلولز اصلاح شده - نانویسکر سلولز تیمار شده با سورفاکتانت (Pettersson *et al.*, 2007) و PLA - فیبر سلولز (Yu *et al.*, 2010) اصلاح شده با ترکیبات سیلان (Yu *et al.*, 2010) گزارش شده است کاملاً مطابقت دارد.

مطلوب و یکنواختی را با ماتریکس پلیمر نشان دادند. به عبارت دیگر، افزودن MCNF تا سطح ۸ درصد تأثیر نامطلوبی بر ساختار اولیه‌ی ماتریکس فیلم نشان نداد. با این وجود، در نانوکامپوزیت PLA-MCNF-12 (شکل ۱ - د)، نانوفیبرها آگلومره شده و در ماتریکس فیلم به صورت توده درآمدند. هرچند که همین توده‌های تشکیل شده نیز، پخش مطلوب و یکنواخت در ماتریکس PLA داشتند. شکل ۱ - ب و ج، به خوبی نشان می‌دهد که فیبرهای سلولزی، به صورت کامل توسط لایه‌ای از ماتریکس پلیمر پوشانده و محصور شده‌اند. این تصاویر گویا نشان دهنده‌ی سازگاری کامل بین CNF اصلاح شده و پلیمر PLA



شکل ۱- ریزنگاره‌های FE-SEM فیلم خالص PLA (الف) و نانوکامپوزیت‌های (ب) PLA-MCNF-4، (ج) PLA-MCNF-8 و (د) PLA-MCNF-12

PLA برابر $9/05 \times 10^{-5}$ g/m.h.Pa بود که برای فیلم حاوی ۴ درصد MCNF، به 8×10^{-5} g/m.h.Pa کاهش یافت. فیلم حاوی ۸ درصد نانوفیبر، کمترین میزان WVP را بخود اختصاص داد ($6/96 \times 10^{-5}$ g/m.h.Pa). بنابراین با افزودن MCNF، بازدارندگی فیلم PLA نسبت به رطوبت را به طور چشمگیری می‌توان بهبود داد. با توجه به ماهیت آبدوست PLA، کاهش WVP با استفاده از MCNF می‌تواند زمینه‌های کاربرد این بیوپلیمر را در بسته‌بندی مواد غذایی افزایش دهد.

نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

بالا بودن رطوبت نسبی محیط، یکی از عوامل اصلی بروز فساد در مواد غذایی محسوب می‌شود. به همین دلیل، بازدارندگی نسبت به بخار آب یکی از ویژگی‌های مهم پلیمرهای مورد استفاده برای بسته‌بندی مواد غذایی به شمار می‌رود. همان طور که در شکل ۲ مشخص است، افزودن ۸ درصد MCNF به فیلم PLA باعث کاهش معناداری ($p < 0/05$) در WVP آن می‌شود. مقدار WVP برای فیلم خالص

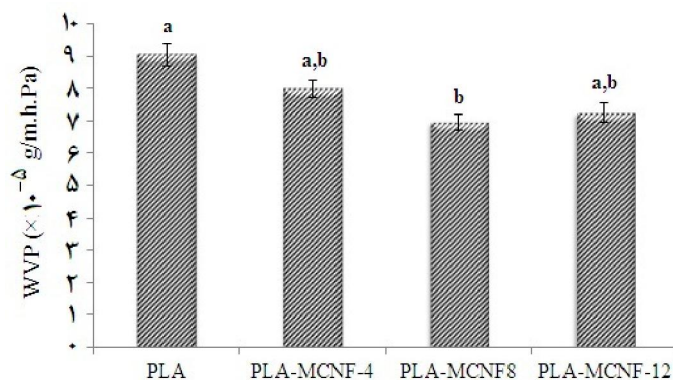
می‌دهد. نمونه‌ی شاهد مربوط به ظرفی است که درپوش آن بدون پلیمر بوده و اسید اولئیک در تماس مستقیم با هوا قرار داشت. بعد از ۲۰ روز، PV اسید چرب به $80 \text{ meq O}_2/\text{kg oleic acid}$ رسید. با قرار دادن فیلم خالص PLA، این مقدار، تنها به $71/66 \text{ O}_2/\text{kg oleic acid}$ کاهش یافت که نشان‌دهنده‌ی بازدارندگی ضعیف PLA در مقابل اکسیژن می‌باشد. با افزودن ۴ درصد MCNF، نفوذپذیری فیلم PLA نسبت به اکسیژن به طور قابل توجهی کاهش یافت و به حدود یک سوم میزان آن در فیلم PLA خالص رسید. این امر نشان دهنده‌ی تأثیر مثبت نانوفیبر سلولز در افزایش انسجام بین رشته‌های پلیمر، کاهش فضاهای آزاد بین آن‌ها و در نتیجه کاهش احتمال نفوذ و حرکت مولکول‌های اکسیژن در فضاهای بین شبکه‌ی پلیمر PLA می‌باشد. با افزایش غلظت MCNF، این روند کاهشی نفوذ پذیری ادامه یافت و نانوکامپوزیت PLA-MCNF-12 هرچند که از نظر مقدار PV اختلاف معناداری ($p < 0.05$) با نمونه‌ی حاوی ۸ درصد MCNF نداشت ولی کمترین میزان PV و پایین‌ترین حد نفوذپذیری نسبت به اکسیژن را نشان داد.

دلیل افت روند کاهشی PV با افزایش میزان نانوفیبر را می‌توان به توده شدن نانو ذرات در غلظت‌های بالاتر نسبت داد. تشکیل توده بین رشته‌های MCNF، باعث ایجاد غیریکنواختی در شبکه پلیمر شده و با فراهم نمودن فضاهای خالی در بین رشته‌های پلیمر، زمینه را برای نفوذ مولکول‌های اکسیژن مساعد می‌سازد. با این وجود، ساختار کریستالی و متراکم توده‌های نانوفیبر تجمع یافته، خود به عنوان یک مانع در مقابل نفوذ اکسیژن عمل کرده و اثر منفی آن‌ها در کاهش یکنواختی شبکه پلیمر را خنثی می‌نمایند و به همین دلیل، PV و در نتیجه نفوذپذیری نسبت به اکسیژن، با افزایش میزان MCNF در شبکه پلیمر، کاهش می‌یابد. تاکنون مطالعه‌ی مشخصی در مورد تأثیر نانوفیبر سلولز طبیعی یا اصلاح شده بر روی بازدارندگی فیلم PLA نسبت به اکسیژن گزارش نشده است تا بتوان نتایج آن را با نتایج حاضر مقایسه نمود.

کاهش WVP با افزودن فیبرهای سلولزی، با نتایج سایر تحقیقاتی که در زمینه‌ی استفاده از نانوکامپوزیت‌ها در بسته بندی مواد غذایی صورت گرفته است مطابقت دارد (Freire *et al.*, 2008; Fortunati *et al.*, 2012). این امر را می‌توان به ماهیت کریستالی MCNF و همچنین خاصیت آبریزی آن در مقایسه با PLA نسبت داد. حضور نانوفیبرهای سلولز در شبکه‌ی پلیمر، باعث ایجاد یک مسیر پر پیچ و خم برای عبور مولکول‌های آب می‌شود (Kristo & Biliaderis, 2007). افزایش میزان بلورینگی پلیمر در اثر حضور MCNF باعث افزایش انسجام و تراکم بین زنجیرهای پلیمر و کاهش فضاهای آزاد بین آن‌ها می‌شود و این امر نیز می‌تواند یک دلیل دیگر برای کاهش نفوذپذیری فیلم نانوکامپوزیت محسوب شود. پخش مطلوب و یکنواخت نانوپرکننده در داخل شبکه پلیمر می‌تواند بر روی ویژگی بازدارندگی آن موثر باشد زیرا همان طور که مشاهده می‌شود، در غلظت ۱۲ درصد، آگلومره شدن و تشکیل توده‌های MCNF، با کاهش یکنواختی فیلم، کانال‌ها و مسیرهای بازتری را برای انتقال بخار آب فراهم آورده و WVP را افزایش می‌دهد. Paralakar و همکاران (۲۰۰۸) تأثیر نانوکریستال سلولز را بر روی خواص بازدارندگی فیلم پلی وینیل الکل^۱ (PVA) بررسی نموده و به نتایج مشابهی دست یافتند.

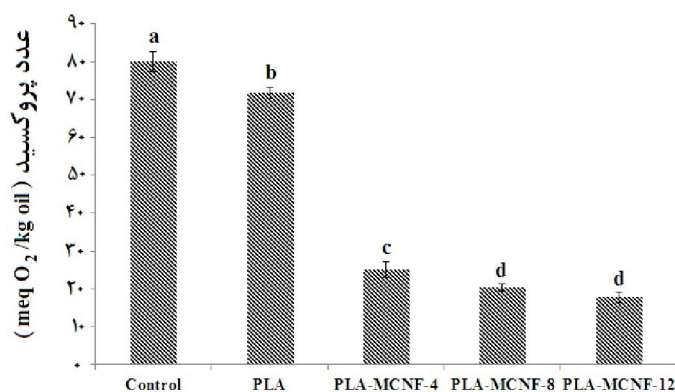
نفوذپذیری نسبت به اکسیژن

ایجاد تغییرات اکسیداتیو در اثر تماس با اکسیژن، یکی دیگر از عوامل ایجاد فساد و کاهش کیفیت بویژه در مواد غذایی دارای چربی محسوب می‌شود. به همین دلیل، بازدارندگی نسبت به اکسیژن نیز از دیگر ویژگی‌های مهمی است که بایستی در انتخاب نوع پلیمر مناسب برای بسته بندی مواد غذایی مدنظر قرار گیرد. در روش مورد استفاده در این پژوهش، عدد پروکسید (PV) اسید اولئیک خالص، به عنوان معیاری جهت تعیین نفوذپذیری فیلم PLA نسبت به اکسیژن در نظر گرفته شده است. شکل ۳، PV اسید اولئیک را پس از نگهداری به مدت ۲۰ روز در ظروف دربندی شده با انواع مختلف پلیمرهای نانوکامپوزیت نشان



نمونه

شکل ۲- نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم خالص PLA و فیلم‌های نانوکامپوزیت PLA/MCNF (حروف غیرمشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵ درصد است).



نمونه

شکل ۳- عدد پروکسید اسید اولئیک به عنوان شاخص نفوذپذیری فیلم‌های مختلف PLA نسبت به اکسیژن. نمونه‌ی Control مربوط به اسید اولئیک بدون حضور فیلم می‌باشد. (حروف غیرمشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵ درصد است).

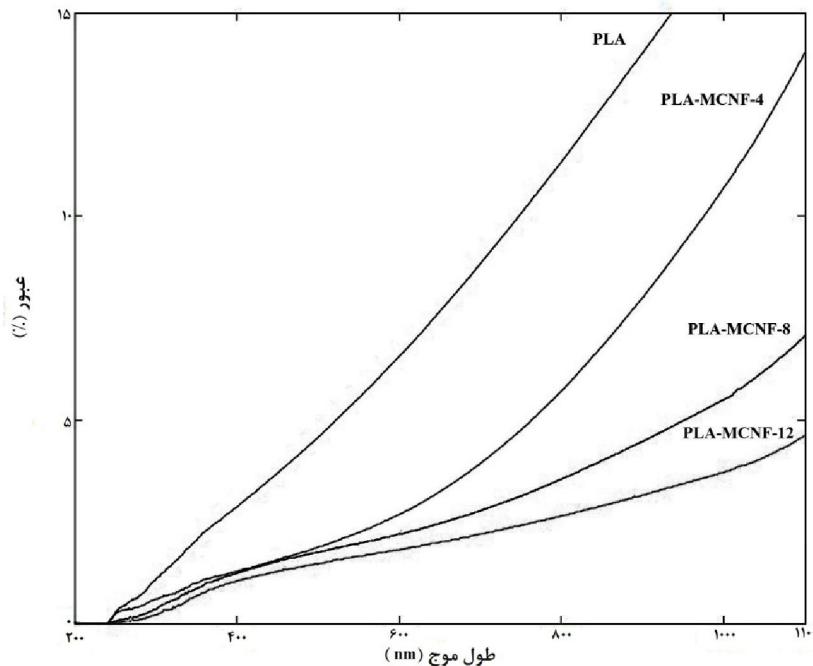
نور در نانوکامپوزیت‌های حاوی ۴ درصد و ۸ درصد MCNF، به ترتیب به ۲/۲۲ درصد و ۱/۹۵ درصد کاهش یافت. نمونه‌ی PLA-MCNF-12 کمترین میزان عبور نور را در طول موج ۵۵۰nm نشان داد (۱/۶۴ درصد). Liu و Tang (۲۰۰۸) تأثیر نانوفیبر طبیعی سلولز را بر روی خواص بازدارندگی نسبت به عبور نور فیلم پلی وینیل الکل مورد بررسی قرار داده و به نتایج مشابهی دست یافتند. دلایل پیشنهادی آن‌ها عبارت بودند از: - پراکندگی نور توسط CNF، - پراکندگی نور در ناحیه بین سطحی نانوفیبر/PVA، و - تماس نامطلوب PVA و نانوفیبر طبیعی در ناحیه بین سطحی که باعث ایجاد حفرات و فضاهای خالی ریزی در شبکه پلیمر شده و از این طریق نیز به پراکنده کردن نور کمک می‌کند. دلیل دیگری که می‌توان ذکر نمود این است که حالت کریستالی MCNF باعث می‌شود که این ذرات خاصیت انکساری

نفوذپذیری نسبت به نور

ممانعت در برابر عبور امواج ماوراءبنفش (UV) یا نور مرئی یکی دیگر از ویژگی‌های مهم ماده بسته‌بندی می‌باشد که به ویژه در مورد مواد غذایی حساس به نور مانند غذاهای چرب، می‌تواند به اندازه‌ی بازدارندگی نسبت به اکسیژن حائز اهمیت باشد. طیف نگاره‌های فرابنفش - نور مرئی برای فیلم‌های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. فیلم‌های نانوکامپوزیت نسبت به فیلم خالص PLA کاهش چشمگیری را در میزان نور عبور کرده نشان دادند. فیلم خالص PLA از شفافیت پایینی برخوردار بود به طوری که میزان نور عبور کرده از آن در طول موج ۵۵۰nm برابر ۵/۵۳ درصد بود. شفافیت پایین PLA خالص در مقایسه با تحقیقات مشابه (Sanchez-Garcia & Lagaron, 2010; Petersson & Oksman, 2006) را می‌توان به ضخامت بالاتر نمونه‌ها در تحقیق حاضر نسبت داد. میزان عبور

کنند. بنابراین کاهش حدود ۳ برابری در میزان عبور نور در نانوکامپوزیت‌های PLA-MCNF، می‌تواند گواه دیگری بر توده شدن MCNF بویژه در غلظت‌های بالای نانوفیبر به حساب آید.

داشته و با پراکنده کردن نور میزان عبور آن را کاهش دهند. همچنین توده شدن نانوذرات در داخل شبکه‌ی پلیمر را می‌توان دلیل دیگری برای این پدیده به حساب آورد. ذرات با اندازه بزرگتر از طول موج نور، قادرند به عنوان یک سد در مقابل عبور نور عمل



شکل ۴- طیف نگاره فرابنفش- نور مرئی برای فیلم خالص PLA و نانوکامپوزیت‌های PLA/MCNF

PLA می‌تواند استحکام کششی پلیمر نانوکامپوزیت را افزایش دهد.

نوع تأثیر نانوفیبر بر روی ϵ_b ، به غلظت MCNF بستگی داشت. کامپوزیت‌های حاوی ۴ درصد MCNF بیشترین ϵ_b را نشان دادند (۱۰/۱۳ درصد) و با افزودن ۸ درصد و ۱۲ درصد نانوفیبر، این مقدار به ترتیب به ۷/۳۲ درصد و ۱/۱۶ درصد کاهش یافت. معمولاً در مورد تأثیر اکثر نانوتقویت کننده‌ها، ϵ_b و E با هم نسبت معکوس داشته و با افزایش مدول یانگ، درصد ازدیاد طول کاهش می‌یابد اما همان‌طور که مشخص است، در غلظت‌های پایین MCNF، هر دوی این پارامترها روبه افزایش می‌گذارند که این امر نشان دهنده‌ی تأثیر منحصر به فرد نانوفیبر اصلاح شده و سازگاری کامل آن با PLA (البته در غلظت‌های پایین) می‌باشد. با این وجود، در غلظت‌های بیشتر از ۴ درصد MCNF، این دو پارامتر نسبت معکوس با یکدیگر نشان دادند و با افزایش مدول یانگ، درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست کاهش یافت. شکنندگی

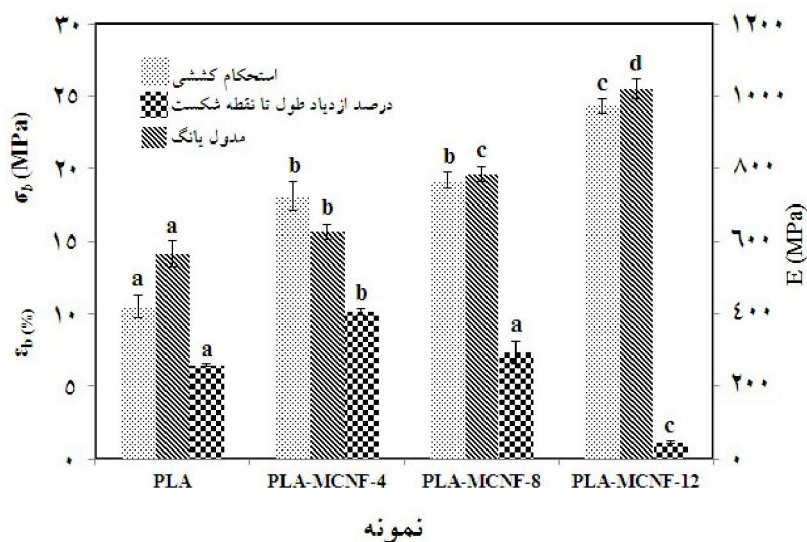
خواص مکانیکی

استحکام کششی (σ_b)، درصد افزایش طول تا نقطه شکست (ϵ_b) و مدول یانگ (E) فیلم‌های PLA حاوی درصد‌های مختلف MCNF در شکل ۵ نشان داده شده است. σ_b نانوکامپوزیت‌ها با افزایش میزان MCNF افزایش یافت و فیلم PLA-MCNF-12 بالاترین میزان σ_b (۲۴/۳۳ MPa) را نشان داد که ۱۳۱/۲۷ درصد بیشتر از مقدار این پارامتر در فیلم خالص PLA بود (۱۰/۵۲ MPa). مقادیر E نیز با افزایش میزان MCNF افزایش یافت و نانوکامپوزیت حاوی ۱۲ درصد MCNF، دارای حداکثر مقدار E بود (۱۰۱۹/۵۱ MPa) که حدود دو برابر بیشتر از مدول یانگ فیلم خالص PLA (۵۶۶/۳ MPa) می‌باشد. افزایش میزان σ_b و استحکام فیلم PLA با افزودن MCNF نشان دهنده‌ی سازگاری بین سطحی مطلوب این دو ماده می‌باشد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح سطحی CNF با اسید اولئیک، با افزایش برهمکنش‌های بین سطحی بین MCNF و ماتریکس

افزایش استحکام و مقاومت به کشش پلیمرها و کاهش درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست با افزایش میزان بلورینگی امری بدیهی می‌باشد و این امر در مورد PLA نیز صادق است. در مورد نانوکامپوزیت‌های PLA حاوی انواع دیگر نانوفیبرهای سلولز اصلاح شده نیز نتایج مشابهی گزارش شده است (Habibi & Dufresne, 2008; Raquez *et al.*, 2012; Pei *et al.*, 2010). با این وجود، Lin و همکاران (۲۰۱۱) کاهش σ_b فیلم PLA در غلظت‌های بیش از ۶ درصد نانوکریستال سلولز اصلاح شده با سوکسینیک انیدرید را گزارش نمودند. همچنین Yu و همکاران (۲۰۱۰) نشان دادند که با افزایش مقدار فیبر سلولز تیمار شده با ترکیبات سیلان در ماتریکس PLA، ϵ_b در تمامی غلظت‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین این نتایج نشان می‌دهد که اثر تقویت کنندگی CNF به روش اصلاح سطحی آن و همچنین درجه‌ی پخش‌پذیری آن در ماتریکس پلیمر بستگی دارد و در مورد همه‌ی انواع نانوفیبرهای اصلاح شده به روش‌های مختلف، نمی‌توان نتایج مشابهی را انتظار داشت.

فیلم‌ها در غلظت‌های بالای MCNF را می‌توان به توده شدن نانوفیبرها نسبت داد. جزء حجمی نانوتقویت‌کننده، نحوه‌ی پخش آن در ماتریکس پلیمر و نوع برهم‌کنش بین نانوذرات و رشته‌های پلیمر از جمله عواملی است که ϵ_b فیلم‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Kowalczyk *et al.*, 2011). بنابراین هرچند که استریفیکاسیون CNF قابلیت پخش یکنواخت آن در فیلم را افزایش می‌دهد، اما افزایش بیش از حد جزء حجمی و توده شدن MCNF منجر به ایجاد مناطق غیریکنواخت در داخل ماتریکس شده و با تضعیف انتقال تنش از ماتریکس پلیمر، باعث شکست فیلم‌ها در کرنش‌های پایین می‌شود (Iwatake *et al.*, 2008).

به طور کلی تأثیر افزودن غلظت‌های مختلف MCNF بر روی خواص مکانیکی فیلم PLA معنادار بود و با افزایش میزان نانوفیبر تا ۱۲ درصد وزنی، استحکام کششی فیلم PLA افزایش و انعطاف‌پذیری آن کاهش یافت. مقادیر بالای σ_b و E در غلظت‌های بالای نانوفیبر را می‌توان به افزایش میزان بلورینگی PLA به دلیل حضور توده‌های MCNF نسبت داد.



شکل ۵- خواص مکانیکی فیلم خالص PLA و نانوکامپوزیت‌های PLA/MCNF. (حروف غیر مشابه در هر ستون نشان دهنده‌ی وجود اختلاف در سطح ۵ درصد است.)

خواص رنگی

رنگ و شفافیت بسته‌بندی مواد غذایی، نقش مهمی در ظاهر و مقبولیت آن‌ها توسط مصرف‌کننده دارد. جدول ۱ پارامترهای رنگی هانتر لب فیلم‌های

PLA حاوی درصد‌های مختلف MCNF را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش غلظت نانوفیبر، تأثیر معناداری ($p < 0.05$) بر روی تمام ویژگی‌های رنگی پلیمر می‌گذارد. فیلم خالص

رنگ و شفافیت بسته‌بندی مواد غذایی، نقش مهمی در ظاهر و مقبولیت آن‌ها توسط مصرف‌کننده دارد. جدول ۱ پارامترهای رنگی هانتر لب فیلم‌های

صفحه سفید استاندارد (ΔE) نشان دهنده‌ی میزان شفافیت فیلم می‌باشد. هرچه این اختلاف کمتر باشد شفافیت فیلم بیشتر خواهد بود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش میزان نانوفیبر، اختلاف رنگ به طور معناداری افزایش یافته و از میزان شفافیت فیلم کاسته می‌شود. همچنین با حضور رشته‌های سلولز با ظاهری نسبتاً زرد رنگ، اندیس سفیدی نمونه‌های نانوکامپوزیت نیز به کمتر از میزان آن در فیلم خالص PLA می‌رسد. به طور کلی فیلم‌های بسته‌بندی مواد غذایی بهتر است کاملاً بی‌رنگ، شفاف و شبیه پلیمرهای سنتزی باشند. اما نتایج نشان داد که CNF اصلاح شده با اسید اولئیک باعث تضعیف این ویژگی در فیلم PLA شده و بر روی خواص ظاهری آن تأثیر منفی می‌گذارد.

PLA فیلمی با بالاترین میزان روشنایی، کمترین میزان زردی و پایین‌ترین اختلاف رنگ با صفحه استاندارد می‌باشد. با افزودن ۴ درصد MCNF، شدت روشنایی فیلم کاسته شده و پارامتر b و اندیس زردی (YI) که نشان‌دهنده‌ی میزان زردی ظاهری فیلم می‌باشند به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این امر را می‌توان به تأثیر اسید اولئیک بر روی ویژگی‌های رنگی نانوفیبر سلولز نسبت داد. به طوری که MCNF به دست آمده پس از اصلاح با اسید اولئیک، از نظر رنگی کاملاً با نمونه اولیه متفاوت بوده و شدت زردی آن بیشتر بود. نویسندگان این مقاله، پیش از این به تأثیر منفی اسید اولئیک بر روی خواص رنگی فیلم خوراکی کربوکسی متیل سلولز نیز اشاره کرده‌اند (Ghanbarzadeh & Almasi, 2010). اختلاف رنگ با

جدول ۱- پارامترهای رنگی فیلم خالص PLA و نانوکامپوزیت‌های PLA/MCNF

WI	YI	ΔE	b	a	L	نمونه
۸۰/۵۱±۲/۲۴ ^a	۱/۹۲±۰/۲۱ ^a	۱۶/۶۹±۰/۳۴ ^a	۱/۱۱±۰/۰۶ ^a	-۸/۲۱±۰/۱۱ ^a	۸۲/۳۴±۰/۶۳ ^a	PLA
۷۴/۶۵±۱/۵۳ ^b	۱۳/۵۴±۰/۷۷ ^b	۲۱/۹۸±۰/۵۴ ^b	۷/۳۲±۱/۰۳ ^b	-۸/۳۲±۰/۱۱ ^a	۷۷/۲۱±۰/۸۸ ^b	PLA-MCNF-4
۷۲/۸۶±۰/۹۸ ^b	۱۸/۹۸±۰/۵۵ ^c	۲۲/۵۹±۰/۹۹ ^b	۱۰/۰۴±۰/۹۸ ^c	-۶/۱۲±۰/۳۲ ^b	۷۵/۵۴±۱/۰۵ ^b	PLA-MCNF-8
۶۵/۱۲±۱/۶۶ ^c	۳۱/۶۰±۱/۲۳ ^d	۳۱/۲۰±۱/۰۰ ^c	۱۵/۲۱±۰/۶۷ ^d	-۳/۰۵±۰/۲۴ ^c	۶۸/۷۶±۰/۴۴ ^c	PLA-MCNF-12

حروف غیر مشابه در هر ستون نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵ درصد است.

خواص مکانیکی PLA نیز با افزودن MCNF، تقویت شد. با وجود تمام این تأثیرات مثبت، افزودن نانوفیبر، اثر منفی بر روی خواص ظاهری پلیمر داشته و شفافیت PLA را کاهش و میزان زردی آن را افزایش داد. با این وجود می‌توان نتیجه گرفت که افزودن نانوفیبر سلولز اصلاح شده با اسید اولئیک، نه تنها تأثیری بر روی زیست تخریب‌پذیری بیوپلیمر PLA نداشته بلکه با تقویت ویژگی‌های آن، می‌تواند زمینه‌ی استفاده از آن برای بسته‌بندی مواد غذایی را فراهم آورد.

نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که اصلاح سطحی CNF، سازگاری آن را با پلیمر PLA افزایش داده و ایجاد برهم‌کنش‌های قوی بین آن دو، باعث بهبود خواص فیلم PLA می‌شود. با این وجود، غلظت‌های بالاتر این نانوذره، باعث توده شدن آن‌ها در داخل شبکه پلیمر شده و یکنواختی ساختار فیلم را کاهش می‌دهد. استفاده از درصد‌های پایین‌تر MCNF، بهبود قابل توجهی در ویژگی‌های بازدارندگی فیلم PLA نسبت به بخار آب، اکسیژن و نور (به عنوان عوامل اصلی کاهش ماندگاری مواد غذایی) ایجاد نمود. همچنین

منابع

- ۱- الماسی، ه.، قنبرزاده، ب. و دهقان نیا، ج. ۱۳۹۲. مطالعه تأثیر اصلاح سطحی با اسید اولئیک بر روی خواص فیزیکی نانوفیبر سلولز. مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۲۶ (۴): ۹۱-۱۰۰.
- 2- Abdul Khalil, H.P.S., Bhat, A.H. & Ireana Yusra, A.F. 2012. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. Carbohydrate Polymers, 87: 963-979.

- 3- AOAC, 1990. Peroxide value of oils and fats. Method 965.33. In: Williams, S., (ed.), *Official Methods of Analysis*. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC.
- 4- ASTM. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of material, E96-95. *Annual book of ASTM*. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- 5- ASTM. 1996. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-91. *Annual book of ASTM*. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- 6- Bondeson, D. & Oksman, K. 2007. Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. *Composites: Part A*, 38: 2486-2492.
- 7- Cherian, B.M., Leao, A.L., de Souza, S.F., Costa, L.M.M., de Olyveira, G.M. & Kottaisamy, M. 2011. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydrate Polymers*, 86(4): 1790–1798.
- 8- Cunha, A.G. & Gandini, A. 2010. Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 1. Cellulose. *Cellulose*, 17: 875-889.
- 9- Dobreva, T., Benavente, R., Perena, J.M., Perez, E., Avella, M. & Garcia, M. 2010. Effect of different thermal treatments on the mechanical performance of poly (l-lactic acid) based eco-composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 116: 1088-1098.
- 10- Fortunati, E., Peltzer, M., Armentano, I., Torre, L., Jiménez, A. & Kenny, J.M. 2012. Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 90: 948-956.
- 11- Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P., Gandini, A., Martin, L. & Mondragon, I. 2008. Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties. *Composites Science & Technology*, 68: 3358-3364.
- 12- Frone, A.N., Berlioz, S., Chailan, J.F. & Panaitescu, D.M. 2013. Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites. *Carbohydrate Polymers*, 91: 377-384.
- 13- Ghanbarzadeh, B. & Almasi, H. 2011. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48: 44–49.
- 14- Gousse, C., Chanzy, H., Cerrada, M.L., & Fleury, E. 2004. Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer*, 45: 1569-1575.
- 15- Habibi, Y. & Dufresne, A. 2008. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. *Biomacromolecules*, 9: 1974-1980.
- 16- Ibrahim, M.M., El-Zawawy, W.K. & Nassar, M.A. 2010. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/nanospherical cellulose particle films. *Carbohydrate Polymers*, 79: 694-699.
- 17- Iwatake, A., Nogi, M. & Yano, H. 2008. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Composites Science and Technology*, 68: 2103-2106.
- 18- Jamshidian, M., Arab Tehrani, E., Imran, M., Jacquot, M. & Desobry, S. 2010. Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies, *Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety*, 9: 552-571.
- 19- Kaushik, A., Singh, M. & Verma, G. 2010. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, 82(2): 337-345.
- 20- Kowalczyk, M., Piorkowska, E., Kulpinski, P. & Pracella, M. 2011. Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *Composites: Part A*, 42: 1509-1514.
- 21- Kristo, E. & Biliaderis, C.G. 2007. Physical properties of starch nanocrystal reinforced films. *Carbohydrate Polymers*, 29(1): 254–259.

- 22- Lin, N., Chen, G., Huang, L., Dufresne, A. & Chang, P.R. 2009. Effects of polymer-grafted natural nanocrystals on the structure and mechanical properties of Poly(lactic acid): a case of cellulose whisker-graft-polycaprolactone. *Journal of Applied Polymer Science*, 113: 3417-3425.
- 23- Lin, N., Huang, J., Chang, P.R., Feng, J. & Yu, J. 2011. Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly (lactic acid). *Carbohydrate Polymers*, 83: 1834-1842.
- 24- Ljungberg, N., Bonini, C., Bortolussi, F., Boisson, C., Heux, L. & Cavail, L. 2005. New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. *Biomacromolecules*, 6: 2732-2739.
- 25- Matsumura, H., Sugiyama, J. & Glasser, W.G. 2000. Cellulosic nanocomposites. I. Thermally deformable cellulose hexanoates from heterogeneous reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 78: 2242-2253.
- 26- Ou, S., Wang, Y., Tang, S., Huang, C. & Jackson, M.G. 2005. Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate. *Journal of Food Engineering*, 70: 205-210.
- 27- Paralikar, S.A., Simonsen, J. & Lombardi, J. 2008. Poly (vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 320: 248–258.
- 28- Pei, A., Zhou, Q. & Berglund, L.A. 2010. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly (L-lactide) (PLLA) – Crystallization and mechanical property effects. *Composites Science and Technology*, 70: 815–821.
- 29- Petersson, L. & Oksman, K. 2006. Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composites Science and Technology*, 66: 2187–2196.
- 30- Petersson, L., Kvien, I. & Oksman, K. 2007. Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science & Technology*, 67: 2535-2544.
- 31- Ramos, L.A., Morgado, D.L., El Seoud, O.A., da Silva, V.C. & Frollini, E. 2011. Acetylation of cellulose in LiCl-N,N-dimethylacetamide: first report on the correlation between the reaction efficiency and the aggregation number of dissolved cellulose. *Cellulose*, 18: 385–392.
- 32- Raquez, J.M., Murena, Y., Goffin, A.L., Habibi, Y., Ruelle, B., DeBuyl, F. & Dubois, P. 2012. Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach. *Composites Science and Technology*, 72: 544–549.
- 33- Sanchez-Garcia, M.D. & Lagaron, J.M. 2010. Novel clay-based nanobiocomposites of biopolyesters with synergistic barrier to UV light, gas, and vapour. *Journal of Applied Polymer Science*, 118: 188–199.
- 34- Shimizu, Y.I. & Hayashi, J. 1989. Acylation of cellulose with carboxylic acids. *Cellulose Chemistry and Technology*, 23: 661-670.
- 35- Suprakas, S.R., Pralay, M., Masami, O., Kazunobu, Y. & Kazue, U. 2002. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties. *Macromolecules*, 35: 3104-3110.
- 36- Tang, C. & Liu, H. 2008. Cellulose nanofiber reinforced poly (vinyl alcohol) composite film with high visible light transmittance. *Composites: Part A*, 39: 1638–1643.
- 37- Vroman, I. & Tighzert, L. 2009. Biodegradable Polymers. *Materials*, 2: 307-344.
- 38- Yu, T., Ren, J., Li, S., Yuan, H. & Li, Y. 2010. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly (lactic acid)/ramie composites. *Composites: Part A*, 41: 499-505.

Studying the effect of modified cellulose nanofibers on the functional properties of poly (lactic acid) based biodegradable packaging

Hadi Almasi¹, Babak Ghanbarzadeh^{*2}, Jalal Dehghannia³,
Ali Akbar Entezami⁴, Asghar Khosrowshahi Asl⁵

1. PhD. Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Iran
2. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Iran
3. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Iran
4. Professor, Department of Polymer Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Iran
5. Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Urmia, Iran

Abstract

The aim of this research was the use of Cellulose nanofibers (CNF) to improvement the properties of Poly (lactic acid) (PLA) biopolymer in order to increasing its applicability in food packaging. In order to improving the compatibility and miscibility with PLA matrix, CNF were treated by oleic acid. The resultant modified nanofibers (MCNF) were subsequently introduced into a PLA polymeric matrix and the effect of nanofiller on barrier, mechanical and optical properties of the polymer was studied. The morphology of fracture surface evaluated by scanning electron microscopy confirmed the uniform dispersion of MCNF at low levels. However, higher levels of MCNF (12%wt) causes to decreasing the uniform dispersibility and agglomeration of nanofibers. By adding MCNF, water vapor permeability decreased from 9.05×10^{-5} g/m.h.Pa for pure PLA film to 6.96×10^{-5} g/m.h.Pa for PLA film containing 8% MCNF. Also the oxygen and light transmittance barrier properties improved by addition of MCNF. At the MCNF content of 12wt%, the tensile strength and Young's modulus of the nanocomposites increased by 2.5 and 2 folds than those of pure PLA films respectively. However, addition of MCNF, caused to decrease in lightness and brightness and increase in yellowness of PLA films.

Keywords: Barrier properties, Mechanical properties, Modified cellulose nanofiber, Optical properties, Poly (lactic acid)