

فیلم‌های بر پایه زیست‌پلیمر پلی (لاکتیک اسید): اثر نانوذرات خاکرس و سلولوز بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ساختاری

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و پنجم، شماره ۲،
صفحه ۱۳۶-۱۲۷، ۱۳۹۱
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

سعید داداشی^۱، سید محمد ابراهیم‌زاده موسوی^{۱*}، زهرا امام جمعه^۱، عبدالرسول ارومیه‌ای^۲

۱- کرج، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی،

گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، صندوق پستی ۴۱۱۱

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۹۰/۸/۴، پذیرش: ۹۱/۴/۷

چکیده

در این پژوهش، فیلم‌های زیست‌پلیمر پلی (لاکتیک اسید)، PLA، با استفاده از نانوذرات خاکرس و سلولوز در سطوح مختلف با روش قالب‌ریزی تهیه و خواص فیزیکی، مکانیکی و ساختاری فیلم‌های تولیدی ارزیابی شد. خواص فیزیکی شامل ضخامت، شفافیت و رنگ در اثر افزودن نانوذرات به پلیمر تغییر محسوسی نشان ندادند. الگوهای پراش پرتو X (XRD) نشان داد، PLA خالص ساختار نیمه‌بلوری دارد که با افزودن نانوخاکرس به آن، ساختار منظم‌تر می‌شود و بلورینگی بهبود می‌یابد. همچنین، نتایج نشان‌دهنده جابه‌جایی پیک‌ها به درجه‌های پایین‌تر، افزایش فاصله بین صفحات نانوخاکرس و تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای است. سلولوز ریزبلور (MCC) به دلیل ماهیت و اندازه ذرات آن تعامل خوبی با پلیمر نداشته است. PLA خالص دارای استحکام کششی، مدول کشسانی و ازدیاد طول تا پارگی به ترتیب $27/44$ MPa، $1/84$ GPa و $24/53$ درصد بود که با افزودن نانوخاکرس این مقادیر به‌طور قابل توجهی تغییر کرد. این مقادیر در نمونه حاوی ۷ درصد نانوخاکرس به ترتیب به $40/34$ MPa، $2/62$ GPa و $10/36$ درصد رسید. همانند بررسی نتایج XRD، نتایج مکانیکی به دست آمده برای فیلم‌های حاوی MCC نیز نشان می‌دهد، این نانوذرات روی خواص مکانیکی پلیمر اثر معنی‌داری ندارد. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) برای ارزیابی توپوگرافی سطح و زبری فیلم‌ها استفاده شد. مطابق این تصاویر، PLA دارای سطحی صاف با حداقل زبری است، ولی افزودن نانوذرات به‌ویژه MCC به شدت آن را تغییر می‌دهد. نتایج این مطالعه خواص خوب و قابل قبول PLA و پتانسیل زیاد آن را برای استفاده در صنعت نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

پلی (لاکتیک اسید)،
نانوخاکرس،
سلولوز،
پراش پرتو X،
AFM

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
mousavi@ut.ac.ir

مقدمه

طی سالیان اخیر به دلیل افزایش آگاهی‌های زیست محیطی، قیمت نفت خام و چالش‌های مربوط به گرم شدن زمین، توجه و علاقه به زیست‌پلیمرها افزایش یافته است. از آنجا که زیست‌پلیمرها از منابع تجدیدپذیر به دست می‌آیند و زیست‌تخریب‌پذیرند، بنابراین استفاده از آنها در مقایسه با پلیمرهای بر پایه ترکیبات نفتی دارای حداقل آثار منفی زیست محیطی است. امروزه این ترکیبات در زمینه‌های مختلف مانند فیزیوتراپی، داروسازی، پزشکی، پوشش‌دهی، فرآورده‌های غذایی و مواد بسته‌بندی استفاده می‌شوند [۱].

زیست‌پلیمرهای رایج و پرکاربرد پلی‌استرهای آلیفاتیک مانند پلی‌لاکتیک اسید (PLA)، پلی‌کاپرولاکتون (PCL) و پلی‌گلیکولیک اسید (PGA) هستند [۲]. از بین این ترکیبات، PLA به دلیل ماهیت گرم‌انرمی، زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری، مقاومت مکانیکی و مدول کشسانی زیاد و فراورش آسان، از پتانسیل زیادی برای جایگزینی پلیمرهای بر پایه ترکیبات نفتی برخوردار است [۳، ۴]. PLA زیست‌پلیمری گرم‌انرم و آلیفاتیک خطی است و مونومرهای تشکیل‌دهنده آن لاکتیک اسید یا ۲-هیدروکسی پروپیونیک اسید است. در اثر پلیمر شدن تراکمی این مونومرها یا پلیمر شدن حلقه‌گشای لاکتید می‌توان به PLA دست یافت [۵].

با وجود مزایای زیادی که PLA در مقایسه با سایر زیست‌پلیمرها دارد، استفاده آن در صنعت و رقابت با پلیمرهای صنعتی با چند چالش اصلی روبه‌روست، از جمله: نفوذپذیری زیاد به بخار آب و گازها، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) کم، پایداری گرمایی ضعیف، ترد و شکننده بودن که نیاز به اصلاح و بهبود خواص را پیش از استفاده اجتناب‌ناپذیر می‌کند [۶، ۷]. برای غلبه بر این مشکلات می‌توان از راهکارهایی همچون استفاده از نرم‌کننده‌های مناسب، ترکیب با سایر پلیمرها، بهینه‌سازی شرایط تبلور و استفاده از افزودنی‌های مناسب برای تولید انواع کامپوزیت‌ها استفاده کرد. استفاده از نانوذرات و تولید نانوکامپوزیت برای بهبود خواص پلیمرها به دلیل تنوع و اثربخشی زیاد این ذرات بسیار مطرح است.

نانوکامپوزیت‌ها دسته جدیدی از کامپوزیت‌ها هستند که در آنها حداقل یکی از ابعاد ذرات اضافه‌شده به ماتریس پلیمری در مقیاس نانو است [۸]. نانوکامپوزیت‌ها به عنوان مواد قرن ۲۱ مطرح‌اند و پیش‌بینی می‌شود که طی سال‌های آینده استفاده از آنها روز به روز بیشتر شود. علت بروز خواص بهبود یافته در نانوکامپوزیت‌ها، برهم‌کنش بین‌سطحی بین ماتریس و نانوذرات است که مقدار آن در نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با کامپوزیت‌های معمولی به شدت زیاد است [۹].

اولین پژوهش در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلیمری را پژوهشگران شرکت تویوتای ژاپن در سال ۱۹۹۰ با استفاده از سیلیکات لایه‌ای به‌عنوان نانوتقویت‌کننده انجام داده‌اند [۱۰]. به دنبال این مطالعه و دستیابی به خواص مطلوب، توجه سایر پژوهشگران نیز به این ذرات و عملکرد فوق‌العاده آنها در بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی مواد جلب شده و شروع به انجام مطالعات گسترده در این زمینه روی انواع پلیمرها و زیست‌پلیمرها کردند. به تازگی مطالعاتی روی تولید و اصلاح نانوکامپوزیت‌های PLA با استفاده از نانوذرات مختلف انجام شده است.

Pluta و همکاران در سال ۲۰۰۲ [۱۱] میکرو و نانوکامپوزیت‌های PLA-مونت‌موریلونیت (MMT) تشکیل شده با روش بین‌لایه‌ای شدن مذاب را ارزیابی کردند و نشان دادند که در نوع میکرو فاز تفکیک شده بین ماتریس و ذرات اضافه شده تشکیل می‌شود، همچنین نانوکامپوزیت‌ها به راحتی تحت فرایند قرار گرفتند. Petersson و همکاران [۱۲] برای تهیه نانوکامپوزیت‌های ورقه‌ای شده PLA، از پلی‌لاکتید پیوندخورده با مالئیک انیدرید (PLA-g-MAH) به‌عنوان سازگارکننده استفاده کردند. ساخت نانوکامپوزیت PLA با دو نانوپرکننده متفاوت (بتونیت و هکتوریت) از راه بین‌لایه‌ای شدن در محلول انجام شد. نتایج نشان داد، استفاده از PLA-g-MAH موجب افزایش بین‌لایه‌ای شدن در این نانوکامپوزیت می‌شود و به تبع آن نانوکامپوزیت‌های حاوی سازگارکننده، خواص مکانیکی بهتری نشان دادند. این پژوهشگران نشان دادند، G' نانوکامپوزیت در محدوده دمایی گسترده‌ای نسبت به G' پلی‌لاکتید خالص افزایش یافته است، بنابراین ساخت نانوکامپوزیت می‌تواند دمای استفاده از PLA را افزایش دهد. زیست‌تخریب‌پذیری پلیمرها از راه تخریب نوری با استفاده از نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2) به‌عنوان کاتالیزور امکان‌پذیر است. این کاتالیزور بسیاری از ترکیبات آلی نظیر آلدئید، تولوئن و پلیمرها نظیر پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌وینیل کلرید (PVC) و پلی‌استیرن (PS) را تخریب می‌کند.

در مطالعه انجام شده توسط Nakayama و Hayashi در سال ۲۰۰۷ [۱۳]، نانوذرات TiO_2 تهیه و سطح این ذرات با استفاده از پروپیونیک اسید و n-هگزیل آمین اصلاح شد و TiO_2 به‌طور یکنواخت و بدون ایجاد تراکم در ماتریس PLA پراکنده شد. آنها تجزیه نوری نانوکامپوزیت‌های PLA- TiO_2 را در معرض نور UV مطالعه کردند و نتیجه گرفتند که قابلیت تخریب نوری نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند به‌طور مؤثر بهبود یابد.

با توجه به این مقدمه، هدف از این پژوهش تهیه فیلم‌های PLA با استفاده از دو نوع نانوذره خاک‌رس و سلولوز است. اثر نوع و درصد

محلول روی قالب‌های شیشه‌ای ریخته شد. پس از تبخیر حلال در دمای محیط، فیلم‌های تهیه شده از قالب‌ها جدا و به مدت یک روز در گرم‌خانه با دمای حدود 40°C قرار داده شدند تا باقی مانده حلال که می‌تواند نقش نرم‌کننده را داشته باشد، به‌طور کامل حذف شود.

خواص فیزیکی

ضخامت: ضخامت فیلم‌ها با استفاده از Magna-Mike رقمی مدل ۸۰۰۰ ساخت آمریکا با دقت 0.001 mm اندازه‌گیری شد. برای هر نمونه ۱۰ نقطه اندازه‌گیری و میانگین آنها محاسبه شد.

شفافیت: شفافیت با استفاده از دستگاه Lux-meter (Testo 540 pocket sized) ساخت انگلستان اندازه گرفته شد. برای این کار ابتدا حباب دستگاه زیر منبع نوری با حداقل نوسانات قرار داده شده و تعداد لوکس دریافتی از منبع یادداشت شد. سپس در شرایط ثابت، نمونه مدنظر روی حباب قرار داده شد و دوباره لوکس دریافتی یادداشت و با دو عدد به‌دست آمده، شفافیت نمونه‌ها به درصد گزارش شد.

رنگ: برای تعیین رنگ نمونه‌ها از رنگ‌سنج (Minolta (CR 300 Series) ساخت شرکت Minolta Camera Osaka کشور ژاپن استفاده شد. پیش از اندازه‌گیری رنگ فیلم‌ها، دستگاه با استفاده از صفحه سفید استاندارد تنظیم و پارامترهای استاندارد دستگاه به شکل $L^*=93/49$ ، $a^*=-0.25$ و $b^*=-0.09$ معین شد. پارامترهایی که دستگاه می‌خواند، عبارت است از: وضوح یا L (سفید = ۱۰۰ و سیاه = ۰)، a (سبز = -۸۰ تا قرمز = ۱۰۰) و b (آبی = -۸۰ تا زرد = ۷۰). در هر نمونه حداقل ۳ نقطه اندازه‌گیری شد.

پراش پرتو X (XRD)

الگوی پراش پرتو X با به‌کارگیری پراش‌سنج X'Pert MPD ساخت شرکت Philips هلند به‌دست آمد. ولتاژ شتاب‌دهنده 40 kV و جریان 30 mA با استفاده از تابش Co Ka اعمال شد. منحنی‌های پراش در محدوده زاویه پراکنش (2θ) بین ۲ تا 45° درجه با سرعت پویش $1^{\circ}/\text{min}$ و با گام 0.02° به‌دست آمدند.

خواص مکانیکی

آزمون‌های مکانیکی فیلم‌ها با استفاده از دستگاه کشش مدل 350-10CT ساخت شرکت Testometric انگلستان (Rochdale, Lancashire) انجام شد. فیلم‌ها به شکل مستطیل به ابعاد $1 \times 210\text{ cm}$ بریده شدند. با استفاده از روش ASTM D882-91 فاصله بین دو فک دستگاه 50 mm و سرعت حرکت آنها $50\text{ mm}/\text{min}$ تنظیم شد. استحکام

این نانوذرات نیز بر شکل‌شناسی فاز، پراکنش ذرات، خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های تهیه شده ارزیابی شده است.

تجربی

مواد

پلی (لاکتیک اسید) به عنوان ماتریس با چگالی $1.30\text{ g}/\text{cm}^3$ ، دمای ذوب $170-150^{\circ}\text{C}$ ، وزن مولکولی بین 195000 تا $205000\text{ g}/\text{mol}$ و سرعت جریان مذاب $2/5-4/5\text{ g}/10\text{ min}$ از Kunststoff GmbH Siemensring 79 کشور آلمان تهیه شد. در این مطالعه، اثر افزودن دو نوع نانوذره به ماتریس پلیمری ارزیابی شد. مونت‌موریلونیت اصلاح شده با ترکیبات آلی (Cloisite 20A) با ضخامت صفحات 1 nm از شرکت Southern Clay کشور آمریکا و سلولوز ریزبلور (MCC) با قطر الیاف $20-50\text{ nm}$ از شرکت Asahi Kasei Corp کشور ژاپن تهیه شد. کلروفورم به عنوان حلال تهیه فیلم، از شرکت Merck Chemicals آلمان تهیه و افشانه سیلیکون برای چرب کردن قالب‌ها استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه فیلم

فیلم‌های PLA با استفاده از روش قالب‌ریزی و مطابق روش Rhim و همکاران [۱۴] با اندکی اصلاحات تهیه شدند. دانه‌های PLA و نانوذرات پیش از استفاده، به مدت 24 h در گرم‌خانه خلأ با دمای 60°C خشک شدند. مقدار مشخصی از PLA در 100 mL کلروفورم به مدت 8 h با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. در ادامه مخلوط با هم‌گن‌ساز T25-digital Ultra Turrax, Staufen ساخت آلمان با سرعت 7000 rpm به مدت 15 min هم‌گن شد. سپس، به مدت 30 min به وسیله دستگاه فراصوت Sonics & Materials Newtown مدل VCX 750 ساخت آمریکا فراصوت‌دهی شد. در نهایت PLA کاملاً حل شده در کلروفورم روی قالب‌های شیشه‌ای آغشته به سیلیکون ریخته و اجازه داده شد تا به مدت 24 h در دمای محیط، حلال تبخیر شود. برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها، در کنار تهیه محلول PLA که اشاره شد، مقدار تعیین شده از هریک از نانوذرات در کلروفورم به مدت 8 h با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. در ادامه به مدت 15 min با هم‌گن‌ساز هم‌گن شد و 30 min تحت فرایند فراصوت‌دهی قرار گرفت. این دو محلول با یکدیگر مخلوط و به مدت 15 min با هم‌زن مغناطیسی، 15 min با هم‌گن‌ساز و 30 min با دستگاه فراصوت عمل‌آوری شد. در نهایت،

مقدار ماده اولیه استفاده شده دارای ضخامت حدود $80/20 \mu\text{m}$ است. مطالعه نتایج اندازه‌گیری ضخامت نشان می‌دهد، MCC به دلیل اندازه ذرات بزرگتر ($20-50 \text{ nm}$) به‌طور معنی‌داری ($p > 0/05$) ضخامت را افزایش می‌دهد، به‌طوری‌که با افزودن ۷ درصد MCC ضخامت فیلم به $86/85 \mu\text{m}$ افزایش یافته است. ذرات نانوخاک‌کرس نیز اثر افزایشدهنده بر ضخامت دارد که این اثر کمتر از MCC است. نانوخاک‌کرس با توجه به ساختار لایه‌ای خود، در اثر تماس با کلروفرم انبساط می‌یابد و صفحات از یکدیگر فاصله می‌گیرند [۱۵]. بر این اساس انتظار می‌رفت، افزایش شدیدتر ضخامت مشاهده شود، اما نفوذ زنجیرها در بین صفحات، شدت اثر آن را کم کرده است. اندازه‌گیری ضخامت نانوکامپوزیت‌ها و بررسی اثر الحاق نانوذرات بر مقدار آن در تعیین و تفسیر نتایج حاصل از خواص مکانیکی و نفوذپذیری به بخار آب، ضروری است. حفظ شفافیت نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر اولیه با وجود الحاق نانوذرات به آنها یکی از پارامترهایی است که حین تهیه نانوکامپوزیت‌ها باید مدنظر قرار گیرد. از آنجا که اکثر نانوذرات دارای ابعادی کمتر از طول موج امواج مرئی هستند، انتظار می‌رود با پراکنش مناسب نانوذرات به‌ویژه نانوخاک‌کرس در بستر پلیمر، تغییر محسوسی در شفافیت فیلم مشاهده نشود [۱۶]. البته اگر فرایند پراکنش به‌خوبی انجام نشده باشد یا نانوذرات موجب تغییر رنگ شود، تغییر شفافیت نانوکامپوزیت حاصل اجتناب‌ناپذیر است. اندازه‌گیری شفافیت و تصاویر فیلم‌های مطالعه شده در این پژوهش نشان می‌دهد، PLA خالص شفافیت بسیاری در حدود $85/86$ درصد دارد که در اثر افزودن نانوخاک‌کرس و MCC این مقدار تغییر چندانی را نشان نمی‌دهد. این مسئله نیز به ماهیت آنها مربوط می‌شود و نشان می‌دهد پراکنش به‌خوبی انجام شده است. در صنعت بسته‌بندی، رنگ ماده بسته‌بندی اهمیت بسیاری دارد، چرا که به عنوان خواص پایه

کششی نهایی، مدول کشسانی و ازدیاد طول تا پارگی از روی منحنی‌های تنش - کرنش به‌دست آمدند. برای هر نمونه ۱۰ تکرار انجام و از بین آنها ۵ نمونه انتخاب شد.

توپوگرافی سطح فیلم‌ها با کمک میکروسکوپ نیروی اتمی

میکروسکوپ نیروی اتمی Dualscope/Rasterscope, C26 ساخت دانمارک برای کسب داده‌های کیفی (تصاویر توپوگرافی) و کمی کردن ویژگی‌های سطحی نمونه‌های اسکن شده و زبری به‌کار گرفته شد. شکل‌شناسی سطحی فیلم‌ها با روش غیرتماسی تحلیل شد. مجموع داده‌های حاصل از هر نمونه به تصاویر سه‌بعدی تبدیل و پارامترهای کمی مربوط به زبری یعنی S_q ، S_a و S_{dq} به وسیله نرم‌افزاری مناسب با استفاده از داده‌های به‌دست آمده از تصاویر محاسبه شد.

روش‌های آماری

اختلاف بین نمونه‌های مختلف بر اساس طرح آماری فاکتوریل کاملاً تصادفی با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA) در سطح احتمال ۵ درصد معین شد. مقایسه میانگین داده‌ها بر اساس آزمون دانکن با استفاده از نرم‌افزار SAS نسخه 9.1 در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد.

نتایج و بحث

خواص فیزیکی

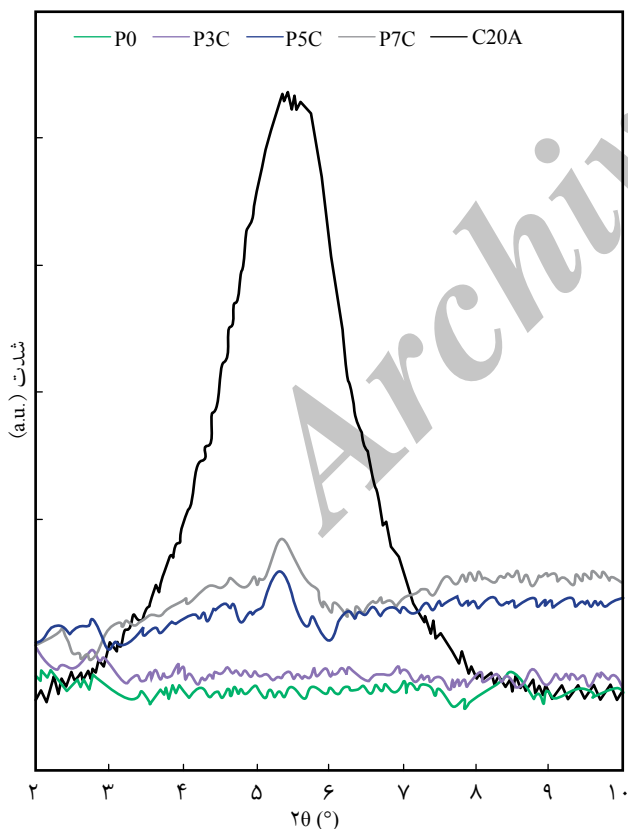
در جدول ۱ خواص فیزیکی، شامل ضخامت، شفافیت و پارامترهای رنگ فیلم‌های PLA تولیدی آمده است. PLA خالص با توجه به

جدول ۱- خواص فیزیکی PLA و نانوکامپوزیت‌های آن.

شاخص‌های رنگ			شفافیت (%)	ضخامت (μm)	ترکیب
b	a	L			
$-3/08 \pm 0/09^d$	$-0/11 \pm 0/07^a$	$56/69 \pm 1/26^a$	$85/86 \pm 1/97^a$	$80/20 \pm 4/07^d$	PLA
$-2/09 \pm 0/06^a$	$-0/21 \pm 0/02^b$	$56/32 \pm 2/32^a$	$84/23 \pm 1/04^{ab}$	$82/51 \pm 2/48^{bc}$	PLA/3%C
$-2/39 \pm 0/06^c$	$-0/29 \pm 0/02^c$	$56/48 \pm 0/62^a$	$83/71 \pm 1/29^{ab}$	$82/62 \pm 4/40^{bc}$	PLA/5%C
$-2/41 \pm 0/08^c$	$-0/28 \pm 0/04^c$	$56/25 \pm 1/23^a$	$83/80 \pm 0/86^{ab}$	$83/05 \pm 3/97^b$	PLA/7%C
$-2/27 \pm 0/03^b$	$-0/10 \pm 0/01^a$	$55/98 \pm 2/76^a$	$83/84 \pm 1/38^{ab}$	$85/18 \pm 4/95^a$	PLA/3%M
$-2/14 \pm 0/05^a$	$-0/17 \pm 0/02^b$	$56/79 \pm 2/23^a$	$83/55 \pm 2/77^{ab}$	$86/35 \pm 3/44^a$	PLA/5%M
$-2/09 \pm 0/01^a$	$-0/17 \pm 0/01^b$	$56/30 \pm 1/52^a$	$83/19 \pm 1/35^b$	$86/85 \pm 4/73^a$	PLA/7%M

مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، حروف غیریکسان در هر ستون نمایانگر اختلاف معنی‌دار است.

از آنجا که نانوخاک‌رس استفاده شده در این مطالعه از نوع اصلاح شده با ترکیبات آلی بود، انتظار می‌رفت که سازگاری آن با پلیمر آلی نیز بهتر و بیشتر باشد. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، در اثر افزودن نانوذرات خاک‌رس به PLA خالص، در الگوی هر سه ترکیب، پیک‌های PLA تقریباً در همان موقعیت اولیه ظاهر شده‌اند، اما با افزایش درصد خاک‌رس، هم ارتفاع پیک‌ها و هم مقدار تیزبودن آنها افزایش نشان می‌دهد که این موضوع را می‌توان به افزایش نظم رشته‌های پلیمر در نواحی بی‌شکل و نیز افزایش درصد تبلور نسبت داد. در پیک نانوخاک‌رس وضع به گونه‌ای دیگر است، به طوری که در نگاه اول به شکل ۲، هیچ پیکی در موقعیت پیک نانوخاک‌رس دیده نمی‌شود. ولی با بررسی فاصله ۱۰-۲ درجه به‌طور دقیق و با بزرگ‌نمایی بیشتر (شکل ۲) مشاهده می‌شود، فیلم‌های حاوی ۵ و ۷ درصد دارای پیک‌های ضعیفی به ترتیب در موقعیت‌های ۵/۲۴ و ۵/۳۶ درجه هستند و ترکیب ۳ درصد هیچ پیکی نشان نمی‌دهد. مطابق معادله پراش براگ $\lambda = 2d\sin\theta$ (d فاصله بر حسب نانومتر، θ محل ظهور پیک بر حسب درجه، λ طول موج، در این پژوهش از کبالت با طول موج برابر با ۱/۷۸۸ استفاده شد)، فاصله صفحات

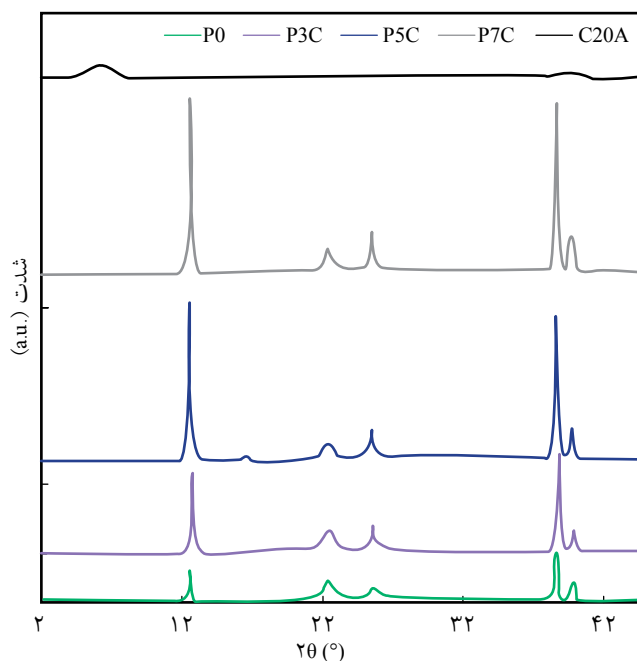


شکل ۲- الگوی XRD نانوذرات خاک‌رس و نانوکامپوزیت‌های آن در محدوده 2θ بین ۱۰-۲ درجه (P0: PLA خالص و P3C، P5C و P7C به ترتیب PLA حاوی ۳، ۵ و ۷ درصد خاک‌رس).

ماده جدید تولیدی است و در پذیرش آن توسط مصرف‌کننده اثر بسزایی دارد. نتایج نشان می‌دهد، الحاق (incorporation) نانوذرات خاک‌رس و MCC به PLA اثر معنی‌داری بر شاخص L ندارد و همه آنها مقدار روشنایی در محدوده ۵۶/۷۹-۵۵/۸۹ دارند. نتایج شاخص a نشان می‌دهد، با افزودن نانوذرات به بستر پلیمر، این شاخص روند نزولی می‌یابد. در واقع از مقدار رنگ قرمز نمونه‌ها کم و بر مقدار رنگ سبز آنها افزوده می‌شود. بر خلاف شاخص a، شاخص b در اثر افزودن نانوذرات، روند افزایشی دارد و به سمت اعداد مثبت جابه‌جا می‌شود که نشان‌دهنده افزایش مقدار رنگ زرد و کاهش رنگ آبی نانوکامپوزیت‌های حاصل است.

پراش پرتو X (XRD)

در شکل‌های ۱ تا ۳ الگوی XRD حاصل از PLA خالص، نانوخاک‌رس، MCC و فیلم‌های حاوی ۳ تا ۷ درصد از هر یک از نانوذرات نشان داده شده است. در این الگوها نواحی بی‌شکل به شکل پهن و بدون پیک و نواحی بلوری به شکل پیک خود را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، PLA خالص در نواحی (۲θ) ۱۲/۶۵، ۲۲/۴۴، ۲۵/۵۰، ۳۸/۶۶ و ۳۹/۷۵ درجه دارای پیک‌های مشخصی است که نمایانگر ساختار نیمه‌بلوری آن است. نانوخاک‌رس نیز دارای یک پیک در موقعیت ۶/۴۱ درجه است.



شکل ۱- الگوی XRD نانوذرات خاک‌رس و نانوکامپوزیت‌های آن (P0: PLA خالص و P3C، P5C و P7C به ترتیب PLA حاوی ۳، ۵ و ۷ درصد خاک‌رس).

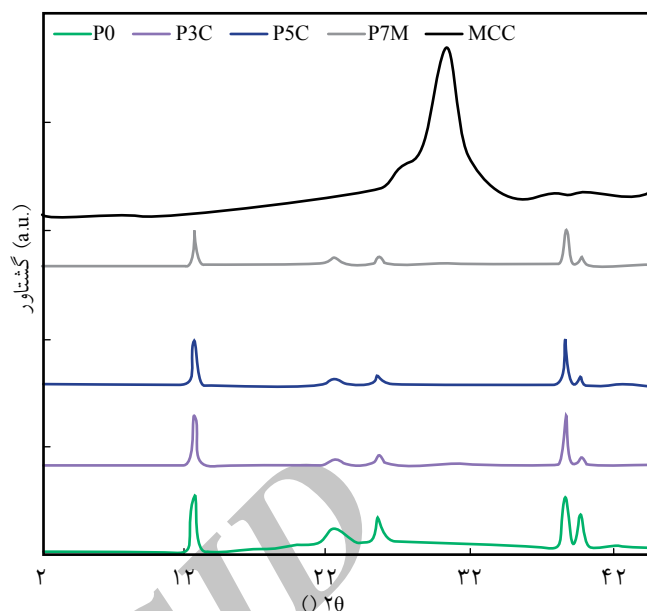
نانوکامپوزیت‌های PLA استفاده شده است، نیز روند مشابهی در رفتار تبلور با تغییر درصد نانوذرات مشاهده می‌شود.

MCC ماهیت بلوری دارد و الگوی XRD آن در شکل ۳ نشان‌دهنده وجود یک پیک قوی در موقعیت 2θ ۳۰/۲۶ درجه است. الگوی فیلم‌های MCC و مقایسه آن با MCC و PLA خالص، هیچ تغییری را در وضعیت پیک‌ها نشان نمی‌دهد و پیک MCC نیز پس از الحاق به بستر PLA، به‌طور کامل ناپدید شده است. به‌طوری که بیشترین درصد آن یعنی ۷ درصد نیز هیچ پیکی در موقعیت پیک MCC نشان نمی‌دهد. این نتایج نمایانگر آن است که ساختار بلوری MCC پس از الحاق به بستر پلیمری در اثر شرایط ساخت نانوکامپوزیت‌ها به‌طور کامل از بین می‌رود، در نتیجه پیک مربوط به آن نیز تشکیل نشده است. همچنین، MCC ممکن است حداقل در هم‌گیری را با بستر پلیمری پیدا کند که موجب جلوگیری از نفوذ زنجیرهای پلیمر به داخل رشته‌های آن شود و فقط پوششی از پلیمر اطراف این ذرات که از لحاظ اندازه نیز بزرگ‌تر از سایر نانوذرات است، تشکیل می‌شود. به‌نظر می‌رسد، کامپوزیت تولید شده بیشتر میکروکامپوزیت است. دلیل این موضوع می‌تواند به ماهیت MCC و فرایند ساخت کامپوزیت مربوط باشد که مانع از درهم‌گیری کامل آنها در ماتریس شده است.

خواص مکانیکی

به‌طور کلی کارایی مکانیکی کامپوزیت‌ها، به ویژه نانوکامپوزیت‌ها به شش عامل بستگی دارد:

- ۱- مقدار چسبندگی و سازگاری بین ماتریس پلیمر و نانو پرکننده،
- ۲- بازدهی انتقال تنش نانو پرکننده،
- ۳- کسر حجمی افزودنی،
- ۴- نسبت منظر افزودنی،



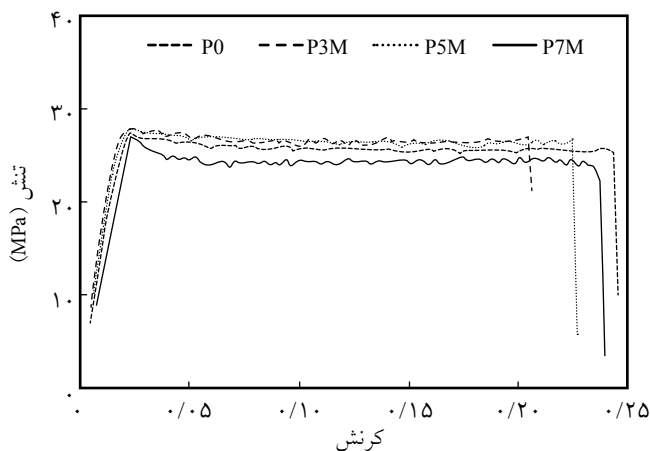
شکل ۳- الگوی XRD نانوذرات MCC و نانوکامپوزیت‌های آن (P0) PLA: خالص و P3M، P5M، P7M به‌ترتیب PLA حاوی ۳، ۵ و ۷ درصد MCC.

خاک‌رس در C20A و نانوکامپوزیت‌های حاوی ۵ و ۷ درصد از آن به ترتیب برابر با ۱/۶۰، ۱/۹۶ و ۱/۹۱ nm است. این نتایج نشان می‌دهد، افزایش فاصله صفحات خاک‌رس حین فرایند تولید نانوکامپوزیت‌ها به وسیله همگن‌ساز و دستگاه فراصوت و در ادامه نفوذ زنجیرهای پلیمر به داخل آنها و در نهایت تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای است. در نمونه‌های دارای ۳ درصد خاک‌رس به دلیل درصد کم نانوخاک‌رس و پراکنش یکنواخت‌تر و کلوخه‌نشدن آنها، احتمال تفکیک کامل صفحات و تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای وجود دارد، اما این تحلیل نیازمند آزمون‌های تکمیلی نظیر TEM است. در گزارش Koh و همکاران [۱۷] که از سیلیکات لایه‌ای به عنوان نانو پرکننده در ساخت

جدول ۲- خواص مکانیکی PLA و نانوکامپوزیت‌های آن.

ترکیب	استحکام کششی (MPa)	مدول کشسانی (GPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)
PLA	$27/44 \pm 2/75$ cd	$1/84 \pm 0/11$ bc	$24/53 \pm 1/24$ a
PLA/3%C	$34/52 \pm 3/21$ b	$2/14 \pm 0/20$ b	$16/38 \pm 2/82$ b
PLA/5%C	$38/86 \pm 2/46$ ab	$2/60 \pm 0/18$ a	$10/87 \pm 1/11$ c
PLA/7%C	$40/34 \pm 3/19$ a	$2/62 \pm 0/27$ a	$10/36 \pm 2/36$ c
PLA/3%M	$27/86 \pm 4/14$ cd	$1/92 \pm 0/24$ bc	$20/14 \pm 2/68$ ab
PLA/5%M	$28/08 \pm 2/83$ cd	$1/86 \pm 0/20$ bc	$22/70 \pm 1/96$ a
PLA/7%M	$28/72 \pm 2/26$ c	$1/85 \pm 0/18$ bc	$24/18 \pm 3/34$ a

مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، حروف غیریکسان در هر ستون نمایانگر اختلاف معنی‌دار است.



شکل ۵- منحنی‌های تنش- کرنش حاصل از PLA و نانوکامپوزیت‌های حاوی PLA (P0: MCC خالص، P3M، P5M و P7M به ترتیب PLA حاوی ۳، ۵ و ۷ درصد MCC).

دلیل این نوع رفتار ترکیبات سلولوزی را نبود ارتباط نزدیک این ترکیبات با پلیمرهای آب‌گریز می‌داند. به عبارت دیگر، اگر برهم‌کنش بین تقویت‌کننده و ماتریس پلیمری ضعیف باشد، افزودنی می‌تواند نقش فضاهای خالی را ایفا کند و از این راه امکان کشش در حجم زیاد از ماتریس به وجود می‌آید که موجب افزایش کرنش نهایی و کاهش استحکام کششی می‌شود.

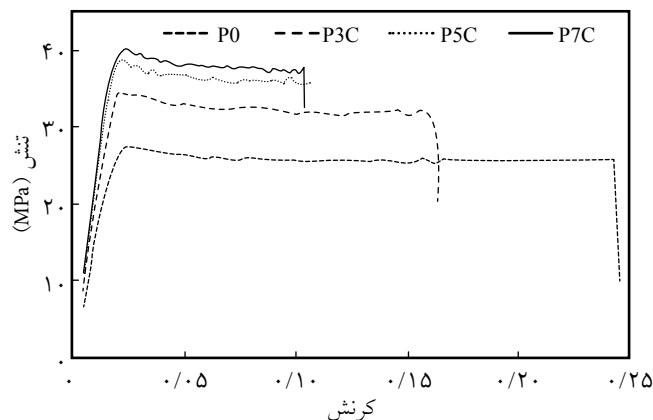
توپوگرافی سطح با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

برای بررسی ساختار و سطوح نانوکامپوزیت‌ها، میکروسکوپ نیروی اتمی به کار گرفته می‌شود. اندازه‌گیری‌ها در مقیاس نانو به وسیله AFM تفاوت‌های ساختاری را بین فیلم‌های تهیه شده به روش‌های مختلف نشان می‌دهد و اثر عوامل مختلف را روی خواص مکانیکی و نفوذپذیری سطح فیلم‌ها معین می‌کند. تعیین مشخصات سطح و زبری آن در شناخت هر چه بیشتر مشخصات نانوکامپوزیت تولیدی مؤثر است. این موضوع می‌تواند در طراحی و تولید نانوکامپوزیت‌های

جدول ۳- پارامترهای زبری سطح PLA و نانوکامپوزیت‌های آن

ترکیب	پارامترهای زبری		
	S_{dq}	S_q (nm)	S_a (nm)
PLA	0.076 ± 0.001^c	$44/90 \pm 1/70^c$	$34/00 \pm 2/12^c$
PLA/5%C	0.163 ± 0.011^b	$151/50 \pm 2/32^b$	$117/50 \pm 4/95^b$
PLA/5%M	0.215 ± 0.005^a	$377/00 \pm 4/24^a$	$301/50 \pm 4/95^a$

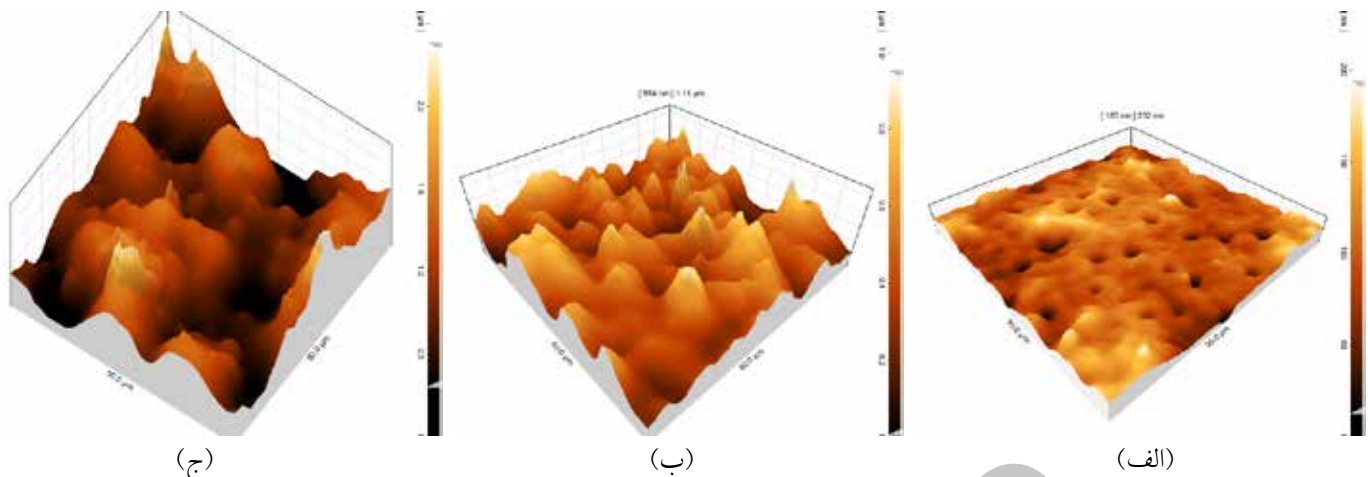
مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، حروف غیریکسان در هر ستون نمایانگر اختلاف معنی‌دار است.



شکل ۶- منحنی‌های تنش- کرنش حاصل از PLA و نانوکامپوزیت‌های حاوی خاک‌رس (P0: PLA خالص و P3C، P5C و P7C به ترتیب PLA حاوی ۳، ۵ و ۷ درصد خاک‌رس).

۵- جهت‌گیری یا جهت‌یافتگی افزودنی و
۶- درجه بلوری ماتریس [۱۸].

در جدول ۲ و شکل‌های ۴ و ۵، نتایج خواص مکانیکی فیلم‌ها از لحاظ سه پارامتر مکانیکی اصلی اندازه‌گیری شده آورده شده است. پلیمر خالص دارای استحکام کششی نهایی، مدول کشسانی و ازدیاد طول تا پارگی به ترتیب $27/44$ MPa، $1/84$ GPa و $24/53$ درصد است. مقایسه این نتایج با نتایج Mathew و همکاران [۱۹] برای PLA خالص به دست آمده از راه اکستروژن و بدون نیاز به کلروفورم که دارای مدول کشسانی برابر با 2 GPa بود، نشان می‌دهد اثر نرم‌کنندگی کلروفورم باقی‌مانده در فیلم‌ها بسیار ناچیز بوده است. الحاق نانوخاک‌رس به PLA باعث افزایش چشمگیر استحکام کششی نهایی و مدول کشسانی می‌شود، اما ازدیاد طول تا پارگی را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد. روشن است که افزودن ماده‌ای سخت مانند خاک‌رس به بستر پلیمری و می‌تواند باعث این نوع رفتار شود. در واقع برحسب مقدار بین‌لایه‌ای شدن یا ورقه‌ای شدن، درجه یکنواختی در پراکنش و مقدار سازگاری افزودنی با بستر پلیمری و شدت اثر آن فرق خواهد کرد. بنابراین به دلیل ماهیت، جهت‌یافتگی و برهم‌کنش مناسب نانوخاک‌رس با بستر و پراکنش یکنواخت و تمرکز تنش حاصل از آن و با توجه به نتایج حاصل از سایر آزمون‌ها این رفتار کاملاً قابل انتظار است. بررسی نتایج به دست آمده برای فیلم‌های حاوی MCC نشان می‌دهد، این نانوذره روی خواص مکانیکی پلیمر اثر معنی‌داری ندارد. دلیل اصلی این رفتار به سازگاری ضعیف آن با بستر و ابعاد بزرگ آن مربوط می‌شود. مقایسه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های با درصد‌های مختلف MCC نشان می‌دهد که با افزایش درصد MCC هرچند تغییرات استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی معنی‌دار نیست، ولی روندی صعودی دارد. Schadler [۲۰]



شکل ۶- تصاویر AFM از سطح: (الف) PLA خالص، (ب) نانوکامپوزیت حاوی ۵ درصد نانوخاک‌کرس و (ج) نانوکامپوزیت حاوی ۵ درصد MCC. در آن شکل گرفته است.

کارآمد مفید باشد. مزیت اصلی AFM در اندازه‌گیری‌ها، اندازه‌گیری با قدرت تفکیک بسیار زیاد و در ابعاد مختلف و به دست دادن داده‌های سه‌بعدی به شیوه رقمی است [۲۱].

در جدول ۳ نتایج مربوط به ارزیابی توپوگرافی سطح PLA خالص و فیلم‌های حاوی ۵ درصد نانوخاک‌کرس و MCC آمده است. در این جدول سه پارامتر اصلی از پارامترهای زبری شامل زبری متوسط (S_a)، ریشه میانگین مربعات زبری (S_q) و شیب نقاط روی سطح به استثنای لبه‌ها (S_{dq}) مقایسه شد. همچنین، تصاویر سه‌بعدی از سطح این نمونه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نمایانگر تفاوت معنی‌دار ($p > 0.05$) در هر سه پارامتر بین نمونه‌های مختلف است. PLA خالص دارای S_a ، S_q و S_{dq} به ترتیب برابر با ۳۴ nm، ۴۴/۹۰ nm و ۰/۰۷۶ است که نشان‌دهنده سطحی صاف و یکنواخت است. با الحاق ۵ درصد از نانوذرات به بستر پلیمر، مشاهده می‌شود، هر سه پارامتر روند صعودی چشمگیری دارند، به طوری که بیشترین افزایش مربوط به نانوذرات MCC است و سه پارامتر به ترتیب به مقادیر ۳۰۱/۵۰ nm، ۳۷۷ nm و ۰/۲۱۵ رسیده‌اند. یعنی چیزی حدود بیش از ۸ برابر افزایش در زبری مشاهده می‌شود. این اثر محسوس روی سطح فیلم، در نتیجه ابعاد زیاد MCC است که هنگام لمس آنها با دست نیز به وضوح احساس می‌شود. تصاویر سه‌بعدی این نانوکامپوزیت‌ها نیز این تغییرات را به خوبی نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، PLA خالص دارای سطح صاف همراه با منافذ زیادی است و در ادامه سطح مربوط به نمونه‌های حاوی رس برآمدگی‌های تیزی را نشان می‌دهند. در سطح نمونه دارای MCC مشاهده می‌شود که پستی و بلندی‌های شدیدی

نتیجه‌گیری

فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر بر پایه PLA و نانوذرات خاک‌کرس و MCC با مقادیر ۳، ۵ و ۷ درصد به روش قالب‌ریزی و با استفاده از کلروفورم به عنوان حلال تهیه شد. نتایج خواص فیزیکی شامل ضخامت، شفافیت و رنگ نمایانگر حداقل تغییرات آنها در نتیجه الحاق نانوذرات به بستر پلیمر است. بررسی الگوی XRD فیلم‌های تهیه شده برای تعیین وضعیت بین‌لایه‌ای یا ورقه‌ای شدن نانوذرات نشان داد که افزودن نانوخاک‌کرس به بستر پلیمر باعث افزایش فاصله صفحه‌ها و نظم زنجیرهای پلیمر و بلورینگی آنها می‌شود. در مقابل MCC به دلیل تغییر ساختار بلوری یا حداقل تعامل آن با پلیمر، در الگوی نانوکامپوزیت‌های MCC در مقایسه با PLA خالص تغییری ایجاد نکرد. خواص مکانیکی حاکی از افزایش چشمگیر مقاومت مکانیکی و مدول کشسانی است، اما افت شدید کشش‌پذیری در نتیجه افزودن نانوخاک‌کرس به پلیمر است. MCC اثر معنی‌داری بر خواص مکانیکی نداشت. در نهایت آزمون توپوگرافی سطح فیلم‌ها نشان داد که زبری سطح تحت تأثیر نانوذرات اضافه شده قرار می‌گیرد.

قدردانی

از گروه صنعتی زمزم به ویژه معاونت تحقیق و توسعه، آقای مهندس احمدی، به خاطر حمایت مالی از این پژوهش قدردانی می‌شود.

مراجع

- Lunt J., Large-scale Production, Properties and Commercial Applications of Polylactic Acid Polymers, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 145–51, 1998.
- Chen C.C., Chueh J.Y., Tseng H., Huang H.M., and Lee S.Y., Preparation and Characterization of Biodegradable PLA Polymeric Blends, *Biomaterials*, **24**, 1167–1173, 2003.
- Drumright R.E., Gruber P.R., and Henton D.E., Polylactic Acid Technology, *Adv. Mater.*, **12**, 1841–1846, 2000.
- Garlotta D., A Literature Review of Poly(lactic acid), *J. Polym. Env.*, **9**, 63–84, 2001.
- Tsuji H., Steinbuchel A., and Machessault R.H., *Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Applications*, Wiley-VCH Verlag, 183–231, 2005.
- Cabedo L., Feijoo J.L., Villanueva M.P., Lagaron J.M., and Gimenez E., Optimization of Biodegradable Nanocomposites based on PLA/PCL Blends for Food Packaging Applications, *Macromol. Sym.*, **233**, 191–197, 2006.
- Harada M., Ohya T., Iida K., Hayashi H., Hirano K., and Fukuda H., Increased Impact Strength of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene succinate) Blend Composites by Using Isocyanate as a Reactive Processing Agent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 1813–1820, 2007.
- Alexandre M. and Dubois P., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng. R: Rep.*, **28**, 1–63, 2000.
- Zenkiewicz M. and Richert J., Permeability of Polylactide Nanocomposite Films for Water Vapor, Oxygen and Carbon Dioxide, *Polym. Test.*, **27**, 835–840, 2008.
- Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., and Kamigaito O., Synthesis of Nylon 6-clay Hybrid, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179–1184, 1993.
- Pluta M., Galeski A., Alexandre M., Paul M.A., and Dubois P., Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites and Microcomposites Prepared by Melt Blending: Structure and Some Physical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1497–1506, 2002.
- Petersson L., Oksman K., and Mathew A.P., Using Maleic Anhydride Grafted Poly(lactic acid) as a Compatibilizer in Poly(lactic acid)/Layered Silicate Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 1852–1862, 2006.
- Nakayama N. and Hayashi T., Preparation and Characterization of Poly(l-lactic acid)/TiO₂ Nanoparticle Nanocomposite Films with High Transparency and Efficient Photodegradability, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1255–1264, 2007.
- Rhim J.W., Hong S.I., and Ha C.S., Tensile, Water Vapor Barrier and Antimicrobial Properties of PLA/Nanoclay Composite Films, *LWT- Food Sci. Technol.*, **42**, 612–617, 2009.
- Petersson L. and Oksman K., Biopolymer based Nanocomposites: Comparing Layered Silicates and Microcrystalline Cellulose as Nanoreinforcement, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 2187–2196, 2006.
- Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q.M., and Paul D.R., Clay-based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**, 1574–1592, 2005.
- Koh H.C., Park J.S., Jeong M.A., Hwang H.Y., Hong Y.T., Ha S.Y., and Nam S.Y., Preparation and Gas Permeation Properties of Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposite Membranes, *Desalination*, **233**, 201–209, 2008.
- Dufresne A., Dupeyre D., and Paillet M., Lignocellulosic flour-reinforced Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1302–1315, 2003.
- Mathew A.P., Chacabarty A., Oksman K., and Sain M., The Structure and Mechanical Properties of Cellulose Nanocomposites Prepared by Twin Screw Extrusion, *Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization and Properties*, Oksman K. and Sain M. (Eds.), ACS Symposium Series, USA, Oxford, 2006.
- Schadler L.S., *Nanocomposit Science and Technology*, Ajayan P.M., Schadler L.S., and Braun P.V. (Eds.), *Chapt.2.*, Germany, Wiley-VCH Verlag, 2003.
- Ghanbarzadeh B., Oromiehie A.R., Mousavi M., Falcone P.M., Emam D-Jomeh Z., and Rad E.R., Study of Mechanical Properties, Oxygen Permeability and AFM Topography of Zein Films Plasticized by Polyols, *Packag. Technol. Sci.*, **20**, 155–163, 2007.

Films Based on Poly(lactic acid) Biopolymer: Effect of Clay and Cellulosic Nanoparticles on their Physical, Mechanical and Structural Properties

Saeed Dadashi¹, Seyed Mohammad Mousavi^{*1}, Zahra Emam D-Jomeh¹, and Abduroul Oromiehie²

1. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture Engineering and Technology, College of Agriculture and Natural Resource, University of Tehran, P.O. Box: 4111, Karaj, Iran
2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 26 October 2011, accepted 27 June 2012

ABSTRACT

Physical, mechanical and structural properties of poly(lactic acid) (PLA)-based films containing different amounts of nanoclay and cellulose prepared by solvent casting method were examined. Physical properties including thickness, transparency and color did not change significantly with addition of nanoparticles to the polymer matrix. X-Ray diffraction (XRD) patterns showed that pure PLA has a semi-crystalline structure and addition of nanoclay into this polymer would produce more regular structure which results in improved crystallization. It also showed that the peak is shifted to lower degrees, with greater interlayer distance of nanoclay giving an intercalated structure. Because of the nature and particle size of the MCC, it did not interact sufficiently with the polymer. Tensile strength, elastic modulus and elongation-at-break of neat PLA were 27.44 MPa, 1.84 GPa and 24.53% which with the addition of 7% of nanoclay, was changed to 40.34, 2.62 and 10.36°C, respectively. As the results of XRD, MCC were indications of no significant effect on mechanical properties, AFM images were used to evaluate the surface morphology and roughness of PLA films. Neat PLA had smoother surfaces and a lower roughness parameter (S_a). This study indicates that PLA has acceptable properties which could be used for packaging and other applications.

Keywords:

poly(lactic acid),
nanoclay,
cellulose,
X-ray diffraction,
AFM

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mousavi@ut.ac.ir