



دانشگاه علم و فناوری در سطح ملی

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل  
جلد بیستم و یکم، شماره چهارم، ۱۳۹۳  
<http://jwfst.gau.ac.ir>

## خواص ریخت‌شناسی، مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌های کامپوزیتی پلی‌لاکتیک اسید / نانوکریستال سلولز / نانورس

\* بهزاد کرد<sup>۱</sup> و مهدی روحانی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> استادیار علوم و صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد  
تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۲/۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۰/۷

### چکیده

این تحقیق با هدف تولید فیلم‌های کامپوزیتی زیست تخریب‌پذیر حاصل از ذرات نانوکریستال سلولز، نانورس و پلی‌لاکتیک‌اسید (PLA) انجام شد. فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف نانوکریستال سلولز و نانورس (۰، ۳ و ۵ درصد وزنی) با استفاده از روش قالب‌گیری حلال تهیه و خواص ریخت‌شناسی، مکانیکی و بازدارندگی آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور از آزمون تفرق اشعه ایکس (XRD) برای مطالعه کیفیت پراکنش نانوذرات در ماده زمینه PLA استفاده شد. برای ارزیابی خواص مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌ها، استحکام‌کششی، نفوذپذیری در برابر بخار آب و سرعت انتقال اکسیژن نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. الگوهای پراش اشعه ایکس نشان داد PLA خالص ساختار نیمه‌بلوری دارد که با افزودن نانوکریستال سلولز به آن ساختار منظم‌تری پیدا کرده و درجه بلورینگی آن بهبود یافته است. همچنین مشاهدات ساختاری نشان دهنده تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای در فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی درصد‌های مختلف نانورس بود. نتایج آزمون کشش حاکی از آن است که وجود نانوکریستال سلولز در ماده زمینه پلیمری موجب افزایش استحکام کششی و مدول الاستیسیته نانوکامپوزیت نسبت به PLA خالص می‌شود. همچنین با افزایش مقدار نانورس تا سطح ۳ درصد، خواص مکانیکی فیلم‌های کامپوزیتی افزایش یافت، با این وجود افزایش بیشتر مقدار

\* مسئول مکاتبه: [b.kord@standard.ac.ir](mailto:b.kord@standard.ac.ir)

نانورس (تا سطح ۵ درصد) موجب افت خواص مکانیکی فیلم‌ها شد. روند افزایشی خواص مکانیکی در اثر حضور همزمان دو نوع پرکننده نانومتری به ضریب ظاهری و مدول بالای نانوذرات و کاهش خواص مکانیکی در سطوح بالای اختلاط ذرات نانورس به تجمع، پراکنش نایک‌نواخت و تشکیل توده‌های درهم‌رفته نسبت داده شد. از طرف دیگر افزودن نانوکریستال سلولز و نانورس با کاهش نفوذپذیری در برابر بخار آب و سرعت انتقال اکسیژن موجب بهبود خواص بازدارندگی نانوکامپوزیت‌ها شده است.

**واژه‌های کلیدی:** پلی‌لاکتیک اسید، نانوکریستال سلولز، نانورس، آزمون تفرق اشعه ایکس، استحکام کششی، خواص بازدارندگی

#### مقدمه

نگرانی‌های زیست‌محیطی در خصوص انباشت پلیمرهای نفتی غیرقابل تجزیه مورد استفاده در صنایع بسته‌بندی، علاقه به استفاده از گزینه‌های زیست‌تخریب‌پذیر حاصل از منابع تجدیدپذیر را افزایش داده است. در این راستا مصرف جهانی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر از ۱۴ میلیون کیلوگرم در سال ۱۹۹۶ به ۶۸ میلیون کیلوگرم در سال ۲۰۰۱ افزایش یافته است (ریم و همکاران، ۲۰۰۹). پلی‌استرهای آلیفاتیک مانند پلی (لاکتیک اسید) (PLA)، پلی‌کاپرولاکتان (PCL) و پلی‌گلیکولیک اسید (PGA) از جمله پرکاربردترین زیست‌پلیمرهای مورد استفاده می‌باشند. از بین این پلیمرها، پلی‌لاکتیدها یا پلی (لاکتیک اسید) به‌خاطر ماهیت گرمانرمی، زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری، استحکام مکانیکی بالا، مدول الاستیسیته زیاد و قابلیت فراورش مطلوب مناسب‌ترین گزینه‌ها برای این منظور می‌باشد. پلی (لاکتیک اسید) پلی‌استری آلیفاتیک، گرمانرم با ساختار خطی است که از واحدهای تکرار شونده لاکتیک اسید یا ۲-هیدروکسی پروپیونیک اسید تشکیل شده است. این پلیمر به‌طور معمول از تخمیر ترکیبات قندی نظیر نشاسته ذرت یا نشاسته حاصل از منابع مختلف با دو روش پلیمریزاسیون تراکمی<sup>۱</sup> و پلیمریزاسیون حلقه باز<sup>۲</sup> حاصل می‌شود (گارلوت، ۲۰۰۱؛ داداشی و همکاران، ۲۰۱۲). در سال‌های ابتدایی حضور این پلیمر در بازار به‌دلیل هزینه‌های تولید بالا، استفاده از این

1- Polycondensation polymerisation

2- Ring-opening polymerisation

زیست پلیمر تنها به مصارف پزشکی (پروتز استخوان، نخ جراحی و شیمی درمانی و غیره) محدود می‌شد. با کاهش هزینه تولید به واسطه پیشرفت‌های فناوری و تولید در مقیاس صنعتی، کاربرد پلی (لاکتیک‌اسید) در سایر مصارف نظیر بسته‌بندی، نساجی و مواد کامپوزیتی گسترش یافت (درمرایت و همکاران، ۲۰۰۰؛ گارلوت، ۲۰۰۱؛ ریم و همکاران، ۲۰۰۹). با این وجود، شکنندگی بالا، پایداری حرارتی کم، خواص بازدارندگی متوسط در برابر گازها و مقاومت پایین در برابر حلال‌ها (به‌عنوان مثال آب) از جمله معایب این پلیمر برای مصرف در صنایع بسته‌بندی می‌باشد (گارلوت، ۲۰۰۱؛ ریم و همکاران، ۲۰۰۹). برای برطرف نمودن این معایب می‌توان از تکنیک‌هایی نظیر آمیزه‌سازی با پلیمرها، بهینه‌سازی شرایط تبلور، استفاده از نرم‌کننده‌ها و افزودنی‌های مناسب اشاره کرد. از دیگر راهکارهای مؤثر برای بهبود خواص این زیست‌پلیمر که در سال‌های اخیر بسیار رواج یافته، استفاده از پرکننده‌ها در مقیاس نانومتری و تولید نانوکامپوزیت پلیمری می‌باشد (نوشیروانی و همکاران، ۲۰۱۱؛ داداشی و همکاران، ۲۰۱۲؛ ریم و همکاران، ۲۰۰۹).

نانوکامپوزیت‌ها در واقع طبقه جدیدی از کامپوزیت‌ها هستند که در آن جزء پرکننده پلیمر حداقل در یکی از ابعادش، اندازه‌ای در محدوده نانومتری (۱۰۰-۱ نانومتر) دارد. در ده سال اخیر پیشرفت‌های قابل توجهی در زمینه نانو تکنولوژی صورت گرفته است که شاهره بزرگی را برای تولید مواد نانوکامپوزیتی جدید با خواص ویژه باز کرده است، به گونه‌ای که انتظار می‌رود تولید جهانی نانوکامپوزیت‌های پلیمری تا سال ۲۰۲۰ میلادی به ۳۰ میلیون تن در سال برسد (الکساندر و دوبیس، ۲۰۰۰؛ اوتراکی و همکاران، ۲۰۰۷). برای تولید نانوکامپوزیت‌ها، نانوپرکننده‌های متنوعی به‌کار گرفته می‌شوند که از جمله آن می‌توان به نانورس (سیلیکات لایه‌ای)، نانولوله‌های کربنی، نانو اکسید تیتانیوم و نانوذرات آلی مانند نانوکریستال‌های سلولز و نشاسته اشاره کرد (نوشیروانی و همکاران، ۲۰۱۱؛ داداشی و همکاران، ۱۳۹۱؛ روحانی و همکاران، ۲۰۰۸؛ کرد و همکاران، ۲۰۱۱؛ الماسی و همکاران، ۱۳۹۲).

سیلیکات لایه‌ای به رس‌های طبیعی مانند مونت موریلونیت و همچنین سیلیکات‌های لایه سنتزی مانند ماگادیت، میکا، لاپونیت و فلونوروهکتوریت اطلاق می‌شود. به‌طور کلی نانومواد لایه‌ای برای طراحی کامپوزیت‌های هیبریدی مناسب هستند، زیرا ذرات لایه‌ای دارای استحکام، سختی و نسبت ابعادی بالایی می‌باشند. سیلیکات‌های لایه‌ای اغلب از نانوصفحاتی با طول حدود ۱-۰/۵ میکرومتر و ضخامت ۱ نانومتر تشکیل شده‌اند که این ساختار منجر به ایجاد نسبت شکلی بالایی حدود ۱۰۰۰-

۵۰۰ در آن‌ها می‌شود. از مزایای نانوکامپوزیت‌های پلیمر- خاک رس می‌توان به استفاده در مقادیر بسیار اندک (۵-۲ درصد وزنی)، بهبود خواص مکانیکی مانند سفتی و استحکام بیشتر، بهبود خواص نفوذناپذیری در برابر گازها، بهبود خواص گرمایی مانند بازدارندگی اشتعال و افزایش پایداری حرارتی اشاره کرد (الکساندر و دوییس، ۲۰۰۰؛ تی جونگ، ۲۰۰۶؛ ویسواناتان و همکاران، ۲۰۰۶؛ اوتراسکی و همکاران، ۲۰۰۷). سیلیکات‌های لایه‌ای با وجود مزایای فراوان از نظر زیست تخریب‌پذیری و تجدیدشوندگی دچار محدودیت‌هایی هستند. از این روی، جایگزینی پرکننده‌های غیرآلی با تقویت‌کننده‌های سلولزی منجر به تولید نانوکامپوزیت‌های تمام زیست‌تجزیه‌پذیر و تجدیدشونده خواهد شد (ریم و همکاران، ۲۰۰۹). در طی دهه گذشته علاقه‌مندی فزاینده‌ای به استفاده از ویسکرها سلولزی به‌عنوان تقویت‌کننده نانومتری پدید آمده است (نوشیروانی و همکاران، ۱۳۹۰؛ داداشی و همکاران، ۲۰۱۲). نانوکریستال سلولز به‌دلیل فراوانی در طبیعت و در نتیجه قیمت ارزان، تجدیدپذیری، چگالی کم، دارا بودن سطح ویژه زیاد، ضریب لاغری بالا (۶۰-۲۰)، مدول یانگ ۱۵ گیگاپاسگال و مقاومت کششی زیاد ۱۰ گیگاپاسگال، به‌عنوان تقویت‌کننده ماده زمینه پلیمری، مورد توجه زیادی قرار گرفته است (نوشیروانی و همکاران، ۲۰۱۱؛ داداشی و همکاران، ۲۰۱۲؛ روحانی و همکاران، ۲۰۰۸). پژوهش‌های متعددی در زمینه تقویت ماده زمینه PLA با نانوذرات رس (ریم و همکاران، ۲۰۰۹؛ ابوالقاسمی فخری و همکاران، ۲۰۱۱؛ نوشیروانی و همکاران، ۱۳۹۰؛ داداشی و همکاران، ۲۰۱۲) و نانوکریستال سلولز (ابوالقاسمی فخری و همکاران، ۲۰۱۱؛ نوشیروانی و همکاران، ۲۰۱۱؛ داداشی و همکاران، ۲۰۱۲؛ الماسی و همکاران، ۲۰۱۳) صورت پذیرفته است. بر اساس پژوهش‌های انجام شده هیچ مطالعه معتبری در زمینه استفاده همزمان نانوذرات رس و نانوکریستال سلولز بر روی خواص نانوکامپوزیت حاصل گزارش نشده است. هدف از تحقیق حاضر، بررسی تأثیر حضور همزمان دو نوع پرکننده نانوکریستال سلولز و نانورس بر روی خواص ریخت‌شناسی، مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌های برپایه پلی‌لاکتیک اسید می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

**مواد:** در این تحقیق از پلی‌لاکتیک اسید (PLA) با وزن مولکولی ۱۸۰۰۰۰ گرم بر مول، دانسیته ۱/۲۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب، نقطه ذوب ۱۶۵-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، و شاخص جریان مذاب ۵ گرم بر ۱۰ دقیقه، محصول شرکت آلمانی Biomer به‌عنوان ماده زمینه پلیمری استفاده شد. کلروفورم به‌عنوان حلال

PLA از شرکت مرک آلمان تهیه شد. خاک رس اصلاح شده با نمک آمونیوم چهارتایی متیل، تالو، بیس-۲ هیدروکسی اتیل با نام تجاری کلوزیت B ۳۰ با ظرفیت تبادل کاتیونی ۹۰ میلی‌اکی والان بر ۱۰۰ گرم و فاصله بین لایه‌های رس ۱۸/۵ آنگستروم از شرکت Southern Clay آمریکا خریداری شد.

**نانوکریستال‌های سلولز:** نانوکریستال سلولز مطابق روش‌های گزارش شده در منابع (دی سوزا لیما و همکاران، ۲۰۰۳؛ روحانی و همکاران، ۲۰۰۸) تهیه گردید. لیتترپنه پس از آسیاب، برای اطمینان از عدم وجود ناخالصی با محلول هیدروکسید سدیم با غلظت ۲ درصد وزنی، در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت با همزنی مکانیکی مورد شستشو قرار گرفت. هیدرولیز اسیدی در محلول اسیدسولفوریک با غلظت ۶۵ درصد وزنی، تحت همزنی مکانیکی به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. نسبت اختلاط محلول اسید با الیاف در مخلوط حاصل ۱۱ درصد وزنی الیاف بود. برای جداسازی باقیمانده اسید از سانتریفوژ و شستشو با آب مقطر استفاده شد. شستشو با آب مقطر و متعاقب آن سانتریفوژ چندین مرتبه (۵ مرتبه) تکرار گردید تا  $\text{pH}=4$  حاصل شود. برای حصول  $\text{pH}$  خنثی، سوسپانسیون حاصل در آب مقطر مورد دیالیز قرار گرفت. برای یکنواخت کردن سوسپانسیون از همزن مکانیکی با دور بالا ۲۴۰۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. سپس برای خردتر کردن ذرات از تیمار اولتراسونیک به وسیله سونیکاتور برانسون استفاده شد. به منظور جداسازی کلوخه‌های بزرگ‌تر باقی‌مانده، سوسپانسیون از فیلتر شیشه‌ای شماره ۴ عبور داده شد. در ادامه سوسپانسیون حاصله به مدت ۴۸ ساعت در دستگاه خشک کن انجمادی به نانوذرات سلولزی خشک تبدیل شد.

**روش‌ها:** برای تهیه فیلم‌های PLA و نانوکامپوزیت‌های آن از روش قالب‌گیری حلال استفاده شد (روش ریم و همکاران، ۲۰۰۹؛ نوشیروانی و همکاران، ۲۰۱۱). برای این منظور، ابتدا PLA، نانوکریستال سلولز و نانورس پیش از استفاده، به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. سپس مقدار مشخصی از PLA در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلروفرم به مدت ۱۲ ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد، و به مدت ۳۰ دقیقه (فواصل زمانی ۱۰ دقیقه) به وسیله دستگاه فراصوت Zinsser Analytic GmbH مدل VCX500 ساخت آلمان تحت تیمار فرا صوتی قرار گرفت. سپس محلول حاصل به درون قالب‌های تفلونی ریخته شده و به منظور تبخیر حلال به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها با نسبت‌های مختلف نانورس و نانوکریستال سلولز مطابق جدول ۱، مقدار تعیین شده از هر یک از نانوذرات در کلروفرم به مدت ۱۲ ساعت مورد همزنی

مغناطیسی قرار گرفت. سپس برای حصول پراکنش بهتر نانوذرات سوسپانسیون‌های حاصل به مدت ۳۰ دقیقه تحت تیمار فراصوتی قرار گرفتند. در ادامه محلول PLA و سوسپانسیون نانوذرات با در نظر گرفتن نسبت‌های اختلاط از پیش تعیین شده با یکدیگر مخلوط شده و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی و ۳۰ دقیقه با دستگاه فراصوت عمل‌آوری شدند. در نهایت مخلوط حاصله به درون قالب‌های تفلونی ریخته شد، و پس از بخار شدن حلال در دمای اتاق، فیلم‌های تهیه شده از قالب‌ها جدا و به مدت ۱۲ ساعت در آون در دمای حدود ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا باقی‌مانده حلال به‌طور کامل حذف شود.

جدول ۱- درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده ترکیب تیمارهای مختلف.

شماره تیمار	پلی‌لاکتیک‌اسید (درصد)	نانوسلولز (درصد)	نانورس (درصد)
A1	۱۰۰	۰	۰
A2	۹۷	۳	۰
A3	۹۵	۵	۰
B1	۹۷	۰	۳
B2	۹۴	۳	۳
B3	۹۲	۵	۳
C1	۹۵	۰	۵
C2	۹۲	۳	۵
C3	۹۰	۵	۵

**ضخامت:** ضخامت فیلم‌ها با استفاده از میکرومتر دیجیتالی Mituyo مدل ۷۰۳۱ ساخت ژاپن با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌متر مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند. برای هر نمونه ۱۰ نقطه اندازه‌گیری و میانگین آن‌ها محاسبه شد.

**ریخت‌شناسی:** برای تهیه میکروگراف‌های الکترونی نانوکریستال‌های سلولز، ابتدا نمونه‌ها در خلا خشک، و سپس با ذرات طلا اندود شدند. نمونه‌های اندود شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان<sup>۱</sup> مدل ZEISS-ULTRA55 با ولتاژ ۱۵ کیلو ولت مشاهده شدند. ویسکرهای سلولز از یک قطره سوسپانسیون رقیق شده بر روی یک میکروگرید مدل 200 mesh G200-Ni ساخت

1- Field emission scanning electron microscope (FEG-SEM)

شرکت آمریکایی Electron Microscopy Sciences رسوب‌دهی شدند. حداقل ۵۰۰ اندازه‌گیری برای قطر و طول نانوکریستال‌های سلولز انجام گرفت.

آزمون تفرق اشعه ایکس<sup>۱</sup>: آزمون پراش پرتو اشعه ایکس، به‌منظور مطالعه ریزساختار فیلم‌های نانوکامپوزیت و همچنین برای تعیین نحوه پراکنش لایه‌های نانورس در ساختار کامپوزیت استفاده شد. برای این منظور پراش اشعه توسط دستگاه اشعه ایکس با تشعشع لامپ CuK $\alpha$ ، طول موج ۱/۵۴ آنگستروم، گام ۰/۰۲ درجه، سرعت ۰/۳ درجه بر دقیقه و زاویه تابش  $2\theta$  در دامنه ۴۰-۰ درجه انجام شد. امکان شناخت ساختار کریستالوگرافی ذرات نانورس (ساختار لایه لایه‌ای<sup>۲</sup> و بین لایه‌ای<sup>۳</sup>) و محاسبه فاصله بین لایه‌های رس با استفاده از معادله براگ (رابطه ۱) به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$d = n \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

که در آن،  $d$  فاصله بین لایه‌های رسی،  $n$  عدد صحیح،  $\theta$  زاویه پراکنش پرتو اشعه و  $\lambda$  طول موج اشعه می‌باشد.

**خواص مکانیکی:** مقاومت کششی و مدول الاستیک فیلم‌ها مطابق استاندارد ASTM D 882 با استفاده از دستگاه اینسترون مدل ۴۴۶۵ ساخت آمریکا اندازه‌گیری شد. فیلم‌ها به شکل دمبلی به ابعاد  $10 \times 1/5$  سانتی‌متر مربع بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک ۵۰ میلی‌متر و سرعت بارگذاری ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه در نظر گرفته شد. برای هر نمونه ۵ تکرار انجام شد.

**نفوذپذیری در برابر بخار آب:** نفوذپذیری نسبت به بخار آب، مطابق با استاندارد ASTM E 96 اندازه‌گیری شد. برای این منظور، ابتدا سرعت انتقال بخار آب<sup>۴</sup> اندازه‌گیری و سپس میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب<sup>۵</sup> از طریق آن محاسبه شد. سرعت انتقال بخار آب عبارت است از جریان یکنواخت بخار آب در واحد زمان و در واحد سطح جسم می‌باشد، که معمولاً دو سطح موازی جسم، تحت شرایط معین دما و رطوبت در هر کدام از سطوح قرار گرفته باشد. اگر سرعت انتقال بخار آب برای ضخامت واحد جسم محاسبه شود میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب حاصل می‌شود. برای

- 
- 1- X-ray diffraction
  - 2- Exfoliation
  - 3- Intercalation
  - 4- Water vapor transmission rate (WVTR)
  - 5- Water vapor permeability (WVP)

اندازه‌گیری سرعت انتقال بخار آب، نمونه بر روی دهانه ظرف محتوی ماده نمگیر با دقت، نصب و آب‌بندی شده و مجموعه در شرایط اتمسفر کنترل شده قرار می‌گیرد، به طوری که تنها مسیر عبور بخار آب از طریق نمونه آزمون باشد. توزین متناوب ظرف میزان جابه‌جایی رطوبت (میزان عبور رطوبت از نمونه) را نشان خواهد داد. برای این منظور، ابتدا فیلم‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی صفر درصد، که به وسیله پتتا اکسید فسفر ایجاد شده بود، مشروط‌سازی شدند. برای ایجاد رطوبت نسبی صفر درصد درون ظرف، ۵ گرم پتتا اکسید فسفر در داخل ظرف‌ها قرار داده شد. سپس، قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در قسمت دهانه ظرف نصب شد. مجموعه ظرف و فیلم همراه با محتویات آن توزین شده و درون دسیکاتور حاوی محلول سیرشده سولفات مس قرار گرفت. محلول سیرشده سولفات مس در دمای ۲۵±۱ درجه سانتی‌گراد، رطوبت نسبی ۹۸ درصد ایجاد می‌کند. دسیکاتور درون انکوباتور ۲۵±۱ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و به مدت چهار روز هر چند ساعت یک مرتبه وزن ظروف اندازه‌گیری شد. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ظرف‌ها معین شد. منحنی افزایش وزن ظرف‌ها با گذشت زمان رسم و پس از محاسبه برگشت خطی، شیب خط حاصل محاسبه شد. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ظرف، به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، سرعت انتقال بخار آب به دست آمد (معادله ۱). سپس، به کمک معادله ۲، با ضرب کردن سرعت انتقال بخار آب در ضخامت فیلم و تقسیم نتیجه بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی دسیکاتور و رطوبت نسبی درون ظرف، نفوذپذیری نسبت به بخار آب محاسبه شد:

$$WVTR = \frac{\text{شیب منحنی}}{\text{مساحت سطح فیلم}} \quad (۲)$$

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_2 - R_1)} X \quad (۳)$$

در این معادله،  $X$  ضخامت فیلم (m)،  $P$  فشار بخار آب خالص در ۲۵ درجه سانتی‌گراد،  $R_1$  رطوبت نسبی در داخل دسیکاتور (۹۸ درصد)،  $R_2$  رطوبت نسبی در داخل ظرف (۰ درصد) می‌باشند. سه تکرار برای هر نمونه انجام شد.



نفوذپذیری در برابر اکسیژن: نفوذپذیری نسبت به اکسیژن، مطابق با استاندارد ASTM D 3985 مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. میزان نفوذپذیری به اکسیژن با ضرب کردن مقدار سرعت انتقال اکسیژن<sup>۱</sup> در حالت جریان یکنواخت، در میانگین ضخامت فیلم و تقسیم آن بر اختلاف فشار بین دو سطح محاسبه شد. سرعت انتقال اکسیژن مقدار گاز اکسیژنی است که در زمان معین از ضخامت فیلم عبور می‌کند. قبل از آزمون، فیلم‌ها درون دسیکاتور حاوی محلول سیر شده نیترات منیزیم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (رطوبت نسبی ۵۵ درصد) مشروط‌سازی شدند. نمونه آزمونی مطابق شکل به نحوی نصب می‌شود که دو طرف اطاقک آزمون را از هم جدا می‌سازد. یکی از سطوح فیلم در تماس با اتمسفر نیتروژن و سطح دیگر آن در تماس با اکسیژن می‌باشد. یک حسگر بارسنج<sup>۲</sup> که در سمت اتمسفر نیتروژن نصب شده، میزان گاز اکسیژن عبوری موجود در اتمسفر نیتروژن را اندازه‌گیری می‌کند. هنگامی که غلظت اکسیژن در سمت اتمسفر نیتروژن به یک حد ثابت رسید آزمایش کامل می‌شود.

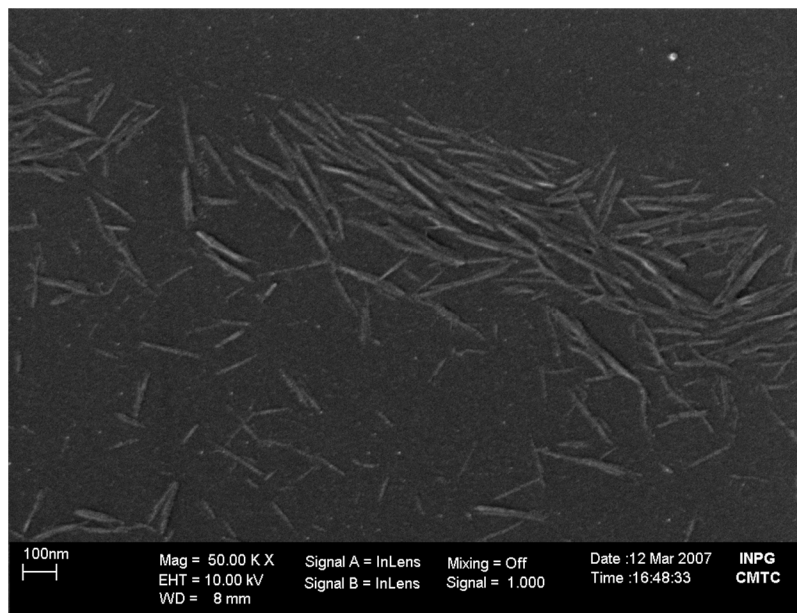
تجزیه و تحلیل آماری: تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS در قالب طرح کاملا تصادفی انجام شد و در نهایت مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام گرفت.

## نتایج

شناسایی نانوکریستال‌های سلولز: شکل ۱ میکروگراف میکروسکوپ الکترونی نانوکریستال‌های حاصل از لیتر پنبه را نشان می‌دهد. میانگین قطر و طول ویسکرها با استفاده از نرم‌افزار دیجیتالی تجزیه و تحلیل تصویر Axone محاسبه شد. میانگین قطر و طول ویسکرها لیتر پنبه به ترتیب  $14/6 \pm 3/9$  نانومتر و  $171/6 \pm 48/2$  نانومتر بود. خطای گزارش شده انحراف از معیار اندازه‌گیری‌ها می‌باشد. میانگین ضریب لاغری ویسکرها  $(L/D)$  طول و  $D$  قطر می‌باشد. حدود ۱۱-۱۲ محاسبه شد که نزدیک به مقادیر گزارش شده برای ویسکرها حاصل از لیتر پنبه در سایر پژوهش‌ها می‌باشد (روحانی و همکاران، ۲۰۰۸).

1- Oxygen gas transmission rate (OTR)

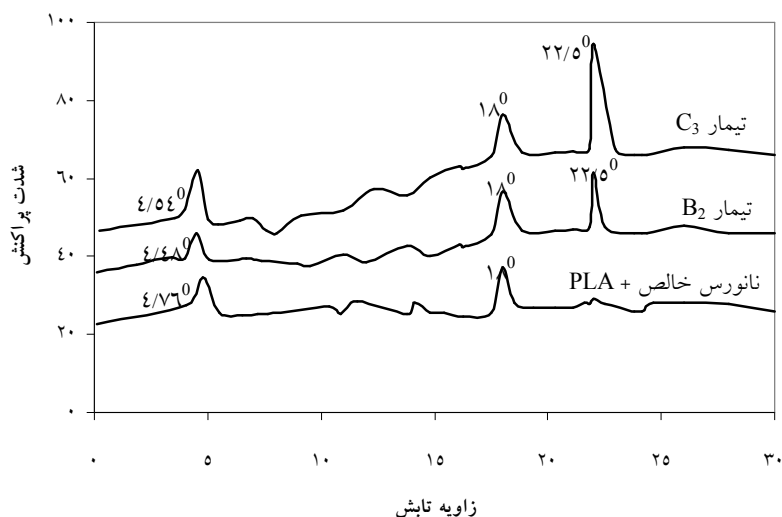
2- Coulometric sensor



شکل ۱- میکروگراف میکروسکوپ الکترونی نانوکریستال سلولز حاصل از لیتر پنبه.

آزمون پراش اشعه ایکس: شکل ۲ الگوهای پراش پرتو اشعه ایکس فیلم خالص PLA و فیلم‌های نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. به استثنای پیکی که در ناحیه  $2\theta$  برابر  $18^\circ$  درجه مشاهده شد، PLA ماهیت فاز بی‌شکل دارد، بنابراین می‌توان آن را ماده‌ای نیمه‌بلوری دانست. با افزودن نانوکریستال سلولز به ماده زمینه PLA پیک جدیدی در  $2\theta$  برابر  $22.5^\circ$  درجه ایجاد شد که نشان‌دهنده افزایش حالت بلوری فیلم‌های نانوکامپوزیت است. با افزایش سطح نانوکریستال سلولز شدت پیک در  $2\theta$  برابر  $22.5^\circ$  درجه به دلیل تشکیل توده‌های بلوری و بالا رفتن درصد تبلور افزایش یافت. با وجود این، شدت پیک در  $2\theta$  برابر  $18^\circ$  درجه که مربوط به تبلور طبیعی PLA است، در تمام سطوح استفاده از نانوکریستال سلولز بدون تغییر باقی ماند. از طرف دیگر مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانورس تا سطح ۳ درصد، فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی افزایش یافته و سپس با افزودن مقدار ۵ درصد کاهش می‌یابد. با توجه به این که پیک مربوط به نانورس کلوزیت B  $30^\circ$  در  $2\theta$  برابر  $4/76^\circ$  درجه (فاصله بین‌لایه‌ای  $1/85$  نانومتر) ایجاد شد، که با افزایش مقدار نانورس تا ۳ درصد نانورس پیک اشعه ایکس در فیلم کامپوزیتی کاهش یافته و به سمت چپ حرکت کرده که مربوط به  $2\theta$  برابر  $4/48^\circ$  درجه

(فاصله بین لایه‌های ۱/۹۷ نانومتر) می‌باشد. در حالی که با افزودن ۵ درصد نانورس به ماده زمینه پلیمری پیک جدیدی در  $2\theta$  برابر  $4/54^\circ$  درجه ایجاد شد که نشان‌دهنده کاهش فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی (۱/۹۴ نانومتر) است. ساختار تشکیل شده در فیلم کامپوزیتی در اثر پراکنش نانوذرات رس در فیلم کامپوزیتی از نوع بین لایه‌ای است، زیرا قله مربوط به ناحیه بلوری نانورس کاملا از بین نرفته و فقط به سمت عقب و  $2\theta$ های پایین‌تر کاهش یافته است. به عبارت دیگر فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی نانورس به دلیل نفوذ زنجیره‌های پلیمری افزایش یافته ولی از هم گسیختگی کامل لایه‌های رس رخ نداده است، این درحالی است که اگر ساختار نانوکامپوزیت از نوع ساختار لایه‌لایه‌ای باشد، به دلیل متلاشی شدن ساختار بلوری رس هیچ قله‌ای در منحنی باقی نمی‌ماند و ساختار نانورس کاملا دارای پراکنش لایه لایه‌ای می‌شود.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو اشعه ایکس نانوکریستال سلولز و نانوذرات رس در فیلم‌های کامپوزیتی بر پایه پلی لاکتیک اسید.

**اندازه‌گیری ضخامت:** در جدول ۲ اثر افزودن نانوکریستال سلولز و نانوذرات رس بر میزان ضخامت فیلم‌های زیست نانوکامپوزیت PLA نشان داده شده است. PLA خالص با توجه به مقدار ماده اولیه مورد استفاده دارای میانگین ضخامت حدود  $72/34$  میکرومتر است. نتایج اندازه‌گیری ضخامت نشان

می‌دهد، افزودن نانوکریستال سلولز به ماده زمینه PLA تأثیر چشمگیری بر ضخامت فیلم‌ها نداشته است که ناشی از پراکندگی خوب نانوکریستال سلولز در ماده زمینه پلیمری است (الماسی و همکاران ۲۰۱۳). هرچند روند افزایشی ضخامت با افزایش نانوکریستال سلولز تا سطح ۵ درصد می‌تواند ناشی از تشکیل لایه نازکی از نانوسلولز روی فیلم باشد (نوشیروانی و همکاران، ۲۰۱۱؛ داداشی و همکاران، ۲۰۱۲). از طرف دیگر افزودن نانوذرات رس موجب افزایش ضخامت فیلم‌ها می‌شود، زیرا نانورس با توجه به ساختار لایه‌ای خود در اثر تماس با کلروفورم انبساط می‌یابد و صفحات از یکدیگر فاصله می‌گیرند. بر این اساس انتظار می‌رود، با افزودن نانورس افزایش شدیدتر ضخامت مشاهده شود، اما نفوذ زنجیره‌ها در بین صفحات، شدت اثر آن را کم کرده است (ریم و همکاران، ۲۰۰۹؛ داداشی و همکاران، ۲۰۱۱).

جدول ۲- میانگین ضخامت فیلم PLA و نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن.

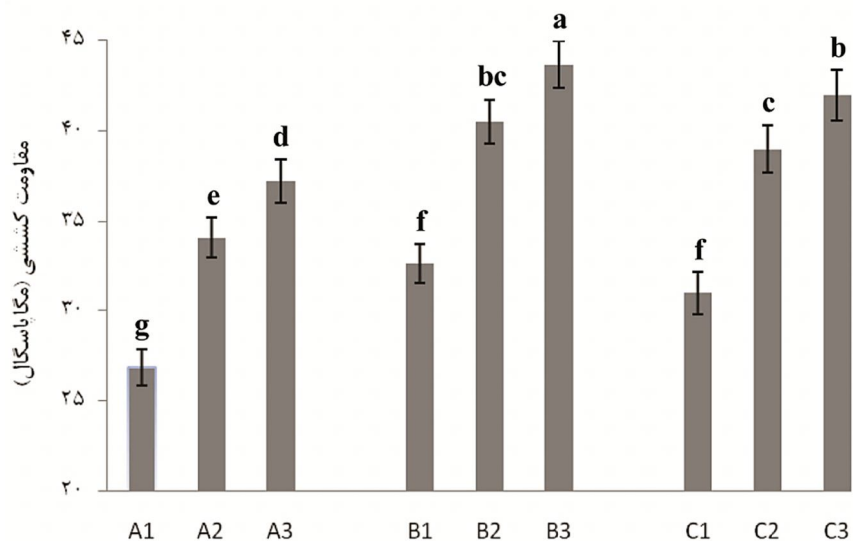
تیما	ضخامت (میکرومتر)
A1	$72/34 \pm 1/8^f$
A2	$74/06 \pm 2/5^e$
A3	$74/83 \pm 2/8^d$
B1	$73/59 \pm 3/4^e$
B2	$76/11 \pm 2/9^c$
B3	$78/08 \pm 3/2^b$
C1	$75/46 \pm 4/3^{cd}$
C2	$78/23 \pm 3/6^b$
C3	$81/19 \pm 5/1^a$

آزمون کشش استاتیک: اثر مقدار پرکننده‌های نانومتری بر مقاومت کششی و مدول الاستیسیته فیلم‌های زیست نانوکامپوزیت PLA به‌ترتیب در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزودن نانوکریستال سلولز و نانوذرات رس به ماده زمینه PLA باعث افزایش مقاومت کششی و مدول الاستیسیته شده است. به نحوی که تیمار A<sub>1</sub> (فیلم حاصل از PLA) خالص دارای کمترین مقدار مقاومت و مدول الاستیسیته به‌ترتیب برابر ۲۶/۸۳ و ۲۳۶۵/۳۸ مگاپاسگال و تیمار B<sub>3</sub> حاوی ۵

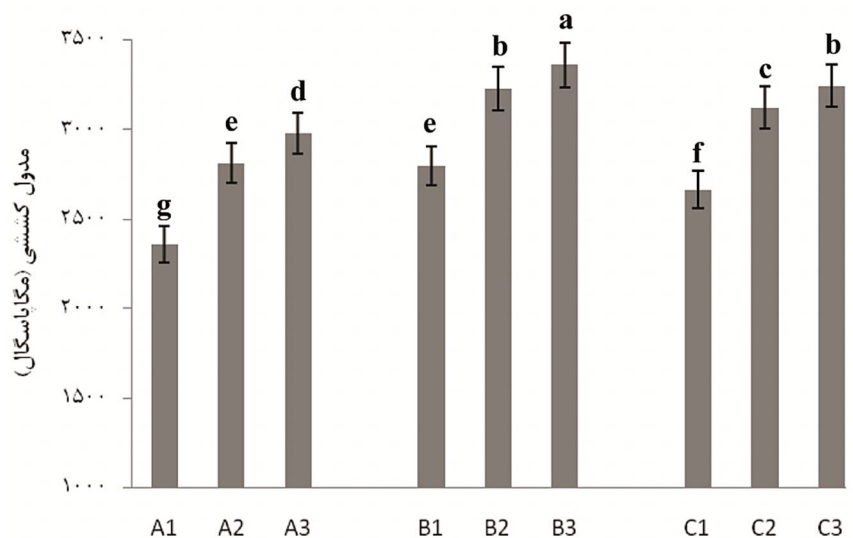
درصد نانوکریستال سلولز و ۳ درصد نانورس دارای بیشترین مقدار مقاومت و مدول الاستیسیته به ترتیب برابر ۴۳/۶۷ و ۳۳۶۱/۹۸ مگاپاسگال می‌باشد. به‌طور کلی اثر پرکننده‌های نانومتری بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری به شکل، اندازه، ضریب ظاهری (یا نسبت منظر<sup>۱</sup>)، نوع، مقدار، ساختار بلوری، کیفیت و یکنواختی پراکنش و نحوه اتصال آن‌ها با پلیمر در سطح اتصال بستگی دارد (الکساندر و دوپیس، ۲۰۰۰؛ تی جونگ، ۲۰۰۶؛ ویسواناتان و همکاران، ۲۰۰۶؛ اوتراکی و همکاران، ۲۰۰۷؛ روحانی و همکاران، ۲۰۰۸؛ کرد و همکاران، ۲۰۱۱). از این‌رو بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت به واسطه افزودن نانوکریستال سلولز به ماده زمینه PLA را می‌توان به درجه تبلور، ضریب ظاهری و مدول بالا نسبت داد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود روند افزایش خواص مکانیکی با افزودن نانوکریستال سلولز تا سطح ۳ درصد از شیب تندتری نسبت به ۵ درصد برخوردار است، این مسئله احتمالاً ناشی از تشکیل شبکه سه بعدی صلب از نانوکریستال سلولز درون ماده زمینه و کاهش تحرک‌پذیری زنجیره‌های پلیمری می‌باشد (روحانی و همکاران، ۲۰۰۸). از طرف دیگر افزودن نانوذرات رس به ماده زمینه PLA تا سطح ۳ درصد، به دلیل ضریب ظاهری بالا و تشکیل ساختار بین لایه‌ای قابلیت برهم‌کنش با تعداد بیشتری از زنجیره‌های پلیمر را ایجاد کرده و در نتیجه اثر بیشتری روی خواص مکانیکی دارد (ابوالقاسمی فخری و همکاران، ۲۰۱۱؛ نوشیروانی و همکاران، ۲۰۱۰؛ داداشی و همکاران، ۲۰۱۳؛ کرد و همکاران، ۲۰۱۱). اما با افزایش مقدار نانورس تا سطح ۵ درصد، به علت تجمع و تراکم ذرات نانورس و تشکیل توده‌های درهم رفته خواص مکانیکی کامپوزیت کاهش می‌یابد (کرد و همکاران، ۲۰۱۱).

---

1- Aspect ratio

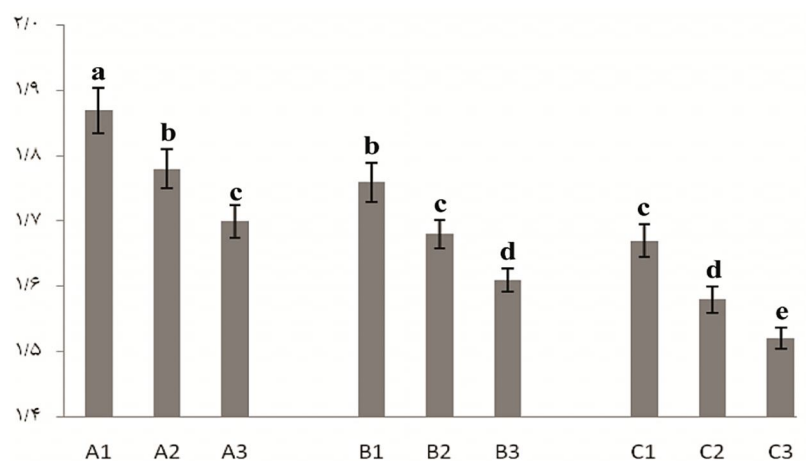


شکل ۳- مقایسه اثر مقدار نانوکریستال سلولز و نانوذرات رس بر مقاومت کششی فیلم‌های برپایه پلی‌لاکتیک اسید.



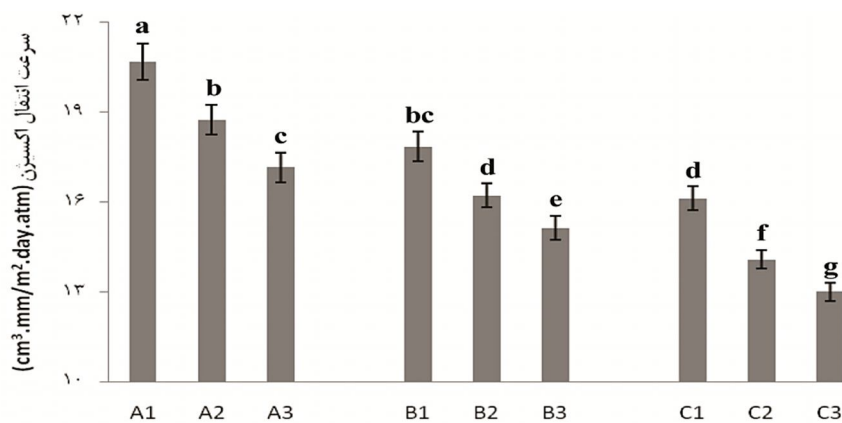
شکل ۴- مقایسه اثر مقدار نانوکریستال سلولز و نانوذرات رس بر مدول الاستیسیته کششی فیلم‌های برپایه پلی‌لاکتیک اسید.

نفوذپذیری نسبت به بخار آب: میزان نفوذپذیری فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات مختلف، نسبت به بخار آب در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش مقدار نانوذرات، موجب کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب شده است. بیشترین مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم حاصل از PLA خالص برابر و کمترین آن در فیلم حاوی ۵ درصد نانوکریستال سلولز و ۳ درصد نانورس برابر مشاهده می‌شود. یکی از ویژگی‌های مهم نانوکریستال سلولز درجه تبلور بالای آن است که در نتیجه حذف بخش‌های آمورف طی فرآیند هیدرولیز حاصل شده است. نانوکریستال سلولز با دارا بودن درجه تبلور بالا به‌عنوان یک مانع در برابر نفوذ مولکول‌های آب عمل کرده و ویژگی‌های بازدارندگی فیلم را بهبود می‌بخشد. از طرفی دیگر نانوکریستال سلولز مسیر انتشار مولکول‌های آب را طولانی‌تر کرده و راه عبور آن‌ها را پر پیچ و خم می‌کند. از این رو با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز از میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های زیست نانوکامپوزیت PLA کاسته می‌شود (پارالیکا و همکاران، ۲۰۰۸؛ سیلوریر و همکاران، ۲۰۱۳؛ روحانی و همکاران، ۲۰۱۴). همچنین مشاهده می‌شود به واسطه افزودن نانوذرات رس به ماده زمینه PLA، در نتیجه کاهش فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی رس و کلوخه شدن ذرات، دالان‌های رسی پر پیچ و خمی تشکیل می‌شود که به افزایش طول مسیر عبور مولکول‌های بخار آب از درون پلیمر و به تأخیر انداختن فرآیند انتشار (کاهش ضریب نفوذ) و در نتیجه افزایش ویژگی بازدارندگی پلیمر می‌انجامد (هورست و همکاران، ۲۰۱۱؛ نوشیروانی و همکاران، ۲۰۱۱؛ کرد و همکاران، ۲۰۱۱).



شکل ۵- مقایسه اثر مقدار نانوکریستال سلولز و نانوذرات رس بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های برپایه پلی‌لاکتیک اسید.

نفوذپذیری در برابر اکسیژن: در شکل ۶ اثر افزودن نانوکریستال سلولز و نانوذرات رس بر سرعت انتقال اکسیژن فیلم‌های زیست نانوکامپوزیت PLA نشان داده شده است. مطابق شکل، میزان نفوذپذیری در برابر اکسیژن با افزایش مقدار نانوذرات کاهش می‌یابد. بیشترین مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم حاصل از PLA خالص برابر و کمترین آن در فیلم حاوی ۵ درصد نانوکریستال سلولز و ۳ درصد نانورس برابر مشاهده می‌شود. نفوذپذیری در برابر اکسیژن به عواملی از قبیل: انعطاف‌پذیری زنجیر پلیمری، فاز و حالت فیزیکی پلیمر و آرایش مولکولی آن وابسته است. مواد زمینه با زنجیر پلیمری انعطاف‌پذیر و آزادی حرکت بالا خواص بازدارندگی ضعیفی در برابر اکسیژن دارند. نانوکریستال سلولز نقش مؤثری در کاهش نفوذپذیری به اکسیژن در ماده زمینه PLA بازی می‌کند، احتمالاً این امر ناشی از محدود شدن دامنه حرکتی زنجیره‌های پلیمری به تشکیل شبکه سه بعدی صلب از نانوکریستال سلولز داخل ماده زمینه می‌باشد (پارالیکا و همکاران، ۲۰۰۸؛ سیلوریر و همکاران، ۲۰۱۳؛ روحانی و همکاران، ۲۰۱۴). از طرف دیگر اثر نانورس در کاهش سرعت انتقال اکسیژن را می‌توان این‌گونه بیان کرد که حضور لایه‌های نانورس در ماده زمینه پلیمری، باعث ایجاد مسیرهای زیگزاگ و پرپیچ و خمی برای نفوذ مولکول‌های اکسیژن می‌شود. در واقع در حضور نانورس، مولکول‌های اکسیژن برای عبور از فیلم، بایستی مسیر طولانی‌تر و پیچیده‌تری را طی کنند و همین مسئله باعث کاهش میزان نفوذپذیری در برابر اکسیژن می‌شود (هورست و همکاران، ۲۰۱۱؛ نوشیروانی و همکاران، ۲۰۱۱؛ کرد و همکاران، ۲۰۱۲).



شکل ۶- مقایسه اثر مقدار نانوکریستال سلولز و نانوذرات رس بر سرعت انتقال اکسیژن

فیلم‌های بر پایه پلی‌لاکتیک اسید.



## نتیجه گیری

این تحقیق با هدف بررسی تأثیر حضور همزمان دو نوع پرکننده نانوکریستال سلولز و نانورس بر روی خواص ریخت‌شناسی، مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌های برپایه پلی‌لاکتیک اسید انجام شد، و نتایج ذیل حاصل گردید:

۱- الگوهای پراش اشعه ایکس نشان داد PLA خالص ساختار نیمه‌بلوری دارد که با افزودن نانوکریستال سلولز به آن ساختار منظم‌تری پیدا کرده و درجه بلورینگ آن بهبود یافته است. همچنین مشاهدات ساختاری نشان دهنده تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای در فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی درصد‌های مختلف نانورس بود.

۲- نتایج آزمون کشش حاکی از آن است که وجود نانوکریستال سلولز در ماده زمینه پلیمری موجب افزایش استحکام کششی و مدول الاستیسیته نانوکامپوزیت نسبت به PLA خالص می‌شود. همچنین با افزایش مقدار نانورس تا سطح ۳ درصد، خواص مکانیکی فیلم‌های کامپوزیتی افزایش یافت، با این وجود افزایش بیشتر مقدار نانورس (تا سطح ۵ درصد) موجب افت خواص مکانیکی فیلم‌ها شد.

۳- افزودن نانوکریستال سلولز و نانورس با کاهش نفوذپذیری در برابر بخار آب و سرعت انتقال اکسیژن موجب بهبود خواص بازدارندگی نانوکامپوزیت‌ها شده است.

## منابع

1. Abolghasemi Fakhri, L., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J., and Entezami, A.K. 2012. The effects of montmorillonite and cellulose nanocrystals on physical properties of carboxymethyl cellulose/Polyvinyl alcohol blend films. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24(6): 455-466.
2. Alexandre, M., and Dubois, P. 2000. Polymer-Layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and use of a new class of materials; A review. *Journal of Material Science Engineering*, 28: 1-63.
3. Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., and Dehghannia, J. 2014. Properties of Poly (lactic acid) nanocomposite film containing modified cellulose nanofibers. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 26(6): 485-497.
4. Drumright, R.E., Gruber, P.R., and Henton, D.E. 2000. Polylactic acid technology. *Advanced Materials*, 12: 1841-1846.
5. Dadashi, S., Mousavi, M., Emam D-Jomeh, Z., and Oromiehie, A. 2012. Films based on Poly (lactic acid) biopolymer: effect of clay and cellulosic nanoparticles on their physical, mechanical and structural properties. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 25(2): 127-136.

6. De Souza Lima, M.M., Wong, J.T., Paillet, M., Borsali, R., and Pecora, R. 2003. Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers, *Langmuir*, 19(1): 24-29
7. Garlotta, D. 2001. A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2): 63-84.
8. Horst, M.F., Walter Tuckart, W., Blanco, L.D., Failla, M.D., and Quinzani, L.M. 2012. Effect of clay concentration on the wear behavior and permeability of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125: 495-502.
9. Kord, B., Hemmasi, A., and Ghasemi, I. 2011. Properties of PP/wood flour/organomodified montmorillonite nanocomposite. *Wood Science and Technology*, 45: 111-119.
10. Noushivani, N., Ghanbarzadeh, B., and Entezami, A.K. 2011. Comparison of tensile, permeability and color properties of starch-based bionanocomposites containing two types of fillers: sodium montmorillonite and cellulose nanocrystal. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24(5): 391-402
11. Paralikar, S.A., Simonsen, J., and Lombardi, J. 2008. Poly (vinyl alcohol) /cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 320 (1-2): 248-258.
12. Rhim, J.W., Hong, S.I., and Ha, C.S. 2009. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT- Food Science and Technology*, 42: 612-617.
13. Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N.M., Ebrahim, G., Karimi, A.N., and Dufresne, A. 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44(8): 2489-2498.
14. Roohani, M., Kord, B., Motie, N., and Behzadi, F. 2014. Barrier properties of cellulose nanocrystals-PVA nanocomposites. *Journal of Forest and Wood Product*, In Press.
15. Silvério, H.A., Neto, W.P.F., and Pasquini, D. 2013. Effect of incorporating cellulose nanocrystals from Corn cob on the tensile, thermal and barrier properties of Poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 25: 1-9.

16. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. 2012. Annual Book of ASTM Standard, D 882.
17. Standard test methods for water vapor transmission of materials. 2013. Annual Book of ASTM Standard, E 96.
18. Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric Sensor. 2010. Annual Book of ASTM Standard, D 3985.
19. Tjong, S.C. 2006. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites; A review. *Journal of Material Science Engineering*, 53: 73-197.
20. Utracki, L.A., Sepehr, M., and Boccaleri, E. 2007. Synthetic layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs); A review. *Journal of Polymer Additives Technology*, 8: 1-37.
21. Viswanathan, V., Laha, T., Balani, K., Agarwal, A., and Seal, S. 2006. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques; A review. *Journal of Material Science Engineering*, 54: 121-285.



Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 21 (4), 2015*

<http://jwfst.gau.ac.ir>

## **Morphological, mechanical and barrier properties of poly(lactic acid)/cellulose nanocrystal/nanoclay composite films**

**\*B. Kord<sup>1</sup> and M. Roohani<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Assistant Prof., Dept. of Paper and Packaging Technology, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute, Karaj, Iran

Received: 04/29/2014 ; Accepted: 12/28/2014

### **Abstract**

The aim of this study was to develop the biodegradable nanocomposite films based on poly(lactic acid) (PLA) reinforced with cellulose nanocrystal and nanoclay. Nanocomposite films with different loads of nanocrystal and nanoclay (0, 3 and 5 wt%) were prepared using a solvent casting method and their morphological, mechanical and barrier properties were tested. The study of nanoparticles dispersion quality in a PLA matrix has been examined using X-ray diffraction (XRD). For evaluating the mechanical and barrier properties of films, tensile strength, water vapor permeability and oxygen transmission rate were measured. XRD patterns showed that pure PLA has a semi-crystalline structure and addition of cellulose nanocrystal into this polymer would produce a more regular structure which results in improved crystallization. Also, the morphological findings revealed the formation of intercalation structure in nanocomposite films at all nanoclay loadings. The results indicated that the presence of cellulose nanocrystals in the polymer matrix increased the tensile strength and elastic modulus of nanocomposite compared to those of pure PLA. Moreover, the mechanical properties of composite films increased with the increase of nanoclay up to loading fraction of 3%, but decreased using higher (5%) nanoclay loading fraction. The positive effect of nanofillers on mechanical properties is related to their high aspect ratio, crystalline structure and modulus. Furthermore, the decrease in mechanical properties at higher clay content levels is probably due to the formation of clay agglomeration, and its uneven distribution. Besides, the adding of cellulose nanocrystal and nanoclay improved barrier properties, by reduction of water vapor permeability and oxygen transmission of nanocomposite films.

**Keywords:** Poly(lactic acid), Cellulose nanocrystal, Nanoclay, X-ray diffraction, Tensile strength, Barrier Properties

---

\*Corresponding author: [b.kord@standard.ac.ir](mailto:b.kord@standard.ac.ir)