

بهینه‌سازی رفتار چقرمگی در نانوکامپوزیت پلی لاکتیک اسید و نانو الیاف سلولز

آرمین رسی پور شیرازی^۱، زاهد احمدی^۲، حمید گرمایی^۳

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ استادیار، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران



چکیده

ویژگی‌های پلی لاکتیک اسید مانند زیست تخریب پذیری دلیل اصلی توجه کاربران به این پلیمر در زمینه تولید محصولات مختلف گردیده است. از طرفی محدودیت‌های ساختاری منجر به کند شدن سرعت رشد مصرف این پلیمر شده است. در این میان بهبود خواص مکانیکی و چقرمگی پلی لاکتیک اسید از طریق رویکرد اصلاح پلیمرها با نانو الیاف سلولزی اصلاح شده موفقیت آمیز بوده است. در این پژوهش به منظور بهبود سازگاری نانو الیاف با ماتریس پلی لاکتیک اسید، در مرحله اول سطح نانو الیاف سلولزی اصلاح شد. اصلاح نانو الیاف با دو روش استیله کردن با درجه استخلاف ۰.۶ و اتصال پلی اتیلن گلیکول روی سطح نانو الیاف انجام گرفت. تغییر ساختار نانو الیاف سلولزی پس از اصلاح توسط آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه قرمز (FTIR)، پراش اشعه ایکس (XRD) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (TGA) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون XRD نشان داد میزان بلورینگی الیاف در اثر استیله شدن و اصلاح سطحی با پلی اتیلن گلیکول کاهش می‌یابد. سپس، نانو کامپوزیت‌های پلی لاکتیک اسید حاوی ۱ درصد وزنی از نانو الیاف استیله شده و نانو الیاف اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکول به صورت مجزا و ترکیبی تهیه شد. نتایج نشان داد که افزودن نانو الیاف استیله شده به پلی لاکتیک اسید باعث ریز شدن بلورها و اضافه کردن نانو الیاف پیوند خورده با پلی اتیلن گلیکول باعث درشت شدن بلورهای ماتریس پلی لاکتیک اسید می‌شوند.

تاریخ دریافت:

۹۷/۰۹/۲۶

تاریخ پذیرش:

۹۷/۱۱/۲۹

پلی لاکتیک اسید، نانو الیاف سلولزی، استیله کردن،

پلی اتیلن گلیکول، بلورینگی

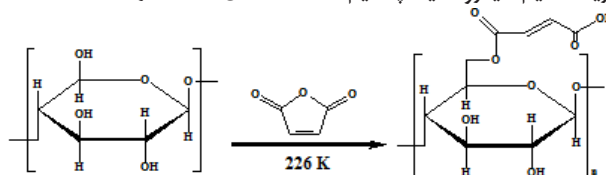
واژگان کلیدی

۱) مقدمه

پلی لاکتیک اسید به دلیل زیست سازگار بودن و زیست تخریب پذیر بودن، امکان کنترل سرعت تخریب و عدم ایجاد محصولات غیر سمی در اثر تخریب برای ساخت پیچ و مهره‌ها و ایمپلنت‌های پلیمری برای ثابت کردن استخوان‌های شکسته شده و داربست‌های پلیمری در بدن انسان مورد استفاده قرار می‌گیرد. خواص مکانیکی نسبتاً محدود پلی لاکتیک اسید کاربرد آن را به تنهایی در بدن محدود کرده است. از جمله‌ی این محدودیت‌ها می‌توان به شکننده بودن داربست‌های تهیه شده از این پلیمر اشاره کرد [۱-۱۰]. نانو الیاف سلولزی از جمله دیگر مواد غیرسمی و زیست تخریب پذیر برای بدن می‌باشند که در دهه‌های اخیر به دلیل خواص ایده‌آل و قابلیت اصلاح آسان آن مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۰-۱۶]. علاوه بر حفظ زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری، این نانو الیاف باعث بهبود چقرمگی ماتریس پلیمری نیز می‌شوند [۱۷-۴۶]. نانو الیاف سلولزی به دلیل قطبیت بالا در ماتریس پلیمری تشکیل کلوخه داده و باعث افت خواص و ترد شدن نانو کامپوزیت تهیه شده می‌شوند. در روش استفاده از نانو الیاف استتیل به ماتریس پلیمری چقرمگی نمونه تهیه شده افزایش پیدا می‌کند ولی به دلیل افت شدید مدول و استحکام کاربردهای آن محدود می‌شود. هدف اصلی این فعالیت پژوهشی افزایش چقرمگی و برای حفظ سایر خواص از جمله مدول و استحکام و ارتباط ساختار با خواص مکانیکی نانو کامپوزیت تهیه شده می‌باشد. همچنین تلاش شده است که در کنار بهبود چقرمگی پلی لاکتیک اسید، زیست سازگاری آن هم حفظ شود. از این رو، از نانوالیاف سلولزی برای بهبود چقرمگی پلی لاکتیک اسید استفاده شده است. به این منظور از نانو الیاف زیست سازگار و زیست تخریب پذیر سلولزی استفاده شد و سطح این نانو الیاف با پلی اتیلن گلیکول اصلاح شد. ورود این نانو الیاف با ساختار بلورین کامل‌تر به داخل سامانه پلیمری به دلیل افزایش درصد بلورینگی و ضخیم شدن بلورهای ماتریس پلیمری می‌تواند از افت مدول و استحکام نمونه حاوی نانو الیاف استتیل شده جلوگیری کند.

۲) تجربی ۱) مواد

پلی لاکتیک اسید (PLA) (D-2003) از شرکت نیچرورکس تهیه شد. پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۲۰۰۰ از شرکت مرک تهیه شد. نانو سلولز استفاده شده از شرکت نانو نوین پلیمر مازندران تهیه شد. سایر مواد استفاده شده شامل مالئیک انیدرید، سدیم هیدروکسید، پتاسیم



شکل ۱: مکانیزم پیوند خوردن مالئیک انیدرید روی نانو الیاف [۲۳]

هیدروکسید از شرکت مرک تهیه شدند.

۲) روش‌ها

به منظور استتیل کردن نانو الیاف، ابتدا ۴ گرم سوسپانسیون ۲٫۵٪ وزنی الیاف سلولزی در مخلوط آب و اتانول تهیه شد. واکنش استتیل کردن یک واکنش برگشت پذیر بوده به همین دلیل از طریق تبادل حلال به استون توسط سانتریفیوژ آب موجود را از سیستم خارج کردیم. برای اطمینان از این کار عمل سانتریفیوژ را ۳ بار به مدت ۳۰ دقیقه با دور ۴۵۰۰ انجام گرفت. سپس تبادل حلال به دی متیل فرمامید با سانتریفیوژ انجام شد. در مرحله‌ی بعدی ۱۰ میلی لیتر انیدرید استیک به سوسپانسیون موجود اضافه شد و ظرف نمونه حاوی نانو الیاف روی هم زن مغناطیسی قرار گرفت و به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۱۰۵ °C هم زده شد. در مرحله اول ابتدا سطح نانو الیاف با مالئیک انیدرید اصلاح شد و بروی سطح آن‌ها گروه‌های کربوکسیله ایجاد شد. در مرحله‌ی بعد با اضافه کردن تیونیل کلراید، زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول بر روی سطح الیاف پیوند زده شد.

برای مالئیکه کردن سطح نانو الیاف، ابتدا ۴ گرم سوسپانسیون ۲٫۵٪ وزنی الیاف سلولزی در مخلوط آب و اتانول تهیه شد. سپس تبادل حلال از مخلوط آب و الکل به استون توسط سانتریفیوژ ۲ بار هر بار به مدت ۳۰ دقیقه با دور ۶۰۰۰ انجام شد. در مرحله‌ی بعد ۰٫۶۴ گرم دی‌ایزوپروپیل آمین به ازای ۰٫۱ گرم نانو الیاف به سوسپانسیون به عنوان کاتالیزور اضافه شد. سپس مقادیر مشخص مالئیک انیدرید به ازای ۰٫۱ گرم نانو الیاف به ظرف حاوی سوسپانسیون اضافه شد و بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و در دمای ۳۰ °C به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد. در انتها ۲۴ ساعت بدون هم زن در دمای محیط ۲۳ °C قرار گرفت. سپس ۳ بار با اتانول شسته شد و در یخچال قرار گرفت. نمونه‌های NM1، NM2، NM3. واکنش مالئیکه کردن سطح نانو الیاف در شکل ۱ نشان داده شده است.

به منظور پیوند زدن زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول روی سطح نانو الیاف سلولز، ابتدا حلال سوسپانسیون حاوی ۰٫۱ گرم از نانو ذرات مالئیکه شده در اتانول با دی متیل فرمامید تبادل شد. سپس حجم سوسپانسیون به ۱۰ میلی لیتر رسانده شد و ۵ میلی لیتر تیونیل کلراید به ظرف حاوی سوسپانسیون افزوده شد. در مرحله‌ی بعد ظرف نمونه به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۲۰ °C قرار گرفت. سپس از طریق تبادل حلال با استون با استفاده از سانتریفیوژ ۳ بار شستشو داده شد و در نهایت با دی متیل فرمامید تبادل حلال داده شد و ۲۴ ساعت در یخچال قرار گرفت. در قسمت بعدی

ledo، میکروسکوپ الکترونی روبشی AIS2100، آنالیزگر خواص مکانیکی دینامیکی حرارتی Triton، پراش سنج اشعه‌ی ایکس، دستگاه تست کشش سنتام است. به منظور بررسی میزان پیوند خوردن مالئیک انیدرید بر روی نانو الیاف سلولزی از آزمون عدد اسیدی استفاده شد.

نتایج و بحث

در آزمون عدد اسیدی که یک نوع تیتراسیون معکوس است میزان مالئیک انیدرید پیوند خورده بر روی نانو الیاف سلولزی بر اساس خنثی شدنش به نسبت ۱ به ۱ با پتاسیم هیدروکسید اضافه شده با توجه به رابطه‌ی (۱) و (۲) بدست می‌آید [۴۷].

$$\text{Acid number} \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{mL KOH} \cdot \text{N KOH} \cdot 98.06}{\text{g cellulose}} \quad (1)$$

$$\% \text{MA} \left(\frac{\text{g MA}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{Acid number} \cdot 98.06}{1.561} \quad (2)$$

در این روش به سوسپانسیون نانو الیاف مالئیکه شده پس از شستشو ۴۰ میلی لیتر محلول ۰٫۵ نرمال پتاسیم هیدروکسید در متانول اضافه شد. در ادامه سوسپانسیون را با هم زن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت هم زده و سپس ۲۴ ساعت در یخچال قرار گرفت تا پتاسیم هیدروکسید با مالئیک پیوند خورده خنثی شد. در مرحله‌ی بعد به ظرف چند قطره فنول فتالین اضافه شد و آن با ۴۰ میلی لیتر محلول ۰٫۵ نرمال اسید کلریک تیترا شد.

سطح نانو الیاف برای رسیدن به بیشترین درجه پیوند و در عین حال حفظ ساختار نانو الیاف مالئیکه شد. درصد مالئیکه شدن نانو الیاف با استفاده از رابطه‌ی (۱) و (۲) محاسبه شد و در جدول ۲ قرار داده شد. درجه‌ی استخلاف در نانو الیاف استیلته شده (شکل ۲) با روش تیتراسیون معکوس تعیین شد.

وزن پلی اتیلن گلیکول استخراج شده توسط اتانول پس از خشک کردن توسط روابط ۳ و ۴ اندازه گیری شد. در این روابط A، حجم هیدروکسید سدیم مصرف شده (mL) در آزمون با نمونه، B، حجم هیدروکسید مصرف شده در آزمون بدون نمونه (mL)، C، حجم اسید

مقدارهای مشخصی از پلی اتیلن گلیکول به ازای ۰٫۱ گرم نانو الیاف مالئیکه شده به سوسپانسیون اضافه شد. سپس سوسپانسیون حاصل به مدت ۴۴ ساعت در دمای ۸۰ °C توسط هم زن مغناطیسی هم زده شد. در حین هم خوردن چند قطره تتراهیدرو فوران هم به ظرف نمونه اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در یخچال قرار گرفت. نمونه‌های NP1، NP2، NP3.

برای تهیه‌ی نانو کامپوزیت‌ها، در این مرحله ۰٫۱ گرم سوسپانسیون حاوی نانو الیاف استیلته شده و ۰٫۱ گرم سوسپانسیون حاوی نانو الیاف پیوند خورده با پلی اتیلن گلیکول تهیه شد. سپس برای هر دو سامانه، تبادل حلال به کلروفرم داده شد. با اضافه کردن کلروفرم حجم هر دو سوسپانسیون به ۳۰ میلی لیتر رسانده شد و هر کدام در ظروف جداگانه به مدت ۴ دقیقه سونیکیت شدند. در مرحله‌ی بعدی ۰٫۹۹ گرم پلی لاکتیک اسید در ۱۵ میلی لیتر کلروفرم به مدت ۴ ساعت توسط هم زن، هم زده شد تا به طور کامل حل شود. سپس حجم‌های مختلف از سوسپانسیون‌های حاوی نانو الیاف استیلته شده و پیوند خورده با پلی اتیلن گلیکول به پلی لاکتیک اسید محلول در کلروفرم اضافه شدند. به گونه‌ای که وزن نانو الیاف اضافه شده ۱٪ وزنی، فیلم‌ها نهایی را شامل شد. پس از اضافه کردن نانو الیاف به پلی لاکتیک اسید محلول در کلروفرم، نمونه‌ها به مدت ۲ دقیقه مجدداً سونیکیت شدند و بعد از آن برای جدا شدن حلال و تشکیل فیلم به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفتند. برای اطمینان از خروج تمامی کلروفرم موجود، تمامی نمونه‌ها به مدت ۱ هفته در آون خلا در دمای ۲۵ °C قرار گرفتند. به منظور بهبود پراکنش نانو الیاف سلولز در پلی لاکتیک اسید ۳ میلی لیتر استون به پلی لاکتیک اسید محلول در کلروفرم اضافه شد. کد و مشخصات نانو ذرات تهیه شده در جدول ۱ آورده شده است.

آزمون‌ها

دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش طیف سنج مادون قرمز Bomem ساخت کانادا، گرماسنجی روشی تفاضلی Metter-To-

جدول ۱: مشخصات نمونه های تهیه شده

نمونه‌ها	نانو الیاف (gr)	نانو الیاف استیلته شده (gr)	نانو الیاف پیوند خورده با PEG (gr)	پلی لاکتیک اسید (gr)
پلی لاکتیک اسید خالص	-	-	-	1
P/CNF	0.01	-	-	0.99
P/AC CNF	-	0.01	-	0.99
P/ CNF-g-PEG	-	-	0.01	0.946
P/AC CNF & CNF-g-PEG	-	0.005	0.005	0.968

جدول ۲: درصد پیوند خوردن مالئیک انیدرید روی سطح نانو الیاف

نمونه ها	نانو الیاف (gr)	مالئیک انیدرید (gr)	درصد پیوند خوردن مالئیک	PEG مورد نیاز برای پیوند خوردن (gr)
NM1	۰٫۱	۱	٪۹	۰٫۱۶
NM2	۰٫۱	۲	٪۱۷	۰٫۳۱
NM3	۰٫۱	۳	٪۲۴	۰٫۴۴

زنجیره‌های پلی اتیلن گلیکول روی سطح افزایش پیدا می‌کند. از طرف دیگر در مقادیر بالای مالئیکه شدن (۲۴٪) فقط افزایش (۰,۳۱) گرمی) در پیوند خوردن مشاهده شد، دلیل آن هم می‌تواند ایجاد ممانعت فضایی برای گروه‌های مالئیک آزاد موجود بر روی سطح و نواحی زیرین نانوالیاف در اثر زنجیره‌های پلی اتیلن گلیکول پیوند خورده باشد. که باعث کور شدن گروه‌های مالئیک سطحی شده و از افزایش درصد پیوند خوردن جلوگیری می‌کنند. به همین دلیل درصد بالای مالئیکه شدن سطح بالاتر از (۲۴٪) به دلیل تخریب نواحی بلورین کاهش طول و خواص مکانیکی الیاف افزایش کسر وزنی زنجیره‌های پلی اتیلن گلیکول آزاد و افت خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصله مطلوب نیستند. البته باید توجه داشت در این روش پیوند زدن (-grafting to) به دلیل حجیم بودن زنجیره‌های پلیمر بازدهی بالایی ندارد و دانسیته‌ی اتصالات تشکیل شده بروی سطح نسبت به روش (-grafting from) پایین تر می‌باشد. با توجه به دلایل بالا از نمونه NP3 در تهیه ی نانو کامپوزیت استفاده شد.

شکل (۳) طیف مادون قرمز نانو الیاف سلولز خالص و استیل شده را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در 2894 و 3454 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل آزاد مولکول سلولز و کششی گروه‌های C-H سلولزی می‌باشد. همانطور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود پیک جذب مشاهده شده در 1161 و 597 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی غیر متقارن C-O- و گروه‌های هیدروکسیل الکلی می‌باشد [۵۲-۱۷].

در طیف مادون قرمز نانو الیاف سلولزی استیل شده وجود گروه‌های استیل مشهود است. برای مثال کشش مربوط به گروه‌های کربونیل C=O در ناحیه 1741 cm^{-1} و گروه‌های متیل (C=O)-CH₃ پیوند یافته در ناحیه 1377 و کشش مربوط به گروه‌های استیل C-O در ناحیه 1245 cm^{-1} بیانگر ایجاد گروه‌های استیل در الیاف سلولز است. عدم حضور پیک جذب در ناحیه 1700 cm^{-1} که مربوط به گروه‌های کربوکسیل می‌باشد، بیانگر تهی بودن نانو الیاف استیل شده از استیک انیدرید به عنوان محصول جانبی می‌باشد [۵۳-۱۷]. عدم مشاهده پیک در محدوده 1800 تا 1850 cm^{-1} نشان دهنده

کلریک در آزمون با نمونه (mL)، D حجم اسید کلریک بدون نمونه (mL)، N_a نرمالیتته‌ی اسید کلریک، N_b نرمالیتته‌ی هیدروکسید سدیم و W وزن نمونه نانو الیاف سلولزی (g) است [۴].

$$\text{Acetyl}(\%) = ((D-C)N_a + (A-B)N_b) * (4.035/W) \quad (3)$$

$$DS = (3.86 * \text{Acetyl}(\%)) / (102.4 - \text{Acetyl}(\%)) \quad (4)$$

درجه استخلاف (جایگزین شدن گروه‌های استیل به جای هیدروکسیل) و درصد استیل شده با توجه به روابط (۳) و (۴) برای نانو الیاف استیل شده 13.77 و 0.6 بدست آمد. استیل شده کمتر از 4.5 ٪ فقط منجر به استیل شدن زنجیره‌های سطحی می‌شود [۱۴]. که تاثیر زیادی بر تخریب و ریز شدن الیاف ندارد ولی از این مقدار بالاتر، به دلیل استیل شدن زنجیره‌های زیرین، تخریب نواحی بلورین و کاهش طول برای الیاف مشاهده می‌شود [۱۷-۱۴].

علاوه بر این، درصد پیوند خوردن بر اساس رابطه ی (۵) محاسبه شد. بر اساس این رابطه W وزن پلی اتیلن گلیکول اضافه شده بر اساس میزان مالئیکه شدن سطح و W₁ وزن پلی اتیلن گلیکول استخراج شده می‌باشد.

میزان پلی اتیلن گلیکول بر اساس عدد اسیدی نمونه‌های تهیه شده اضافه شده و از رابطه‌ی (۶) محاسبه شد.

$$X(\text{gr PEG}) = \text{Acid number} * 1800 / 98.06 * W \quad (6)$$

در این رابطه W وزن نانو الیاف بر حسب گرم و X میزان پلی اتیلن گلیکول مورد نیاز بر حسب گرم برای واکنش با گروه‌های مالئیک پیوند خورده بر روی نانو الیاف می‌باشد.

درصد پیوند زنجیره‌های پلی اتیلن گلیکول روی سطح نانو الیاف، از طریق وزن کردن پلی اتیلن گلیکول حل شده در اتانولی که برای استخراج از فیلم نانو سلولزی استفاده شده بود، با استفاده از رابطه (۳) بدست آمد. که در جدول (۳) گزارش شده است.

مشاهده شد که با افزایش میزان مالئیکه شدن سطح نانو الیاف، به دلیل ایجاد گروه‌های کربوکسیل سطحی، میزان پیوند خوردن

شکل ۲: مکانیزم استیل شدن سطح نانو الیاف سلولز به وسیله ی انیدرید استیک [۱۷-۱۳]



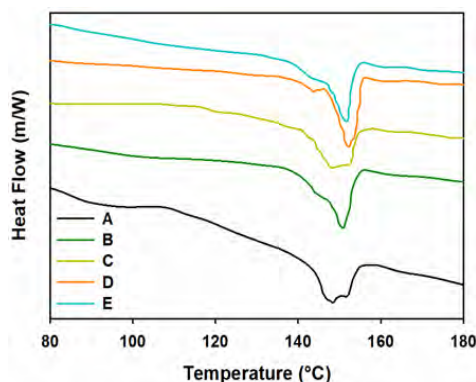
جدول ۳: درصد پیوند پلی اتیلن گلیکول بر روی سطح الیاف

نمونه‌ها	نانو الیاف سلولز (gr)	مالئیک انیدرید (gr)	پلی اتیلن گلیکول اضافه شده (gr)	درصد پیوند خوردن	پلی اتیلن گلیکول پیوند خورده (gr)
NP1	۰,۱	۱	۰,۱۶	۲۷٪	۰,۰۴۲
NP2	۰,۱	۲	۰,۲۱	۲۸٪	۰,۱۱۸
NP3	۰,۱	۳	۰,۲۴	۲۴٪	۰,۱۴۹

استیله شدن پیوند های هیدروژنی بین نانو الیاف کاهش پیدا می کند بنابراین پراکنش نانو الیاف در ماتریس پلیمری بهبود پیدا می کند و سطح بیشتری از نانو الیاف در تماس با ماتریس پلیمری قرار می گیرند. در نانو کامپوزیت حاوی نانو الیاف پیوند خورده با پلی اتیلن گلیکول دمای شروع پیک به دماهای پایین تر منتقل شده است که می تواند نشان دهنده تشکیل کریستال های β بر اساس مشاهدات سینگ و همکاران در فصل مشترک باشد [۳]. در اثر ایجاد ممانعت فضایی حاصل از زنجیرهای پیوند خورده بر روی سطح نانو الیاف، پراکنش نانو الیاف در سامانه بهبود پیدا می کند. از طرف دیگر زنجیرهای پلی لاکتیک اسید در تماس با زنجیرهای پیوند خورده ی پلی اتیلن گلیکول بر روی سطح نانو الیاف قرار می گیرند. که باعث ایجاد یک فصل مشترک در سیستم می شود. که سطح نانو الیاف را به یک بستر مناسب برای تشکیل کریستال های β تبدیل می کند. به دلیل ناپایداری بودن زنجیرهای پلی لاکتیک اسید در کریستال های β از لحاظ ترمودینامیکی، این کریستال ها پایداری حرارتی کمی داشته و در دمای پایین تر نسبت به کریستال های α ذوب می شوند [۳].

در نمونه ی حاوی نانو الیاف استیله شده و پیوند خورده با پلی اتیلن گلیکول به نسبت های وزنی ۰.۵% و ۰.۵% درصد بلور و دمای ذوب بلورها از نمونه ی P/AC CNF بالاتر و از نمونه ی P/CNF-g-PEG پایین تر است که نشان می دهد وجود نانو الیاف استیله مانع رشد بلورها و وجود نانو الیاف پیوند خورده باعث رشد بلورها می شوند. یعنی می توان با استفاده از نانو الیاف استیله شده اندازه ی بلورها در نانو کامپوزیت پلیمری را کنترل کرد. از طرف دیگر پایین ماندن شروع دمای ذوب می تواند نشان دهنده ی وجود کریستال β در نمونه ی P/AC CNF & CNF-g-PEG باشد.

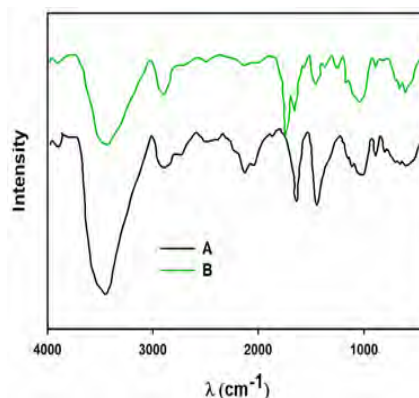
بررسی ضخامت بلورهای نانو کامپوزیت های تهیه شده و ارتباط آن ها با نانو الیاف با استفاده از پراش پرتو ایکس انجام شد. برای بررسی ضخامت کریستال ها از رابطه ی شریبر استفاده شد. اضافه کردن نانو الیاف سلولزی به ماتریس پلیمری باعث افزایش شدت پیک در ۱۶۶۶ درجه برای تمامی نمونه ها شده است که نشان دهنده ی افزایش بلورینگی نانو کامپوزیت های تهیه شده می باشد. به استثنای



شکل ۴: منحنی های DSC رفت برای (A) پلی لاکتیک اسید خالص، (B) P/CNF، (C) P/AC CNF و (D) P/CNF-g-PEG و (E) P/AC CNF & CNF-g-PEG

خروج مالٹیک واکنش نداده در حین شست و شو از نانو الیاف می باشد. پیک مشاهده شده در محدوده 600 cm^{-1} می تواند مربوط به پیوندهای C-C ایجاد شده باشد. پیک جذب مشاهده شده در ناحیه 1722 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-O استری می باشد [۲۳] که حضور آن نشان دهنده ی افزایش پیوندهای استری در اثر پیوند خوردن زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول با سطح نانو الیاف می باشد. افزایش ارتفاع و سطح زیر پیک در ناحیه 1060 cm^{-1} می تواند تایید کننده افزایش پیوندهای استری در اثر پیوند زنجیرهای پلیمر با سطح الیاف باشد [۵۴].

برای بررسی تاثیر نانو الیاف سلولزی بر روی بلورینگی ماتریس پلیمری از گرماسنجی روبشی تفاضلی و پراش پرتو ایکس استفاده شد. نتایج حاصل از تست DSC مشاهده شد که با اضافه شدن نانو الیاف سلولزی به ماتریس پلیمری درصد بلورینگی و دمای ذوب نمونه ها افزایش می یابد. افزایش بلورینگی نانو کامپوزیت موجود و عدم مشاهده پیک کریستالیزاسیون سرد در برگشت می تواند نشان دهنده عملکرد هسته زا بودن نانو سلولز باشد، که باعث افزایش دانسیته هسته گذاری و افزایش درصد بلورینگی نمونه ها می شود. مشاهدات فوق با مشاهدات دینگ و سانگ مطابقت دارد [۳۹-۳۶]. پایین تر بودن دمای ذوب در نانو کامپوزیت حاوی نانو الیاف سلولزی استیله شده نسبت به نانو کامپوزیت حاوی نانو الیاف سلولز می تواند نشان دهنده ریز شدن بلورهای نمونه ی AC CNF باشد. به طور کلی به دلیل پایین بودن سطح انرژی حرارتی زنجیرهای پلی لاکتیک اسید، روند هسته گذاری به دلیل بالا بودن سرعت هسته گذاری به سرعت در سیستم انجام می شود. با این حال، به دلیل پایین بودن سطح انرژی حرارتی زنجیرها، تحرکات زنجیری و رشد بلور به سختی انجام می شود. از طرف دیگر در روش حلالی، چون حلال خود به عنوان یک عامل نرم کننده عمل می کند باعث افزایش حجم آزاد در سامانه شده و در نتیجه موجب افزایش سطح انرژی حرارتی سامانه می شود. به همین دلیل بلورینگی پلی لاکتیک اسید کامل شده و در منحنی های DSC پیک کریستالیزاسیون (T_c) مشاهده نمی شود به استثنای نانو کامپوزیت حاوی نانو الیاف استیله شده. در این نمونه در اثر

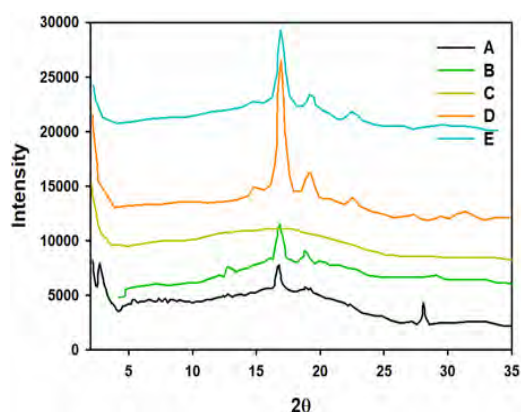


شکل ۵: طیف مادون قرمز (A) نانو الیاف سلولز (B) نانو الیاف استیله شده

درجه نشان دهنده ی وجود کریستال های α در می باشد. البته باید توجه کرد که وجود نانو الیاف استیلته شده در نمونه P/AC CNF و P/CNF-g-PEG & بلورینگی نمونه را نسبت به P/CNF-g-PEG محدود می کند.

جدول ۴ زاویه تماس را برای نانو الیاف سلولز و سلولز استیلته شده نشان می دهد. نتایج نشان می دهد استیلته کردن سطح نانو ذرات خواص سطح الیاف از آب دوست به آب گریز تغییر می دهد که می تواند نشان دهنده ی بهبود سازگاری نانو الیاف با ماتریس پلی لاکتیک اسید باشد.

تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی (شکل ۶) نشان داد که با اضافه شدن نانو الیاف سلولزی به ماتریس پلی لاکتیک اسید، به دلیل عدم پراکنش مناسب نانو الیاف و تشکیل کلوخه، نمونه از خود رفتار شکننده نشان می دهد و سطح شکست کاملاً صاف مشاهده می شود. با اضافه شدن نانو الیاف اصلاح شده به دلیل بهبود چقرمگی ماتریس پلیمری، سطح شکست ناهموار برای نانو کامپوزیت های حاصل مشاهده می شود. برای نمونه ی حاوی نانو الیاف سلولزی استیلته شده، بیشترین میزان ناهمواری سطحی در تصاویر میکروسکوپی مشاهده می شود. در تصاویر SEM نمونه حاوی نانو الیاف پیوند خورده با پلی اتیلن گلیکول ناهمواری های سطحی کمتری مشاهده می شود. به دلیل پایین بودن درصد پیوند خوردن زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول روی سطح نانو الیاف، وجود کلوخه در تصاویر SEM نمونه P/CNF-g-PEG و مانع از رسیدن به ازدیاد طول های بالا می شود. از طرف دیگر تغییر



شکل ۵: منحنی های XRD رفت برای (A) پلی لاکتیک اسید خالص، (B) P/CNF، (C) P/AC CNF و (D) P/CNF-g-PEG و (E) CNF-g-PEG

نمونه حاوی نانو الیاف سلولزی استیلته شده که در طیف XRD آن هیچ پیکی مشاهده نشده است. عدم مشاهده پیک و یا پهن شدن شدید پیک در طیف نمونه حاوی نانو الیاف سلولزی استیلته شده نشان دهنده ی عدم بلورینگی نمونه یا باریک شدن شدید بلورهای نمونه ی مورد نظر می باشد. با توجه به نتایج DSC میزان بلورینگی برای نانو کامپوزیت P/AC CNF برابر با ۲۰٪ گزارش شده است. پس می توان نتیجه گرفت باریک شدن شدید بلورها و ریز شدن آن ها موجب عدم مشاهده ی پیک در طیف XRD برای نمونه ی مورد نظر شده است. ریز شدن بلورها می تواند در اثر جذب زنجیرهای پلیمر بر روی نانو الیاف پس از استیلته شدن رخ دهد. زیرا در اینصورت با کاهش تحرکات زنجیری بر اثر جذب شدن سرعت رشد بلورها به شدت کاهش پیدا می کند.

در طیف XRD نانو کامپوزیت حاوی نانو الیاف پیوند خورده با پلی اتیلن گلیکول افزایش شدت پیک در ۱۶,۶۶ درجه و باریک شدن آن مشاهده می شود، که نشان دهنده افزایش درصد بلورینگی نمونه و افزایش ضخامت بلورها می باشد. ایجاد فصل مشترک حاوی زنجیرهای پیوند خورده ی پلی اتیلن گلیکول، زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول آزاد و زنجیرهای پلی لاکتیک اسید باعث افزایش انرژی حرارتی زنجیرهای پلی لاکتیک اسید در اطراف فصل مشترک شده و ضخامت بلورها در این نواحی افزایش پیدا می کند. وانگ و همکاران مشاهده کردند که به دلیل تمایل ترمودینامیکی، بخشی از زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول آزاد در حین تشکیل بلور به مناطق غنی از پلی اتیلن گلیکول در سطح نانوالیاف در نانو کامپوزیت مهاجرت می کنند [۲۱]، زیرا بلورینگی نیز خود جدایی فازی به حساب می آید و منجر به شکل گیری فصل مشترکی در سیستم می شود که قابلیت انعطاف و اتلاف بالایی دارد. بالا بودن انرژی حرارتی سیستم در این نواحی به سبب وجود زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول آزاد و بهبود برهمکنش نانو الیاف با زنجیرهای پلی لاکتیک اسید در اثر پیوند خوردن زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول، سطح نانو الیاف را به یک بستر ایده ال برای رشد کریستال ها β تبدیل می کند. پیک مشاهده شده در طیف XRD برای نمونه های P/AC CNF & P/CNF-g-PEG در ۳۱,۲۳ درجه می تواند نشان دهنده ی تشکیل این نوع کریستال ها باشد. سایر پیک های مشاهده شده در طیف حاصل از نانو کامپوزیت های تهیه شده در محدوده های ۱۶,۷ و ۱۹,۱ و ۲۹,۱۴

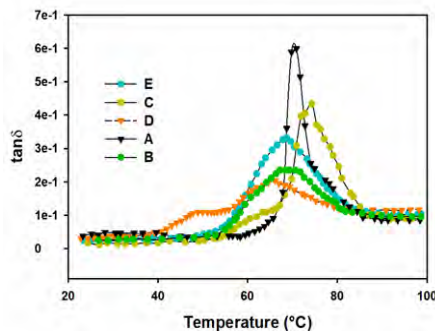
جدول ۴: زاویه تماس برای فیلم های تهیه شده

پلی لاکتیک اسید خالص زاویه ی تماس (۱۵۸ درجه)	نانو الیاف سلولز زاویه ی تماس (۱۱۱ درجه)	نانو الیاف سلولز استیلته شده زاویه ی تماس (۱۱۵ درجه)

سطح نانوالیاف می‌باشد. در منحنی نانو کامپوزیت P/CNF-g-PEG ارتفاع پیک $\tan\delta$ نسبت به نمونه‌ی حاوی نانو الیاف سلولز کاهش یافته‌است، که می‌تواند به دلیل بهبود پراکنش نانو الیاف با طول بالاتر (نسبت سطح به حجم بالاتر)، عدم انعطاف پذیری نانو الیاف به دلیل حفظ ساختار و درشت شدن بلورهای ماتریس پلیمری باشد. همچنین انتقال پیک $\tan\delta$ به دمای پایین‌تر در اثر وجود زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول مشاهده می‌شود. شانه‌ی مشاهده شده برای نانو کامپوزیت P/CNF-g-PEG در دماهای پایین می‌تواند نشان دهنده‌ی تشکیل کریستال‌های β در سیستم باشد. وجود کریستال‌های β می‌تواند باعث افزایش استحکام کششی و مدول ذخیره شود ولی به دلیل پایداری ترمودینامیکی پایین خود را به صورت شانه در منحنی $\tan\delta$ نشان می‌دهد [۳]. شانه‌ی ایجاد شده در نمونه‌ی حاوی نانو الیاف استیله نیز می‌تواند مربوط به ریز شدن بسیار زیاد بخشی از نواحی بلورین باشد. در نانو کامپوزیت P/AC CNF & CNF-g-PEG به دلیل کاهش سطح انرژی زنجیرها در اثر ورود نانو الیاف استیله شده کریستال‌های β به سختی و به مقدار ناچیزی تشکیل می‌شوند به گونه‌ای که شانه دیگر در منحنی $\tan\delta$ مشاهده نمی‌شود.

۴ نتیجه گیری

در این پژوهش اصلاح نانو الیاف سلولزی با دو روش استیله کردن و اتصال پلی اتیلن گلیکول روی سطح نانو الیاف انجام گرفت. حفظ ساختار بلورین نانو الیاف در نتایج XRD برای نانو الیاف پیوند خورده با پلی اتیلن گلیکول مشاهده شد. درصد پیوند خوردن نانوالیاف پایین است. به همین دلیل تمام پیوندهای هیدروژنی بین نانو الیاف از بین نمی‌رود. و الیاف رفتار شکننده از خود نشان می‌دهند. که باعث ایجاد کلوخه در ماتریس پلی لاکتیک اسید می‌شود. به دلیل وارد شدن زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول با انرژی‌های حرارتی بالا، درصد بلورینگی و اندازه‌ی بلورهای نانو



شکل ۷) نتایج حاصل از تست آنالیز حرارتی مکانیکی برای (A) پلی لاکتیک اسید خالص، (B) P/AC CNF، (C) P/AC CNF، (D) P/CNF-g-PEG و (E) P/AC CNF & CNF-g-PEG

شکل پلاستیک و عدم وجود کلوخه در تصاویر SEM گرفته شده در نمونه P/AC CNF به چشم می‌خورد. در نانو کامپوزیت P/AC CNF & CNF-g-PEG تغییر شکل پلاستیک کمتری از نمونه P/AC CNF مشاهده می‌شود. همچنین کلوخه‌های ناشی از نانوالیاف مشاهده می‌شود که مانع از تغییر شکل پلاستیک بالا در نمونه می‌شوند این وجود با توجه به تصاویر SEM به نظر می‌رسد اندازه‌ی کلوخه‌ها کاهش پیدا کرده است که می‌تواند به دلیل بهبود سازگاری نانو الیاف پیوند خورده با ماتریس پلیمری در اثر ورود نانو الیاف استیله شده و کاهش درصد وزنی نانو الیاف پیوند خورده با پلی اتیلن گلیکول در سیستم باشد. وجود حفره‌های بزرگ در نمونه‌های حاوی نانو الیاف پیوند خورده با پلی اتیلن گلیکول می‌تواند به دلیل قابلیت تغییر شکل بالای فصل مشترک ایجاد شده در نانو کامپوزیت حاصل باشد. که به دلیل وجود زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول آزاد در این نواحی، قبل از پاره شدن، به میزان بالایی تغییر شکل پیدا می‌کنند و در نهایت از فصل مشترک خارج می‌شوند و حفره به شدت بزرگ شده و باعث تمرکز تنش و پاره شدن فیلم می‌شود.

در منحنی‌های مربوط به $\tan\delta$ (شکل ۷) با اضافه کردن نانوالیاف سلولزی، ارتفاع پیک $\tan\delta$ نسبت به پلیمر خالص کاهش پیدا کرده‌است، که نشان دهنده برهمکنش نسبی بین نانو الیاف و زنجیرهای پلیمر می‌باشد. همانطور که در شکل ۷ دیده می‌شود با اضافه کردن نانو الیاف استیله شده به ماتریس شدت پیک در منحنی $\tan\delta$ افزایش می‌یابد. همچنین، یک شانه نسبت به نانوالیاف اصلاح نشده نیز مشاهده می‌شود. ریز شدن بلورها، منعطف عمل کردن نانو الیاف و کاهش نسبت سطح به حجم نانو الیاف در اثر کاهش طول الیاف حین استیله شدن می‌تواند دلیل این پدیده باشد. علاوه بر این، پیک $\tan\delta$ به دمای بالاتر منتقل شده‌است که نشان دهنده‌ی جذب شدن زنجیرها روی

نمونه‌ها	۲ میکرومتر	۳۰ میکرومتر
پلی لاکتیک اسید خالص		
P/CNF		
P/AC CNF		
P/AC CNF-g-PEG		
P/AC CNF & CNF-g-PEG		

شکل ۶) تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌ها

۵ مراجع

- [1] Y. H. M. M. P. D. Raquez, "Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Center of Innovation and Research in Materi," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, p. 1504–1542, 2013.
- [2] حاجی بیگی م؛ شعبانیان م، بهبود خواص عبور دهی بخار آب و اکسیژن فیلم های پلی لاکتیک اسید با استفاده از پلیمر شبکه ای تهیه شده از ۲-آکریل آمیدو-متیل پروپان سولفونیک اسید، نشریه مواد پیشرفته و پوشش های نوین، ۵، ۱۸، ۱۳۹۵
- [3] مرآتی ع؛ لطیفی م؛ زمانی ف؛ قنبری آلتاق ح؛ نادى پور ف، افزایش آبدوستی لایه ی نانولیفی الکتروسیسی شده پلی لاکتیک گلایکولیک اسید، نشریه مواد پیشرفته و پوشش های نوین، ۵، ۲۰، ۱۳۹۶
- [4] زمانی ف؛ امای تهران م، تولید لایه نانولیفی زیست سازگار رسانا آمیزه پلیمرهای PLGA/PCL/PANI نشریه مواد پیشرفته و پوشش های نوین، ۶، ۲۲، ۱۳۹۶
- [5] T. S. S. K. T. I. Shuji Fujisawa, "Surface Engineering of Ultrafine Cellulose Nanofibrils toward," *Biomacromolecules*, vol. 14, p. 1541–1546, 2013.
- [6] L. M. Cintil Jose Chirayil, "REVIEW OF RECENT RESEARCH IN NANO CELLULOSE PREPARATION FROM DIFFERENT LIGNOCELLULOSIC FIBERS," *Mater. Sci*, vol. 37, pp. 20-28, 2014.
- [7] J. G. A.K. Bledzki, "Composites reinforced with cellulose based fibres," *Prog. Polym*, vol. 24, p. 221–274, 1998.
- [8] J. B. Gilberto Siqueira, "Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation Properties and Applications," *Polymers*, vol. 37, pp. 728-765, 2010.
- [9] X. W. ., L. Yihong Wang, "Homogeneous Isolation of Nanocellulose from Cotton Cellulose by High Pressure Homogenization," *Materials Science and Chemical Engineering*, vol. 1, pp. 49-52, 2013.
- [10] M. N. B. Karim Missoum, "Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review," *materials*, vol. 6, pp. 1745-1766, 2013.
- [11] A. Isogai, "Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials," *Wood Sc*, vol. 59, p. 449–459, 2013.
- [12] Y. D. H.P.S. Abdul KhaliL, "Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 99, p. 649–665, 2014.
- [13] M. M. A. Mohammad Tajul Islam, "REVIEW on MODIFICATION of NANOCELLULOSE for APPLICATION in COMPOSITES," *International Journal of Innovative Research in Science Engineering and Technology*, vol. 2, no. 10, 2013.
- [14] M. B. Alireza Ashori, "Solvent-free acetylation of cellulose nano fiber for improving compability and dispersion," *Carbohydrate Polymers*, vol. 6, p. 369–375, 2014.
- [15] A. P. M. ., M. A. Mehdi Jonoobi, "A Comparison of Modified and Unmodified Cellulose Nanofiber Reinforced Poly(lactic acid) (PLA) Prepared by Twin Screw Extrusion," *J Polym Environ*, vol. 20, pp. 991-997, 2012.
- [16] K. a. K. Mindaugas Bulota, "Acetylated Microfibrillated Cellulose as a Toughening Agent in Poly(lactic acid)," *Applied Poly*

کامپوزیت تهیه شده افزایش پیدا می کند. به دلیل وجود زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول آزاد در فصل مشترک، فصل مشترک قابلیت تغییر شکل بالا پیدا می کند. کاهش طول نانو الیاف در اثر استیله شدن و کاهش گره خوردگی نانو الیاف که باعث باز شدن کلوخه ها می شود و در تصاویر SEM نمونه های تهیه شده کلوخه مشاهده نشد. در نانو الیاف پیوند خورده با پلی اتیلن گلیکول، به دلیل ممانعت فضایی ایجاد شده برای گروه های مالتیکه ای ایجاد شده، درصد مالتیکه شدن سطح برای حفظ ساختار بلورین نانو الیاف و حفظ خواص مکانیکی نانو الیاف بهینه شد. کاهش پیوندهای هیدروژنی بین نانو الیاف و منقطع عمل کردن آن ها در اثر استیله شدن که در آزمون خواص مکانیکی حرارتی به صورت افزایش $\tan\delta$ و افت مدول ذخیره مشاهده شد. افت خواص مکانیکی نانو الیاف در اثر تخریب مناطق بلورین و ریز شدن بلورها که در نتایج DSC و XRD هم مشاهده شد.

- posite," *Polymer Testing*, vol. 35, pp. 73-79, 2014.
- [34] K. a. K. Mindaugas Bulota, "Acetylated Microfibrillated Cellulose as a Toughening Agent in Poly(lactic acid)," *Applied Polymer Science*, vol. 126, p. E448-E457, 2012.
- [35] R. K. C. WeiDan Ding, "Non-isothermal crystallization behaviors of poly(lactic acid)/cellulose nanofiber composites in the presence of CO₂," *European Polymer Journal*, vol. 71, pp. 231-247, 2015.
- [36] A. N. N. Lisman Suryanegara, "The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites," *Composites Science and Technology*, vol. 69, p. 1187-1192, 2009.
- [37] W. L. Xiuju Zhang, "Studies on confined crystallization behavior of nanobiocomposites consisting of acetylated bacterial cellulose and poly (lactic acid)," *Thermoplastic Composite Materials*, vol. 26, p. 346-361, 2011.
- [38] K. T. Yanan Song, "Crystallization behavior of poly(lactic acid)/microfibrillated cellulose composite," *Polymer*, vol. 54, p. 3417, 2013.
- [39] Y. X. Yaming Wang, "Nucleation density reduction" effect of biodegradable cellulose acetate butyrate on the crystallization of poly(lactic acid)," *Materials Letters*, vol. 2014, p. 85-88, 128.
- [40] Y. S. Jing-Hui Yang, "Synergistic Effect of Poly(ethylene glycol) and Graphene Oxides on the Crystallization Behavior of Poly(L-lactide)," *APPL. POLYM.*, vol. 130, pp. 3498-3508, 2013.
- [41] C. Q. Q. Z. Xiaoling Gao, "Brittle-Ductile Transition and Toughening Mechanism in POM/TPU/CaCO₃ Ternary Composites," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 289, pp. 41-48, 2004.
- [42] F. L. L. J. Xuezhu Xu, "Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents," *Appl. Mater.*, vol. 25, pp. 831-826, 2013.
- [43] A. Galeski, "Strength and toughness of crystalline polymer systems," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, p. 1643-1699, 2003.
- [44] S. B. J.-F. C. A.N. Frone, "Cellulose Fiber-Reinforced Poly-lactic Acid," *POLYMER COMPOSITES*, vol. 8, pp. 976-985, 2011.
- [45] T. Z. Philippe Tingaut, "Synthesis and Characterization of Bi-nanocomposites with Tunable Properties from Poly(lactic acid) and Acetylated Microfibrillated Cellulose," *Biomacromolecules*, vol. 11, p. 454-464, 2010.
- [46] S. B. L. Sung Wook Hwang, "Grafting of maleic anhydride on poly(L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties," *Polymer Testing*, vol. 31, p. 333-344, 2012.
- [47] L. C. J. M. A. Segal, "An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer," *Textile Research*, vol. 29, pp. 786-794, 1959.
- [48] U. a. G. N. Holzwarth, "The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation,'" *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 534-534, 2011.
- [17] S. L. M. J. Tingju Lu, "Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly(lactic acid) composites," *Composites*, vol. 62, pp. 191-197, 2014.
- [18] A. P. Mercedes Peltzerm, "Surfacemodification of cellulose nanocrystals by grafting with poly(lactic acid)," *Polym Int*, vol. 63, p. 1056-1062, 2013.
- [19] D. P. Istva 'n Siro, "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials," *Cellulose*, vol. 17, pp. 459-494, 2010.
- [20] W. Z. Jiwen Wang, "Poly(Ethylene Glycol) Grafted Starch Introducing a Novel Interphase in Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol)/Starch Ternary Composites," *J Polym Environ*, vol. 20, p. 528-539, 2012.
- [21] K. O. Daniel Bondeson, "Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol," *Composites*, vol. 38, p. 2486-2492, 2007.
- [22] X. D. Z. Zhao Qian Li, "Preparation and Characterization of Bacterial Cellulose/Polylactide Nanocomposites," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 49, p. 141-146, 2010.
- [23] L. J. a. B. R. Farrington D.W., *Poly(lactic acid) Fibres, Biodegradable and Sustainable Fibres*, England: CRC, 2005.
- [24] H. B. A. a. I. Y. A. Abdul Khalil, "Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, pp. 963-979, 2012.
- [25] H. M. L. H. a. P. C. Saeidlou S., "Poly(lactic acid) Crystallization," *J. Prog. Polym. Sci.*, vol. 12, no. 37, pp. 1657-1677, 2012.
- [26] M. L. Elham Eslahi Nowpashani, "Production of Polylactic Acid (PLA) from Biomass: A Review," *پیشرفت*, vol. 3, pp. 66-75, 2013.
- [27] J. L. a. Z. J., "Biodegradable Polymers and Polymer Blends," *Journal of Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, vol. 10, pp. 109-128, 2013.
- [28] S. X. L. C. a. F. M. Wang N., *Synthesis, Characterization, Biodegradation, and Drug Delivery Application of Biodegradable Lactic/Glycolic Acid Polymers: I. Synthesis and Characterization*, *J. Biomat. Sci.*, Ed., 11, p. 301.
- [29] O. T. I. K. H. H. Harada M., "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.*, vol. 106, pp. 1813-1820, 2007.
- [30] N. K. J. a. W. R. H. Jung Wee Y., "Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications, *Food Technology*," *Biotechnology*, vol. 44, pp. 163-172, 2006.
- [31] M. Shima, "Biodegradation of plastics," *Curr Opin Biotech*, vol. 12, pp. 242-247, 2001.
- [32] Y. N. Dae-Young Kim, "Surface acetylation of bacterial cellulose," *Cellulose*, p. 361-367, 2002.
- [33] J. H. Ali Abdulkhani, "Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocom-

- [49] W. Z. H. Z. C. P. J. Wang, "Continuous processing of low-density, microcellular poly(lactic acid) foams with controlled cell morphology and crystallinity," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 75, p. 390-399, 2012.
- [50] N. T. P. Ö. Cetin, "Acetylation of cellulose nanowhiskers with vinyl acetate under moderate conditions," *Macromolecular Bioscience*, vol. 9, pp. 997-1003, 2009.
- [51] M. a. F. R. Adebajo, "Infrared and ^{13}C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. *Spectrochimica Acta Part A*," *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 60, pp. 449-453, 2004.
- [52] R. B. Mohamed Abdel Salam, "Synthesis and characterization of multi-walled," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, pp. 3-6, 2012.