

تأثیر نانو مواد اصلاح شده با مواد زیست تخریب پذیر در صنعت بسته بندی مواد غذایی

امید دلیری شمس آبادی^{۱*}

۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، اصفهان، ایران
(دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۳۱، پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۰۲)

چکیده

در پژوهش حاضر، خواص مکانیکی و حرارتی فیلم‌های تقویت شده نشاسته، پلی لاکتیک اسید با نانوالیاف سلولز برای استفاده در صنعت بسته بندی مواد غذایی، مورد بررسی قرار گرفته است. درصد میزان تأثیر هر کدام به تنهایی و با هم و همچنین بررسی تأثیر میزان نشاسته، پلی لاکتیک اسید و نانوالیاف سلولز در ساخت فیلم‌ها و یافتن ارتباطی میان درصدهای مختلف از مواد استفاده شده در شرایطی که بهترین خواص را در برگیرد، از اهداف این پژوهش است. در این تحقیق، فیلم‌های نانو کامپوزیتی زیست تخریب پذیر بر پایه پلی لاکتیک اسید، نشاسته و نانوالیاف سلولز، به عنوان عامل تقویت کننده با استفاده از روش ریخته گری حلال، تهیه شدند. بررسی خواص فیزیکی شامل ضخامت، رنگ و ساختار به کمک XRD و میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و خواص مکانیکی شامل مقاومت کششی، مدول یانگ و درصد کشش در نقطه پارگی، خواص حرارتی شامل دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب و درصد کریستالیزاسیون به کمک DSC و طیف سنجی مادون قرمز FTIR برای فیلم‌های نشاسته، نانوالیاف سلولز و پلی لاکتیک اسید تهیه شده، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراکندگی یکنواخت و بهتر نشاسته، نانوالیاف سلولز همراه با پلی لاکتیک اسید مخصوصاً در نشاسته و نانوالیاف سلولز در سطح (۱)، پلی لاکتیک اسید همراه با نانوالیاف سلولز در سطح (۱،۵) را نشان می‌دهد. در بررسی خواص مکانیکی، با افزودن نانوالیاف سلولز به فیلم نشاسته مدول یانگ کاهش و درصد کشش در نقطه پارگی افزایش یافته است. مقاومت کششی از $4/5 \text{MPa}$ به $6/43 \text{MPa}$ و $6/189 \text{MPa}$ برای فیلم‌های نشاسته و نانوالیاف سلولز افزایش یافته است؛ همچنین برای فیلم‌های پلی لاکتیک اسید و نانوالیاف سلولز از $8/76 \text{MPa}$ به $18/56 \text{MPa}$ و $22/69 \text{MPa}$ مقاومت کششی افزایش یافته؛ و برای فیلم‌های نشاسته و نانوالیاف سلولز همراه با پلی لاکتیک اسید، مقاومت کششی از $35/33 \text{MPa}$ به $36/99 \text{MPa}$ افزایش یافته است. افزودن نانوالیاف سلولز، تأثیر زیادی در نفوذپذیری به بخار آب ایجاد نکرده است.

کلیدواژه‌ها: پلی لاکتیک اسید، نشاسته، نانوالیاف سلولز، خواص مکانیکی و حرارتی، بسته بندی مواد غذایی

۱- مقدمه

مناسبی نیز برخوردار باشد. اهمیت حفاظت از محیط زیست و فناوری‌های سبز و آلودگی محیط زیست ناشی از پلیمرهای مصنوعی بر پایه نفت، موجب افزایش علاقه به تولید مواد دوست دار محیط زیست مانند پلیمرهای تجزیه پذیر بر اساس پلی ساکاریدها و بیوپلیمرهای مصنوعی شده است. پلاستیک‌های مصنوعی، به دلیل عدم تجزیه بیولوژیکی، به شدت برای محیط زیست مضر هستند. در صنعت بسته بندی، ۵۰٪ پلاستیک‌های حاصل از سوخت‌های فسیلی به دست می‌آید. استفاده از پلاستیک‌های تخریب ناپذیر، به گرم شدن هوای کره زمین، آلودگی آب و آلودگی هوا منجر می‌شود [۱]. پلیمرهای مصنوعی یا پلیمرهای مشتق شده از نفت، تأثیر مستقیمی بر محیط زیست دارند؛ برای غلبه بر این مشکل، محققان بر روی منابع تجدیدپذیر تمرکز دارند که زیست تخریب پذیر هستند [۸].

فیلم‌های پلی استایرن در صنعت بسته بندی، سبک و ارزان بوده و استحکام و عایق بندی بسیار خوبی دارند. با این وجود، عدم توانایی تخریب زیستی آن در محیط زیست، دفع آن‌ها را با مشکل مواجه کرده است. امروزه در بیش تر کشورها، تنها برآورده سازی و تأمین نیازهای مصرف کننده داخلی مطرح نیست و مبادلات جهانی هر کالایی، از جمله اهداف اصلی تولید آن است. در این میان، صنعت بسته بندی به مانند حلقه ای بین تولیدکننده و مصرف کننده قرار دارد و برای رقابت بین المللی و باقی ماندن در صحنه تجارت بین الملل، لازم است تا کالا علاوه بر برخورداری از کیفیت مطلوب، از بسته بندی

مترمربع به ۱۲ کیلوژول بر مترمربع کاهش پیدا می‌کند. واضح است که این رفتار، نتیجه کاهش بلورینگی و سرد کردن سریع طی قالب‌گیری تراکمی است. پلی‌لاکتیک اسید دارای دمای گذر شیشه‌ای پایینی است که کاربرد آن را در فرایندهای بسته‌بندی حرارتی محدود می‌کند. یکی از فاکتورهای مهم پلیمرهای بسته‌بندی مواد غذایی، کارایی نفوذناپذیری یا نفوذپذیری آن‌ها نسبت به گازها، بخار آب و مولکول‌های فرار است. نفوذپذیری به انتقال مولکول‌های کوچک که پرمیت نامیده می‌شوند، از عرض یک غشا اطلاق می‌شود [۲۰]. تقریباً تمام پلاستیک‌های معمولی نظیر PE، PP، PS و PVC، در برابر میکروب‌ها مقاوم هستند؛ برعکس پلی‌استرها نظیر پلی‌لاکتیک اسید، به راحتی می‌تواند توسط میکروارگانیسم‌های موجود در محیط تجزیه شوند. مطابق با استاندارد ASTM D6400-04، پلاستیک زیست‌تخریب‌پذیر، پلاستیکی است که تحت تأثیر میکروارگانیسم‌هایی که به‌طور طبیعی وجود دارند، نظیر باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها تجزیه شوند. در جدول (۱)، فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید به همراه مواد ضد میکروبی همچون نایسین، ذرات نانو نقره، نیسپالین، پرپولیس و تریکلوزان - سیکلودکستین و مواد میکروارگانیسم رائه شده است.

واژه «زیست تخریب پذیر»، به معنی موادی است که به‌سادگی توسط فعالیت موجودات زنده به زیرواحدهای سازنده خود تجزیه شده و در محیط باقی نمانند. پلی‌لاکتیک اسید دارای خواص قابل قبولی است؛ نظیر ظاهر خوب، مقاومت مکانیکی بالا و همچنین خواص نفوذناپذیری خوب، باعث گسترش کاربرد آن شده است. طی تحقیقات صورت گرفته، خواص مختلف پلی‌لاکتیک اسید به‌تنهایی یا همراه با دیگر پلیمرها چه به‌صورت مخلوط و چه به‌صورت کو پلیمر، مورد مطالعه قرار گرفته است. پلی‌لاکتیک اسید، دارای دمای گذر شیشه‌ای حدود ۵۵-۶۵ درجه سانتی‌گراد بوده و در دمای اتاق حالت ترد و شکننده دارد و از طریق ترک برداشتن، دچار شکستگی می‌شود. وابستگی خواص مکانیکی پلی‌لاکتیک اسید به وزن مولکولی آن، توسط چندین محقق مورد بررسی قرار گرفته است. افزایش وزن مولکولی از ۱۰۷۰۰۰ تا ۵۵۰۰۰۰ گرم بر مول، باعث افزایش ۲۰ درصد در مقاومت کششی می‌شود [۵]. مقاومت به ضربه پلی‌لاکتیک اسید، به‌طور چشمگیر تحت تأثیر شکاف برداشتن آن است. لازم به ذکر است که فرایند مواد، دارای تأثیر چشمگیر بر مقاومت به ضربه پلی‌لاکتیک اسید است. پلی‌لاکتیک اسید با وزن مولکولی بسیار در اثر قالب‌گیری تراکمی، مقاومت به ضربه آن از ۴۷ کیلوژول بر

جدول (۱). کاربردهای پلی‌لاکتیک اسید در سیستم‌های پوشش و فیلم ضد میکروبی برای بسته‌بندی مواد غذایی [۲]

فرمولاسیون پلیمر	عوامل ضد میکروبی	درصد مواد	میکروارگانیسم‌ها
پلی‌لاکتیک اسید/میکرو کریستال سلولز	ذرات نانو نقره	5% (w/w)	E. coli
پلی‌لاکتیک اسید	کیتوسان	5% and 10% (w/w)	Aerobic mesophilic and coliform microorganisms
پلی‌لاکتیک اسید	نانورس بر پایه نقره	1% to 10% (w/w)	Samonella spp
پلی‌لاکتیک اسید	عصاره لیمو تیمول لیزوزیم	3% to 7% (w/w) 7% to 15% (w/w) 3% to 10% (w/w)	M. lysodeikticus and Pseudomonas spp
پلی‌لاکتیک اسید /میکرو کریستال سلولز	ذرات نانو نقره	1% (w/w)	S. aureus and E. coli
ژئولیت / پلی‌لاکتیک اسید	نقره	5% (w/w)	S. aureus and E. coli
پروتئین سویا جداشده / پلی‌لاکتیک اسید	تیمول - ناتامایسین	2.5% to 25% (w/w) 0.33% to 0.52% (w/w)	Aspergillus sp., S. cerevisiae E. coli, and S. aureus
پلی‌لاکتیک اسید	اسیدلاکتیک-سدیم بنزوات	2.5 mg/g for all	E. coli O157:H7 and S. stanley
پلی‌لاکتیک اسید	اسیدلاکتیک-سدیم بنزوات	100 to 500 µL 250 mg/g 250 mg/g	Salmonella
پلی‌لاکتیک اسید	پتاسیم سوربات-سدیم بنزوات	250 mg/ g 250 mg/ g 47 mg/g 45 mg/g	E. coli O157:H7 molds and yeasts

و در یک فیلم بسته بندی مجدداً فراورش شوند، بدون آنکه خواص مشابه آن به شدت کاهش یابد [۱۷].

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد

پلی لاکتیک اسید (PLA)، به عنوان ماتریس از Chemiekas GmbH کشور اتریش تهیه شد. پلیمر خریداری شده، دارای دانسیته $\frac{g}{cm^3}$ ۱/۲۵ نرخ جریان مذاب ۴/۵-۲/۵ گرم بر دقیقه، نقطه ذوب ۱۷۰-۱۴۰ درجه سانتی گراد و وزن مولکولی ۱۹۵۰۰۰ تا ۲۰۵۰۰۰ گرم بر مول بود. دیکلرومتان (DCM)، به عنوان حلال تهیه فیلم از Merck KGaA آلمان تهیه شد و از پودر پلی وینیل الکل نیز برای چرب کردن قالبها استفاده شد. نشاسته به کار گرفته شده در این تحقیق، نشاسته ذرت اصلاح شده بود که از شرکت پارس آور پارک علم و فناوری دانشگاه سمنان خریداری شد. نانوالیاف سلولز (CNF)، از شرکت نانو مواد ایرانیان - ایران خریداری شد که وضعیت ظاهری سفید رنگ دارد و در ابعاد عرضی ۲۰ تا ۵۰ نانومتر، ابعاد طولی ۲۰ تا ۱۸۰ میکرومتر با خلوص ۹۹،۳ درصد و سطح ویژه ۳۱ مترمربع بر گرم و با چگالی ۱ گرم بر سانتی متر مکعب تهیه شد.

۲-۲- دستگاه و روش

فیلم های پلی لاکتیک اسید، نشاسته و نانوالیاف سلولز، با استفاده از روش کستینگ^۱ (روش ریخته گری حلال) و مطابق روش توضیح داده شده توسط رحیم و همکاران و با اندکی اصلاحات تهیه شدند [۱۶]. ابتدا گرانول های پلی لاکتیک اسید قبل از استفاده به مدت ۲۴ ساعت در آن تحت خلأ با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. مقدار ۴ گرم از پلی لاکتیک اسید در ۶۰ میلی لیتر دی کلرومتان به مدت ۱ ساعت با سرعت ۸۰۰ دور بر دقیقه در دستگاه همزن مغناطیسی قرار داده شد تا تمام رزین های پلی لاکتیک اسید حل شوند و در نهایت پلی لاکتیک اسید حل شده در دی کلرومتان روی پتری دیش های آغشته به پلی وینیل الکل ریخته شده و اجازه داده شده تا حلال به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تبخیر شود. برای تهیه نانو کامپوزیت ها، در کنار تهیه محلول پلی لاکتیک اسید که اشاره شد، مقدار ۲ گرم نشاسته اصلاح شده را در ۶۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۴۰ تا ۸۰ درجه سانتی گراد به سرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه روی دستگاه همزن مغناطیسی گذاشتیم تا محلول به حالت ژلاتینه درآید. سپس اجازه داده شد تا محلول کمی سرد شود و در ادامه مقدار

نشاسته یکی از فراوان ترین پلیمرهای طبیعی بعد از سلولز است که از آن به طور وسیعی در زمینه های مختلف صنعتی استفاده می شود. نشاسته، منبع اصلی ذخیره انرژی در دانه غلات است. نشاسته و محصولات مشتق شده از آن، در صنعت کاغذ و پارچه و بسته بندی نیز دارای اهمیت است. نشاسته ای که ابتدا استخراج می شود، نشاسته دست نخورده نام دارد و استفاده از آن به طور مستقیم برای بسیاری از فرآورده های غذایی و غیر غذایی مقدور نیست؛ لذا باید ویژگی های مورد نیاز هماهنگ شود. تولید نشاسته اصلاح شده از نشاسته دست نخورده، مشکل مذکور را برطرف می نماید. به دلیل اهمیت فراوان و کاربردها و مصارف بسیار بالای نشاسته در فرم اصلاح شده نسبت به نشاسته خام، تلاش های زیادی در جهت بهبود خواص این پلیمر برای استفاده در مصارف مختلف انجام شده است. تولید نشاسته اصلاح شده، می تواند جایگزین برخی ترکیبات شیمیایی و صمغ های گران قیمت با عملکرد مشابه گردد [۲۱]. در یک پژوهش، از ترکیب پلی لاکتیک اسید و نشاسته، خواص مناسب با ویژگی های مناسب برای بسته بندی به دست آمده و نتایج، نشان داده است که نسبت های مختلف پلی لاکتیک اسید و نشاسته، ۳۰-۷۰ یا ۲۰-۸۰ با روغن سویا اپوکسی شده یا مالئیک انیدرید، مقاومت مکانیکی، ممانعت بسیار خوب نسبت به بخار آب و گازها و همچنین انعطاف پذیری خوبی را ارائه می دهد [۱۵].

در هر سلول گیاهی، دیواره سلولی، ساختاری لایه لایه و پیچیده است. این دیواره، متشکل از یک دیواره اولیه نازک است که دیواره ثانویه را احاطه می کند. دیواره ثانویه، از سه لایه تشکیل شده است که لایه ضخیم میانی، نقش مهمی را در حفظ شکل و استحکام گیاه ایفا می کند؛ چراکه متشکل از تعداد زیادی الیاف لیگنوسلولزی است. الیاف لیگنوسلولزی، کامپوزیتی هستند که در آن میکرو الیاف سخت سلولز، توسط مجموعه پلی ساکاردی و گلیکوپروتئینی نظیر لیگنین و همی سلولز احاطه شده است. سلولز، به عنوان فراوان ترین زیست پلیمر شناخته می شود که حاصل از محصولات کشاورزی به عنوان یک منبع پلیمری بوده و می تواند جایگزین پلیمرهای نفتی شود. الیاف سلولزی، در مقایسه با الیاف مصنوعی، دارای خواص مکانیکی بهتر و چگالی پایین تری است. در دهه گذشته، علاقه فراوان به کارگیری نانو سلولز به عنوان یک جایگزین پایدار و قابل تجزیه بیولوژیکی برای فیلم های بسته بندی را شاهد بوده ایم است [۱۰]. به طور کلی سه نوع سلولز (نانوالیاف سلولزی، نانو کریستال سلولزی و نانو سلولز باکتریایی) معرفی شده اند. در حال حاضر، نانو کریستال سلولز و نانوالیاف سلولز، به عنوان عوامل تقویت کننده در بیوپلیمرهای مختلف برای ساخت کامپوزیت های سبز ترکیب شده اند [۱۴]. گزارش شده است که فیلم های تولید شده از نانو سلولز، می توانند به آسانی بازیافت شده

^۱ Solvent casting

۲-۶- پراش اشعه ایکس

الگوی پراش اشعه X، با به کارگیری پراش سنج (ASENWARE.AW-XDM300) به دست آمد. ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلووات و جریان ۳۰ میلی آمپر با استفاده از تابش Teta-Teta اعمال شد. منحنی های پراش در محدوده زوایایی پراکنش (۲θ) از ۰,۵ تا ۱۶۰ درجه با سرعت ۱ درجه در دقیقه و با گام ۰,۰۵ و طول موج ۱,۵۴۱۸۴ به دست آمدند.

۲-۷- خواص مکانیکی

آزمایش های مکانیکی فیلم ها، با استفاده از دستگاه (Universal Testing Machine STM-01, Tehra, Iran) انجام گرفت. فیلم ها به شکل مستطیل به ابعاد ۲*۷ سانتی متر مربع بریده شدند؛ و با استفاده از روش شماره D882-91 مصوب ASTM، فاصله بین دو فک دستگاه ۴۰ میلی متر و سرعت حرکت آن ها ۲ میلی متر بر دقیقه تنظیم شد. فاکتورهای مقاومت کششی^۱ (TS)، مدول یانگ^۲ (Y-M) و درصد کشش در نقطه پارگی^۳ (E%)، از روی منحنی های stress-strain به دست آمدند.

۲-۸- طیفسنجی مادون قرمز

به منظور بررسی تغییرات گروه های عاملی موجود در نمونه ها، از طیفسنجی مادون قرمز استفاده شد. بدین منظور، طیف FT-IR در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۴۵۰^{-۱} Cm با استفاده از طیفسنج زیر قرمز Meager مدل UV9200 تهیه شد. تمامی ترکیباتی که پیوند کووالانسی دارند، اعم از مواد آلی و معدنی، فرکانس های متفاوتی از اشعه الکترومغناطیسی را در ناحیه زیر قرمز جذب می کنند. این روش، به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای شناسایی ساختارهای مولکول است که با توجه به موقعیت پیک ها و همچنین شدت آن ها، می توان به تنوع پیوندهای موجود در ساختار ترکیب تهیه شده پی برد. برای شناسایی کیفی نمونه ها، نوع گروه های عاملی و پیوندهای موجود در مولکول های آن ها از طیفسنجی مادون قرمز استفاده شد. در طی این آزمایش، نمونه ها در محفظه های ثابت قرار داده شده و سپس در داخل اسپکتروفوتومتر قرار گرفتند و طیف هر یک از نمونه ها در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۴۵۰^{-۱} Cm به دست آمد و با مراجعه به جداول مربوطه که موقعیت ارتعاش پیوندهای مختلف را نشان می دهند، طول موج یا عدد موجی گروه ها و پیوندها شناسایی شدند.

مشخصی از درصدهای نانوالیاف سلولز به محلول نشاسته و پلی لاکتیک اسید هر کدام با هم و به تنهایی به مدت ۱۵ دقیقه با دستگاه همزن مغناطیسی تحت تیمار قرار گرفت و در نهایت روی پتری دیش ها ریخته شد. سپس اجازه داده شد که باقیمانده حلال به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تبخیر و بعد از آن در شرایط آزمایشگاه فیلم ها لایه برداری شوند و در نهایت در سلیکا ژل نگهداری شدند.

۲-۳- تست ضخامت

با دستگاه ریزسنج دیجیتالی (China) ضخامت فیلم ها با دقت ۰,۰۰۱ میلی متر در ۳ نقطه متفاوت که به صورت تصادفی انتخاب شده بود، تعیین گردید. میانگین این نقاط برای تعیین دیگر ویژگی های فیزیکی و مکانیکی فیلم ها استفاده شد.

۲-۴- تست رنگ

برای تعیین رنگ نمونه ها، از یک رنگ سنج استفاده شد. قبل از اندازه گیری فیلم ها، دستگاه با استفاده از یک صفحه سفید استاندارد تنظیم و پارامترهای استاندارد دستگاه به صورت $L=93/49$ ، $a=-0/25$ ، $b=-0/09$ تعیین شد. پارامترهایی که دستگاه می خواند، عبارت اند از: L یا وضوح (سفید = ۱۰۰ و سیاه = ۰)، a (سبز = ۸۰ - تا قرمز = ۱۰۰) و (آبی = ۸۰ - تا زرد = ۷۰). برای هر نمونه، حداقل ۳ نقطه اندازه گیری شد.

$$WVTR = \frac{\text{منحنی شیب}}{\text{فیلم سطح مساحت}} \quad (1)$$

با ضرب کردن ضخامت فیلم و تقسیم بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی درون سلول ها و رطوبت نسبی دیسکاتور (۱۶۸۹,۵۵ پاسکال)، نفوذپذیری به بخار آب به دست آمد.

$$WVP = \frac{WVTR \times \text{ضخامت}}{\text{اختلاف فشار}} \quad (2)$$

۲-۵- خصوصیات حرارتی به کمک کالیمتری روبشی افتراقی

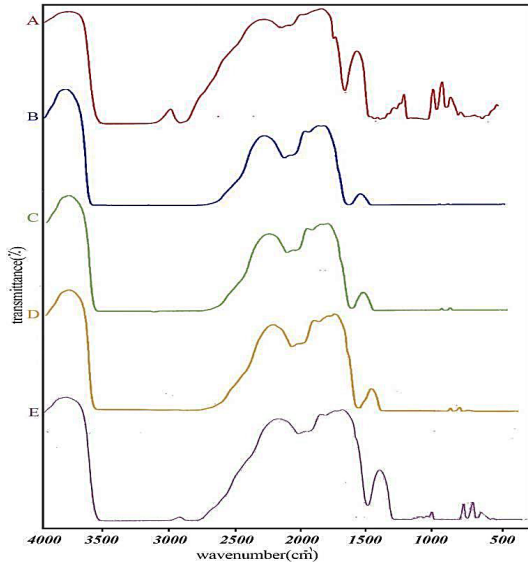
خصوصیات حرارتی، با کالیمتری روبشی افتراقی ارزیابی شد. ظرف خالی، به عنوان مرجع مورد استفاده قرار گرفت. نمونه ها با وزن تقریبی ۰/۷ گرم با نرخ گرماده ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه در گستره دمایی صفر تا ۱۸۰ درجه سانتی گراد اسکن شدند. از روی ترموگرام حاصل، دمای انتقال شیشه ای، دمای ذوب، آنتالپی ذوب ΔH_m و درصد کریستالیزاسیون %/ اندازه گیری شد.

¹ Tensile Strengths

² Young's modulus

³ Elongation at break

بین گروه های الکل نوع اول نشاسته همراه با نانوالیاف سلولز شکل گرفته است که منجر به کاهش آبدوستی می شود؛ که با آزمایش انجام شده توسط محمد و همکارانش مطابق است [۹].



شکل (۱). مقایسه فیلم های نانوالیاف سلولز، نشاسته به همراه پلی لاکتیک اسید (A): پلی لاکتیک اسید، نانوالیاف سلولز (۱/۵) - B: نشاسته - C: نشاسته، نانوالیاف سلولز (۰/۵) - D: نشاسته، نانوالیاف سلولز (۱) - E: نشاسته، نانوالیاف سلولز (۲)

۲-۲- خواص حرارتی

آنالیز حرارتی پلیمرها و نانو کامپوزیت های آن خصوصاً در بحث بسته بندی های انعطاف پذیر غذایی، از اهمیت زیادی برخوردار است. در این مطالعه، خواص حرارتی پلی لاکتیک اسید همراه با نانوالیاف سلولز و نشاسته همراه با نانوالیاف سلولز از لحاظ پارامترهای دمای انتقال شیشه ای^۱، دمای ذوب^۲، آنتالپی ذوب ΔH_m و درصد کریستالیزاسیون χ_c مورد ارزیابی قرار گرفتند و نتایج به دست آمده، در جدول (۲) آورده شده است. از انواع نانو کامپوزیت های تهیه شده از پلی لاکتیک اسید همراه با نشاسته و نانوالیاف سلولز، در جدول (۲) نشان داده شده است. در این جدول دو پیک اندوترمیک مشاهده می شود؛ اولین پیک ظاهر شده، مربوط به نقطه دمای انتقال شیشه ای است که به دلیل آنتالپی استراحت، شکل پلکانی دارد؛ و دومین پیک، مربوط به دمای ذوب در نظر گرفته شده است. درصد کریستالیزاسیون نمونه ها با در نظر گرفتن $\frac{1}{87}$ به عنوان دمای نهان ذوب پلی لاکتیک اسید خالص تعیین شد [۱۸].

۲-۹- مطالعه ریزساختار به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی تأثیر افزودن نانو ذرات بر ریزساختار نانو کامپوزیت های تولید شده و توزیع و چگونگی برهمکنش آن ها با بستر پلیمری، تصاویر میکروسکوپ الکترونی (Philips- X130, North America) از سطح مقطع عرضی نمونه ها تهیه شد. در آماده سازی نمونه ها برای تصویربرداری از سطح مقطع، ابتدا به دلیل اینکه نمونه ها نارسا هستند، یک پوشش ده طلا با ۲ تا ۳ نانومتر روی تمام آن ها انجام شد تا رسانی شوند، سپس نمونه روی sputter چسب کربن زده قرار داده شد؛ آنگاه نمونه داخل دستگاه گذاشته شد تا خلأ شود. یک پرتو به آن تابیده می شود که این پرتو، یک الکترون برگشتی و یک الکترون ثانویه و در زاویه ۳۷ درجه است. سپس این الکترون ها در دستگاه به سیگنال تبدیل می شود. این موارد، در تصویر نشان داده شده است.

۳- نتایج و بحث ها

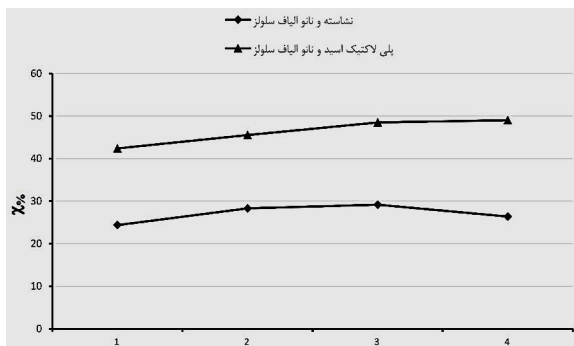
۳-۱- طیف سنجی مادون قرمز

تمام نمونه ها، به اندازه مشابه با (۳*۱) سانتی متر درون دستگاه قرار گرفته اند. برای مطالعه ساختار شیمیایی مواد، پس از اصلاح شیمیایی، از طیف سنج مادون قرمز استفاده شد. در طیف سنج مادون قرمز، ارتعاش کششی گروه های هیدروکسیل آزاد مولکول نانو سلولز و کشش گروه C-H به ترتیب در نواحی 2900 cm^{-1} تا 3289 cm^{-1} قابل مشاهده است. طیف های پلی لاکتیک اسید، نشاسته، نانوالیاف سلولز با روش طیف سنجی مادون قرمز بررسی شدند. در مقایسه فیلم نشاسته و نشاسته با نانوالیاف سلولز، پیک های جدیدی معرفی شده است. همان طور که تانگ و همکاران گزارش دادند [۱۲]، پیک موجود در محدوده $1646/90 \text{ cm}^{-1}$ احتمالاً مربوط به آب جذب شده توسط بخش نانو سلولز است (Jonobi, Mathew et al. 2012)؛ و پیک های جذب شده در ناحیه cm^{-1} ۵۸۰ تا ۱۱۶۲ به ترتیب مربوط به کشش غیرمتقارن C-O-C و گروه های هیدروکسیل الکلی است. همان طور که مشاهده شد، پیکی در محدوده 2151 cm^{-1} مشهود است که وجود گروه های استیل پیوند یافته را نشان می دهد؛ برای مثال، کشش مربوط به گروه های کربونیل C=O در ناحیه 1646 cm^{-1} و گروه های متیل -CH₃(C=O) پیوند یافته در ناحیه 1369 cm^{-1} و کشش مربوط به گروه های استیل C-O در ناحیه 1242 cm^{-1} ایجاد گروه کرده است که در شکل (۱) آورده شده است [۱۹]. پیوندهای اتری،

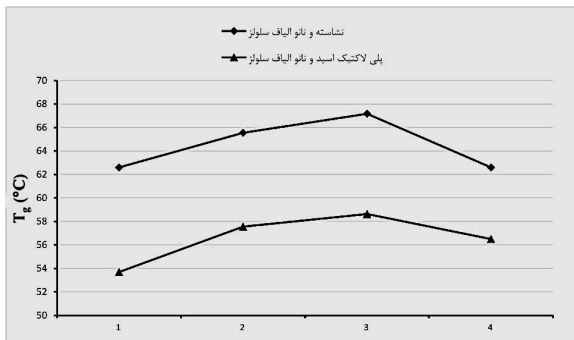
¹ Tg

² Tm

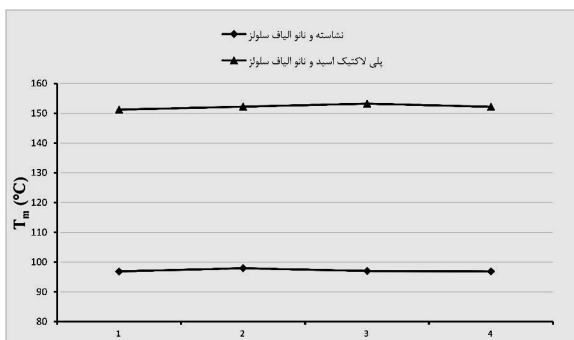
اینکه بتوانند ساختار کریستالی به خود بگیرند، باید در فرایند ساخت قبل از اینکه به طور کامل منجمد شوند، فرصت کافی داشته باشند تا بتوانند کریستال‌های خود را توسعه دهند. بر این اساس، برخی از محققان معتقدند که تولید نانو کامپوزیت‌ها به روش محلول به دلیل تبخیر سریع حلال و انجماد زنجیره‌ها، نباید منجر به درصد بالای کریستالیزاسیون شود. البته لازم به ذکر است که فرایند کریستالیزاسیون را که در اثر گذشت زمان در پلیمرها اتفاق می‌افتد نیز نباید از نظر دور داشت. در هر حال، محاسبات نشان می‌دهد که فیلم پلی‌لاکتیک اسید خالص تهیه شده دارای $\chi/42/39$ است که بیانگر یک ساختار نیمه کریستالی می‌باشد.



شکل (۲). وابستگی $\chi/42/39$ نانو کامپوزیت‌های نشاسته، نانوالیاف سلولز و پلی لاکتیک اسید



شکل (۳). وابستگی دمای انتقال شیشه‌ای نانو کامپوزیت‌های نشاسته، نانوالیاف سلولز و پلی لاکتیک اسید



شکل (۴). وابستگی دمای ذوب نانو کامپوزیت‌های نشاسته، نانوالیاف سلولز و پلی لاکتیک اسید

جدول (۲). نتایج DSC حاصل از فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید، نشاسته و نانو الیاف سلولز هر کدام با هم و به تنهایی

شماره نمونه	$\chi/$	$H_m (\frac{J}{g})$	$T_m (°C)$	$T_g (°C)$
SN-0.5	۲۶/۳۶	۸/۵۰۹	۹۶/۹۰	۶۲/۶۰
SN-1	۲۸/۵۹	۹/۹۶۳	۹۷/۹۶	۶۵/۵۴
SN-1.5	۲۹/۱۶	۸/۷۹۹	۹۷/۰۵	۶۷/۱۷
SN-2	۲۶/۳۶	۸/۵۰۹	۹۵/۲۷	۶۱/۴۱
PN-0.5	۴۲/۳۹	۱۲/۸۵۹	۱۵۱/۲۳	۵۳/۶۹
PN-1	۴۵/۵۳	۱۳/۷۸۹	۱۵۲/۲۳	۵۷/۵۶
PN-1.5	۴۸/۴۹	۱۲/۲۳۴	۱۵۳/۲۴	۵۸/۶۳
PN-2	۴۹/۰۲	۱۳/۱۲۹	۱۵۲/۱۹	۵۶/۴۹
SPN-0.5	۷۶/۶۹	۳۳/۵۸	۱۷۰/۲۴	۷۷/۳۳
SPN-1	۷۸/۳۳	۳۴/۶۴	۱۷۰/۵۱	۷۹/۲۹
SPN-1.5	۷۹/۲۰	۳۴/۸۱	۱۶۹/۹۸	۷۹/۰۹

(S:starch / N: Nanoparticle / P: Polylactic acid)

نتایج جدول بالا، نشان می‌دهد که پلی‌لاکتیک اسید PN-1 خالص مورد استفاده، دارای دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب به ترتیب $53/69$ و $151/23$ درجه سانتی‌گراد است که در اثر افزودن نانوالیاف سلولز دمای انتقال شیشه‌ای افزایش پیدا کرده است و در نمونه PN-1.5 بالاترین مقدار دمای انتقال شیشه‌ای برای نانوالیاف سلولز و پلی‌لاکتیک اسید گزارش شده است؛ یعنی این نانوذره، توانسته است به میزان $9/2$ درصد نانوالیاف سلولز دمای انتقال شیشه‌ای این پلیمر را (که یکی از اصلی‌ترین محدودیت‌ها در فرایندهای حرارتی همین مقدار پایین دمای انتقال شیشه‌ای است) بهبود بخشد. در شکل‌های زیر، روند تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب و درصد کریستالیزاسیون نشان داده شده است. همچنین نشاسته همراه با نانوالیاف سلولز با درصدهای $0/5$ ، 1 ، $1/5$ و 2 نتایج دمای انتقال شیشه‌ای در نمونه SN-1.5 پیکی قابل مشاهده بوده و بالاترین و پایین‌ترین مقدار دمای انتقال شیشه‌ای گزارش شده است. مشاهده نتایج پلی‌لاکتیک اسید به همراه نانوالیاف سلولز و نشاسته در نمونه‌های SPN-0.5 تا SPN-1.5 قابل مشاهده است که با افزودن درصدهای 1 ، $1/5$ ، 2 نانوالیاف سلولز به مخلوط نشاسته و پلی‌لاکتیک اسید، دمای انتقال شیشه‌ای نسبت به همین درصدهای برای پلی‌لاکتیک اسید و نانوالیاف سلولز و نشاسته و نانوالیاف سلولز افزایش قابل توجهی داشته است که مطابق با نتایج به دست آمده بیزار و همکاران است [۶]. آنالیز تمام نمونه‌ها، در شکل (۲) تا (۴) نشان داده شده است. ترکیبات پلیمری برای

۳-۳- خواص مکانیکی

آزمون کشش، چندین پارامتر مهم مکانیکی نظیر مقاومت کششی (TS)، مدول یانگ (E-M) و درصد کشش در نقطه پارگی (E%) را مورد ارزیابی قرار می دهد. TS مقاومت فیلم به تنش، E-M سفتی و سختی و E کشش پذیری را نشان می دهد. به طور کلی، کارایی مکانیکی کامپوزیت ها، خصوصاً نانو کامپوزیت ها، به شش عامل بستگی دارد: ۱- میزان چسبندگی و سازگاری بین ماتریس پلیمر و افزودنی؛ ۲- بازده انتقال استرس افزودنی؛ ۳- کسر حجمی افزودنی؛ ۴- نسبت تصویر افزودنی؛ ۵- جهت گیری یا جهت یافتگی افزودنی و ۶- درجه کریستالی ماتریس [۷].

جدول (۳). خواص مکانیکی فیلم های پلی لاکتیک اسید، نشاسته و نانوالیاف سلولز هر کدام با هم

ترکیب	TS(MPa)	Y-M (MPa)	E (%)
SN-0.5	۴/۵	۳۱/۴۶۶۹	۴/۲۵۹۸۵۳
SN-1	۶/۶۳	۲/۰۹۹۹	۶/۱۵۶۷۸۹
SN-1.5	۶/۸۹	۷۴/۰۵۰۲	۰/۳۰۸۳۵۹۵
SN-2	۸/۷۶	۴/۱۳۳۸	۰/۲۷۳۶۵۸۸
PN-0.5	۱۸/۵۶	۴۲۹/۵۰۴	۴/۱۴۹
PN-1	۲۲/۶۹	۵۱۴/۶۰۳	۵/۱۸۳
SPN-0.5	۳۵/۳۳	۶۲۹/۷۱۳	۰/۵۹
SPN-1	۳۶/۸۷	۶۱۸/۴۸۲	۰/۶۵
SPN-1.5	۳۶/۹۹	۶۱۷/۶۰۸	۰/۶۷

در جدول (۳)، نتایج خواص مکانیکی PLA و نانوالیاف سلولز و نشاسته از لحاظ ۳ پارامتر مکانیکی اصلی فوق الذکر، آورده شده است. پلیمر PLA خالص دارای Y-M، TS، به ترتیب ۱۵/۲۴ مگاپاسکال، ۱/۱۷ گیگاپاسکال است. در نمونه های SN-0.5 و SN-1، با افزودن نانوالیاف سلولز به فیلم نشاسته مدول یانگ کاهش و درصد کشش در نقطه پارگی افزایش یافته است؛ اما در سایر نمونه ها با افزایش اندکی نانوالیاف سلولز، مدول الاستیک افزایش و درصد کشش در نقطه پارگی کاهش یافته است. در فیلم های پلی لاکتیک اسید با افزودن نانوالیاف سلولز مدول الاستیک، مقاومت کششی و درصد کشش در نقطه پارگی افزایش یافته است [۱۲]. در یک آزمایش، افزایش مدول یانگ و مقاومت

کششی نانو کامپوزیت های تهیه شده از MFC در درصدهای ۵ و ۱۰ افت خواص مکانیکی را گزارش نمودند و نتیجه گرفتند که تفکیک بالای MFC حتی در مقادیر پایین منجر، به شکل گیری مستحکم در بستر پلیمر می گردد [۱۳]. در ادامه فیلم های نشاسته همراه با پلی لاکتیک اسید و نانوالیاف سلولز، پارامترهای مقاومت کششی، مدول یانگ و درصد کششی در نقطه پارگی مورد ارزیابی قرار گرفت که با توجه به نتایج به دست آمده، مقاومت کششی در اثر افزودن نانوالیاف سلولز با مقدار ۲ میلی لیتر بیشترین مقاومت کششی را ثبت کرده است. باین حال، در اثر افزودن نانوالیاف سلولز، مدول یانگ نیز کاهش چشمگیری داشته است.

۳-۴- رنگ

در جدول (۴)، خواص فیزیکی، شامل ضخامت و پارامترهای رنگ نمونه تولیدی آورده شده است. حفظ شفافیت نانو کامپوزیت ها نسبت به پلیمر اولیه با وجود الحاق نانو ذرات به آن ها، یکی از پارامترهایی است که در حین تهیه نانو کامپوزیت ها باید مدنظر قرار گیرد. پلی لاکتیک اسید خالص استفاده شده و همچنین نشاسته به مقدار ماده اولیه مورد استفاده دارای ضخامت به ترتیب ۷۷/۳۵ میکرومتر و ۷۶/۲۰ میکرومتر است. مطالعات، نشان می دهد که با اضافه کردن نانوالیاف سلولز با درصدهای مختلف، تأثیر کمی در ضخامت فیلم های داشته که شاید ناشی از پراکندگی خوب نانوالیاف سلولز در هر دو مورد باشد؛ ولی در نمونه PA-4، افزایش ضخامت قابل توجهی بود که نشان می دهد نانوالیاف علاوه بر بین رشته های پلیمر ماتریس یک لایه نازک روی فیلم تشکیل داده است. در نمونه های نشاسته همراه با نانوالیاف سلولز، تغییر در افزایش فاکتور a و b مشاهده شد؛ اما در فاکتور L ابتدا روند افزایشی و سپس روند کاهشی مشاهده شد؛ و در فیلم های نشاسته همراه با پلی لاکتیک اسید و نانوالیاف سلولز، فاکتور L روند افزایشی داشته است؛ که مطابق با نتیجه تحقیق محمد و همکارانش است [۹]. در صنعت بسته بندی، رنگ ماده بسته بندی از اهمیت بالایی برخوردار است؛ چراکه به عنوان خواص پایه ماده جدید تولیدی بوده و در پذیرش آن توسط مصرف کننده، تأثیر بسزایی دارد. فاکتورهای a، L و b، هر کدام با افزایش ماده اولیه، تغییر قابل توجه در افزایش روشنایی یا سفیدی هر نمونه داشته است. لازم به ذکر است که حد نهایی رنگ های سبز و زرد، به ترتیب -۸۰ و ۷۰ بوده است؛ بنابراین، نباید انتظار داشت که ظاهر نمونه ها به طور واضح بروز این رنگ ها را نشان دهند.

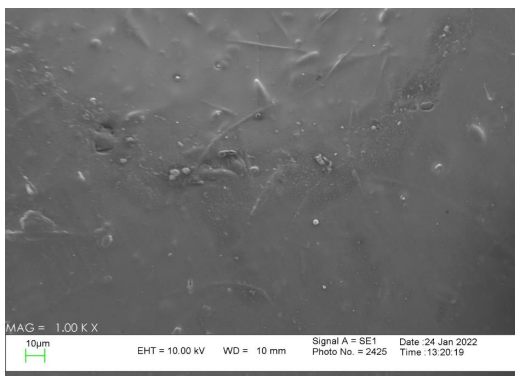
جدول (۴). خواص فیزیکی و شفافیت پلی لاکتیک اسید، نانوالیاف سلولز و نشاسته

فاکتورهای رنگ			ضخامت (μm)	ترکیب
L	a	b		
۱۸/۰۸±۱/۲۶	-۱۴/۸۰±۰/۷	-۳/۹۶۰±۰/۰۸	۷۶/۲۰±۲/۰۷	SN-0.5
۲۷/۷۸±۰/۸۹	۴/۸۲۵±۰/۰۲	۲/۶۷۲±۰/۰۵	۷۹/۴۵±۴/۰۳	SN-1
۱۱/۷۸±۱/۵۶	۳/۰۸۵±۰/۰۶	۰/۶۷۰±۰/۰۱	۸۲/۰۹±۳/۰۱	SN-1.5
۱۸/۸۰±۱/۶۹	-۶/۴±۰/۰۹	۲/۶۹۸±۰/۰۴	۸۳/۷±۶/۲۴	SN-2
۲۳/۰۴±۲/۰۲	-۲۰/۶۱±۰/۰۵	۴/۸۹۶±۰/۰۲	۸۵/۰۶±۵/۰۴	PN-1
۳۳/۱۵±۰/۵۲	۱/۶۱±۰/۴۵	۳/۵۴۲±۰/۰۵	۸۵/۴۶±۷/۶۴	PN-1.5
۳۴/۰۴±۲/۱۸	۱/۸۶۹±۱/۰۳	۴/۵۴۲±۰/۰۵	۸۶/۰۶±۱/۰۴	PN-2
۱۴/۸۱±۰/۰۳	۲/۰۶±۰/۰۱	۱/۵۴۴±۰/۰۳	۸۹/۴۶±۳/۰۴	SPN-0.5
۲۱/۳۲±۰/۱۸	-۳/۲۹±۰/۰۴	۵/۸۰۱±۰/۰۲	۸۹/۶۳±۴/۶۰	SPN-1

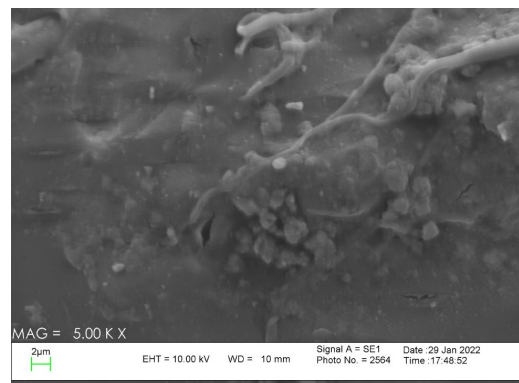
است و به خوبی توانسته مسیر حرکت مولکول‌های نفوذکننده را سد کند. از طرف دیگر، نانوالیاف سلولز به شکل بسیار خوبی توسط بستر نشاسته و پلی لاکتیک اسید احاطه شده که بیانگر سازگاری خوب نانوالیاف سلولز با نشاسته و پلی لاکتیک اسید است. مطالعه دقیق عکس‌ها و در نظر گرفتن نتایج حاصل از سایر تست‌ها، نشان‌دهنده همخوانی قابل قبولی بین آن‌ها است.

۳-۵- بررسی ریزساختار

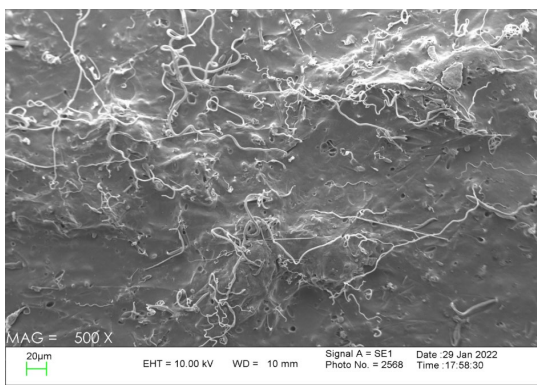
در شکل‌های (۵) تا (۹)، تصاویر SEM از سطح پلی لاکتیک اسید، نشاسته همراه با نانوالیاف سلولز نشان داده شده است. در ادامه با افزودن نانوالیاف سلولز به هر دو ماده (نشاسته و پلی لاکتیک اسید) با هم و به تنهایی، می‌بینیم که شکاف‌ها و حفرات پر شده در نقاطی که حفرات وجود داشته، حالت پیچ‌وخم به وجود آورده



شکل (۶). نانوالیاف سلولز (۰,۵)، نشاسته



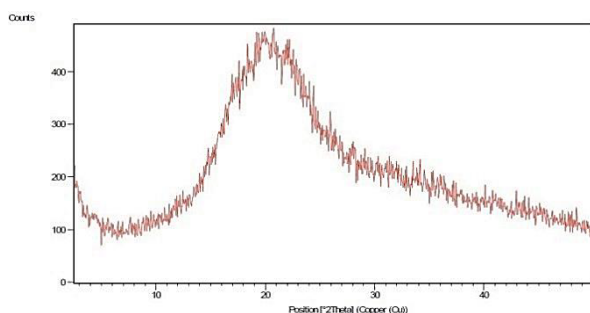
شکل (۵). نانوالیاف سلولز (۰,۵)، نشاسته



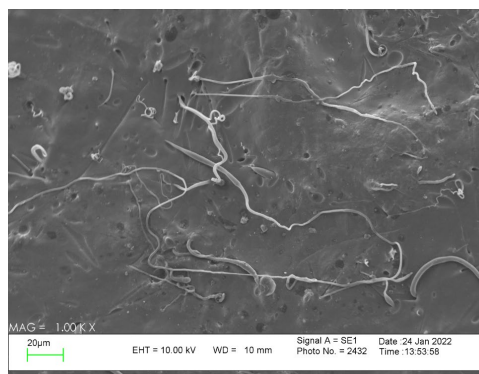
شکل (۸). نانوالیاف سلولز (۱/۵)، نشاسته همراه با پلی لاکتیک اسید



شکل (۷). نانوالیاف سلولز (۱/۵)، نشاسته همراه با پلی لاکتیک اسید



شکل (۱۱). الگوی XRD در محدوده 2θ، نانوالیاف سلولز (۱/۵)، نشاسته



شکل (۹). نانوالیاف سلولز (۱/۵) و پلی لاکتیک اسید

۴- نتیجه گیری

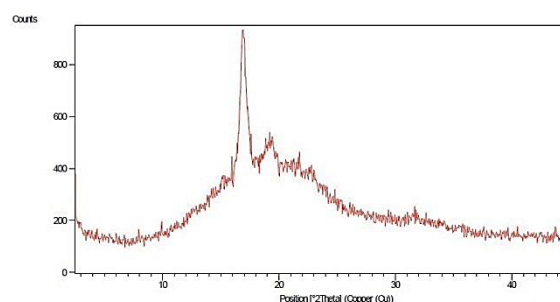
این پژوهش، با هدف بهبود خواص مکانیکی و حرارتی فیلم‌های نانو کامپوزیت نشاسته، پلی لاکتیک اسید و نانوالیاف سلولز با روش ریخته گری حلال انجام شد. در این مطالعه، اثر افزودن سه نوع ماده نشاسته اصلاح شده به صورت پودر، نانوالیاف سلولز در مقیاس نانو و پلی لاکتیک اسید به صورت گرانول هر کدام به تنهایی و باهم مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا پلی لاکتیک اسید با مقدار ۴ گرم به روش ریخته گری حلال (حلال مورد استفاده دی کلرومتان) و نانوالیاف سلولز به منظور افزایش خواص مکانیکی با مقدار ۰/۵-۱-۱/۵-۲ برحسب میلی لیتر اضافه شده و سپس ۲ گرم نشاسته اصلاح شده اضافه شد. این فیلم‌ها به صورت ۴ تایی (پلی لاکتیک اسید با نانوالیاف سلولز با مقدار ۰/۵-۱-۱/۵-۲ برحسب میلی لیتر؛ و نشاسته با نانوالیاف سلولز با مقدار ۰/۵-۱-۱/۵-۲ برحسب میلی لیتر) به دست آمده است. سپس با اضافه کردن هر سه ماده (پلی لاکتیک اسید ۴ گرم، نشاسته اصلاح شده ۲ گرم و نانوالیاف سلولز با مقدار ۰/۵-۱-۱/۵) در این آزمایش هر کدام از نمونه‌ها با هم و به تنهایی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

به منظور بررسی تأثیر افزودن نانوالیاف سلولز در بسترهای پلیمری تولید شده و توزیع و چگونگی برهمکنش بین آن‌ها با بستر پلیمری، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. در نتایج عکس‌های میکروسکوپ الکترونی، روبشی پراکندگی یکنواخت و بهتر نشاسته، نانوالیاف سلولز همراه با پلی لاکتیک اسید مخصوصاً در نشاسته و نانوالیاف سلولز در سطح (۱) قابل مشاهده است. وجود نانوالیاف سلولز به صورت واضح در سطح پلیمر پراکنده شده است که نشان دهنده سازگار بودن نانوالیاف سلولز با نشاسته و پلی لاکتیک اسید است. پلی لاکتیک اسید همراه با نانوالیاف سلولز در سطح (۱،۵)، این نتایج را تأیید می‌کند. نتایج به دست آمده در آزمایش‌های بعدی، نشان می‌دهد که با افزایش نانوالیاف سلولز به پلی لاکتیک اسید و نشاسته به تنهایی و با هم، خواص تغییرات قابل چشمگیری داشته است. در بررسی خواص مکانیکی مقاومت کششی، مدول یانگ و درصد کشش در نقطه پارگی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد؛ با افزودن

۳-۶- بررسی ساختار فیلم با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)

نانو کامپوزیت‌های تهیه شده، بر اساس نوع نانوذره الحاق شده به آن‌ها و اینکه فرایند ساخت تا چه حد بتواند آن‌ها را در بستر پلیمر پراکنده کند، می‌تواند ساختار اینترکالیت و یا اکسفولیت را تشکیل بدهند؛ که تست XRD جهت تشخیص این ساختارها و همچنین مطالعه رفتار کریستالی نانو کامپوزیت‌ها بسیار ارزشمند است. شناسایی می‌تواند بر اساس شکل، موقعیت و فواصل لایه نانو ذرات صورت گیرد. نانوالیاف سلولز که به عنوان تقویت کننده به ماتریس پلی لاکتیک اسید و نشاسته افزوده شد، این ترکیب دارای ماهیت کریستالی بوده و الگوی XRD آن در شکل (۱۱)، نشان دهنده وجود یک پیک قوی در موقعیت ۱۸،۳۶ است. اگر سایر تست‌ها را در نظر بگیریم، این نتایج بیانگر این است که نانوالیاف سلولز، حداقل درگیری و تماس را با پلی لاکتیک اسید و نشاسته پیدا کرده است؛ و نانوالیاف سلولز به داخل لایه‌ها نفوذ پیدا می‌کند. دلیل آن این است که به ماهیت نانوالیاف سلولز و فرایند ساخت آن مربوط بوده که توانسته به طور کامل در ماتریس پخش شود.

در شکل (۱۰) و (۱۱)، الگوی XRD حاصل از پلی لاکتیک اسید، نشاسته به همراه نانوالیاف سلولز نشان داده شده است. در این الگوها، نواحی آمورف به صورت پهن و بدون پیک و نواحی کریستالی به صورت پیک خود را نشان می‌دهند.



شکل (۱۰). الگوی XRD در محدوده 2θ پلی لاکتیک اسید، نانوالیاف سلولز (۱/۵) همراه با نشاسته

این نانوذره توانسته است به میزان ۹/۲ درصد نانوالیاف سلولز دمای انتقال شیشه‌ای این پلیمر را (که یکی از اصلی‌ترین محدودیت‌ها در فرایندهای حرارتی، همین مقدار پایین دمای انتقال شیشه‌ای است) بهبود بخشد.

۵- مراجع

- [1] H. Abrial, A. Basri, et al. "A simple method for improving the properties of the sago starch films prepared by using ultrasonication treatment," *Food Hydrocolloids*, vol. 93, pp. 283-276, 2019.
- [2] R. A. Anderson, Z. Zhan, et al, "Cinnamon extract lowers glucose, insulin and cholesterol in people with elevated serum glucose," *Journal of traditional and complementary medicine*, vol. 6(4), pp. 332-336, 2016.
- [3] A. Arora and G. Padua, "Nanocomposites in food packaging," *Journal of Food science*, 75(1), R43-R49, 2010.
- [4] Auras, R. A., Harte, B., et al. "Mechanical, physical, and barrier properties of poly (lactide) films," *Journal of plastic film & sheeting*, 19(2), 123-135. (2003).
- [5] Engelberg, I., Kohn, J. "Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study," *Biomaterials*, 12(3), 292-304, 1991
- [6] Fazeli, M., Keley, M. et al, "Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers," *International journal of biological macromolecules*, 116, 272-280, 2018.
- [7] Gopalan Nair, K., & Dufresne, A. "Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites, Processing and swelling behavior," *Biomacromolecules*, 4(3), 665-657, 2003.
- [8] Halimatul, M., Sapuan, S. et al., "Effect of sago starch and plasticizer content on the properties of thermoplastic films: mechanical testing and cyclic soaking-drying," *Polimery*, 64, 2019.
- [9] Hassan, M. M., Le Guen, et al., "Thermo-mechanical, morphological and water absorption properties of thermoplastic starch/cellulose composite foams reinforced with PLA," *Cellulose*, 26(7), 4463-4478, 2019.
- [10] Huang, J.-Y., Li, et al., "Safety assessment of nanocomposite for food packaging application," *Trends in Food Science & Technology*, 45(2), 187-199, 2015
- [11] Jonoobi, M., Mathew, A. P. et al, "Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials," *Industrial Crops and Products*, 40, 232-238, 2012.
- [12] Mao, J., Tang, Y. et al, "Preparation of nanofibrillated cellulose and application in reinforced PLA/starch nanocomposite film," *Journal of Polymers and the Environment*, 27(4), 728-738, 2019.

نانوالیاف سلولز به فیلم نشاسته مدول یانگ کاهش و درصد کشش در نقطه پارگی افزایش یافته است. مقاومت کششی از ۴/۵ MPa به ۶/۶۳ MPa و ۶/۸۹ MPa برای فیلم‌های نشاسته و نانوالیاف سلولز افزایش یافته است؛ و برای فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید و نانوالیاف سلولز از ۸/۷۶ MPa به ۱۸/۵۶ MPa و ۲۲/۶۹ مقاومت کششی افزایش یافته است؛ همچنین برای فیلم‌های نشاسته و نانوالیاف سلولز همراه با پلی‌لاکتیک اسید مقاومت کششی از ۳۵/۳۳ به ۳۶/۹۹ MPa افزایش یافته است. نتایج به‌دست‌آمده، بیانگر این است که فیلم‌های نشاسته و پلی‌لاکتیک اسید، نانوالیاف سلولز با مقدار ۱/۵ میلی‌متر برای بسته‌بندی مواد غذایی مناسب‌تر است. در آزمایش بعدی، نتایج به‌دست‌آمده از نفوذپذیری به بخار آب بررسی شده است. در این آزمایش، تمام نمونه‌ها با دو گراف (نشاسته و نانوالیاف سلولز - نانوالیاف سلولز با پلی‌لاکتیک اسید) و نشاسته، پلی‌لاکتیک اسید و نانوالیاف سلولز با درصد‌های ۱-۱/۵ مورد آزمایش قرار گرفته است. با افزودن نانوالیاف سلولز با مقادیر ۱/۵-۱-۱/۵ به پلی‌لاکتیک اسید، نفوذپذیری به بخار آب، افزایش قابل‌توجهی پیدا نکرده است. با افزودن نانوالیاف سلولز با مقادیر ۱/۵-۱-۱/۵-۲ به نشاسته، نفوذپذیری نمونه‌ها بهبود پیدا کرده است؛ و برای فیلم نشاسته همراه با نانوالیاف سلولز و پلی‌لاکتیک اسید در درصد‌های ۱-۱/۵، میزان نفوذپذیری برابر با ۳/۱۶ و ۳/۲۹ است که با مقایسه سایر فیلم‌ها، نشاسته همراه با نانوالیاف سلولز و پلی‌لاکتیک اسید با نانوالیاف سلولز تغییر کمی ایجاد شده است. در آزمایش پراش اشعه ایکس، رفتار کریستالی نانو ذرات الیاف سلولز به‌عنوان یک عامل تقویت‌کننده برای نشاسته و پلی‌لاکتیک اسید بررسی شده است. وجود یک پیک قوی در موقعیت ۱۸,۳۶ برای نمونه پلی‌لاکتیک اسید همراه با نشاسته و نانوالیاف سلولز ۱/۵ ثبت شده است و این پیک به معنای حداقل درگیری و تماس نانوالیاف سلولز و نشاسته همراه با پلی‌لاکتیک اسید است. در صنعت بسته‌بندی، مهم‌ترین عامل تست رنگ است؛ کدر یا شفاف بودن فیلم‌های بسته‌بندی، تأثیر بسزایی در استفاده از فیلم‌ها در روکش‌های غذایی دارد. نمونه‌های به‌دست‌آمده، با ۳ فاکتور موردبررسی قرار گرفتند. در نمونه‌های نشاسته همراه با نانوالیاف سلولز، تغییر در افزایش فاکتور a و b مشاهده شد؛ اما در فاکتور L ابتدا روند افزایشی و سپس روند کاهشی مشاهده شد؛ و در فیلم‌های نشاسته همراه با پلی‌لاکتیک اسید و نانوالیاف سلولز، فاکتور L روند افزایشی داشته است. در آزمایش خواص حرارتی نیز چند فاکتور مورد ارزیابی قرار گرفته است که نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد در اثر افزودن نانوالیاف سلولز، دمای انتقال شیشه‌ای افزایش پیدا کرده است که در نمونه پلی‌لاکتیک اسید و نانوالیاف سلولز ۱/۵ بالاترین مقدار دمای انتقال شیشه‌ای برای نانوالیاف سلولز و پلی‌لاکتیک اسید گزارش شده است؛ یعنی

- [17] Shanmugam, K., Doosthosseini, H., et al. "Nanocellulose films as air and water vapour barriers: A recyclable and biodegradable alternative to polyolefin packaging," *Sustainable Materials and Technologies*, 22, e00115, 2019.
- [18] Smith, P. B., Leugers, A., et al., "Raman characterization of orientation in poly (lactic acid) films," *Macromolecular Symposia*, 2001.
- [19] Vásconez, M. B., Flores, S. K., et al. "Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings," *Food Research International*, 42(7), 762-769, 2009
- [20] Vieth, W., Eilenberg, J. "Gas transport in glassy polymers," *Journal of Applied Polymer Science*, 16(4), 945-954, 1972.
- [21] Xie, X., Liu, Q., "Development and physicochemical characterization of new resistant citrate starch from different corn starches," *Starch-Stärke*, 56(8), 364-370, 2004.
- [13] Meriçer, Ç., Minelli, M., et al., "Atmospheric plasma assisted PLA/microfibrillated cellulose (MFC) multilayer biocomposite for sustainable barrier application," *Industrial Crops and Products*, 93, 235-243, 2016.
- [14] Moustafa, H., Youssef, A. M., et al., "Eco-friendly polymer composites for green packaging: Future vision and challenges," *Composites Part B: Engineering*, 172, 16-25, 2019.
- [15] Muller, J., González-Martínez, et al., "Combination of poly (lactic) acid and starch for biodegradable food packaging," *Materials*, 10(8), 952, 2017.
- [16] Rhim, J.-W., "Potential use of biopolymer-based nanocomposite films in food packaging applications," *Food science and Biotechnology*, 16(5), 691-709, 2007.

The Impact of Nanomaterials Modification by Biodegradable Materials in the Food Packaging Industry

Omid Daliri Shamsabadi*

* Masters Student, Shahreza Islamic Azad University, Isfahan, Iran

(Received: 21/05/2022; Accepted: 24/10/2022)

Abstract

In this research work, the mechanical and thermal properties of reinforced films of starch, polylactic acid and cellulose nanofibers for use in the food packaging industry are investigated. Finding the effectiveness of each material by itself and their cumulative effects, studying the effects of starch, polylactic acid and cellulose nanofibers in making films and finding the appropriate portions of materials leading to the best achievable properties have been the objectives of this investigation. In this study, biodegradable nanocomposite films based on polylactic acid, starch and cellulose nanofibers as reinforcing agents were prepared using the solvent casting method. For the produced starch, nanofiber and cell films, the physical properties of thickness, color and structure were studied using the XRD and electron microscopy SEM scanning, whilst the WVP water vapor permeability and mechanical properties including tensile strength, Young modulus and tensile strength at break point, thermal properties including Tg, Tm and the crystallization percentage were investigated by the DSC and FTIR infrared spectroscopy. Scanning electron microscopy results showed the desirable uniform dispersion of starch, cellulose nanofibers with polylactic acid especially in starch and cellulose nanofibers on level (1) and polylactic acid with cellulose nanofibers on level (1.5). In the study of mechanical properties, the addition of cellulose nanofibers to starch films reduced the Young's modulus and increased the tensile strength at the rupture point. The tensile strength increased from 4.5 MPa to 6.63 MPa and 6.89 MPa for starch and cellulose nanofibers films. For polylactic acid and cellulose nanofibers films, the tensile strength increased from 8.76 MPa to 18.56 MPa and 22.69 MPa. For starch and cellulose nanofibers with polylactic acid, the tensile strength increased from 35.33 MPa to 36.99 MPa. It was also observed that the addition of cellulose nanofibers does not have considerable effects on water vapor permeability.

Keywords: Polylactic Acid, Starch, Cellulose Nanofibers, Mechanical and Thermal Properties, Food Packaging

*Corresponding Author E-mail: omiddaliry@yahoo.com