

## خواص حرارتی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و مورفولوژی بیونانو کامپوزیت‌های پلی لاکتیک اسید (PLA)

سعید داداشی\*، سیدمحمد موسوی، زهرا امام‌جمعه و عبدالرسول ارومیه‌ای\*\*

\* نگارنده مسئول، نشانی: کرج، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، ص. پ. ۴۱۱۱، تلفن: ۰۲۶۳۲۲۴۸۸۰۴، پیام‌نگار: dadashis@ut.ac.ir

\*\* به‌ترتیب: دانشجوی دکتری؛ اساتید گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی دانشگاه تهران؛ و دانشیار پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

تاریخ دریافت: ۹۱/۵/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۹۱/۹/۱۸

### چکیده

هدف مطالعه حاضر توسعه نانوکامپوزیت‌های جدید بهبود یافته بر پایه بیوپلیمر پلی لاکتیک‌اسید (PLA) است. برای رسیدن به این هدف، نانو کامپوزیت‌های PLA با استفاده از نانوذرات رسی و سلولزی در سطوح مختلف با روش کستینگ تهیه شدند و خواص حرارتی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) و ساختار آن‌ها ارزیابی شد. نتایج آزمون حرارتی (DSC) نشان می‌دهد که نقطه انتقال شیشه‌ای (T<sub>g</sub>)، نقطه ذوب (T<sub>m</sub>) و درصد کریستالیزاسیون (χ%) PLA خالص، به ترتیب ۵۳/۸۳، ۱۵۳/۹۵ درجه سلسیوس و ۴۱/۳۶ درصد است. در اثر الحاق نانوذرات رسی، نقطه انتقال شیشه‌ای و درصد کریستالیزاسیون روند صعودی دارند در حالی که نقطه ذوب تغییر محسوسی نشان نمی‌دهد. نانو ذره سلولز میکروکریستال به دلیل ناسازگار بودن با بستر پلیمری تأثیری بر خواص حرارتی ندارد. نفوذپذیری نسبت به بخار آب در PLA خالص بالاست که با افزودن نانوذرات رسی به آن، به شدت کاهش می‌یابد. به طوری که در نمونه حاوی ۷ درصد به مقدار  $10^{-11} \times 0.92$  رسیده است. سلولز میکروکریستال (MCC) به دلیل ماهیت آب دوست بودن، منجر به افزایش چشمگیر نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها گردید. تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌ها نیز نتایج قبلی را تأیید می‌کنند.

### واژه‌های کلیدی

پلی لاکتیک‌اسید، خواص حرارتی، نانو ذره، نفوذپذیری، SEM

### مقدمه

زیست مشتق شده به دست می‌آیند (مانند پلی لاکتیک‌اسید (PLA) (Boredes *et al.*, 2009; Arora & Padua, 2010). از بین این بیوپلیمرها، PLA به دلیل ماهیت ترموپلاستیک، زیست‌تخریب‌پذیری، زیست سازگاری، مقاومت مکانیکی مناسب و فرایند آسان، پتانسیل زیادی دارد تا جایگزین پلیمرهای بر پایه ترکیبات نفتی شوند (Drumright *et al.*, 2000; Garlotta, 2001). PLA بیوپلیمر ترموپلاستیک آلیفاتیک خطی است و مونومرهای تشکیل‌دهنده آن اسید لاکتیک یا ۲- هیدروکسی پروپیونیک اسید است که از تخمیر منابع

بیوپلیمرها به‌عنوان جایگزین‌های بالقوه مواد بسته‌بندی پلاستیکی رایج هستند و به دلیل افزایش تمایل جامعه به توسعه پایدار، توجه زیادی به آن‌ها جلب شده است. بیوپلیمرها را می‌توان به چهار گروه اصلی تقسیم بندی کرد: الف) مواد مشتق از گیاهان (مانند نشاسته، سلولز، سایر پلی‌ساکاریدها، پروتئین)، ب) فرآورده‌های حیوانی (مانند پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها)، ج) فرآورده‌های میکروبی (مانند پلی‌هیدروکسی بوتیرات و زانتان) و د) پلیمرهایی که به‌طور شیمیایی از مونومرهای

در دهه اخیر روی تولید و اصلاح نانوکامپوزیت‌های PLA با استفاده از نانوذرات مختلف نظیر نانوذرات غیرآلی (Lu *et al.*, 2008)، آلوتروپ‌های کربن (Xu *et al.*, 2010)، سلولز و مشتقات آن (Okubo *et al.*, 2009) و ترکیبات رسی بررسی‌هایی شده است. از مطالعات جالب توجه و کامل در این زمینه می‌توان به کارهای سینارای و همکاران (Sinha Ray *et al.*, 2002a, 2002b, 2002c, 2002d; 2003) اشاره کرد که PLA و خواص مکانیکی، حرارتی و زیست‌تخریب‌پذیری آن را با استفاده از نانوذرات مختلف در پنج مرحله تولید و ارزیابی کرده‌اند. نتایج حاکی از بهبود چشم‌گیر ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های تولیدی است. سلولز فراوان‌ترین بیوپلیمر است و مشتقات حاصل از آن از جمله افزودنی‌هایی هستند که سال‌هاست برای تولید کامپوزیت‌ها و اخیراً نانوکامپوزیت‌های سبز تماماً زیست‌تخریب‌پذیر از ترکیب الیاف طبیعی با رزین‌های زیست‌تخریب‌پذیر به کار گرفته شده‌اند (Hubbe *et al.*, 2008). در بررسی‌های اوکوبو و همکاران (Okubo *et al.*, 2009)، فرآیند و ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های PLA با استفاده از سلولز میکروفیبریل (MFC) در سطوح مختلف ارزیابی شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزودن ۱ و ۲ درصد سلولز میکروفیبریل اثر مثبتی بر مدول و انرژی شکست دارد، در حالی که در خصوص مقاومت فیلم‌های حاصل بهبود چندانی دیده نمی‌شود. فوکوشیما و همکاران (Fukushima *et al.*, 2010)، از گرافیت منبسط شده و مونت‌موریلونایت اصلاح شده برای تولید نانوکامپوزیت‌های بهبود یافته بر پایه PLA از طریق مخلوط‌سازی مذاب استفاده کردند. گزارش این محققان بیانگر افزایش قابل توجه استحکام، پایداری حرارتی و بازدارندگی حریق در نانوکامپوزیت‌های حاصل است که بهبود خواص مکانیکی و حرارتی آن‌ها، علاوه بر ماهیت نانوذرات به توزیع یکنواخت آن‌ها نسبت داده شد در حالی که بازدارندگی حریق به اثر

کشاورزی و بقایای آن‌ها نظیر نشاسته ذرت، سیب‌زمینی و چغندر قند به دست می‌آیند (Tsuji *et al.*, 2005). در بازار پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر با توجه به کاربردهای مختلف از جمله طیفی وسیع از محصولات پزشکی، بسته‌بندی مواد غذایی، فیلم‌های مورد استفاده در کشت و صنعت، تولید الیاف، به عنوان کامپوزیت در کاربردهای فنی مانند دستگاه‌های الکترونیکی، الکتریکی، مکانیکی و یا قطعات خودرو، این پلی‌استر از موقعیت ممتازی برخوردار می‌باشد (Chiellini *et al.*, 2002; Platt, 2006).

با وجود امتیازات زیادی که PLA در مقایسه با سایر بیوپلیمرها دارد، استفاده از آن در صنعت و رقابت با پلیمرهای صنعتی با چند چالش اصلی روبه‌رو است، از جمله نفوذپذیری بالا نسبت به بخار آب و گازها، دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) پایین، پایداری حرارتی ضعیف، ترد و شکننده بودن که نیاز به بهبود این خواص ضروری می‌نماید (Cabedo *et al.*, 2006; Harada *et al.*, 2007). استفاده از نرم‌کننده‌های مناسب، ترکیب با سایر پلیمرها، بهینه‌سازی شرایط کریستالیزاسیون و استفاده از افزودنی‌های مناسب برای تولید انواع کامپوزیت‌ها از جمله راهکارهایی برای غلبه بر این مشکلات است. استفاده از ذرات نانو و تولید نانو کامپوزیت برای بهبود خواص پلیمرها، به دلیل تنوع و اثربخشی بالای این ذرات، بسیار مطرح است. نانوکامپوزیت‌ها، در ساده‌ترین حالت، هیبریدی است از یک ماتریس پلیمری تقویت شده با مواد با حداقل یک بعد در مقیاس نانو (۱۰۰-۱ نانومتر). این مواد نمودی از یک جایگزین جدید برای تکنولوژی‌های رایج برای بهبود خواص پلیمرها هستند که نسبت به پلیمرهای خالص و کامپوزیت‌های متعارف، خواص سدگری افزایش یافته و نیز استحکام مکانیکی و مقاومت حرارتی بهبود یافته‌ای را نشان می‌دهند (Sinha Ray & Okamoto, 2003a; Sinha Ray *et al.*, 2006; Sorrentino *et al.*, 2007).

خواص حرارتی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب...

**مواد شیمیایی:** کلروفورم به عنوان حلال تهیه فیلم از شرکت مرک (Merck Chemicals Co) آلمان تهیه و از اسپری سیلیکون برای چرب کردن قالبها استفاده شد.

### تهیه فیلم

فیلمهای PLA و نانوکامپوزیت‌های آن با استفاده از روش قالب‌ریزی (کستینگ) و با اندکی اصلاحات مطابق روشی که ریم و همکاران (Rhim *et al.*, 2009) توضیح داده‌اند، تهیه شدند. گرانول‌های PLA و نانوذرات، قبل از استفاده، به مدت ۲۴ ساعت در آن تحت خلأ با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شدند. مقدار مشخصی از PLA در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلروفورم به مدت ۸ ساعت با هم‌زن مگنتی هم زده شد و با هم‌گن‌کننده (هوموژنایزر) اولتراتراکس (T25-digital ultra turrax, Staufen, Germany) با سرعت ۷ تا ۸ هزار دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه هم‌وزن (همگن) گردید و سپس به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرایند اولتراسونیک (Model VCX 750, Sonics & Materials Inc., Newtown, CT, USA) قرار گرفت. پلی‌لاکتیک‌اسید کاملاً حل شده در کلروفورم روی قالب‌های شیشه‌ای آغشته به سیلیکون ریخته و فرصت داده شد تا حلال به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تبخیر شود. برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها، در کنار تهیه محلول PLA که اشاره شد، مقداری مشخص از هر یک از نانوذرات در کلروفورم ریخته و پس از به هم زدن به مدت ۸ ساعت با هم‌زن مگنتی به مدت ۱۵ دقیقه با اولتراتراکس هم‌وزن (همگن) شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرایند اولتراسونیک قرار گرفت. سپس این دو محلول با یکدیگر مخلوط و به مدت ۱۵ دقیقه با هم‌زن مگنتی، ۱۵ دقیقه با اولتراتراکس و ۳۰ دقیقه با اولتراسونیک تیمار شدند. ماده به دست آمده روی قالب‌های شیشه‌ای ریخته شد. بعد از بخار شدن حلال در دمای اتاق، فیلم‌های تهیه شده از قالب‌ها جدا و به مدت یک روز در آن با دمای حدود

تشدیدکنندگی افزودنی‌ها نیز ارتباط داشت (Fukushima *et al.*, 2010). جدیدترین بررسی روی نانوکامپوزیت‌های PLA مربوط چانگ و همکاران (Chiang *et al.*, 2012) است که از هیدروکسیدهای مضاعف لایه‌ای گاما پلی گلوتامات منیزیم/آلمینیم اصلاح شده ( $\gamma$ -LDH) در ماتریس پلیمری پلی‌ال-لاکتیک اسید (PLLA) استفاده و خواص فیزیکی، مکانیکی و پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر حاصل را بررسی کرده‌اند.

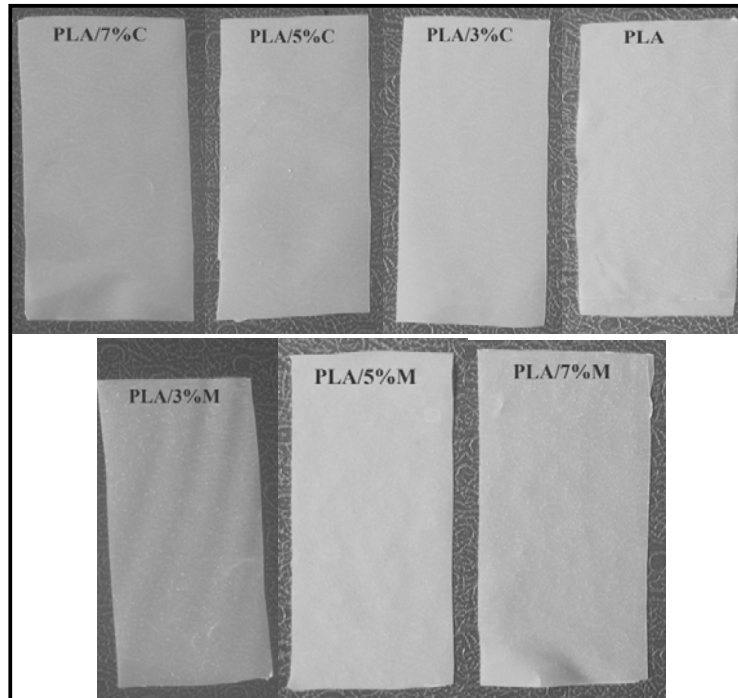
با توجه به آنچه بیان شد و چشم‌انداز پیش رو برای نانوکامپوزیت‌ها و بیوپلیمرها، در پژوهش حاضر دو موضوع زیر بررسی شده است: یکی تهیه نانوکامپوزیت‌های PLA با استفاده از نانوذرات رسی و سلولزی و دیگری ارزیابی تأثیر نوع و درصد این نانوذرات روی خواص حرارتی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و ریز ساختار این نانوکامپوزیت‌ها.

## مواد و روش‌ها

### مواد

**ماتریس پلیمری:** پلی‌لاکتیک اسید (PLA) به‌عنوان ماتریس از Kunststoff GmbH Siemensring 79 آلمان تهیه شد. پلیمر خریداری شده دارای دانسیته ۱/۳۰ گرم بر سانتی‌متر مکعب، نقطه ذوب ۱۷۰-۱۵۰ درجه سلسیوس، وزن مولکولی بین ۱۹۵۰۰۰ تا ۲۰۵۰۰۰ گرم بر مول و نرخ جریان مذاب ۴/۵-۲/۵ گرم بر ۱۰ دقیقه بود. **افزودنی‌ها:** در این مطالعه اثر افزودن دو نوع نانو ذره به ماتریس پلیمری ارزیابی شد. مونت‌موریلونایت اصلاح آلی شده (Cloisite 20A) با ضخامت صفحات ۱ نانومتر از شرکت Southern Clay آمریکا و سلولز میکروکریستال (MCC) با قطر لیاف ۵۰-۲۰ نانومتر از شرکت Asahi Kasei Corp ژاپن تهیه شد.

۴۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند تا باقیمانده حلال، که ممکن است نقش پلاستیسیزری داشته باشد، به طور کامل حذف شود. در شکل ۱ فیلم‌های تهیه شده نشان داده شده‌اند.



شکل ۱- فیلم‌های تهیه شده با درصد‌های مختلف از نانوذرات رسی (C) و سلولزی (M)

استفاده شد (Anon, 1995). ابتدا درون سلول‌های اندازه گیری نفوذپذیری، کلرید کلسیم بدون آب ریخته و پس از آن سطوح سلول‌ها با فیلم و با استفاده از پارافین مذاب پوشانده شد. سلول‌ها درون دسیکاتور ۲۵ درجه سلسیوس حاوی آب نمک اشباع قرار گرفتند. بدین ترتیب درون سلول‌ها رطوبت نسبی صفر درصد است و بیرون سلول‌ها آب نمک اشباع ایجاد رطوبت ۷۵ درصد می‌کند. اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، فشار بخار معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال ایجاد می‌کند. بدین ترتیب تغییر وزن سلول‌ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه گیری شد، منحنی تغییرات رسم و شیب خط رسم

#### خواص حرارتی (DSC)

خصوصیات حرارتی با کالریمتری روبشی افتراقی (DSC Pyris 6, Perkin Elmer Co. USA) ارزیابی شد. ظرف آلومینیومی خالی به‌عنوان مرجع در نظر گرفته شد. نمونه‌های با وزن تقریبی ۳ میلی‌گرم با میزان گرمادهی ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه در گستره دمایی صفر تا ۲۰۰ درجه سلسیوس اسکن شدند و از روی ترموگرام حاصل، دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ )، دمای ذوب ( $T_m$ )، آنتالپی ذوب ( $\Delta H_m$ )، و درصد کریستالیزاسیون ( $\chi$ ) اندازه‌گیری شد.

#### نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

برای اجرای این آزمایش از استاندارد E96 مصوب ASTM

## نتایج و بحث

### خواص حرارتی

آنالیز حرارتی پلیمرها و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها، به ویژه در بحث بسته‌بندی‌های انعطاف‌پذیر غذایی، اهمیت بالایی دارد. در این پژوهش خواص حرارتی PLA و نانوکامپوزیت‌های آن از لحاظ پارامترهای دمای انتقال شیشه‌ای (Tg)، دمای ذوب (Tm)، آنتالپی ذوب ( $\Delta H_m$ ) و درصد کریستالیزاسیون ( $X_c$ ) ارزیابی و نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

در شکل‌های ۲ و ۳، منحنی‌های DSC به دست آمده از انواع نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از PLA با درصدهای مختلف نانوذرات نشان داده شده است. در همه این منحنی‌ها دو پیک اندوترمیک قابل تشخیص مشاهده می‌شود. اولین پیک ظاهر شده مربوط به نقطه دمای انتقال شیشه‌ای است که به دلیل آنتالپی استراحت، شکل پلکانی دارد و دومین پیک به عنوان دمای ذوب در نظر گرفته شده است. پیک مربوط به دمای کریستالیزاسیون (Tc) در منحنی‌ها قابل تشخیص نیست که این رفتار در تحقیقات شیانگ و کون (Shyang & Kuen, 2008) نیز دیده می‌شود و اعتقاد بر این است که دلیل آن سرعت کریستالیزاسیون بسیار آرام PLA در حین سرد شدن است. با این حال، درصد کریستالیزاسیون نمونه‌ها با در نظر گرفتن ۸۷ ژول بر گرم (Fischer *et al.*, 1973) به عنوان دمای نهان ذوب PLA خالص کریستالی تعیین شد.

شده به وسیله رگرسیون خط ( $r^2=0/999$ ) محاسبه شد. میزان انتقال بخار آب (WVTR) از تقسیم شیب خط کشیده شده (گرم بر ثانیه) بر سطح فیلم (متر مربع) به دست آمد (رابطه ۱).

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

با ضرب کردن ضخامت فیلم در میزان انتقال بخار آب و تقسیم بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی درون سلول‌ها و رطوبت نسبی دسیکاتور، نفوذپذیری به بخار آب به دست آمد (رابطه ۲).

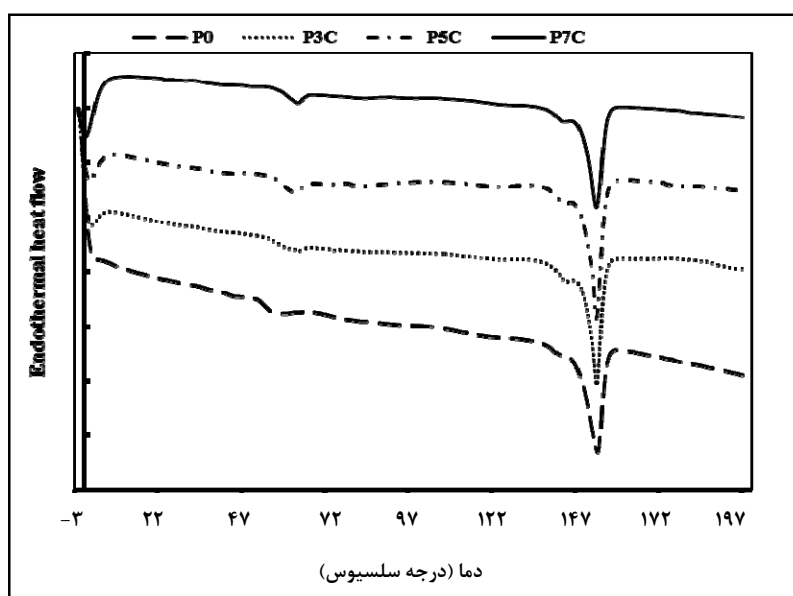
$$WVP = \frac{WVTR \times \text{ضخامت}}{\text{اختلاف فشار}} \quad (2)$$

### ریز ساختار (SEM)

برای بررسی تأثیر افزودن نانوذرات بر ریز ساختار نانوکامپوزیت‌های تولید شده و توزیع و چگونگی برهم‌کنش آن‌ها با بستر پلیمری، تصاویر میکروسکوپ الکترونی (Philips-XL30, Rotterdam, Netherlands) از سطح و سطح مقطع عرضی نمونه‌ها تهیه شد. در آماده‌سازی نمونه‌ها برای تصویربرداری از سطح مقطع، ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته و پس از آن از سمت مقابل روی پایه چسبانده شد. پایه‌ها در دستگاه پوشش‌دهنده (Sputter coater, SCDOOS, BAL-TEC (CO., Switzerland) به مدت ۵ دقیقه با طلا پوشش داده شدند.

جدول ۱- خواص حرارتی PLA و نانوکامپوزیت‌های آن

ترکیب	T <sub>g</sub> (درجه سلسیوس)	T <sub>m</sub> (درجه سلسیوس)	H <sub>m</sub> ژول بر گرم	χ (درصد)
پلی لاکتیک اسید	۵۳/۸۳	۱۵۳/۹۵	۱۱/۹۹۴	۴۱/۳۶
پلی لاکتیک اسید/ ۳ درصد نانورس	۵۷/۵۵	۱۵۳/۴۷	۱۲/۹۹۹	۴۴/۸۲
پلی لاکتیک اسید/ ۵ درصد نانورس	۵۹/۱۶	۱۵۳/۴۷	۱۱/۲۴۴	۴۷/۵۲
پلی لاکتیک اسید/ ۷ درصد نانورس	۶۰/۴۸	۱۵۳/۵۱	۱۱/۹۷۳	۴۸/۰۵
پلی لاکتیک اسید/ ۳ درصد سلولز میکرو کریستال	۴۴/۸۱	۱۵۲/۵۱	۱۱/۲۲۹	۴۰/۱۴
پلی لاکتیک اسید/ ۵ درصد سلولز میکرو کریستال	۴۷/۳۸	۱۵۳/۲۰	۱۲/۶۵۱	۴۱/۳۲
پلی لاکتیک اسید/ ۷ درصد سلولز میکرو کریستال	۵۰/۱۴	۱۵۳/۳۲	۱۱/۹۴۳	۴۱/۶۷



شکل ۲- الگوی DSC حاصل از نانو کامپوزیت‌های حاوی نانورس

فرایندهای حرارتی است به میزان ۱۲/۳۵ درصد بهبود بخشد. علت این عملکرد نانورس را می‌توان به کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمر در اثر واکنش با لایه‌های رس نسبت داد و باید توجه داشت که با قرارگیری صفحات مسطح و وسیع رس بین زنجیره‌های پلیمر، از آزادی عمل آن‌ها کاسته می‌شود. نمی‌توان گفت که با افزایش نامحدود نانورس شاهد افزایش در مقدار Tg خواهیم بود زیرا در غلظت‌های بالاتر امکان تفکیک کامل لایه‌های رس

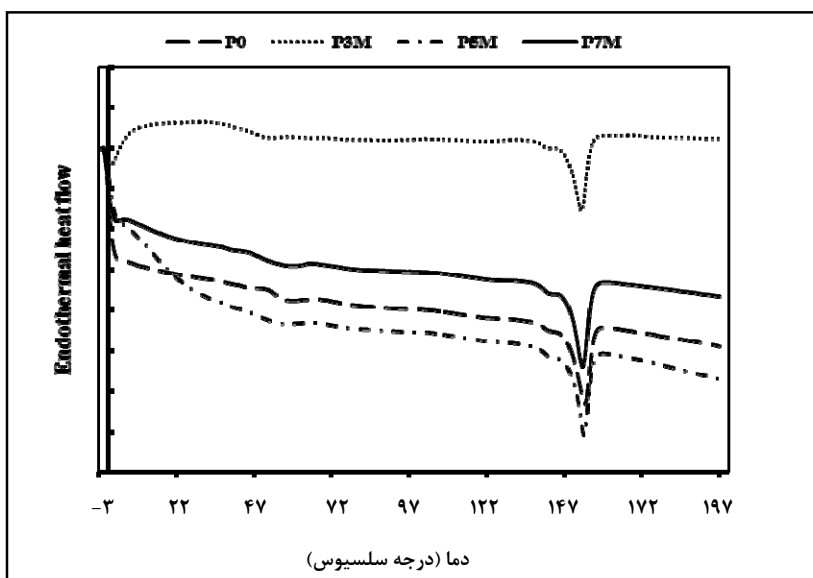
نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که PLA خالص مورد استفاده در این مطالعه دارای Tg و Tm به ترتیب ۵۳/۸۳ و ۱۵۳/۹۵ درجه سلسیوس است که در اثر الحاق نانو ذرات رس به آن، Tg افزایش قابل توجهی پیدا می‌کند به طوری که در نمونه حاوی ۷ درصد نانورس، بالاترین مقدار Tg، به میزان ۶۰/۴۸ درجه سلسیوس، به دست می‌آید؛ به مفهومی دیگر، این نانو ذره توانسته است پایین بودن Tg این بیوپلیمر را که یکی از اصلی‌ترین محدودیت‌های آن در

نتایج به دست آمده برای نانوکامپوزیت‌های MCC در جدول ۱، رفتار ویژه‌ای را از این نانوذره آشکار می‌سازد. مقادیر به دست آمده برای درصدهای مختلف آن نشان می‌دهد که ابتدا با الحاق ۳ درصد MCC به PLA، افت قابل توجه Tg از ۵۳/۸۳ درجه سلسیوس به ۴۴/۸۱ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود، اما در ادامه با افزایش درصد MCC، Tg روند صعودی پیدا می‌کند تا آن‌جا که در غلظت ۵ و ۷ درصد به ترتیب برابر با ۴۷/۳۸ و ۵۰/۱۴ درجه سلسیوس می‌شود. با توجه به این‌که نتایج درصد کریستالیزاسیون، با افزایش MCC به PLA تغییر چندانی را نشان نمی‌دهد و در واقع تأثیری روی فرایند کریستالیزاسیون ماتریس پلیمری نداشته و Tm نیز کاهش ناچیزی داشته است. می‌توان گفت که این نانو ذره احتمالاً نتوانسته واکنش‌های کافی را با بستر پلیمری داشته باشد و صرفاً حضوری فیزیکی در داخل پلیمر دارد. در مورد تغییرات Tg باید یادآور شد که افزایش یا کاهش در این پارامتر لزوماً با تغییر میزان بلوری شدن ماده هم راستا نیست، زیرا Tg عمدتاً در مورد ترکیبات بی‌شکل و نیمه‌کریستالی مطرح است و براینده شرایط حاکم بر نواحی بی‌شکل و بلوری تعیین‌کننده آن خواهد بود. از این‌رو، چه بسا نواحی کریستالی تغییر چندانی نداشته باشند ولی شرایط در نواحی آمورف به گونه‌ای تغییر کند که منجر به افزایش یا کاهش نظم مولکولی یا به بیان بهتر، نظم زنجیره‌های پلیمری شود و با تغییر میزان تحرک زنجیره‌ها، که یکی از عوامل اصلی موثر بر Tg است، باعث تغییر Tg شود. بنابراین، نانوکامپوزیت‌های MCC و خواص آن‌ها نشان می‌دهد که اولاً این نانو ذره خیلی نتوانسته است با بستر پلیمری ارتباط برقرار کند که علت آن نیز شاید فرآیند ساخت بوده، در نتیجه در مقادیر کم بیش‌تر باعث جابه‌جایی زنجیره‌ها شده و ثانیاً چون مقدار آن کم بوده نتوانسته‌اند در کنار یکدیگر قرار گیرند ولی با افزایش درصد آن و از آن‌جا که خود MCC ساختار

و نفوذ زنجیره‌ها به فواصل این لایه‌ها کمتر می‌شود و نیز امکان خوشه‌ای شدن نانوذرات نیز وجود دارد. با این‌که پاره‌ای از محققان نیز به این نتیجه دست یافته‌اند (Kubies *et al.*, 2006)، اما بالا کریشنان و همکاران (Balakrishnan, *et al.*, 2012) در تحقیقات خود روی نانوکامپوزیت‌های PLA حاوی مونومر پلی‌نایت اصلاح آلی شده (MMT)، کاهش Tg را در اثر افزودن نانوذرات گزارش داده‌اند و دلیل آن را عملکرد پلاستیسایزری آلکیل آمونیوم مورد استفاده در اصلاح رس روی بستر پلیمری می‌دانند. الحاق نانورس به PLA تأثیر چندانی بر Tm آن ندارد (بر خلاف تأثیر چشمگیری که بر Tg دارد) به طوری که هم PLA خالص و هم نانوکامپوزیت‌های رس آن دارای Tm حدود ۱۵۳ درجه سلسیوس هستند که می‌تواند به عنوان یک امتیاز برای این نانوکامپوزیت‌ها محسوب و در کاربردهای حرارتی مفید واقع شود. شیانگ و کوئن (Shyang & Kuen, 2008) و بالا کریشنان و همکاران (Balakrishnan *et al.*, 2012) نیز بی‌تأثیر بودن مقدار نانورس را بر نقطه ذوب نانوکامپوزیت‌های PLA گزارش کرده‌اند.

محاسبات نشان می‌دهد که فیلم PLA خالص تهیه شده دارای درصد کریستالیزاسیون حدود ۴۱/۳۶ است که ساختار نیمه‌کریستالی را نشان می‌دهد. با افزودن نانورس، این مقدار همانند Tg بالا می‌رود تا آن‌جا که برای نانوکامپوزیت‌های ۳، ۵ و ۷ درصد رس به ترتیب درصدهای ۴۴/۸۲، ۴۷/۵۲ و ۴۸/۰۵ به دست می‌آید که روندی منطقی است. لویتوس و همکاران (Lewitus *et al.*, 2006) دلیل این رفتار را عمل کردن لایه‌های رس به عنوان هسته‌های موثر کریستالیزاسیون می‌دانند. همچنین نام و همکاران (Nam *et al.*, 2003) و سینهارای و همکاران (Sinha-Ray *et al.*, 2003) نشان دادند که سطوح بزرگ لایه‌های اکسفولیت شده رس باعث تسهیل کریستالیزاسیون زنجیره‌های پلیمر می‌شوند.

کریستالی دارد، حضور همین ترکیبات کریستالی حتی به صورت فیزیکی در کنار یکدیگر نیز تا حدودی نظم پیدا می‌کند. نواحی بی‌شکل را بهبود می‌دهد و Tg دوباره روند صعودی



شکل ۳- الگوی DSC حاصل از نانو کامپوزیت‌های حاوی سلولز

### نفوذپذیری نسبت به بخار آب

آب از عوامل مهم در واکنش‌های فاسدکننده مواد غذایی است و سرعت عبور بخار آب (WVTR) نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) نیز از ویژگی‌های مهم در پلیمرهای بسته بندی مواد غذایی، خصوصاً بیوپلیمرها محسوب می‌شود. این سه ویژگی تمایل به گسترش راهکارهای جدید را برای بهبود خواص سدگری و اجرای تحقیقات با هدف شناخت ارتباط ساختار و خواص سدگری افزایش داده است (Arora & Padua, 2010). میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب و سرعت عبور بخار آب از فیلم‌ها تحت تأثیر طبیعت آب‌دوست یا آب‌گریز بودن مواد، فرایند ساخت، نوع و مقدار و نحوه توزیع افزودنی‌های مورد استفاده، وجود حفره‌ها، شکاف‌ها، پیچ و خم‌ها، و سرانجام چگونگی نظم در ساختار پلیمر است (Vasconez et al., 2009).

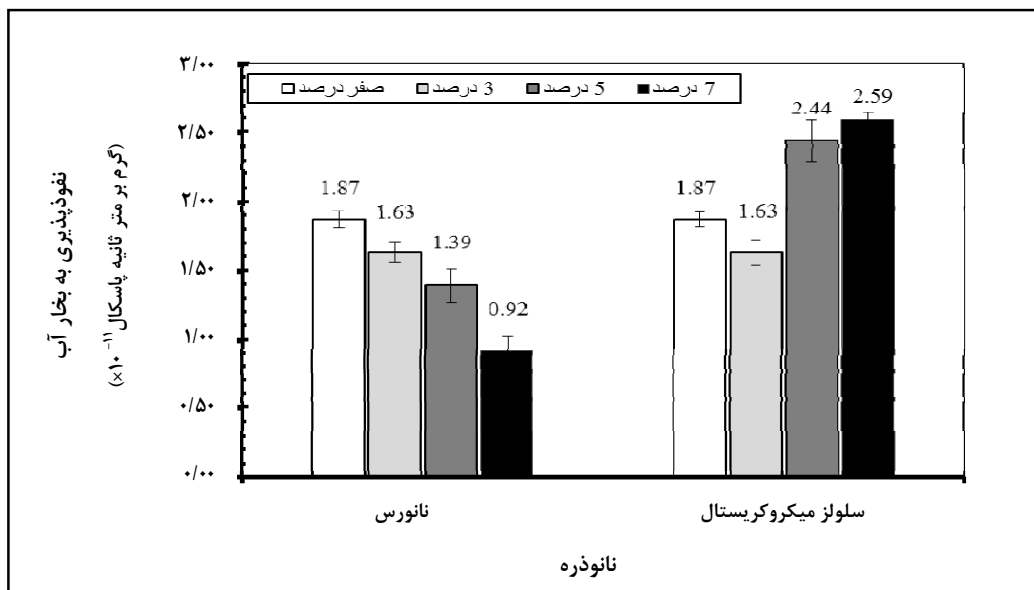
نتایج به دست آمده از اندازه گیری میزان نفوذپذیری فیلم‌های PLA و نانوکامپوزیت‌های آن در شکل ۴ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر یک از نانوذرات رفتار و روند خاص خود را دارد. پلی‌لاکتیک‌اسید خالص دارای نفوذپذیری حدود  $10^{-11} \times 1/87$  گرم بر متر ثانیه پاسکال است که توان نسبتاً پایین سدکنندگی این بیوپلیمر را نسبت به بخار آب نشان می‌دهد. این مقدار برابر مقداری است ( $10^{-11} \times 1/89$  گرم بر متر ثانیه پاسکال) که اوراس و همکاران (Auras et al., 2003) برای PLA خالص حاوی ۹۸ درصد از ایزومر ال-لاکتید گزارش داده‌اند. در نتیجه الحاق نانوذرات رس به ماتریس پلیمری، میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب به‌طور معناداری کاسته می‌شود، به طوری که نانوکامپوزیت‌های حاوی ۳-۷ درصد نانورس، کاهش ۵۰-۱۲ درصد را از خود نشان می‌دهند. با توجه به ساختار کلی نانورس‌ها، نوع نانورس



خواص حرارتی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب...

نانوکامپوزیت‌های حاصل می‌دانند. مطالعات نشان می‌دهد که درجه پیچ و خم نانوکامپوزیت‌ها بازتابی از تأثیرات ژئومتریکی نظیر شکل و سطح اینترکالیته یا اکسفولیت نانوذرات و جهت‌گیری آن‌ها در بستر پلیمری است (Bissot, 1989 & Bharadwaj, 2001). البته باید توجه داشت که نانورس مورد استفاده در این مطالعه از نوع اصلاح آلی شده است یعنی بر خلاف نانورس معمولی، خاصیت آب‌گریزی دارد که باعث سازگاری بیش‌تر بین نانو ذره بستر پلیمری می‌شود. همچنین از آن‌جا که مناطق بی‌شکل مراکز اصلی فرایند نفوذ را تشکیل می‌دهند، افزایش نظم زنجیره‌های پلیمر در نتیجه الحاق نانوذرات به بستر پلیمر نیز می‌تواند در کاهش نفوذپذیری موثر باشد.

مورد استفاده در این مطالعه که از نوع اصلاح آلی شده است، نتایج مطالعات مشابه و نتایج به دست آمده از آزمایش DSC در این مطالعه، این رفتار دور از انتظار نبود. نانورس‌ها به دلیل ساختار لایه‌ای و نفوذناپذیر خود بعد از قرارگیری در بستر پلیمر، ساختاری پر پیچ و خم<sup>۱</sup> به وجود می‌آورند و در نتیجه مولکول‌های نفوذکننده برای عبور از عرض فیلم باید این صفحات را دور بزنند که منجر به افزایش زمان و طول مسیر نفوذ موثر می‌شود و از این طریق نفوذپذیری کاهش پیدا می‌کند. کاسلر و همکاران (Cussler et al., 1998) و یانو و همکاران (Yano et al., 1998) در مطالعات خود روی نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس، همین موضوع را دلیل اصلی کاهش نفوذپذیری



شکل ۴- نفوذپذیری نسبت به بخار آب پلی‌لاکتیک اسید و نانوکامپوزیت‌های آن

۳۸/۵۰ درصد افزایش نشان می‌دهد. درباره ماهیت و ساختار MCC باید توجه داشت که این ترکیب پلی‌ساکاریدی و آب‌دوست است، حالت رشته‌ای دارد و ابعاد آن نسبت به سایر نانوذرات بزرگ‌تر است. بنابراین

با افزودن ۳ درصد MCC به ماتریس PLA، مشاهده می‌شود که نفوذپذیری کاهش می‌یابد و از ۱/۸۷ به ۱/۶۶ می‌رسد اما وقتی غلظت به ۵ و ۷ درصد می‌رسد، نفوذپذیری نسبت به PLA خالص به ترتیب ۳۰/۴۸ و

1- Tortosity

استفاده از آن به عنوان نانو تقویت کننده در پلیمرها باید به اندازه‌ای باشد که بافت ماتریس اصلی را تغییر ندهد. دلیل کاهش نفوذپذیری در ۳ درصد از MCC می‌تواند مقدار مناسب، توزیع یکنواخت و ارتباط خوب بستر با نانوذره باشد و در ضمن مقدار کم نانو ذره، اثر آبدوستی چندانی نداشته است. اما با افزایش غلظت MCC به ۵ و ۷ درصد، پیوستگی بین زنجیره‌های پلیمر از بین رفته و خاصیت آبدوستی نیز به دلیل مقدار بالای نانوذره اثر تشدیدکننده داشته است و نانوکامپوزیت خاصیت سدگری ضعیف از خود نشان داده است. عکس‌های میکروسکوپی از بستر نانوکامپوزیت‌های MCC نیز تفاوت آشکاری بین نانوکامپوزیت ۳ درصد و انواع ۵ و ۷ درصد نشان می‌دهد. پترسون و همکاران (Petersson *et al.*, 2006) و پترسون و اکسمان (Petersson & Oksman, 2006)، که از MCC به عنوان تقویت‌کننده بستر پلیمری استفاده کرده بودند نیز افزایش نفوذپذیری را گزارش کرده و دلیل آن ماهیت آبدوستی و اندازه بزرگ این نانو ذره عنوان کردند.

### ریز ساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

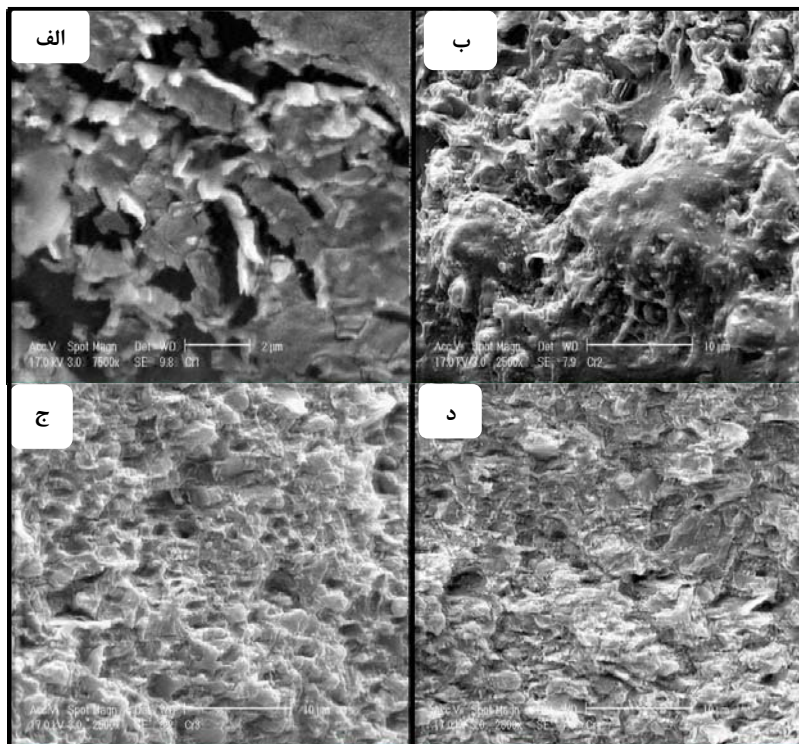
در شکل‌های ۵ و ۶، تصاویر SEM از سطح مقطع PLA خالص و نانوکامپوزیت‌های آن نشان داده شده است. مطالعه دقیق عکس‌ها و در نظر گرفتن نتایج حاصل از سایر آزمون‌ها نشان‌دهنده هم‌خوانی قابل قبول بین عکس‌های میکروسکوپی (که نمود عینی از ساختار داخل نمونه‌هاست) و نتایج سایر آزمون‌هاست. تصاویر سطح مقطع فیلم‌ها اطلاعات مفیدی از ریز ساختار، توزیع ذرات و نحوه ارتباط بستر پلیمری با ذرات در اختیار قرار می‌دهد. تصاویر مربوط به PLA خالص نشان‌دهنده ساختاری یکدست و یکنواخت ولی با شکاف‌ها و حفره‌های بزرگ است که دلیل نفوذپذیری بالای آن نیز

همین ساختار است.

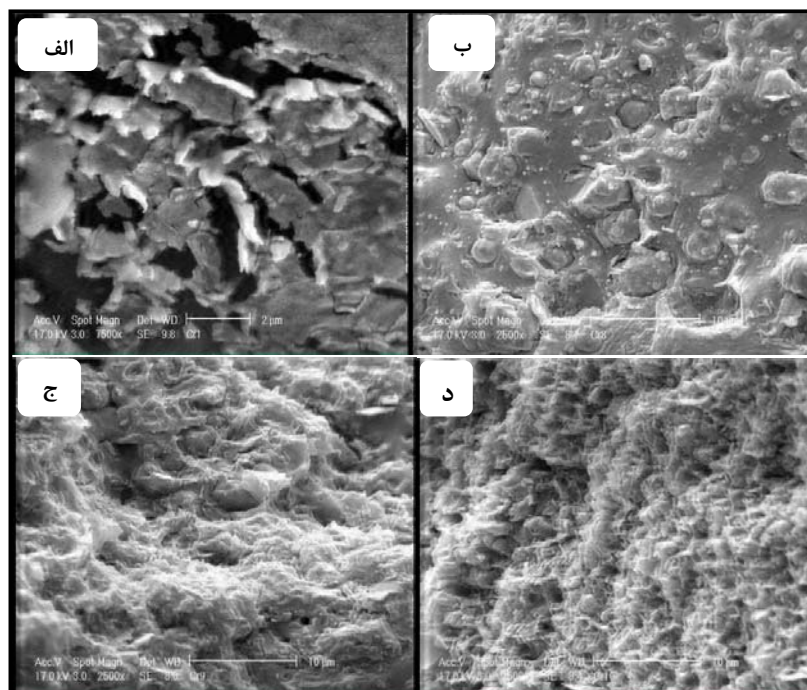
با افزودن نانوذرات رس به بستر PLA، شکاف‌ها و حفره‌ها پر می‌شود، در نقاط دارای حفره حالت پیچ و خم به وجود می‌آید و مسیر حرکت مولکول‌های نفوذکننده به خوبی سد شده است. تصویر ۵- ب که مربوط به نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد رس است، نشان‌دهنده توزیع یکنواخت و تفکیک کامل صفحات رس از یکدیگر است؛ از طرف دیگر نانوذرات نیز به شکل بسیار خوبی با بستر پلیمری احاطه شده‌اند که بیانگر سازگاری خوب نانوذرات و پلیمر است. در شکل‌های ۵- ج و ۷- د، با این که همان روند ادامه دارد؛ ساختار لایه‌ای و به هم فشردۀ نانوکامپوزیت‌ها به خوبی نمایان شده است. در این‌گونه ساختارها امکان شکل‌گیری کانال‌های سراسری برای عبور مولکول‌ها بسیار ضعیف است.

در بخش نفوذپذیری نسبت به بخار آب اشاره شد که رفتار نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد MCC تا حدودی متفاوت از رفتار این نانوکامپوزیت با غلظت ۵ و ۷ درصد است. در تصاویر SEM از سطح مقطع نانوکامپوزیت‌های ۳ درصد MCC (شکل ۶- ب)، نانوذرات با وجود اندازه بزرگ، به طور یکنواخت در بستر پلیمر پراکنده شده‌اند و نسبت به درصد‌های بالاتر MCC شکاف‌های کم‌تری نیز دارد. اما در شکل‌های ۶- ج و ۶- د (دارای ۵ و ۷ درصد) نانوکامپوزیت MCC مشاهده شد که ساختار اسفنجی است و فشردگی موجود در شکل ۶- ب در آن‌ها دیده نمی‌شود؛ سطح مقطع این نانوکامپوزیت‌ها به گونه‌ای است که امکان شکل‌گیری کانال‌های سراسری در آن‌ها بسیار محتمل است و نتایج مربوط به نفوذپذیری نسبت به بخار آب نیز این احتمال را تقویت می‌کند. با توجه به این نتایج می‌توان گفت که در مورد MCC شاید بهتر باشد روی درصد‌های کم‌تر مطالعه شود.

خواص حرارتی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب...



شکل ۵- تصاویر SEM از سطح مقطع PLA و نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس (الف- PLA خالص و ب، ج، د به ترتیب با ۳، ۵ و ۷ درصد رس)



شکل ۶- تصاویر SEM از سطح مقطع PLA و نانوکامپوزیت‌های حاوی سلولز (الف- PLA خالص و ب، ج، د به ترتیب با ۳، ۵ و ۷ درصد رس)

## نتیجه گیری

حاکی از افزایش چشمگیر خواص سدگری نانوکامپوزیت‌ها در نتیجه افزودن نانورس است که دلیل آن تشکیل ساختار پر پیچ و خم، افزایش نظم مولکولی و تعامل قوی بین صفحات رس و ماتریس پلیمری است. در مقابل، MCC با توجه به ماهیت پلی ساکاریدی، آب دوست و ابعاد بزرگ آن منجر به افزایش نفوذپذیری می‌شود. آنالیز تصاویر SEM از سطح مقطع فیلم‌ها نیز نتایج را تأیید می‌کند. دستاوردهای این مطالعه و مطالعات مشابه نشان می‌دهد که با انتخاب غلظت‌های مناسب از نانوذرات می‌توان به فیلم‌هایی با خواص اختصاصی برای کاربردهای مختلف دست یافت که می‌توانند به عنوان نانوکامپوزیت‌های دوستدار طبیعت در کاربردهایی نظیر بسته‌بندی مواد غذایی استفاده شوند.

نانوکامپوزیت‌های زیست تخریب پذیر بر پایه PLA و نانوذرات رسی و MCC با غلظت‌های ۰.۳، ۵ و ۷ درصد با روش قالب ریزی و با استفاده از کلروفورم به عنوان حلال تهیه و خواص حرارتی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و ساختار نانوکامپوزیت‌های حاصل ارزیابی شد. نتایج خواص حرارتی نشان می‌دهد که افزودن نانورس به بستر پلیمر باعث افزایش نظم زنجیره‌های پلیمر و بلورشدگی آن‌ها می‌شود ولی نقطه ذوب بدون تغییر باقی می‌ماند. در مقابل، MCC به دلیل ساختار خاص یا حداقل تعامل آن با پلیمر، تغییر محسوسی در خواص حرارتی نانوکامپوزیت‌های MCC، در مقایسه با PLA خالص، به وجود نمی‌آورد. نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

## قدردانی

از گروه صنعتی زمزم خصوصا معاونت تحقیقات و توسعه، جناب آقای مهندس احمدی، به خاطر حمایت مالی این پژوهش سپاسگزاری می‌شود.

## مراجع

- Anon. 1995. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM E96-05. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, PA.
- Arora, A. and Padua, G. W. 2010. Review: Nanocomposites in food packaging. J. Food Sci. 75 (1): 43-49.
- Auras, R., Harte, B., Selke, S. and Hernandez, R. 2003. Mechanical, physical, and barrier properties of poly (lactide) films. J. Plas. Film Sheet. 19, 123-35.
- Balakrishnan, H., Hassan, A., Wahit, M. U., Yussuf, A. A. and Razak, S. B. A. 2010. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties. Mater. Design. 31, 3289-3298.
- Bharadwaj, R. K. 2001. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. Macromol. 34, 9189-92.
- Bissot, T. C. 1989. Barrier Polymers and Structures. ACS Symposium Series. American Chemical Society. Washington, D. C.
- Boredes, P., Pollet, E. and Averous, L. 2009. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. Prog. Polym. Sci. 34, 125-155.

- Cabedo, L., Feijoo, J. L., Villanueva, M. P., Lagaron, J. M. and Gimenez, E. 2006. Optimization of biodegradable nanocomposites based on PLA/PCL blends for food packaging applications. *Macromol. Symp.* 233, 191-197.
- Chiang, M. F., Chen, E. C. and Wu, T. M. 2012. Preparation, mechanical properties and thermal stability of poly (L-lactide)/ $\gamma$ -polyglutamate-modified layered double hydroxide nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil.* 97, 995-1001.
- Chiellini, E., Chiellini, F. and Cinelli, P. 2002. Polymers from Renewable Sources. In: Scott, G. (Ed.) *Degradable Polymers*. Luwer Academic Pub. U. K. 163-234.
- Cussler, E. L., Highes, S. E., Ward, W. J. and Aris, R. 1998. Barrier membranes. *J. Membrane Sci.* 38, 161-174.
- Drumright, R. E., Gruber, P. R. and Henton, D. E. 2000. Poly lactic acid technology. *Adv. Mater.* 12, 1841-1846.
- Fischer, E. W., Sterzel, H. J. and Wegner, G. 1973. Investigation of the structure of solution grown crystals of lac tide copolymers by means of chemicals reactions. *Kolloid Z. Z. Polym.* 251(11): 980-982.
- Fukushima, K., Murariu, M., Camino, G. and Dubois, P. 2010. Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly (lactic acid). *Polym. Degrad. Stabil.* 95, 1063-1076.
- Garlotta, D. 2001. A literature review of poly (lactic acid). *J. Polym. Environ.* 9(2): 63-84.
- Harada, M., Ohya, T., Iida, K., Hayashi, H., Hirano, K. and Fukuda, H. 2007. Increased impact strength of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylenes succinate) blend composites by using isocyanate as a reactive processing agent. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 1813-1820.
- Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A. and Sain, M. 2008. Cellulosic nanocomposites: a review. *Bioresources.* 3(3): 929-980.
- Kubies, D., Scudla, J., Puffr, R., Sikora, A., Baldrian, J., Kovářová, J., Šlouf, M. and Rypáček, F. 2006. Structure and mechanical properties of poly (L-lactide)/layered silicate nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 42. 888-899.
- Lewitus, D., McCarthy, S., Ophir, A. and Kenig, S. 2006. The effect of nanoclays on the properties of PLLA-modified polymers, Part 1: mechanical and thermal properties. *J. Polym. Environ.* 14(2): 171-177.
- Lu, X., Lv, X., Sun, Z. and Zheng, Y. 2008. Nanocomposites of poly (L-lactide) and surfacegrafted TiO<sub>2</sub> nanoparticles: synthesis and characterization. *Eur. Polym. J.* 44(8): 2476-2481.
- Nam, J. Y., Sinha Ray, S. and Okamoto, M. 2003. Crystallization behavior and morphology of biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite. *Macromol.* 36, 7126-7131.

- Okubo, K., Fujii, T. and Thostenson, E. T. 2009. Multi-scale hybrid biocomposite: processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. *Composites: Part A*. 40, 469-475.
- Petersson, L. and Oksman, K. 2006. Biopolymer based nanocomposites: comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Compos. Sci. Technol.* 66, 2187-2196.
- Petersson, L., Oksman, K. and Mathew, A. P. 2006. Using Maleic Anhydride Grafted Poly (lactic acid) as a Compatibilizer in Poly (lactic acid)/Layered-Silicate Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 1852-1862.
- Platt, D. 2006. *Biodegradable Polymers-Market Report*. Smithers Rapra Limited. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire UK.
- 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 Sci. Technol.* 42, 612-617.
- Shyang, C. W. and Kuen, L. S. 2008. Flexural, morphological and thermal properties of polylactic acid/organo-montmorillonite nanocomposites. *Polym. Composites*. 16(4): 263-270.
- Sinha Ray, S. and Okamoto, M. 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539-1641.
- Sinha Ray, S., Okamoto, K., Yamada, K. and Okamoto, M. 2002a. Novel porous ceramic material via burning of polylactide/layered silicate nanocomposite. *Nano Letters*. 2, 423-426.
- Sinha Ray, S., Yamada, K., Okamoto, M. and Ueda, K. 2002b. New polylactide/layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material. *Nano Letters*. 2, 1093-1096.
- Sinha Ray, S., Vaudreuil, S., Maazouz, A. and Bousmina, M. 2006. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes in biodegradable poly (butylene succinate) matrix. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (7): 2191-2195.
- Sinha Ray, S., Maiti, P., Okamoto, M., Yamada, K. and Ueda, K. 2002c. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties. *Macromol.* 35, 3104-3110.
- Sinha Ray, S., Yamada, K., Ogami, A., Okamoto, M. and Ueda, K. 2002d. New polylactide layered silicate nanocomposite: 2. Nanoscale control of multiple properties. *Macromol. Rapid Comm.* 23, 493-497.
- Sinha Ray, S., Yamada, K., Okamoto, M., Ogami, A. and Ueda, K. 2003. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High performance biodegradable materials. *Chem. Mater.* 15(7): 1456-1465.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G. and Vittoria, V. 2007. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Trends Food Sci. Tech.* 18, 84-95.
- Tsuji, H., Steinbuechel, A. and Machessault, R. H. 2005. *Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- Vasconez, M. B., Flores, S. K., Campos, C. A., Alvarado, J. and Gerschenson, L. N. 2009. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coating. *Food Res. Int.* 42, 762-769.

خواص حرارتی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب...

Xu, J. Z., Chen, T., Yang, C. L., Li, Z. M., Mao, Y. M., Zeng, B. Q. and Hsiao, B. S. 2010. Isothermal crystallization of poly (L-lactide) induced by graphene nanosheets and carbon nanotubes: a comparative study. *Macromol.* 43(11): 5000-5008.

Yano, K., Usuki, A. and Okai, A. 1997. Synthesis and properties of polyimide/clay hybrid films. *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry.* 35, 2289-2294.

## **Thermal Properties, Water Vapor Permeability and Morphology of Poly(lactic acid) Bionanocomposites**

**S. Dadashi<sup>\*</sup>, S. M. Mousavi, Z. Emam-Jomeh and A. Oromiehie**

\* Corresponding Author: Ph. D. Student, Department of Food Science & Technology University of Tehran, P. O. Box: 4111, Karaj, Iran. Email: dadashis@ut.ac.ir

Received: 14 August 2012, Accepted: 8 December 2012

The present study developed an improved nanocomposite based on poly(lactic acid) (PLA) biopolymer. The structural properties of PLA nanocomposites of clay and cellulose nanoparticles were evaluated for level and water vapor permeability (WVP) using thermal and casting methods. Thermal tests (DSC) showed that pure PLA had a glass transition point ( $T_g$ ) of 53.83, a melting point ( $T_m$ ) of 153.95°C and crystallization ( $x\%$ ) of 41.36%. With the incorporation of clay nanoparticles,  $T_g$  and  $x\%$  increased, while  $T_m$  showed no significant change. The micro-crystal cellulose (MCC) nanoparticles were not compatible with the polymer matrix, so there was no effect on the thermal properties. WVP results showed that pure PLA had high permeability; the addition of clay nanoparticles strongly decreased WVP. The sample with 7% clay had a permeability of  $0.92 \times 10^{-11}$  g/m.S.Pa. WVP of the film increased significantly as a result of the hydrophilic nature of the MCC. The SEM images of the samples confirmed the results.

**Keywords:** Nanoparticle, Permeability, Poly(lactic acid), SEM, Thermal properties