

Preparation and study of physical and mechanical behavior of polylactic acid bionanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals and silver nanoparticles

Seyed Mehdi Mirabolghasemi, Mohsen Najafi*, Alireza Azizi, Mehdi Haji Bagherian

Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Qom University of Technology, P.O. Box 37195-1519, Qom, Iran

Abstract

Research subject: Biodegradable compounds with high mechanical and thermal properties are one of the interesting research topics. Polylactic acid is an aliphatic polyester with high biodegradability and flexibility. It, however, suffers from several weaknesses such as high permeability to water vapor and gases, low glass transition temperature, poor thermal stability and brittleness which can be improved by the incorporation of nano-scale fillers giving rise to bionanocomposites. The aim of this study was to investigate the effect of the simultaneous incorporation of cellulose nanocrystals and nanosilver on the mechanical, thermal and water vapor permeability behavior of polylactic acid-based films.

Research approach: Polylactic acid films and their bionanocomposites containing different levels of cellulose nanocrystals (0.01, 0.03 and 0.05 g) and nanosilver (0.01 g) were prepared by solution casting method. To improve compatibility and miscibility of the polymer, cellulose nanocrystals were reacted with acetic anhydride and modified. FTIR spectroscopy, tensile test, thermal properties (DSC), migration test and antibacterial properties were used to study the properties of the samples. The water vapor permeability of the samples were also measured.

Main results: The addition of cellulose nanocrystals, increased the glass transition temperature (T_g) and melting point (T_m) of the samples. The presence of cellulose nanocrystals increased the tensile strength and modulus of elasticity of the bionanocomposite relative to pure polylactic acid. With the addition of cellulose nanocrystals, permeability was reduced by about 25%. As the amount of cellulose nanocrystals increased, the swelling and water absorption of the samples increased significantly. The migration rate of the samples also decreased after the addition of nanocellulose.

key words

Bionanocomposites

Cellulose nanocrystals

Nanosilver

Polylactic acid

Antibacterial properties

*To whom correspondence should be addressed:
Najafi.m@qut.ac.ir

تهیه و مطالعه رفتار فیزیکی و مکانیکی زیست‌نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید تقویت‌شده با نانوبلور سلولز و نانوذرات نقره

سید مهدی میر ابوالقاسمی، محسن نجفی*، علیرضا عزیزی، مهدی حاجی باقریان

قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۱۹-۳۷۱۹۵

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای

سال پنجم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۴۰۰، صفحه ۲۵-۱۳

چکیده

موضوع تحقیق: امروزه یکی از موضوعات مورد علاقه پژوهشگران استفاده از ترکیبات زیست‌تخریب‌پذیر با خواص مکانیکی و حرارتی بالاست. پلی‌لاکتیک اسید، پلی‌استری آلیفاتیک، زیست‌تخریب‌پذیر و انعطاف‌پذیر بوده که دارای ضعف‌هایی همچون عبورپذیری زیاد در برابر بخار آب و گازها، دمای انتقال شیشه‌ای کم، پایداری گرمایی ضعیف، ترد و شکننده بودن است. یکی از روش‌هایی که برای بهبود خواص این زیست‌پلیمر در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است، استفاده از پرکننده‌ها در مقیاس نانومتری و تولید زیست‌نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد. این تحقیق با هدف بررسی تأثیر حضور همزمان نانوبلور سلولز و نانونقره بر رفتار مکانیکی، حرارتی و عبورپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های بر پایه پلی‌لاکتیک اسید انجام شد.

روش تحقیق: فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید و زیست‌نانوکامپوزیت‌های آن حاوی مقادیر مختلف نانوبلور سلولز (۰/۰۱، ۰/۰۳ و ۰/۰۵ گرم) و نانونقره (۰/۰۱ گرم) با استفاده از روش قالب‌گیری حلال تهیه شدند. برای بهبود سازگاری و قابلیت اختلاط‌پذیری بیشتر نانوبلور سلولز با پلی‌لاکتیک اسید، از واکنش آن با استیک انیدرید استفاده شد. طیف‌سنجی FTIR، آزمون کشش، خواص حرارتی (DSC)، آزمون مهاجرت و بررسی خاصیت ضدباکتریایی برای مطالعه ویژگی‌های نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. برای ارزیابی عبورپذیری فیلم‌ها، میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب نمونه‌ها نیز اندازه‌گیری شد. **نتایج اصلی:** با افزودن نانوبلور سلولز، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و دمای ذوب (T_m) افزایش نشان دادند. وجود نانوبلور سلولز موجب افزایش استحکام کششی و مدول کشسانی زیست‌نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلی‌لاکتیک اسید خالص شد. با افزودن نانوبلور سلولز، عبورپذیری تا حدود ۲۵ درصد کاهش یافت. با افزایش میزان نانوبلور سلولز، میزان تورم و جذب آب نمونه‌ها به طور قابل توجهی افزایش پیدا کرد. میزان مهاجرت نمونه‌ها نیز پس از افزودن نانوسلولز کاهش یافت.

کلمات کلیدی

زیست‌نانوکامپوزیت

نانوبلور سلولز

نانونقره؛ پلی‌لاکتیک اسید

خاصیت ضدباکتریایی

*مسئول مکاتبات:

Najafi.m@qut.ac.ir

۱ مقدمه

اخیراً مواد زیست‌نانوکامپوزیت «سبز» به دلیل قیمت پایین، فراوانی در طبیعت، زیست‌تخریب‌پذیری، تجدیدپذیری و غیرسمی بودن در حال ظهور هستند [۱]. از جمله پلیمرهای سنتزی زیست‌تخریب‌پذیر می‌توان به پلی‌کاپرولاکتون (PCL)، پلی‌لاکتیک اسید (PLA) و پلی‌وینیل الکل (PVA) اشاره کرد [۲]. پلی‌لاکتیک اسید، پلی‌استری آلیفاتیک، زیست‌تخریب‌پذیر و انعطاف‌پذیر است که از منابع تجدیدپذیر مانند کاساوا، نشاسته، ذرت و نیشکر تولید می‌شود [۳]. مونومرهای تشکیل‌دهنده آن لاکتیک اسید و ۲-هیدروکسی پروپیونیک اسید هستند و با دو روش پلیمریزاسیون حلقه‌گشا و تراکمی تولید می‌شود [۴]. با این حال، سرعت تخریب پایین، پایداری حرارتی ضعیف، هزینه نسبتاً زیاد و شکنندگی ذاتی زیاد به عنوان محدودیت در کاربردهای آن در نظر گرفته می‌شود [۵]. برای غلبه بر این مشکلات می‌توان از روش‌هایی نظیر اختلاط با سایر پلیمرها، بهینه‌سازی شرایط تبلور، استفاده از نرم‌کننده‌ها، روان‌کننده‌ها و پرکننده‌ها اشاره کرد. یکی از روش‌هایی که برای بهبود خواص این زیست‌پلیمر در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است، استفاده از پرکننده‌ها در مقیاس نانومتری و تولید زیست‌نانوکامپوزیت می‌باشد [۶]. نانوکامپوزیت‌ها طبقه جدیدی از مواد کامپوزیتی هستند که با ترکیبی از فناوری نانو و فناوری مواد کامپوزیتی ایجاد شده‌اند. در نانوکامپوزیت‌ها برهم‌کنش بهتری بین ماتریس یا ماده زمینه و پرکننده، نسبت به کامپوزیت‌های معمولی وجود دارد که این امر باعث بهبود خواص مکانیکی و گرمایی و کاهش عبورپذیری آن نسبت به ترکیبات مختلف می‌شود [۷]. در نانوکامپوزیت‌ها از ترکیبات آلی یا غیرآلی مختلفی که دارای اشکال مختلف و اندازه‌ای در حد ابعاد نانو دارند، به عنوان فیلر یا پرکننده استفاده می‌شود [۸]. برای تقویت نمودن نانوکامپوزیت‌ها می‌توان از نانوذراتی مانند نانورس، نانوسلولز، نانونقره، نانوآکسیدتیتانیوم و نانولوله‌های کربنی بهره گرفت. نانوبلور سلولز که از اسیدکافت (Acid hydrolysis) و با حذف نواحی آمورف از زنجیر سلولز بدست می‌آید، دارای ویژگی‌های منحصربه‌فرد مانند در دسترس بودن، قیمت ارزان، تجدیدپذیری، چگالی کم، نسبت سطح به حجم بالا، مدول کشسانی بالا (۱۵۰ گیگاپاسکال)، استحکام کششی زیاد، سفتی بالا، انعطاف‌پذیری و خواص حرارتی، نوری و الکترونیکی خوبی بوده و مورد توجه در نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر است [۹]. مهم‌ترین محدودیت نانوذرات سلولز در تولید نانوکامپوزیت‌ها، ماهیت آبدوستی و توده‌شدن نانوذرات سلولزی به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین‌رشته‌ای است که باعث کاهش سازگاری بین‌سطحی آن با

پلیمرهای غیرقطبی شده است [۱۰]. اصلاح سطحی و کاهش ماهیت قطبی آن از جمله راهکارهایی است که می‌تواند در جهت رفع این معایب مؤثر باشد. روش‌های مختلفی مانند استریفیکاسیون، سیلیلاسیون و استیلاسیون برای اصلاح سطحی نانوذرات سلولزی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۱، ۱۲]. هادی‌الماسی و همکارانش [۱۳] با بررسی تأثیر نانولیف سلولز اصلاح‌شده بر روی خواص بسته‌بندی PLA، بهبود قابل توجهی را در ویژگی‌های بازدارندگی فیلم PLA نسبت به بخار آب، اکسیژن و نور (به عنوان عوامل اصلی کاهش ماندگاری مواد غذایی) مشاهده کردند. Moran و همکارانش [۱۴] در مورد نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید/نانوویسکر سلولز تحقیق کردند و مشاهده کردند که نمونه‌های حاوی نانوویسکر سلولز نسبت به پلی‌لاکتیک خالص، خواص مکانیکی بهتری را از خود نشان می‌دهند. Bhogade و همکارانش [۱۵] نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید/سلولز را مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که PLA از نظر حرارتی پایدارتر از نانوکامپوزیت‌های بر پایه PLA است.

در پژوهش حاضر، برای سازگاری بیشتر نانوبلور سلولز با پلی‌لاکتیک اسید، سطح نانوذرات با استیک آنیدرید اصلاح شیمیایی شدند. به منظور ارزیابی عبورپذیری نسبت به بخار آب و میزان مهاجرت، برای اولین بار تأثیر همزمان نانوبلور سلولز و نانونقره به عنوان پرکننده برای پلی‌لاکتیک اسید مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین عملکرد مکانیکی، میزان جذب آب و میزان تورم فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نیز مورد بررسی قرار گرفتند. در نهایت ویژگی‌های ضدباکتریایی فیلم‌های تولیدی حاوی نانوذرات نقره و نانوبلور سلولز علیه باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری گرم منفی اشریشیاکولای مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۲ تجربی

۲-۱ مواد

پلی‌لاکتیک اسید (D ۲۰۰۳) محصول شرکت آمریکایی Minnetonk به عنوان ماده زمینه پلیمری استفاده شد. نانوبلور سلولز (CNC) حاصل از تیمار شیمیایی الیاف خالص سلولزی (۲/۵ درصد خشکی) از شرکت نانو نوین پلیمر ایران به صورت یک ژل سفید رنگ و نانونقره با دانسیته 1.05 g/cm^3 ، خلوص ۹۹/۹۹ درصد با سایز ۲۰ نانومتر و رنگ مشکی از شرکت ریسرچ اند مارکت آمریکا به صورت پودر خریداری شد. کلروفورم به عنوان حلال تهیه فیلم، از شرکت مرک آلمان تهیه و مواد شیمیایی مورد استفاده برای اصلاح نانوبلور سلولز (استیک اسید و پیریدین) از شرکت مرک و استیک آنیدرید از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد.

۲-۲ دستگاه‌ها

در دمای محیط، فیلم‌های تهیه‌شده از قالب جدا و در آون در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد قرار داده شدند تا باقی‌مانده حلال که می‌تواند نقش نرم‌کننده داشته باشد، به طور کامل حذف شود. شایان ذکر است قبل از تمامی آزمون‌ها، فیلم‌ها برای رسیدن به وزن ثابت، داخل دسیکاتور حاوی پنتا اکسید فسفر جهت حذف رطوبت قرار گرفتند.

۲-۳-۲ اصلاح شیمیایی سطح نانوبلور سلولز

اصلاح شیمیایی سطح نانوسلولز با هدف افزایش سازگاری و کاهش ماهیت قطبی آن و در نتیجه ایجاد برهم‌کنش‌های بین‌سطحی بیشتر و قوی‌تر بین نانوپرکننده و رشته‌های پلیمری انجام می‌شود. استیل‌اسیون با هم‌زدن ثابت تحت اتمسفر نیتروژن در یک بالن ته‌گرد مجهز به کندانسور انجام می‌شود. به منظور حذف آب، پیش از انجام استیل‌اسیون ۴۰ گرم سوسپانسیون نانوبلور سلولز با درصد خشکی (۵/۲ درصد) با ۸۰ میلی‌لیتر اسید استیک هم‌زده شد و پس از ۱۰ دقیقه هم‌زدن آرام، نانوبلور با استفاده از سانتریفیوژ از محلول اسید استیک جداسازی شد. نانوبلور باقی‌مانده به بالن منتقل و ۳۰ میلی‌لیتر اسید استیک و ۴۰ میلی‌لیتر استیک انیدرید در یک مرحله به آن اضافه شد و سپس پیریدین به عنوان کاتالیزور به میزان پنج درصد وزنی نانوبلور به مخلوط افزوده شد. در شکل ۱ طرح‌واره واکنش انجام‌شده نشان داده شده است. واکنش سوسپانسیون حاصل در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۵ ساعت تحت هم‌زن مغناطیسی و اتمسفر نیتروژن انجام شد. در ادامه نانوبلور استیله در محیط اسیدی با بکارگیری دستگاه سانتریفیوژ و برای چهار مرتبه با استفاده از مخلوط استون و متانول با نسبت ۱ به ۲ شستشو گردید؛ در نهایت نانوبلور سلولز استیله (sCNC) در آون در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت خشک شد [۱۶].

ضخامت فیلم‌ها در ۱۰ نقطه مختلف با استفاده از میکرومتر دیجیتالی با دقت ۰/۰۱ mm (Alton m820-۲۵، ساخت چین) اندازه‌گیری شد. آزمون کشش مطابق با استاندارد ASTM D882 با استفاده از دستگاه کشش مدل STM 250 ساخت شرکت سن‌تام انجام شد. فیلم‌ها به شکل دمبلی به ابعاد ۰/۵×۱۰ سانتی‌متر مربع بین دو فک دستگاه با فاصله اولیه ۵۰ mm و سرعت بارگذاری ۲ mm/min قرار گرفتند که برای هر نمونه ۵ تکرار انجام گرفت. نمونه‌ها با وزن تقریبی ۱۰ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد توسط دستگاه گرماسنجی پویسی (DSC SD-L، صنایع-ایران) بررسی شدند.

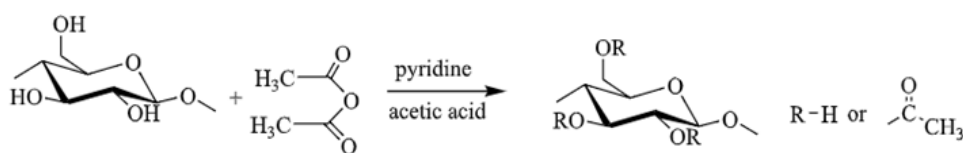
۲-۳-۲ روش‌ها

۲-۳-۱-۲ تهیه فیلم‌ها

فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید و زیست‌نانوکامپوزیت‌های آن با استفاده از روش قالب‌گیری حلال تهیه شدند. برای تهیه فیلم خالص، ابتدا گرانول‌های پلی‌لاکتیک اسید در آون خشک شدند؛ سپس مقدار ۳ گرم از PLA در ۳۰ میلی‌لیتر کلروفرم تحت هم‌زن مغناطیسی حل شد و جهت اطمینان از انحلال کامل و یکنواخت به مدت ۱۰ دقیقه تحت تیمار فراصوتی قرار گرفت. در انتها نیز محلول را روی قالب شیشه‌ای ریخته و به منظور تبخیر حلال به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شد. برای تهیه زیست‌نانوکامپوزیت‌های بر پایه PLA مطابق جدول ۱، ابتدا مقدار تعیین شده هر یک از نانوذرات در کلروفرم به مدت ۸ ساعت تحت هم‌زن مغناطیسی پراکنده شدند و برای پراکنش بهتر نانوذرات به مدت ۳۰ دقیقه نیز تحت فرآیند فراصوت‌دهی قرار گرفتند. سپس محلول PLA و نانوذرات با نسبت‌های اختلاط از پیش تعیین‌شده با یکدیگر مخلوط شده و به مدت ۲ ساعت با هم‌زن مغناطیسی و ۲۰ دقیقه با دستگاه فراصوت عمل‌آوری شدند. در نهایت محلول‌ها روی قالب‌های شیشه‌ای ریخته و پس از تبخیر حلال

جدول ۱ اجزای تشکیل دهنده نمونه‌ها
Table 1 Components of the samples

Samples	Polylactic acid (g)	Nano cellulose (g)	Nano Silver (g)
PLA	3	-	-
PLA1+sCNC+Ag	3	0.01	0.01
PLA3+sCNC+Ag	3	0.03	0.01
PLA5+sCNC+Ag	3	0.05	0.01



شکل ۱ اصلاح شیمیایی نانوسلولز با استیک انیدرید [۱۷]

Fig. 1 Chemical modification of nanocellulose with acetic anhydride [17]

سطح آن‌ها جهت محاسبه میزان تورم، وزن نمونه‌ها یادداشت شد.

درصد تورم فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی از طریق وزن نمونه قبل و بعد از تورم در آب یون‌زدوده با استفاده از معادله ۲ محاسبه شد.

$$\text{درصد تورم} = \frac{M_W - M_0}{M_0} \times 100 \quad (2)$$

M_W وزن نمونه مرطوب بعد از تورم و M_0 وزن نمونه خشک قبل از تورم می‌باشد. میزان درصد آب جذب شده توسط فیلم‌ها نیز با استفاده از معادله ۳ محاسبه شد.

$$\text{درصد جذب رطوبت} = \frac{M_s - M_{ds}}{M_s} \times 100 \quad (3)$$

در رابطه فوق M_s وزن نمونه متورم شده و M_{ds} وزن نمونه خشک شده بعد از تورم می‌باشد.

۲-۳-۵ آزمون مهاجرت

جهت سنجش میزان مهاجرت نانوذرات در محصولات غذایی، آزمون مهاجرت انجام شد. آزمون مهاجرت کلی در محلول اتانول ۱۰٪ (به عنوان محلول مشابه غذایی) مطابق استاندارد EN ۱۱۸۶ انجام شد. فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی با مساحت کل ۱۰ سانتیمتر مربع داخل لوله آزمایش حاوی ۲۰ میلی‌لیتر محلول اتانول ۱۰٪ غوطه‌ور نموده و لوله‌های آزمایش به مدت ۱۰ رور در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد قرار داده شدند. پس از پایان دوره فیلم‌ها را از محلول اتانول بیرون آورده و اجازه داده شد تا محلول تبخیر شود. در نهایت میزان ماده باقیمانده در ته ظرف با ترازوی آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۱ گرم توزین شد. مقدار ماده باقیمانده بیانگر میزان مهاجرت کلی از فیلم به درون محلول مشابه غذایی است و برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم بیان می‌شود.

۲-۳-۶ خاصیت ضدباکتریایی

جهت بررسی خاصیت ضدباکتریایی فیلم‌های تولیدی، از روش انتشار دیسک استفاده شد. این روش طبق استانداردهای CLSI (Clinical and laboratory standards institute) انجام گرفت. برای این منظور، صفحه‌های

۲-۳-۳ عبورپذیری نسبت به بخار آب

اندازه‌گیری عبورپذیری نسبت به بخار آب بر اساس استاندارد ASTM E96-95 انجام گرفت. مطابق با استاندارد اشاره شده از ویال‌های مخصوصی با قطر ۲ سانتی‌متر و ارتفاع ۴/۵ سانتی‌متر استفاده شد که در درپوش این ویال‌ها منفذی به قطر ۸ mm قرار دارد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار می‌گیرد. ویال‌ها بعد از قرار دادن قطعات بریده‌شده از فیلم‌های مورد نظر و توزین اولیه درون دسیکاتور در درون گرم‌خانه (Incubator) شده و سپس دسیکاتور در درون گرم‌خانه (Incubator) 25 ± 1 درجه سانتیگراد قرار گرفت. به مدت چهار روز هر چند ساعت یکبار وزن ویال‌ها اندازه‌گیری و ثبت شد. مقدار بخار آب انتقال‌یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ویال‌ها تعیین می‌گردد. با رسم منحنی افزایش وزن ویال‌ها برحسب زمان، شیب خط رسم‌شده از رگرسیون خطی این داده‌ها، محاسبه و از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ویال، به سطح کل فیلمی که در معرض انتقال بخار آب قرار داشته، آهنگ انتقال بخار آب (WVTR) به دست آمد. سپس با استفاده از معادله ۱، عبورپذیری نسبت به بخار آب (WVP) محاسبه شد:

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} X \quad (1)$$

در معادله فوق WVTR آهنگ انتقال بخار آب ($g/s.m^2$)، WVP عبورپذیری نسبت به بخار آب ($g/Pa.s.m$)، X ضخامت فیلم (m)، P فشار بخار آب خالص در $25^\circ C$ ، R_1 رطوبت نسبی در دسیکاتور (۱۰۰٪) و R_2 رطوبت نسبی در داخل ویال (۰٪) است. این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

۲-۳-۴ تورم فیلم‌ها در آب یون‌زدوده

بررسی چگونگی تورم فیلم‌ها در آب یون‌زدوده بر اساس روش حسین و همکاران [۱۸] از طریق اندازه‌گیری اختلاف وزن، مورد ارزیابی قرار گرفت. فیلم‌هایی به ابعاد 25×25 mm^۲ بریده شد و وزن اولیه آن‌ها یادداشت شد. سپس نمونه‌ها را در بطری‌های شیشه‌ای حاوی ۲۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده در دماهای ۲۵ و ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ روز به صورت غوطه‌ور نگه داشته شدند. با خارج نمودن نمونه‌ها و خشک کردن

[۱۹].

۲-۳ تجزیه و تحلیل حرارتی فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید و زیست‌نانوکامپوزیت‌ها

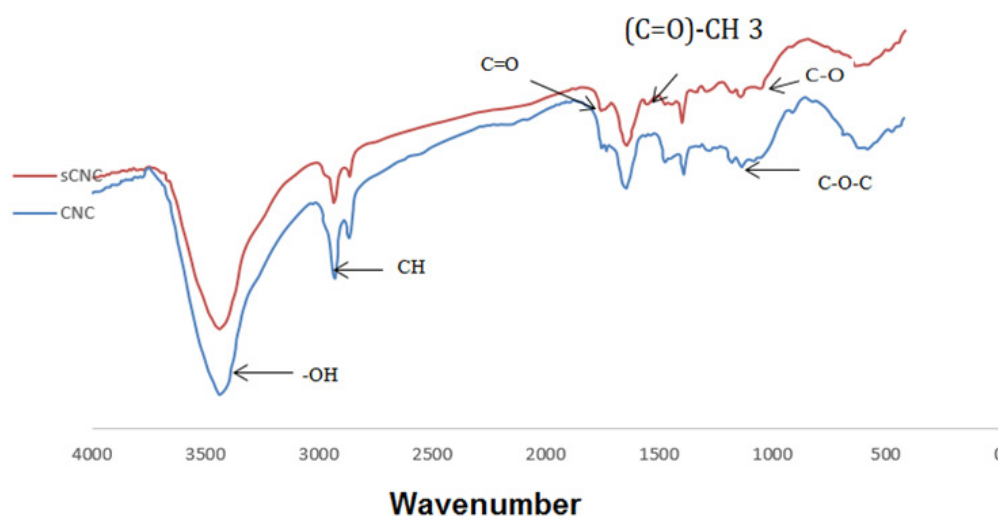
خواص حرارتی نمونه‌ها با استفاده از روش گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از نمودارهای DSC شامل دمای ذوب، دمای انتقال شیشه‌ای و درصد بلورینگی در جدول ۲ ارائه شده است. شکل ۳ منحنی‌های DSC زیست‌نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده از PLA با درصد‌های مختلف نانوذرات را نشان می‌دهد. تغییرات مشاهده‌شده در محدوده دمای ۵۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد منحنی‌ها مربوط به پدیده انتقال شیشه‌ای (T_g) و قله گرماگیر مشاهده‌شده در محدوده دمایی ۱۵۰ تا ۱۷۰ درجه سانتیگراد مربوط به ذوب بلورهای PLA است. همان‌گونه که نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد، PLA خالص مورد استفاده در این تحقیق دارای T_m و T_g به ترتیب ۵۵/۶ و ۱۵۷/۳ درجه سانتیگراد است که در اثر افزودن نانوبلور سلولز دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب زیست‌نانوکامپوزیت‌ها افزایش یافته است. دلیل این امر به خاطر برهم‌کنش‌های بین‌سطحی قوی بین PLA و نانوسلولز و در نتیجه تشکیل نواحی بلورین متراکم و چگال در ماتریس PLA است [۲۰]. در نمونه حاوی ۰/۰۵ گرم نانوسلولز بیشترین مقدار T_g ، به میزان ۶۴ درجه سانتیگراد به دست آمده است؛ دلیل افزایش دمای انتقال شیشه‌ای را در حضور ذرات نانوسلولز را می‌توان به کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمر در اثر برهم‌کنش با نانوسلولز نسبت داد. در نمونه‌های حاوی ذرات نانونقره و نانوسلولز به دلیل نقش هسته‌گذاری این ذرات در حین تبلور زنجیره‌های

حاوی محیط کشت مولر هینتون آگار تهیه شد، چاهک‌هایی به قطر ۶ میلی‌متر روی محیط کشت ایجاد گردید، سپس ۱۰۰ میکرولیتر از سوسپانسیون‌های باکتریایی با کدورت معادل نیم مک فارلند در شرایط یکنواخت در سطح محیط کشت، کشت داده شد. عصاره خشک شده در دی‌متیل سولفوکسید حل شد و به غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر رسید. مقدار ۱۰ میکرولیتر معادل ۳۰۰ میکروگرم در هر چاهک از عصاره درون چاهک‌ها ریخته شد، صفحه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در گرم‌خانه ۳۷ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند و فعالیت ضد میکروبی آن برای هر میکروارگانیسم با اندازه‌گیری هاله عدم رشد تعیین گردید.

۳ نتایج و بحث

۱-۳ طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) نانوبلور سلولز

شکل ۲ نشان‌دهنده طیف FTIR نانوبلور سلولز قبل و بعد از اصلاح شیمیایی است. گروه‌های عاملی برای هر دو نانوبلور سلولز اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده وجود دارند. در تجزیه و تحلیل FTIR نانوبلور سلولز اصلاح‌شده یک قله جذبی در ناحیه ۱۷۰۶ به خاطر حضور باند کششی C=O باید دیده شود ولی این قله به دلیل اثر القایی گروه متیل متصل به کربن آلفا (واکنش با استیک اسید) به عدد جذبی کمتر (۱۷۵۰-۱۷۸۰) منتقل شده است. این اثر خاصیت پیوند دوگانه C=O را کاهش داده و در نتیجه باعث کاهش عدد جذبی می‌شود. کشش مربوط به گروه استیل C-O در محدوده ۱۰۵۰ و کشش گروه‌های متیل CH_3 -C=O نشان‌دهنده ایجاد گروه‌های استیله در نانوبلور سلولز اصلاح‌شده است



شکل ۲ طیف سنجی FTIR نانوبلور سلولز اصلاح‌نشده و نانوبلور سلولز اصلاح‌شده
Fig. 2 FTIR spectroscopy of unmodified cellulose nanocrystals and modified cellulose nanocrystals

جدول ۲ نتایج تجزیه و تحلیل حرارتی دستگاه گرماسنجی پوششی تفاضلی فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید حاوی نسبت‌های مختلف نانوبلور سلولز و نانونقره
Table 2 DSC results of polylactic acid films containing different ratios of nanocrystal cellulose and nanosilver

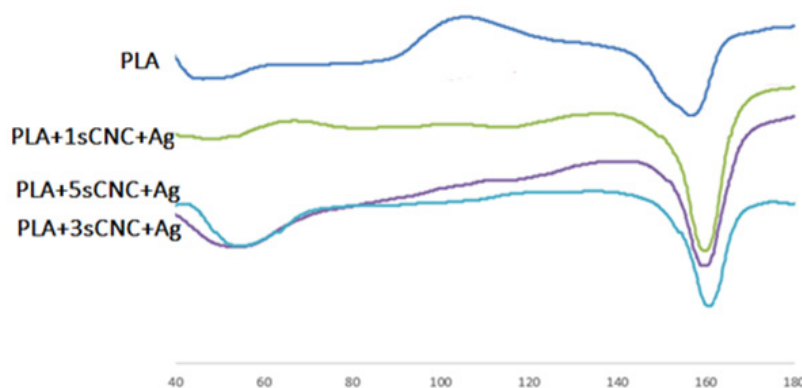
Samples	Glass transition temperature (°C)	Melting point (°C)	Percentage of crystallinity (%)
PLA	55.6	157.3	13.73 ± 1.2
PLA1+sCNC+Ag	58.3	160.3	18.50 ± 1.6
PLA3+sCNC+Ag	61.8	160.1	15.24 ± 1.4
PLA5+sCNC+Ag	64	161.0	15.87 ± 1.5

در جدول ۳ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزودن نسبت‌های مختلف نانوبلور سلولز به ماتریس PLA، مقاومت کششی و مدول کششی افزایش یافته است. به طور کلی عملکرد مکانیکی کامپوزیت‌ها، به ویژه زیست‌نانوکامپوزیت‌ها، به عاملی همچون سازگاری بین ماتریس پلیمر و تقویت‌کننده، انتقال تنش به تقویت‌کننده، کسر حجمی تقویت‌کننده، نسبت منظر تقویت‌کننده، جهت‌گیری تقویت‌کننده و بلورینگی ماتریس بستگی دارد [۲۲]. در اینجا بهبود

PLA، افزایش میزان بلورینگی مشاهده می‌گردد. این موضوع با عدم مشاهده قله مربوط به تبلور سرد در این نمونه‌ها، در مقایسه با نمونه PLA خالص نیز به خوبی تأیید می‌گردد [۲۱].

۳-۳ ویژگی‌های مکانیکی زیست‌نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌لاکتیک اسید

نتایج مربوط به آزمون مکانیکی فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید حاوی نسبت‌های مختلف نانوبلور سلولز و نانونقره



شکل ۳ منحنی DSC حاصل از زیست‌نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوسلولز و نانونقره
Fig. 3 DSC curve of bionanocomposites containing nanocellulose and nanosilver

جدول ۳ خواص مکانیکی PLA و زیست‌نانوکامپوزیت‌های آن
Table 3 Mechanical properties of PLA and its bionanocomposites

Samples	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tensile modulus (MPa)
PLA	17.88 ± 2	43.5 ± 2	2038 ± 22
PLA1+sCNC+Ag	20.95 ± 1.8	47.7 ± 3	3200 ± 25
PLA3+sCNC+Ag	23.71 ± 2.1	45.9 ± 3	5147 ± 33
PLA5+sCNC+Ag	21.97 ± 2.2	38.2 ± 2	4462 ± 21

رشد میکروبی در بسته‌بندی مواد غذایی دارای اهمیت است. استفاده از ساختارهای در مقیاس نانو باعث توزیع یکنواخت‌تر مواد و افزایش درجه بلورینگی فیلم شده که در نتیجه ممانعت نسبت به عبور بخار آب بیشتر می‌شود. در حضور تقویت‌کننده، عبورپذیری تحت تأثیر مسیر زیگزاگی قرار می‌گیرد که خود توسط عواملی مانند شکل و نسبت سطحی ماده پرکننده، درجه توزیع، مقدار و نحوه جهت‌گیری ماده پرکننده، میزان چسبندگی به بستر، فعالیت آبی، مقدار افزایش بلورینگی توسط پرکننده، تثبیت زنجیر پلیمر، تأثیر پرکننده بر باقی‌ماندن حلال، درجه خلوص، تخلخل و اندازه منافذ تغییر می‌کند [۲۵،۲۶]. نتایج عبورپذیری

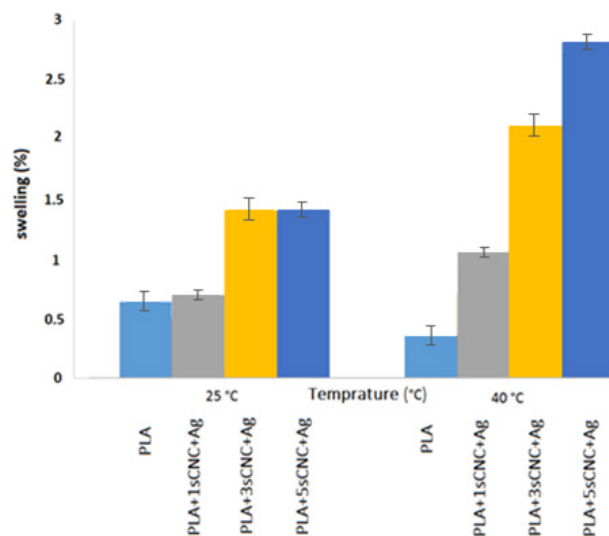
خواص مکانیکی زیست‌نانوکامپوزیت‌ها با افزودن نانوبلور سلولز به ماتریس PLA را می‌توان به درجه تبلور زیاد و خواص مکانیکی خوب این نانوذره نسبت داد [۲۳]. همان‌گونه که در جدول ۳ مشاهده می‌شود روند افزایش مقاومت و مدول کششی با افزودن ۰/۰۳ گرم نانوبلور سلولز نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است. دلیل این مسئله احتمالاً ناشی از تشکیل شبکه سه بعدی صلب از نانوبلور سلولز درون ماده زمینه و کاهش تحرک‌پذیری زنجیره‌های پلیمری است. همچنین در نمونه حاوی ۰/۰۵ گرم نانوبلور سلولز به دلیل تجمع و تراکم ذرات و تشکیل کلوخه، خواص مکانیکی افت می‌کند [۲۴].

جدول ۴ عبورپذیری نسبت به بخار آب PLA و زیست‌نانوکامپوزیت‌های آن
Table 4 Water vapor permeability of PLA and its bionanocomposites

Samples	WVP × 10-10 (g/m.s.Pa)	Percentage reduction (%)
PLA	3.90 ± 0.01	-
PLA1+sCNC+Ag	3.07 ± 0.01	21.28 ± 0.5 %
PLA3+sCNC+Ag	2.89 ± 0.015	25.89 ± 0.7 %
PLA5+sCNC+Ag	3.01 ± 0.017	22.82 ± 0.3 %

به بخار آب فیلم‌های بر پایه پلی‌لاکتیک اسید در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار نانوبلور سلولز، عبورپذیری نسبت به بخار آب روند نزولی دارد. دلیل این امر درجه تبلور بالای نانوبلور سلولز است

۳-۴ عبورپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های بر پایه پلی‌لاکتیک اسید
مقدار عبورپذیری نسبت به بخار آب به دلیل عملکرد مؤثر آب در واکنش‌های تخریبی، شیمیایی، آنزیمی و



شکل ۴ درصد تورم زیست‌نانوکامپوزیت‌ها در دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سانتیگراد
Fig. 4 Swelling percentage of bionanocomposites at 25 and 40 °C

۳-۵-۲ تغییرات درصد جذب آب فیلم‌ها در دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سانتیگراد

یکی از فاکتورهای مهم در انتخاب نوع ماده بسته‌بندی مورد استفاده برای محصولات غذایی رطوبت نسبی محل نگهداری است. اگر ماده بسته‌بندی به رطوبت حساسیت بالایی داشته باشد با قرار گرفتن در محیطی با رطوبت بالا، به علت جذب رطوبت، نه تنها باعث تغییر در خواص کاربردی ماده بسته‌بندی شده بلکه باعث کاهش ماندگاری محصول بسته‌بندی نیز می‌شود.

شکل ۵ روند تغییرات جذب آب فیلم‌های بر پایه پلی‌لاکتیک اسید حاوی نانوذرات سلولز و نقره را نشان می‌دهد. نتایج آزمون درصد جذب آب زیست‌نانوکامپوزیت‌ها در دماهای ۲۵ و ۴۰ درجه سانتیگراد نشان داد که با افزایش دما، درصد جذب آب افزایش می‌یابد. علت این مسئله آب‌کافت (PLA) Hydrolysis و جداسدن نانوبلور سلولز از فیلم‌ها، شکسته شدن سطح اتصال بین نانوبلور سلولز و بستر پلیمر و در نتیجه ایجاد میکروحفرات است [۲۹].

۳-۶ آزمون مهاجرت

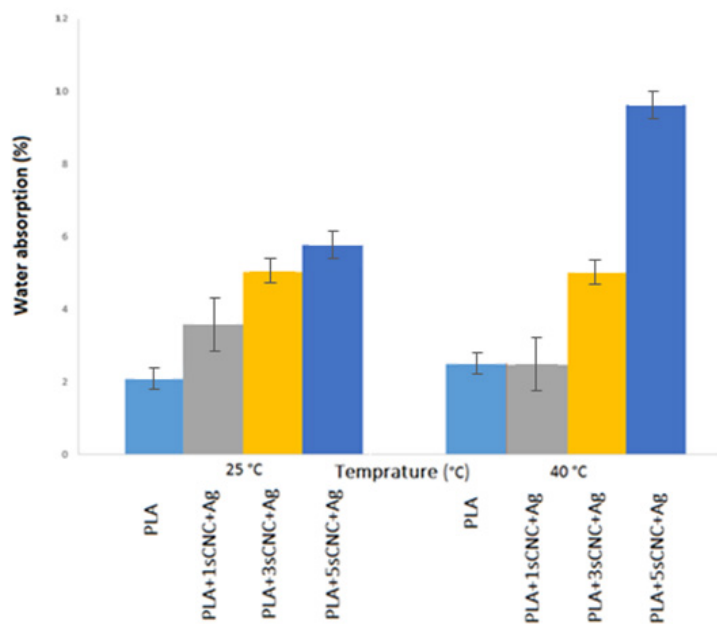
با توجه به کاربرد وسیع نانوذرات در صنعت

که به عنوان یک عامل هسته‌زا در ماتریس پلیمر عمل می‌کند. حضور نانوذرات سلولزی در ماتریس پلیمری، باعث ایجاد یک مسیر طولانی‌تر برای عبور مولکول‌های آب می‌شود. افزایش میزان بلورینگی پلیمر در اثر حضور نانوذرات سلولزی باعث افزایش انسجام و تراکم بین زنجیرهای پلیمر و کاهش فضاهای آزاد بین آن‌ها می‌شود که این امر یکی دیگر از دلایل کاهش میزان عبورپذیری فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی محسوب می‌شود. در اینجا نیز همچون خواص مکانیکی مشاهده می‌گردد که نمونه حاوی ۰/۰۵ گرم نانوبلور سلولز باعث کاهش نفوذپذیری کمتری در مقایسه با نمونه حاوی ۰/۰۳ شده است که احتمالاً به همان دلیل کلوخه‌ای شدن و عدم پراکنش مناسب در این درصد ارتباط داشته باشد [۲۷].

۳-۵ چگونگی تورم فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید در آب یون‌زدوده

۳-۵-۱ تغییرات درصد تورم فیلم‌ها در دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سانتیگراد

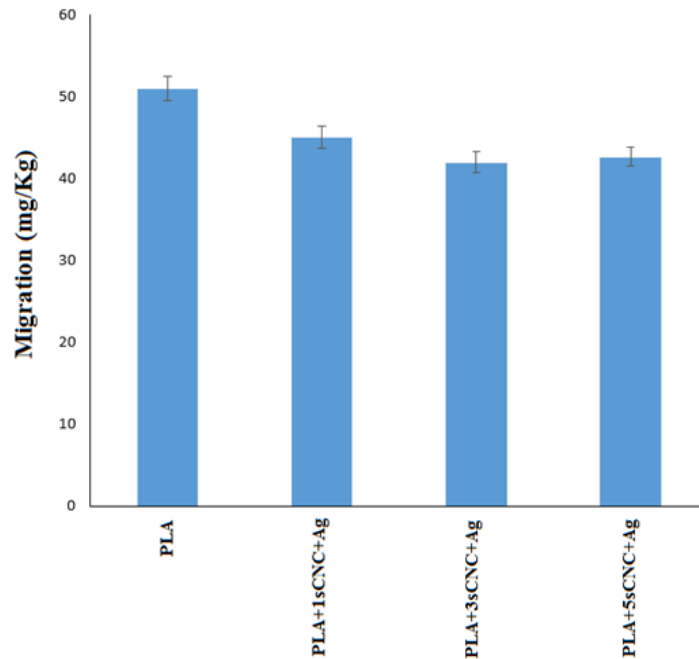
شکل ۴ میزان تغییرات درصد تورم فیلم‌ها در دماهای ۲۵ و ۴۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. همان‌طور علت این افزایش تورم می‌تواند به دو دلیل باشد: اول،



شکل ۵ درصد جذب آب زیست‌نانوکامپوزیت‌ها در دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سانتیگراد
Fig. 5 Water absorption percentage of bionanocomposites at 25 and 40 °C

بسته‌بندی و استفاده از آن‌ها به عنوان بهبوددهنده خواص فیلم‌ها از جمله خواص مکانیکی، بازدارندگی، حرارتی و ضد میکروبی، بایستی دیگر خواص نانوذرات در بسته‌بندی سنجیده شود تا اطمینان از سلامتی و ایمنی آن‌ها به وجود آید. آزمون مهاجرت میزان رهایش نانوذرات از فیلم به داخل بسته‌بندی مواد

افزایش سطح نانوبلور سلولز در ترکیب‌ها به عنوان بخش اصلی جاذب آب و دوم، تجمع مولکول‌های آب مابین سطح نانوبلور سلولز و پلیمر پلی‌لاکتیک اسید [۲۸].



شکل ۶ مهاجرت کلی فیلم PLA و زیست‌نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید حاوی نانوذرات سلولز و نقره
Fig. 6 Total migration of PLA films and poly(lactic acid) bionanocomposites containing cellulose and silver nanoparticles

مهاجرت کننده عمل می‌کند [۳۰, ۳۱]. به طور کلی تعیین میزان نانوذرات در ماده غذایی یکی از مهم‌ترین مسائل در تعیین میزان خطرات مرتبط با آنهاست و در اکثر مطالعات به علت مشکل تجزیه و تحلیل نانوذرات در ماتریس غذاهای واقعی از مشابه غذا به جای غذای واقعی استفاده می‌شود. طبق قوانین اتحادیه اروپا (EC) مقدار مجاز برای مهاجرت نانوذرات به ماده غذایی بایستی کمتر از 10 mg/dm^2 یا 60 Kg باشد که در تحقیق حاضر تمامی مقادیر بدست آمده کمتر از حد مجاز اتحادیه اروپا است.

۳-۷ خاصیت ضدباکتریایی زیست‌نانوکامپوزیت‌ها
ویژگی‌های ضدباکتریایی فیلم‌های تولیدی حاوی نانوذرات نقره و نانوبلور سلولز علیه باکتری گرم

غذایی را مورد سنجش قرار می‌دهد؛ بنابراین آزمون مهمی است که اطمینان از کاربرد این فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت را بالا می‌برد. در این بخش از تحقیق، مهاجرت کلی PLA و زیست‌نانوکامپوزیت‌های PLA مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج مهاجرت کلی برای نمونه‌ها در شبیه‌ساز مواد غذایی (اتانول) در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که پیش‌بینی می‌شد در نمونه‌هایی که حاوی نانوسلولز بودند، میزان مهاجرت نانوذرات به داخل محلول شبیه غذایی کمتر از بقیه فیلم‌ها بود. علت این کاهش مهاجرت می‌تواند به دو دلیل باشد: اول، وجود نانوذرات سلولز در بستر پلیمر، مسیر عبور ترکیبات مهاجرت کننده را طولانی‌تر می‌کند. دوم، چسبندگی بهتر نانوذرات با ماده زمینه پلیمری است که از آزادی حرکت زنجیره‌های پلیمری را کاسته و به عنوان یک مانع در برابر انتشار ترکیبات

جدول ۵ قطر ناحیه بازدارندگی برای دو نوع باکتری استافیلوکوکوس اورئوس و اشریشیا کولای
Table 5 Inhibitory zone diameter for two types of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*

Samples	Bacteria	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
	Diameter (mm)	Diameter (mm)
PLA	-	-
PLA1+sCNC+Ag	1 ± 0.1	2 ± 0.2
PLA3+sCNC+Ag	1 ± 0.2	2 ± 0.25
PLA5+sCNC+Ag	1 ± 0.15	2 ± 0.2

شرح زیر است:

- ۱- استیلاسیون نانوبلور سلولز توسط FTIR تأیید شد.
- ۲- افزودن نانوذرات سلولز و نقره به فیلم پلی‌لاکتیک اسید منجر به بهبود خواص مکانیکی در مقایسه با فیلم PLA خالص شد. با افزودن مقادیر بیشتر از ۰/۰۳ نانوسلولز در بستر پلیمری، خواص مکانیکی کاهش نشان داد.
- ۳- نانوذرات سلولز و نقره باعث افزایش بازدارندگی فیلم‌ها نسبت به جذب رطوبت و همچنین سبب کاهش میزان عبورپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب شد؛ به طوری که فیلم حاوی ۰/۰۳ نانوسلولز و ۰/۰۱ نانونقره بیشترین کاهش را نسبت به بقیه فیلم‌ها داشت.
- ۴- در بررسی انجام‌شده، فیلم‌هایی که حاوی نانوذرات سلولز و نقره بودند، میزان مهاجرت کمتری را در طی آزمون نسبت به دیگر نمونه‌ها داشتند. بنابراین فیلم حاوی ۰/۰۳ نانوسلولز و ۰/۰۱ نانونقره کمترین میزان مهاجرت را در زمان آزمایش نشان داد. لازم به ذکر است، در تمامی نمونه‌ها میزان مهاجرت کمتر از حد مجاز به کار رفته در اتحادیه اروپا است.
- ۵- خاصیت ضدباکتریایی فیلم‌ها نشان داد که مقاومت ضد باکتریایی در نمونه‌های حاوی نانوذرات نقره در مقایسه با نمونه فاقد آن حاصل شده که این مقاومت نسبت به باکتری گرم منفی بیش از باکتری گرم مثبت است.

مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری گرم منفی اشیریشیاکولای در جدول ۵ ارائه شده است. همان‌گونه که از نتایج جدول پیداست، قطر هاله ایجادشده مربوط به باکتری استافیلوکوکوس (گرم مثبت)، نسبت به باکتری اشیریشیاکولای (گرم منفی)، کمتر است. فعالیت ضدباکتریایی بیشتر نانوذرات نقره در مقابل باکتری استافیلوکوکوس به دلیل اختلاف در ساختار دیواره سلولی بین باکتری با گرم مثبت و گرم منفی است. با این توضیح که باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی هر دو دیواره دارند، ولی فرق بین این دو مربوط به خواصی است که در ساختار دیواره یاخته‌ای آن‌ها و به طور کلی در پوشش یاخته‌ای آن‌ها وجود دارد. پوشش سلولی باکتری‌های گرم مثبت به طور نسبی ساده‌تر بوده و از دو تا سه لایه یاخته تشکیل شده است؛ در حالی که پوشش یاخته‌ای باکتری‌های گرم منفی، یک ساختار چند لایه‌ای و بسیار پیچیده بوده و در آنها زنجیره‌های پپتیدوگلیکان فاقد اتصال‌های تقاطعی شدید هستند؛ در نتیجه دیواره سلولی باکتری گرم مثبت به دلیل وجود لایه پپتیدوگلیکان دارای مقاومت بیشتری است که این نتایج مطابق با نتایج لی و همکاران می‌باشد [۳۲].

۴ نتیجه‌گیری

در بررسی حاضر برای بهبود ویژگی‌های کاربردی فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید، نانوبلور سلولز و نانونقره به کار گرفته شد. آزمون‌های مختلفی برای سنجش خواص فیلم‌ها انجام شد که نتایج به‌دست‌آمده به

مراجع

- [1] Takkalkar P., Ganapathi M., Dekiwadia C., Nizamuddin S., Griffin G., and Kao N., Preparation of Square-Shaped Starch Nanocrystals/Poly(lactic Acid) Based Bio-nanocomposites: Morphological, Structural, Thermal and Rheological Properties, *Waste and Biomass Valorization*, 2018 ,15-1.
- [2] Sorrentino A., Gorrasi G., and Vittoria V., Potential Perspectives of Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications, *Trends in Food Science & Technology*, 2007 ,95-84 ,(2)18.
- [3] Satti S. M., Shah A. A., Marsh T. L., and Auras R. , Biodegradation of Poly (lactic acid) in Soil Microcosms at Ambient Temperature: Evaluation of Natural Attenuation, Bio-augmentation and Bio-stimulation, *Journal of Polymers and the Environment*, 2018 ,10-1.
- [4] Raquez J. M., Habibi Y., Murariu M., and Dubois P., Poly(lactide (PLA)-based Nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, -1504 ,(11-10)38 2013 ,1542.
- [5] Shayan M., Azizi H., Ghasemi I., Karrabi M., Influence of Modified Starch and Nanoclay Particles on Crystallization and Thermal Degradation Properties of Cross-Linked Poly(lactic acid), *Journal of Polymer Research*, 2019 ,12-1 ,26:238.
- [6] Manafi P., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., Manafi M., Crystallization and Morphology of Nanocomposites Based on Poly(Lactic Acid)/ Graphene Nanoplatelets: Effect of Nanoparticles Functionalization, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 2015 ,394-383 ,(5)27.
- [7] Sorrentino A., Gorrasi G., and Vittoria V., Potential Perspectives of Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications, *Trends in Food Science & Technology*, 2007 ,95-84 ,(2)18
- [8] Choudalakis G. and Gotsis A. D., Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review, *European polymer journal*, ,984-967 ,(4)45 2009.
- [9] Bhat A. H., Dasan Y. K., Khan I., Soleimani H., and Usmani A., Application of Nanocrystalline Cellulose: Processing and Biomedical Applications, *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*, 2017 ,240-215.
- [10] Cunha A. G. and Gandini A., Turning Polysaccharides into Hydrophobic Materials: A Critical Review. Part 1. Cellulose, *Cellulose*, 2010 ,889-875 ,(5)17.
- [11] Matsumura H., Sugiyama J., and Glasser W. G., Cellulosic Nanocomposites. I. Thermally Deformable Cellulose Hexanoates from Heterogeneous Reaction, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000 ,2253-2242 ,(13)78.
- [12] Gousse C., Chanzy H., Cerrada M. L., and Fleury E., Surface Silylation of Cellulose Microfibrils: Preparation and Rheological Properties, *Polymer*, 2004 ,1575-1569 ,(5)45.
- [13] Almasi H., Ghanbarzadeh B., Dehghannia J., Entezami A., Khosrowshahi Asl A., Studying the Effect of Modified Cellulose Nanofibers on the Functional Properties of Poly (Lactic Acid) Based Biodegradable Packaging, *Journal of Research and Innovation in Food Science and Technology*, 2013 ,218-205 ,(3)2.
- [14] Moran J.I., Ludueña L. N., Phuong V. T., Cinelli P., Lazzeri A., and Alvarez V. A., Processing Routes for the Preparation of Poly(Lactic Acid)/ Cellulose- Nanowhisker Nanocomposites for Packaging Applications, *Polymers and Polymer Composites*, 2016 ,346-341 ,(5)24.
- [15] Bhiogade A. and Kannan M., Studies on Thermal and Degradation Kinetics of Cellulose Micro/Nanoparticle Filled Poly(lactic acid (PLA) Based Nanocomposites, *Polymers and Polymer Composites*, 2021 ,14-1 ,29.
- [16] Lin N., Huang J., Chang P. R., Feng J., and Yu J., Surface Acetylation of Cellulose Nanocrystal and Its Reinforcing Function in Poly(Lactic Acid), *Carbohydrate Polymers*, -1834 ,(4)83 2011 ,1842.
- [17] Xu C., Chen J., Wu D., Chen Y., Lv Q., and Wang M., Poly(lactide/Acetylated Nanocrystalline Cellulose Composites Prepared by A Continuous Route: A Phase Interface-Property Relation Study, *Carbohydrate Polymers*, ,66-58 ,146 2016.
- [18] Hossain K. M. Z., Ahmed I., Parsons A. J., Scotchford C. A., Walker G. S., Thielemans W., and Rudd C. D., Physico-chemical and Mechanical Properties Of Nanocomposites Prepared Using Cellulose Nanowhiskers And Poly(lactic acid), *Journal of Materials Science*, ,2686-2675 ,(6)47 2012.
- [19] Paula E. L. D., Mano V., Duek E. A. R., and Pereira F. V., Hydrolytic Degradation Behavior of PLLA Nanocomposites Reinforced with Modified Cellulose Nanocrystals, *Química Nova*, 2015 ,1020-1014 ,(8)38.
- [20] Kord B. and Roohani M., Thermal Properties and Fire Behavior of PLA Nanocomposite

- Films, *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 2016 ,201-185 ,23.
- [21] Fortunati E., Armentano I., Zhou Q., Iannoni A., Saino E., Visai L., and Kenny J. M., Multifunctional Bionanocomposite Films of Poly(Lactic Acid), Cellulose Nanocrystals and Silver Nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 2012 ,1605-1596 ,(2)87.
- [22] Jonoobi M., Mathew A. P., Abdi M. M., Makinejad M. D., and Oksman K., A Comparison of Modified and Unmodified Cellulose Nanofiber Reinforced Polylactic Acid (PLA) Prepared by Twin Screw Extrusion, *Journal of Polymers and the Environment*, 2012 ,997-991 ,(4)20.
- [23] Kord B., Jari E., Najafi A., and Tazakorrezaie V., Effect of Nanoclay on the Decay Resistance and Physicomechanical Properties of Natural Fiber-Reinforced Plastic Composites against White-Rot Fungi (*Trametes versicolor*), *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, ,(8)27 2014 ,1096-1085.
- [24] Roohani M., Habibi Y., Belgacem N. M., Ebrahim G., Karimi A. N., and Dufresne A., Cellulose Whiskers Reinforced Polyvinyl Alcohol Copolymers Nanocomposites, *European Polymer Journal*, ,2498-2489 ,(8)44 2008.
- [25] Sanchez-Garcia M. D., Gimenez E., and Lagaron J. M., Development and Characterization of Novel Nanobiocomposites of Bacterial Poly(-3 Hydroxybutirate), Layered Silicates and Poly(ϵ -Caprolactone), *Journal of Applied Polymer Science*, 2008 ,2801-2787 ,108.
- [26] Sanchez-Garcia M. D., Gimenez E., and Lagaron J. M., Morphology and Barrier Properties of Solvent Cast Composites of Thermoplastic Biopolymers and Purified Cellulose Fibers, *Carbohydrate Polymers*, ,71 2008 ,244-235.
- [27] Paralikar S. A., Simonsen J., and Lombardi J., Poly(Vinyl Alcohol)/Cellulose Nanocrystal Barrier Membranes, *Journal of Membrane Science*, 2008 ,258-248 ,(2-1)320.
- [28] De Rodriguez N. L. G., Thielemans W., and Dufresne A., Sisal Cellulose Whiskers Reinforced Polyvinyl Acetate Nanocomposites, *Cellulose*, 2006 ,270-261 ,(3)13.
- [29] Yew G. H., Yusof A. M., Ishak Z. M., and Ishiaku U. S., Water Absorption and Enzymatic Degradation of Poly(Lactic Acid)/Rice Starch Composites, *Polymer Degradation and Stability*, 2005 ,500-488 ,(3)90.
- [30] Singh G., Kaur N., Bhunia H., Bajpai P. K., and Mandal U. K., Degradation Behaviors of Linear Low-Density Polyethylene and Poly (L-Lactic Acid) Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012 ,1998-1993 ,(3)124.
- [31] Fortunati E., Peltzer M., Armentano I., Torre L., Jiménez A., and Kenny J. M., Effects of Modified Cellulose Nanocrystals on the Barrier and Migration Properties of PLA Nano-Biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, ,(2)90 2012 ,956-948.
- [32] Li S. M., Jia N., Ma M. G., Zhang Z., Liu Q. H., and Sun R. C., Cellulose-Silver Nanocomposites: Microwave-Assisted Synthesis, Characterization, Their Thermal Stability, and Antimicrobial Property, *Carbohydrate Polymers*, 2011 ,447-441 ,(2)86.