

عملکرد بسته‌بندی مواد غذایی بر پایه نانوکامپوزیت‌های پلی (لاکتیک اسید) / رس طی هوازگی طبیعی: مکانیسم‌ها و ویژگی‌ها

عبدالخالق گل کار^۱، جعفر محمدزاده میلانی^{۲*}

تاریخ دریافت مقاله: تیرماه ۱۳۹۵

تاریخ پذیرش مقاله: مهر ماه ۱۳۹۵

چکیده

نانوکامپوزیت‌های پلی لاکتیک اسید، به واسطه زیست تخریب پذیری کاربردهای متعددی در بسته‌بندی مواد غذایی دارند. با این وجود، کاربرد نانوکامپوزیت پلی لاکتیک اسید تا حدی به دلیل محدودیت خصوصیات فیزیکی همچون پایداری حرارتی، ممانعت‌کنندگی از گاز و شکننده بودن، محدود است. پراکنش نانو رس در ماتریکس پلی لاکتیک اسید می‌تواند باعث بهبود قابل توجهی در خصوصیات نانوکامپوزیت‌های آن گردد. در این مطالعه، مکانیسم‌های درگیر در هوازگی طبیعی و اثر آن در تغییر خصوصیات نانوکامپوزیت‌های پلی لاکتیک اسید طی دوره نگهداری بررسی شده است. تخریب شیمیایی پلیمر یک فرآیند بسیار مهم و برگشت ناپذیر است که عملکرد تمام مواد پلاستیکی را طی دوره بسته‌بندی تحت تأثیر قرار داده و در نهایت منجر به افت خصوصیات محافظت‌کنندگی آن می‌گردد. هوازگی طبیعی (یا هوازگی در فضای باز) به طور گسترده جهت ارزیابی دوام پلیمرهای بسته‌بندی مواد غذایی استفاده شده‌اند. فرآیند تخریب نوری اکسیداتیو یا فتواکسیداسیون نانوکامپوزیت‌های بسته‌بندی به عوامل مختلفی بستگی دارند و مهم‌ترین عامل آن، نور خورشید است که مسئول شروع یا آغازگر فرآیندهای نوری در تخریب پلیمرها می‌باشد. ماهیت محصولات اصلی اکسیداسیون نانوکامپوزیت‌های بسته‌بندی به خوبی شناخته شده؛ اگرچه مکانیسم‌های مؤثر در اکسیداسیون تا حدی بحث برانگیز است. مطالعات نشان داد که خصوصیات فیزیکوشیمیایی و عملکردی نانوکامپوزیت‌های پلی-لاکتیک اسید و رس PLA/Cloisite 30B، طی نگهداری تغییر می‌کند. همچنین، ترکیبات با وزن مولکولی پایین در پلیمر ایجاد شده و این میزان کاهش با افزایش میزان رس، زیاد می‌شود. شاخص بلورینگی طی دوره نگهداری افزایش می‌یابد. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) کاهش یافت که این میزان کاهش در مقادیر بالای رس، بیشتر بود. افت پاسخ مکانیکی در نتیجه تخریب نوری پلیمر هم مشهود است. بر این اساس، گزارش شد که اغلب خصوصیات کششی فیلم‌های پلی-لاکتیک اسید تحت تأثیر تابش نور ماوراء بنفش است. حضور پرکننده‌های رس در ماتریکس نانوکامپوزیت‌های پلی لاکتیک اسید می‌تواند، علاوه بر بهبود خصوصیات فیزیکی فیلم‌های حاصل (شکننده بودن، بازدارندگی به گازها و غیره)، فرآیند تخریب‌پذیری آن‌ها را هم به کمتر از شش ماه کاهش می‌دهد که مشکل عمده پلیمرهای سنتزی در مبحث بسته‌بندی مواد غذایی است.

واژه‌های کلیدی

نانو کامپوزیت^۳، پلی لاکتیک اسید^۴ (PLA)، رس،

هوازگی طبیعی

۱- دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، مازندران (jmilany@yahoo.com).

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، مازندران.

* نویسنده مسئول: (jmilany@yahoo.com).

3- Nanocomposite

4- Poly Lactic Acid

مانعت از گاز و ویژگی‌های نوری، به خصوص در مقادیر پایین رس (به میزان کمتر از ۱ درصد وزنی) در مقایسه با بیشتر میکروکامپوزیت‌های^۹ معمول (۳۰ درصد وزنی پرکننده) فراهم می‌آورد [۴, ۵, ۶, ۷]. به طور کلی، وارد کردن نانوپرکننده^{۱۰} در ماتریکس پلیمرهای بسته‌بندی می‌تواند با یکی از سه روش اصلی انجام می‌گیرد:^{۱۱} [۷].

الف) فرآیند پلیمریزاسیون در جا^{۱۲}،

ب) فرآیند جادادن به روش حلال^{۱۳}،

ج) فرآیند جا دادن به روش ذوبی

از طرف دیگر، مطالعه تخریب نانوکامپوزیت‌های پلیمر بسته‌بندی بخش مهمی از دیدگاه علمی و صنعتی است. تخریب شیمیایی پلیمر بسته‌بندی یک فرآیند بسیار مهم و برگشت ناپذیر است که عملکرد تمام مواد پلاستیکی را طی دوره نگهداری تحت تأثیر قرار داده و در نهایت منجر به افت خصوصیات عملکردی می‌گردد [۸]. بنابراین، عملکرد یک ماده بسته‌بندی به مقاومتش در شرایطی بستگی دارد که آن ماده به کار رفته یا به برهمکنش آن‌ها با شاخص‌های محیطی بستگی دارد [۹]. مطالعه روند تخریب‌پذیری سیستم‌های بسته‌بندی حاوی ترکیب پلیمر و نانوذرات در شرایط هوازگی طبیعی، اطلاعاتی در مورد کاربرد و نیز محدودیت‌های آن ارائه می‌دهد. تخریب فتواکسیداسیونی^{۱۴}، فرآیند تجزیه مواد توسط نور است که به عنوان یکی از منابع اولیه تخریب ترکیبات پلیمر بسته‌بندی در شرایط معمول شناخته شده است. فعالیت‌های علمی بسیاری در مورد فتواکسیداسیون نانوکامپوزیت‌های بسته‌بندی با ماتریکس‌های پلیمری کلاسیک^{۱۵} همچون پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن و ... انجام شده‌اند؛ اما در خصوص نانوکامپوزیت‌های زیستی بسته‌بندی، اطلاعات ناچیزی در دسترس است [۱۰]. از این

امروزه، پلی‌استرهای آلیفاتیک^۱ همچون پلی‌لاکتیک اسید (PLA) به واسطه طبیعت زیست تخریب‌پذیری کاربردهای متعددی دارند [۱]. به طور گسترده، پلی‌لاکتیک اسید در کاربردهای پزشکی همچون پوشش‌های زخم، جراحی ایمپلنت^۲، بنیخه قابل جذب، کشت بافت و سامانه‌های ره‌ایش کنترل شده، استفاده شده است [۲]. از ویژگی‌های مطلوب (PLA) به واسطه بهبود در سنتز لاکتیک^۳ اسید است که نقش مهمی در کاهش هزینه تولید (PLA) داشته و منجر به گسترده شدن کاربردهای آن همچون مواد بسته‌بندی غذایی و نوشیدنی، بسته‌های پلاستیکی، پوشش‌های نازک فیلم یا پوشش‌های سفت حرارتی شده است [۳]. با وجود این مزیت‌ها، کاربرد (PLA) تا حدی به دلیل محدودیت خصوصیات فیزیکی همچون پایداری حرارتی و خصوصیات مانع‌کنندگی گاز و شکننده بودن محدود شده است [۱]. بنابراین، مواد بسته‌بندی بر پایه (PLA) جهت کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی هنوز نیازمند بهبود هستند تا به طور کامل برای مثال در خصوص کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی استفاده شوند. در سال‌های اخیر، فناوری‌های متعددی بر پایه (PLA)، با تأکید بر خصوصیات شیمیایی، مکانیکی و بیولوژیکی^۴ برابر یا بهتر از پلیمرهای معمول بسته‌بندی به وجود آمده است که از این بین، فناوری نانو پلیمر می‌تواند مواد بسته‌بندی غذایی جدیدی فراهم آورد. بنابراین در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلیمری، ابتدا سیلیکات‌های لایه‌ای^۵ همچون مونت موریلانیت^۶ (نانو رس) توجهات صنعتی زیادی را به خود جلب کرد [۲]. پراکنش نانورس در ماتریکس^۷ پلیمری بهبود قابل توجهی در خصوصیات مکانیکی، بازدارندگی از آتش‌سوزی، رئولوژیکی^۸،

1- Aliphatic Polyester

2- Surgical Implant

3- Synthesis of Lactic Acid

4- Biological

5- Layered Silicate

6- Montmorillonite

7- Matrices

8- Rheological

9- Conventional Microcomposite

10- Nanofiller

11- Melt Intercalation Process

12- In situ Polymerization Process

13- Solvent Intercalation Process

14- Photooxidation

15- Classical Polymer

رو، در این مطالعه به بررسی اثرات هوازگی طبیعی در نانوکامپوزیت‌های بسته‌بندی (PLA) و (PLA)/رس، اثر آن بر تغییرات ساختاری، شیمیایی و خصوصیات فیزیکی این نانوکامپوزیت‌ها پرداخته شده است.

۲- هوازگی طبیعی و ماندگاری مواد بسته‌بندی پلیمری

هوازگی طبیعی مواد بسته‌بندی در فضای باز و قرارگیری در معرض تجهیزات تسریع شده به طور گسترده جهت ارزیابی دوام پلیمرهای بسته‌بندی استفاده شده‌اند. تعداد زیادی ایستگاه‌های آب و هوایی در سراسر جهان برای تعیین طول عمر مواد بسته‌بندی در شرایط آب و هوایی مختلف، در دسترس هستند [۱۱].

تحت شرایط عملیات، مواد بسته‌بندی در معرض یک یا چند تنش مختلف قرار گرفته تا روند تخریب آن‌ها تسریع شود. در واقع، زیان اثر هوازگی طبیعی مواد بسته‌بندی به مجموعه‌ای از واکنش‌های مختلف نسبت داده می‌شود که جذب نور فرابنفش و حضور اکسیژن از موارد مداخله‌گر هستند. در نتیجه، این فرآیند تخریب نوری اکسیداتیو^۱ یا فتواکسیداسیون نامیده شده است [۱۲].

تخریب نوری اکسیداتیو به عوامل مختلفی بستگی دارد، و احتمالاً مهم‌ترین عامل، نور خورشید بوده و مسئول شروع یا آغازگر فرآیندهای نوری در تخریب پلیمرهای بسته‌بندی است. در معرض قرارگیری پلیمرهای بسته‌بندی تحت شرایط هوازگی طبیعی باعث افزایش انواع تغییرات فیزیکی و شیمیایی شده که به آرامی تجمع یافته و منجر به تغییرات فیزیکی قابل مشاهده همچون تغییر رنگ، ترک خوردن سطحی و افت خصوصیات مکانیکی آن‌ها می‌گردد. این تغییرات قابل مشاهده تخریب نوری اکسیداتیو به طور طبیعی باعث نگرانی مصرف‌کنندگان پلیمرهای بسته‌بندی می‌گردد [۱۳].

طیف خورشید در سطح زمین تقریباً تا حدود ۲۹۰ میکرون کاهش می‌یابد. پرتو فرابنفش (UV) در ۳۰۰ میکرون دارای ۴۰۰ کیلوژول بر مول انرژی است که برای شکست پیوندهای کربن-کربن کافی می‌باشد [۱۴]. درجه تخریب پلیمرهای بسته‌بندی به حساسیت ماده و شرایط محیطی همچون دما، نور خورشید، اکسیداسیون^۲، رطوبت و حمله میکروبی بستگی دارد.

پلوتا^۳ و همکارانش پایداری کامپوزیت‌های بسته‌بندی PLA/سولفات کلسیم تحت شرایط اتمسفری با میزان پرکننده (۲۰ تا ۴۰ درصد وزنی) و (PLA) اولیه، طی یک سال را ارزیابی کردند. نتایج نشان داد که وزن مولکولی ترکیبات بسته‌بندی کامپوزیتی (PLA) با تیمار و بدون تیمار طی دوره نگهداری کاهش نیافتند (حداقل بعد از شش ماه نگهداری) که این دوره زمانی معمول برای کاربردهای مختلف همچون بسته‌بندی است [۱۵].

۳- فتواکسیداسیون نانوکامپوزیت‌های بسته‌بندی PLA، PLA/رس و مکانیسم‌های آن

مکانیسم‌های اکسیداسیون نوری (PLA) و نانوکامپوزیت‌های آن و نیز اثر شدت تابش روی سرعت تخریب نوری در تحقیقات متعددی بحث شده است. هم‌اکنون ماهیت محصولات اصلی اکسیداسیون به خوبی شناخته شده؛ اگرچه مکانیسم‌های مؤثر در اکسیداسیون تا حدی بحث برانگیز است. دو فرآیند رقابتی اولیه برای بیان تخریب اکسیداتیو نوری (PLA) نانوکامپوزیت‌های بسته‌بندی بیان شده‌اند که شامل یک واکنش شکست پیوند C-O و اکسیداسیون نوری پلیمر بوده و منجر به تشکیل هیدروپراکسیدها^۴ و تجزیه آن‌ها به اسید کربوکسیلیک^۵ و گروه‌های دی‌کتون^۶ نهایی می‌شود. علاوه بر این، در تحقیق دیگری مکانیسم تخریب نوری از طریق روش

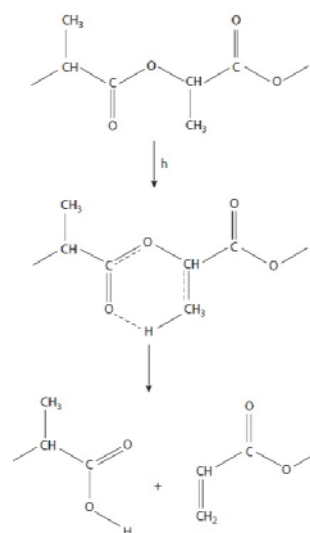
- 2- Oxidation
- 3- Pluta
- 4- Hydroperoxide
- 5- Carboxylic Acid
- 6- Diketone

1- Oxidative Photodegradation

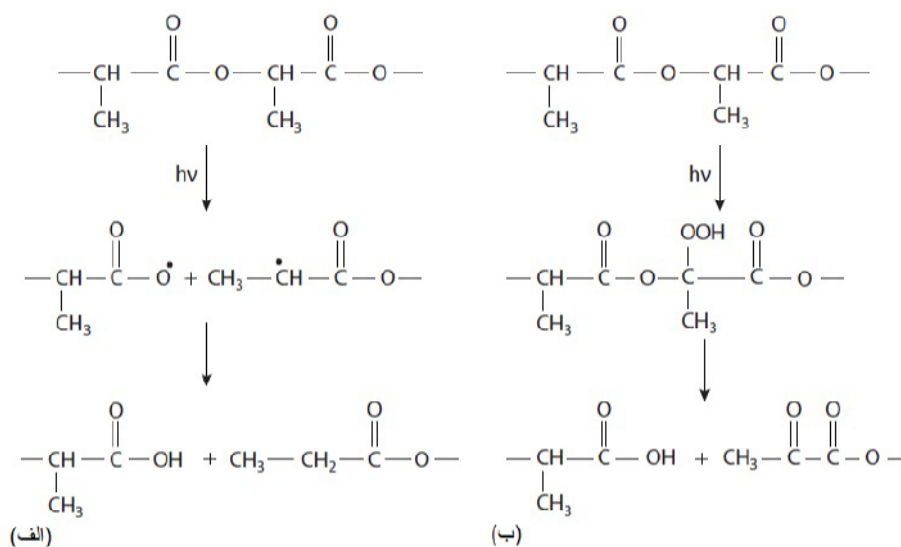
فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی

تخریب (PLA) تحت تابش (UV) پیشنهاد کردند که در (شکل ۲) بیان شده است. در مکانیسم (الف) یک واکنش شکست نوری است که منجر به شکست پیوند C-O شده؛ در حالی که مکانیسم (ب) شامل اکسیداسیون نوری (PLA) بوده و منجر به تشکیل مشتقات هیدروپراکسید و در ادامه تخریب ترکیبات دارای اسید کربوکسیلیک و گروه‌های نهایی دی کتون می‌گردد. علاوه بر این، هیدرولیز^۵ نوری دی کتون ممکن است منجر به شکست همولیتیک^۶ پیوند C-O بین دو گروه کربونیل شود که منجر به دو رادیکال کربونیل^۷ می‌شود. این جفت رادیکال می‌تواند تحت شرایط خاصی محصولات تجزیه شده نوری متعددی را تشکیل دهد [۱۸].

نوریش^{۱۲} بیان شده است [۸]. واکنش‌های نوریش ۲ از گروه استر^۲ و گروه اتیل آیدن^۳ مجاور اکسیژن استر شروع می‌شود که در (شکل ۱) نشان داده شده است [۱۷،۱۶].



شکل ۱- مکانیسم Norrish II پلی لاکتیک اسید [۱۷،۱۶]



شکل ۲- مکانیسم‌های تخریب نوری پذیرفته شده در مورد PLA. مکانیسم (الف): واکنش تجزیه نوری تحت تأثیر شکست پیوند C-O. مکانیسم (ب): اکسیداسیون نوری PLA منجر به تشکیل مشتقات هیدروپراکسید [۱۸]

محققین نشان دادند که تحت شرایط اکسیداسیون نوری با تابش (UV) و طول موج بالای ۳۰۰ نانومتر، (PLA) دچار تخریب شده است. در نتیجه، محصولات

این مکانیسم باعث شکست زنجیره و تشکیل پیوندهای دوگانه کربن-کربن و OH اسید کربوکسیلیک می‌شود. از سوی دیگر، جانورکار^۴ و همکاران روند دیگری برای

- 5- Hydrolysis
- 6- Homolytic Cleavage
- 7- Carbonyl Radical

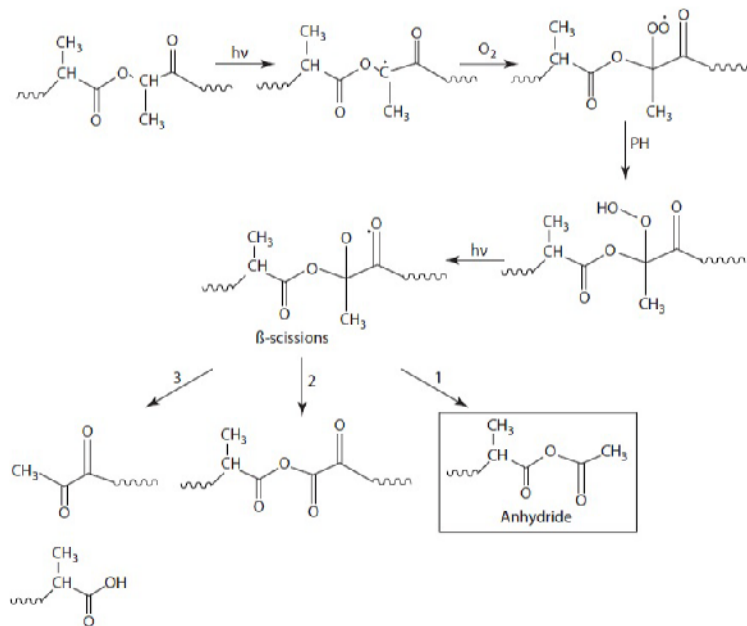
- 1- Norrish II
- 2- Ester Group
- 3- Ethylidene Group
- 4- Janorkar

نوری متعددی تشکیل و عوامل انهیدرید^۱ هم مشاهده شده‌اند [۱۹]. شکل (۳)، مکانیسم اکسیداسیون درگیر در مسیرهای اصلی تخریب را نشان می‌دهد. این مکانیسم شامل جذب یک هیدروژن معمولی روی ستون پلیمری در کربن نوع سوم (در موقعیت آلفا) گروه استری است که منجر به تشکیل رادیکال‌های بزرگ می‌گردد. این مکانیسم در رابطه با گزارشی که قبلاً در مورد شکست نوری نوریش^۲ بیان شد، در تناقض است [۲۰، ۱۶، ۱۷]. گروسته^۴ و همکارانش بیان کردند که درگیری واکنش‌های نوریش^۲ هم اکنون در برخی پلی استرها گزارش شده‌اند، اما این پلی استرهای آروماتیک^۳ موردنظر، پلی اتیلن تری فتالات^۴ و پلی بوتیلن تری فتالات^۵ هستند [۲۱]. این پلیمرها می‌توانند به طور مستقیم نور را در محدوده ۳۳۰-۳۰۰ نانومتر جذب کنند که شکست نوریش را القاء می‌کند.

در (شکل ۳)، گروسته^۴ و همکارانش استدلال کردند که رادیکال‌هایی که در نتیجه واکنش شکست زنجیره با اکسیژن

تشکیل شده‌اند، منجر به یک رادیکال پروکسی^۶ شده و با گرفتن یک هیدروژن حساس، هیدروپرواکسیدها را تولید می‌کند و واکنش‌های اکسیداسیون زنجیره توسعه می‌یابند. تجزیه هیدروپرواکسیدها می‌تواند منجر به تشکیل رادیکال‌های آلکوکسی^۷ و هیدروکسیل^۸ شود. رادیکال آلکوکسی یک ترکیب کلیدی حد واسط است که می‌تواند طی شکست بتا^۹ تخریب شود. در خصوص رادیکال آلکوکسی، سه مکانیسم شکست بتا ممکن است اتفاق افتد. دو تا از آن‌ها با شکست‌های زنجیره ایجاد می‌شوند، که مورد ۱ و ۳ با آنالیز کروماتوگرافی^{۱۰} جداکننده اندازه^{۱۱} قابل مشاهده هستند. با این حال، تنها واکنش (۱)

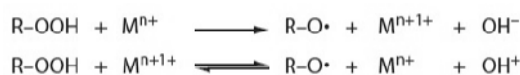
این واکنش می‌تواند به عنوان مکانیسم اصلی عمل‌کننده در طی اکسیداسیون نوری نانوکامپوزیت‌های



شکل ۳- مسیر رایج اکسیداسیون نوری PLA [۲۰، ۱۶، ۱۷]

- 6- Peroxy Radical
- 7- Alkoxy
- 8- Hydroxyl
- 9- β-Scission
- 10- Chromatography Analysis
- 11- Size Exclusion Chromatography

- 1- Anhydride Function
- 2- Grossetete
- 3- Aromatic Polyester
- 4- Poly Ethylene Terephthate
- 5- Poly Buthylene Terephthalate



شکل ۵- تخریب کاتالیتیکی نوری هیدروپراکسیدها

توسط یون‌های فلزی تغییر شکل یافته [۲۳]

۴- تغییرات خصوصیات فیزیکوشیمیایی و

عملکردی نانوکامپوزیت‌های بسته‌بندی

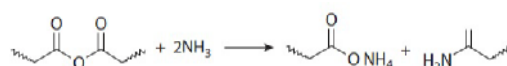
۴-۱- وزن مولکولی

ساختار شیمیایی درشت مولکول‌ها در نمونه پلیمرهای بسته‌بندی تخریب شده، ممکن است به طور قابل ملاحظه‌ای با نمونه اولیه متفاوت باشد زیرا تخریب شیمیایی باعث تغییرات متعددی در ساختار مولکولی پلیمرهای بسته‌بندی می‌شوند که عبارتند از: شکست در زنجیره، اتصال عرضی و وارد شدن گونه‌های شیمیایی دیگر [۲۴]. محققین متعددی گزارش کردند که مکانیسم تخریب نوری (PLA) و نانوکامپوزیت‌های آن باعث ایجاد تغییراتی در توزیع وزن مولکولی (MWD)^۵ و متوسط وزن مولکولی جرمی مواد طی اکسیداسیون نوری می‌گردد. در واقع، نمودارهای (MWD) به سمت وزن مولکولی پایین‌تر حرکت می‌کنند که نشان‌دهنده تولید ترکیبات با وزن مولکولی پایین در پلیمر بسته‌بندی طی اکسیداسیون نوری است [۲۴، ۱۹، ۸].

در این رابطه، گارده^۶ و همکارانش نشان دادند که اکسیداسیون نوری (PLA) در بسته‌بندی منجر به تشکیل الیگومرهای^۷ با وزن مولکولی پایین می‌شود که به دلیل مکانیسم شکست زنجیره می‌باشد. به علاوه، آن‌ها گزارش دادند که توزیع محصولات نوری داخل پلیمرهای بسته‌بندی اکسید شده، یکنواخت و بدون اختلاف هستند که تأییدی بر تخریب یکسان محصولات بر پایه (PLA) است. در مورد کامپوزیت‌های بسته‌بندی PLA/CaSO₄ نیز روندی مشابه با نمونه (PLA) مشاهده شد که کاهش وزن

بسته‌بندی (PLA) تحت تابش طول موج‌های بالای ۳۰۰

نانومتر در نظر گرفته شود. به علاوه، محققین تشکیل انهدریدها را با در معرض قرار دادن نمونه فیلم‌های اکسیداسیون نوری شده در اتمسفر اشباع از NH₃، تأیید کردند [۲۱]. آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز فیلم‌های اشعه دیده، از بین رفتن باندها جذب در طول موج ۱۸۴۵ بر سانتی‌متر مربوط به انهدرید و تشکیل باندها جذب در ۱۶۲۴ بر سانتی‌متر و یک چولگی^۱ در حدود ۱۶۷۰ بر سانتی‌متر را نشان داد، که می‌تواند با تشکیل نمک‌های کربوکسیلیک و گروه‌های آمید اولیه با واکنش بین آمین‌ها و انهدریدها ایجاد شود. مکانیسم واکنش در (شکل ۴) بیان شده است [۲۲].



شکل ۴- واکنش انهدرید با آمونیاک [۲۲]

بر طبق گزارشات کاسی^۲ و همکارانش، مقایسه تفاوت طیف مادون قرمز (FT-IR) نمونه‌های نانوکامپوزیت (PLA) قبل و بعد از ۹۰ روز هوازگی طبیعی نشان داد که هیچ گونه تغییری در محل باندها جذبی در حضور نانورس (30B^۳) وجود ندارد. به علاوه، این نکته هم قابل توجه است که شدت جذب باندها با افزایش میزان نانورس افزایش یافت. در نتیجه، وارد کردن خاک رس ارگانوفیلیک^۴ در ماتریکس (PLA)، سرعت تخریب مواد بسته‌بندی بر پایه نانوکامپوزیت را تسریع می‌کند و این اثر در میزان‌های بالای خاک رس بیشتر است (۳ و ۵ درصد وزنی) [۸].

یون‌های فلزی موجود در انواع مختلف خاک رس نیز ممکن است باعث تسریع اکسیداسیون پلیمرهای بسته‌بندی (شکل ۵) شوند. این اثر یون آهن، با بکارگیری در فرآیند تخریب PLA و افزایش سرعت از بین رفتن هیدروپروکسید است. بنابراین فرآیند رادیکال کلی را تسریع می‌کند [۲۳].

- 1- Shoulder
- 2- Kaci
- 3- Cloisite
- 4- Organophilic

5- Molecular Weight Distribution

6- Gardette

7- Oligomer

مولکولی متوسط و افزایش اندیس پلی‌دیسپرسیتی^۱ طی زمان در معرض قرارگیری (UV) شناسایی شد. این حالت را می‌توان به پیشرفت شکست زنجیر در ماتریکس (PLA) طی اکسیداسیون نوری نسبت داد. این نتایج به وضوح نشان می‌دهد که مواد پرکننده معدنی اثری بر واکنش‌های شیمیایی درگیر در مکانیسم تخریب نوری (PLA) ندارد؛ با این حال تنها اثر تسریع‌کنندگی روی سرعت اکسیداسیون نوری قابل توجه است [۱۹].

کاسی^۲ و همکارانش اثرات هوازگی طبیعی روی وزن مولکولی (PLA) و نانوکامپوزیت‌های PLA/C30B (مقادیر مختلف نانو رس ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی) را مطالعه کردند. نتایج آزمایش در (جدول ۱) نشان داده شده است. با توجه به (جدول ۱) می‌توان مشاهده کرد که هر دو نمونه نانوکامپوزیت آن کاهش معنی‌داری در وزن مولکولی طی

زمان نشان دادند که سرعت کاهش برای نانوکامپوزیت‌های (PLA) سریع‌تر بود. به علاوه، کاهش در وزن مولکولی با افزایش میزان رس، افزایش یافت. از طرف دیگر، کاهش در وزن مولکولی با افزایش پلی‌دیسپرسیتی ترکیبات درشت مولکول پلیمر بسته‌بندی مرتبط بوده و نشان داد که شکست زنجیره، نقش مهمی در مکانیسم‌های تخریب ایفا می‌کند. همچنین، تحت شرایط هوازگی طبیعی، هر دو نوع (PLA) و نانوکامپوزیت‌های PLA/C30B دچار تخریب فتواکسیداتیو توسط فرایند رادیکال آزاد شدند، که می‌تواند منجر به تخریب ستون اصلی پلیمر بسته‌بندی و تشکیل گونه‌های با وزن مولکولی پایین‌تر شود. در نتیجه، این تغییرات ساختاری مسئول افت خصوصیات فیزیکوشیمیایی نانوکامپوزیت‌های بسته‌بندی است [۸].

جدول ۱- متوسط وزن مولکولی جرمی (M_w)، متوسط وزن مولکولی عددی (M_n) و اندیس پلی‌دیسپرسیتی (M_w/M_n)

PLA و نانوکامپوزیت‌های PLA/C30B برابر زمان هوازگی طبیعی [۸]

نمونه	زمان (روز)	M_w (گرم بر مول)	M_n (گرم بر مول)	M_w/M_n
PLA	۰	۲۰۰,۰۰۰	۱۰۰,۰۰۰	۲
	۳۰	۱۶۲,۰۰۰	۶۷,۳۰۰	۲,۴۰
	۶۰	۹۹,۳۰۰	۵۸,۴۰۰	۱,۷۰
	۱۳۰	۸۷,۸۰۰	۵۷,۸۰۰	۱,۵۲
PLA/Cloisite 30B (1wt. %)	۰	۹۷,۳۰۰	۶۷,۱۰۰	۱,۴۵
	۳۰	۹۰,۸۰۰	۵۳,۴۰۰	۱,۷۰
	۶۰	-	-	-
	۱۳۰	۷۴,۰۰۰	۴۶,۳۰۰	۱,۶۰
PLA/Cloisite 30B (3wt. %)	۰	۱۰۱,۰۰۰	۶۷,۵۰۰	۱,۵۰
	۳۰	-	-	-
	۶۰	۵۹,۸۰۰	۵۹,۸۰۰	۱,۷۵
	۱۳۰	-	-	-
PLA/Cloisite 30B (5wt. %)	۰	۹۷,۳۰۰	۷۵,۵۰۰	۱,۲۹
	۳۰	-	-	-
	۶۰	۴۴,۸۰۰	۲۴,۵۰۰	۱,۸۳
	۱۳۰	-	-	-

1- Polydispersity Index

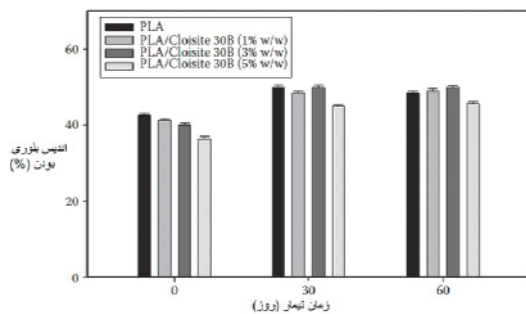
2- Kaci

۴-۲- بلورینگی^۱

بلورینگی یکی از خصوصیات مورفولوژیکی^۲ مهم در مطالعه مواد بسته‌بندی پلیمری است. بلورینگی به ترکیبات پلیمر بسته‌بندی و شرایط کریستالیزاسیون^۳ وابسته است و بسیاری از خصوصیات ماکروسکوپی^۴ به خصوص خصوصیات مکانیکی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۵]. در مطالعات، افزایش اندیس بلورینگی طی گذشت زمان (۸۰ روز در شرایط اتاق با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۹۵ درصد) برای رشته‌های (PLA) و نانوکامپوزیت PLA/Bentone 104 گزارش شده است [۲۶]. در مطالعه‌ای دیگر که نتایج آن در (شکل ۶) نشان داده شده است، گزارش شد که قبل از قرارگیری در شرایط هوازگی طبیعی، اندیس بلورینگی (X_c) نانوکامپوزیت‌های PLA/30B کمتر از پلیمر اولیه بود و این ویژگی به طور تدریجی با افزایش میزان خاک رس، کاهش یافت. این رفتار ممکن است در نتیجه غیریکنواختی زنجیره پلیمر باشد که با افزایش میزان نانو رس غیر یکنواختی افزایش می‌یابد [۲۷]. بر این اساس، نتایج به وضوح نشان می‌دهد که پرکننده‌های نانو (به عنوان ناخالصی در سیستم) نمی‌توانند به عنوان عامل هسته‌زایی عمل کنند و اثری روی کریستالیزاسیون مولکول‌های (PLA) در نانوکامپوزیت‌های بسته‌بندی حاوی (PLA)/ نانو رس ندارد.

تحت شرایط هوازگی طبیعی نانوکامپوزیت‌های بسته‌بندی، مشاهده شد که یک افزایش سریع در X_c در ابتدای ۳۰ روز اول برای تمام نمونه‌ها وجود دارد که قبل از ۶۰ روز نسبتاً ثابت باقی می‌ماند. در آغاز دوره در معرض قرارگیری، افزایش X_c برای (PLA) اولیه و نانو کامپوزیت PLA/Cloisite 30B در میزان یک درصد وزنی حدوداً ۱۴ درصد است؛ در حالی که برای نانوکامپوزیت‌های (PLA) پر شده با ۳ و ۵ درصد، X_c بیشتر از ۱۹ درصد است. افزایش X_c با این واقعیت توصیف شد که نواحی آمورف^۵ در طی

فرآیند تخریب نوری به راحتی در دسترس هستند و منجر به شکست زنجیرها می‌گردد. این اتفاق دانسیته^۶ درگیری‌ها را در نواحی آمورف کاهش خواهد داد که امکان کریستالیزاسیون مولکول‌های کوچک‌تر به دلیل حرکت بیشتر آن‌ها ممکن می‌گردد و منجر به افزایش درجه بلورینگی می‌شود. این پدیده به عنوان یک فرآیند کریستالیزاسیون ثانویه (یا چمستری استالیزیشن^۷) به خوبی شناخته شده است [۲۶، ۲۷].



شکل ۶- اندیس بلورینگی PLA و نانوکامپوزیت‌های PLA/C30B در مقابل زمان در معرض قرارگیری هوازگی طبیعی [۲۷]

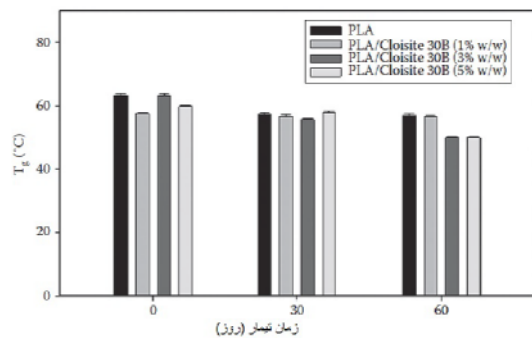
۴-۳- خصوصیات حرارتی

برای مشاهده اثر هوازگی طبیعی روی دمای انتقال شیشه‌ای^۸ (T_g) نانوکامپوزیت‌های PLA/Cloisite 30B در مقایسه با (PLA) اولیه، T_g طی روند حرارت‌دهی اندازه‌گیری شد و داده‌ها در (شکل ۷) ارائه شده است. این نتایج کاهش میزان (T_g) را طی زمان در معرض قرارگیری نانوکامپوزیت‌های بسته‌بندی نشان داد و برای نانوکامپوزیت‌های (PLA)، ۳ و ۵ درصد وزنی واضح تر بود. کاهش در میزان (T_g) با کاهش در متوسط وزن مولکولی عددی^۹ نمونه‌ها توصیف شده است [۲۷]. از طرف دیگر، به نظر می‌رسد که هوازگی طبیعی اثر معنی داری روی دمای ذوب (T_m) هر دو نمونه (PLA) معمولی

- 1- Crystallinity
- 2- Morphological
- 3- Crystallization
- 4- Macroscopic
- 5- Amorphous

- 6- Density
- 7- Chemircy Stallization
- 8- Transition Temprature
- 9- Number Average Molecular Weight

و نانوکامپوزیت‌های (PLA) نداشت. این اتفاق نشان می‌دهد که هیچ گونه تغییری در ضخامت لایه‌ها رخ نداده است [۲۸].



شکل ۷- دمای تغییر شکل شیشه‌ای (T_g) PLA و نانوکامپوزیت‌های PLA/C30B در برابر زمان در معرض قرارگیری هوازدگی طبیعی [۲۷]

۴-۴- خصوصیات مکانیکی

افت خصوصیات مکانیکی در طی تخریب نوری پلیمر بسته‌بندی مشهود است. بر این اساس، گزارش شده است که اغلب خصوصیات کششی فیلم‌های بسته‌بندی (PLA) تحت تأثیر تابش (UV) قرار گرفتند. در نتیجه، تغییرات قابل توجهی در مدول الاستیک^۱، تنش تسلیم^۲، مقاومت کششی^۳ و کرنش در نقطه شکست^۴ گزارش شده‌اند و هر دو شاخص مدول یانگ^۵ و تنش تسلیم، فیلم بسته‌بندی به طور لگاریتمی با زمان تابش (UV) کاهش می‌یابد [۲۴].

به طور گسترده، آزمون^۶ جهت مطالعه خصوصیات مکانیکی به کار می‌رود، زیرا این روش برای فیلم‌های پلیمری و کامپوزیت‌های پلیمری (که آزمون‌های مکانیکی یکپارچه همیشه ممکن نیست) به کار می‌رود [۲۹].

در این رابطه، اثر هوازدگی طبیعی روی مدول و سفتی با روش نانو این دیتیشن^۷ فیلم بسته‌بندی تعیین شده که توسط کاسی و همکارانش گزارش شده است [۸]. تغییرات مدول و

سفتی در شرایط هوازدگی طبیعی برای هر دو نوع پلیمر طبیعی و نانوکامپوزیت‌های PLA/Cloisite 30B (جدول ۲) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که مدول و سفتی به میزان اندکی با افزایش زمان برای هر دو نوع فیلم بسته‌بندی، افزایش می‌یابد [۸].

علاوه بر این، افزایش میزان رس اضافه شده به فیلم بسته‌بندی هم بر خصوصیات مکانیکی آن مؤثر است. در حقیقت، افزودن یک درصد خاک رس منجر به افزایش مدول به میزان ۵/۴ درصد و سفتی به میزان ۴/۴ درصد در مقایسه با (PLA) اولیه می‌شود. برای خاک رس ۵ درصد، مدول تا ۱۲/۵ درصد بهبود یافته است؛ در حالی که سفتی در حدود ۱۵/۹ درصد افزایش یافت. افزایش در سفتی می‌تواند با نحوه پراکندگی خاک رس و ریز ساختار فیلم بسته‌بندی در ارتباط باشد، که افزایش فاصله d (فاصله صفحات خاک رس)، پراکندگی خاک رس را بهتر می‌کند [۳۰].

جدول ۲- مدول و سفتی (PLA) و نانوکامپوزیت‌های PLA/C30B در برابر زمان هوازدگی طبیعی [۸]

نمونه	زمان (روز)	مدول (گیگا پاسکال)	سفتی (گیگا پاسکال)
PLA	۰	۴/۵۳±۰/۰۶	۰/۳۹۱±۰/۰۰۸
	۳۰	۴/۷۳±۰/۰۷	۰/۳۸۴±۰/۰۱۵
	۶۰	۴/۸۴±۰/۰۸	۰/۴۱۸±۰/۰۱۲
PLA/Cloisite 30B (1wt. %)	۰	۴/۷۹±۰/۰۴	۰/۴۰۹±۰/۰۰۶
	۳۰	۴/۹۴±۰/۰۸	۰/۴۲۲±۰/۰۰۶
	۶۰	۵/۰۶±۰/۱۲	۰/۳۹۸±۰/۰۰۷
PLA/Cloisite 30B (3wt. %)	۰	۵/۰۴±۰/۰۸	۰/۴۵۴±۰/۰۰۲
	۳۰	۵/۰۹±۰/۱۶	۰/۴۹۳±۰/۰۳۷
	۶۰	۵/۱۲±۰/۱۰	۰/۴۷۰±۰/۰۱۶
PLA/Cloisite 30B (5wt. %)	۰	۵/۱۸±۰/۰۷	۰/۴۶۵±۰/۰۰۴
	۳۰	۵/۰۴±۰/۱۳	۰/۴۴۸±۰/۰۱۸
	۶۰	۵/۳۰±۰/۱۲	۰/۴۶۲±۰/۰۱۱

- 1- Elastic Modulus
- 2- Yield Stress
- 3- Tensile Strength
- 4- Strain at Break
- 5- Young's Modulus
- 6- Indentation
- 7- Nano Indentation

۶- منابع

1. Paul, M.-A., Alexandre, M., Degée, P., Henrist, C., Rulmont, A., and Dubois, P., (2003). "New nanocomposite materials based on plasticized poly (L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study," *Polymer*, vol. 44, pp. 443-450.
2. Krishnamachari, P., Zhang, J., Lou, J., Yan, J., and Uitenham, L., (2009). "Biodegradable poly (lactic acid)/clay nanocomposites by melt intercalation: a study of morphological, thermal, and mechanical properties," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 14, pp. 336-350.
3. Becker, J. M., Pounder, R. J., and Dove, A. P., (2010). "Synthesis of poly (lactide) with modified thermal and mechanical properties," *Macromolecular rapid communications*, vol. 31, pp. 1923-1937.
4. Alexandre, M. and Dubois, P., (2000). "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 28, pp. 1-63.
5. Bourbigot, S., Samyn, F., Turf, T., and Duquesne, S., (2010). "Nanomorphology and reaction to fire of polyurethane and polyamide nanocomposites containing flame retardants," *Polymer degradation and stability*, vol. 95, pp. 320-326.
6. Dintcheva, N. T., Al-Malaika, S., and La Mantia, F. P., (2009). "Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites," *Polymer degradation and stability*, vol. 94, pp. 1571-1588.
7. Ray, S. S. and Bousmina, M., (2005). "Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world," *Progress in materials science*, vol. 50, pp. 962-1079.

تحت شرایط هوازگی طبیعی فیلم‌های بسته‌بندی، افزایش مدول (PLA) طی ۶۰ روز به میزان ۶ درصد تخمین زده شد؛ در حالی که تقریباً برای نانوکامپوزیت پلی‌لاکتیک اسید (PLA) حاوی ۵ درصد وزنی رس، ۲ درصد گزارش شد. دلیل افزایش مدول و سفتی می‌تواند به افزایش اندیس بلورینگی طی تابش (UV) مربوط باشد که مواد پلیمری سفت‌تر می‌شوند [۳۰].

۵- نتیجه‌گیری

اکسیداسیون نوری نانوکامپوزیت‌های بسته‌بندی (PLA) نشان داد که تابش نور (UV) منجر به تشکیل گروه‌های کربونیل، آنهیدریدها^۱ و هیدروپروکسیدها می‌شود. تشکیل این ترکیبات می‌تواند در نتیجه مکانیسم شکست زنجیرهای (PLA) باشد، که همراه با کاهش وزن مولکولی همراه است. نتایج اکسیداسیون نوری نانوکامپوزیت‌های PLA/Cloisite 30B نشان داد که حضور مونت موریلانیت ارگانوفیلیک مکانیسم اکسیداسیون نوری (PLA) را تغییر نداد، زیرا محصولات مشابه با اکسیداسیون اندازه‌گیری شد. با این حال، حضور (Cloisite 30B) و مقداری پرکننده روی سرعت اکسیداسیون مؤثر است که این اثر در نمونه‌های دارای ۳ و ۵ درصد وزنی مشخص‌تر است. نتایج کالریمتری روبشی افتراقی^۲ (DSC) نشان داد که بلورینگی با زمان طی شرایط هوازگی طبیعی افزایش یافت؛ در حالی که (T_g) برای تمامی نمونه‌ها به دلیل کاهش وزن مولکولی، افت داشت. به طور کلی می‌توان بیان کرد، که حضور پرکننده‌های رس در ماتریکس نانوکامپوزیت‌های (PLA) می‌تواند، علاوه بر بهبود خصوصیات فیزیکی فیلم‌های حاصل (شکندنده بودن، بازدارندگی به گازها و...)، فرآیند تخریب‌پذیری آن‌ها را هم به کمتر از شش ماه کاهش می‌دهد که مشکل عمده پلیمرهای سنتزی در مبحث بسته‌بندی مواد غذایی است.

- 1- Anhydride
- 2- Differential Scanning Calorimetry

- degradation of poly (l-lactic acid): Effects of UV Irradiation,"** Journal of Polymers and the Environment, vol. 14, pp. 239-248.
17. Tsuji, H., Echizen, Y., and Nishimura, Y., (2006). **"Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly (l-lactide) and poly (ε-caprolactone),"** Polymer degradation and stability, vol. 91, pp. 1128-1137.
 18. Janorkar, A. V., Metters, A. T., and Hirt, D. E., (2007). **"Degradation of poly (L-lactide) films under ultraviolet-induced photografting and sterilization conditions,"** Journal of applied polymer science, vol. 106, pp. 1042-1047.
 19. Gardette, M., Thérias, S., Gardette, J.-L., Murariu, M., and Dubois, P., (2011). **"Photooxidation of poly(lactide)/calcium sulphate composites,"** Polymer degradation and stability, vol. 96, pp. 616-623.
 20. Ikada, E., (1997). **"Photo-and bio-degradable polyesters. Photodegradation behaviors of aliphatic polyesters,"** Journal of Photopolymer Science and Technology, vol. 10, pp. 265-270.
 21. Grossetete, T., Rivaton, A., Gardette, J., Hoyle, C., Ziemer, M., Fagerburg, D., and Clauberg, H., (2000). **"Photochemical degradation of poly (ethylene terephthalate)-modified copolymer,"** Polymer, vol. 41, pp. 3541-3554.
 22. Bocchini, S., Fukushima, K., Blasio, A. D., Fina, A., Frache, A., and Geobaldo, F., (2010). **"Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation,"** Biomacromolecules, vol. 11, pp. 2919-2926.
 23. Brigatti, M. F., Medici, L., and Poppi, L., (1996). **"Sepiolite and industrial waste-water purification: removal of Zn 2+ and Pb 2+ from aqueous solutions,"** Applied Clay Science, vol. 11, pp. 43-54.
 8. Zaidi, L., Kaci, M., Bruzaud, S., Bourmaud, A., and Grohens, Y., (2010). **"Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites,"** Polymer degradation and stability, vol. 95, pp. 1751-1758.
 9. Pandey, J. K., Reddy, K. R., Kumar, A. P., and Singh, R., (2005). **"An overview on the degradability of polymer nanocomposites,"** Polymer degradation and stability, vol. 88, pp. 234-250.
 10. Touati, N., Kaci, M., Bruzaud, S., and Grohens, Y., (2011). **"The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites,"** Polymer degradation and stability, vol. 96, pp. 1064-1073.
 11. Sampers, J., (2002). **"Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure,"** Polymer degradation and stability, vol. 76, pp. 455-465.
 12. Trozzolo, A. M., (1972). **"Stabilization against oxidative photodegradation,"** Polymer Stabilization. New York: Wiley-Interscience, pp. 198-202.
 13. Al-Madfa, H., Mohamed, Z., and Kassem, M., (1998). **"Weather ageing characterization of the mechanical properties of the low density polyethylene,"** Polymer degradation and stability, vol. 62, pp. 105-109.
 14. Hamid, S., Qureshi, F., Amin, M., and Maadhah, A., (1989). **"Weather-induced degradation of LLDPE: Calorimetric analysis,"** Polymer-plastics technology and engineering, vol. 28, pp. 475-492.
 15. Pluta, M., Murariu, M., Alexandre, M., Galeski, A., and Dubois, P., (2008). **"Polylactide compositions. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic properties of PLA/calcium sulfate composites,"** Polymer degradation and stability, vol. 93, pp. 9.931-25.
 16. Tsuji, H., Echizen, Y., and Nishimura, Y., (2006). **"Enzymatic**

آدرس نویسنده

مازندران- گروه علوم و صنایع غذایی- دانشگاه
علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری- ساری
- مازندران- صندوق پستی ۵۷۸.

عملکرد بسته‌بندی مواد غذایی بر پایه نانوکامپوزیت‌های پلی (لاکتیک اسید)/آرس طی هوازدگی طبیعی: مکانیسم‌ها و ویژگی‌ها

24. Belbachir, S., Zaïri, F., Ayoub, G., Maschke, U., Nait-Abdelaziz, M., Gloaguen, J.-M., Benguediab, M., and Lefebvre, J.-M., (2010). **"Modelling of photodegradation effect on elastic-viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films,"** Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 58, pp. 241-255.
25. Kaci, M., Sadoun, T., and Cimmino, S., (2001). **"Crystallinity measurements of unstabilized and HALS-stabilized LDPE films exposed to natural weathering by FT-IR, DSC and WAXS analyses,"** International Journal of Polymer Analysis and Characterization, vol. 6, pp. 455-464.
26. Solarski, S., Ferreira, M., and Devaux, E., (2008). **"Ageing of polylactide and poly(lactide) nanocomposite filaments,"** Polymer degradation and stability, vol. 93, pp. 707-713.
27. Vasanthan, N. and Ly, O., (2009). **"Effect of microstructure on hydrolytic degradation studies of poly (l-lactic acid) by FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry,"** Polymer degradation and stability, vol. 94, pp. 1372-1364.
28. Wu, T.-M. and Wu, C.-Y., (2006). **"Biodegradable poly (lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization,"** Polymer degradation and stability, vol. 91, pp. 2198-2204.
29. Spinks, G., Brown, H., and Liu, Z., (2006). **"Indentation testing of polystyrene through the glass transition,"** Polymer testing, vol. 25, pp. 868-872.
30. Dhakal, H., Zhang, Z., and Richardson, M., (2006). **"Nanoindentation behaviour of layered silicate reinforced unsaturated polyester nanocomposites,"** Polymer testing, vol. 25, pp. 846-852.