

## مطالعه خواص فیزیکوشیمیایی فیلم نانوکامپوزیت فعال آنتی‌اکسیدانی بر پایه پلی‌لاکتیک اسید

هادی الماسی<sup>۱</sup> - بابک قنبرزاده<sup>۲\*</sup> - جلال دهقان نیا<sup>۳</sup> - علی اکبر انتظامی<sup>۴</sup> - اصغر خسروشاهی اصل<sup>۵</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۴/۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۱۶

### چکیده

نانوفیبر سلولزی اصلاح شده با اسید چرب (MCNF) و آنتی‌اکسیدان ترت بوتیل هیدروکینون (TBHQ) به فیلم پلی‌لاکتیک اسید (PLA) اضافه شدند و تأثیر آنها بر ریز ساختار، ویژگی‌های حرارتی، مکانیکی و بازدارندگی فیلم PLA مورد بررسی قرار گرفت. ریز ساختار سطح شکست فیلم‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که بلورینگی فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی MCNF بیشتر از فیلم خالص PLA و فیلم‌های فعال حاوی TBHQ بود. نتایج گرماسنجی پویا نشان داد که با افزودن هر دو ترکیب، دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب فیلم‌ها تغییر می‌کند. افزودن ۳٪ TBHQ باعث کاهش معنی‌دار ( $p < 0.05$ ) در استحکام کششی فیلم PLA از ۱۰/۵۲ به ۶/۰۳ MPa شد در صورتیکه، استحکام مکانیکی فیلم با افزودن MCNF بهبود یافت. نفوذپذیری نسبت به بخار آب و اکسیژن نیز با افزودن TBHQ و MCNF بترتیب افزایش و کاهش یافت.

**واژه‌های کلیدی:** پلی‌لاکتیک اسید، نانوفیبر سلولزی اصلاح شده، TBHQ، ریز ساختار، خواص مکانیکی

### مقدمه

رایج‌ترین آنها آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی نظیر بوتیل هیدروکسی آنیزول (BHA)، بوتیل هیدروکسی تولوئن (BHT)، ترت بوتیل هیدروکینون (TBHQ) و پروپیل گالات (PG) می‌باشند. بدلیل اثرات سوئی که مصرف این نوع آنتی‌اکسیدان‌ها بر روی سلامتی مصرف کننده دارد و بخاطر خاصیت جهش‌زایی آنها، مصرف آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی به مقادیر کمتر از ۲۰۰ mg/kg محدود شده است (Restuccia et al., 2010). یک روش جایگزین برای کاهش اثرات سوء مصرف آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی، تهیه بسته بندی‌های فعال آنتی‌اکسیدانی می‌باشد. بسته بندی‌های فعال آنتی‌اکسیدانی نوعی سیستم نگهداری مواد غذایی است که در آن، یک یا مخلوطی از چند آنتی‌اکسیدان در داخل شبکه پلیمر ماده بسته بندی قرار گرفته و در طول مدت نگهداری ماده غذایی، بصورت کنترل شده به داخل آن آزاد شده و با افزایش پایداری اکسیداتیو محصول غذایی، ماندگاری آن را افزایش می‌دهد.

در طی سال‌های اخیر، فیلم‌های فعال آنتی‌اکسیدانی مختلفی حاوی انواع آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی و سنتزی طراحی شده و تأثیر آنها بر روی افزایش پایداری اکسیداتیو محصولات غذایی مختلف به اثبات رسیده است (Jongjareonrak et al., 2008; Byun et al., 2010; Mastromatteo et al., 2009; Gemili et al., 2010; Souza et al., 2011; Decastillo et al., 2010).

پلی‌لاکتیک اسید (PLA) پلی‌استری ترموپلاستیک با زنجیر خطی است که از منابع تجدید پذیر تولید می‌شود. اسید لاکتیک بعنوان مونومر تشکیل دهنده PLA، از تخمیر مواد اولیه گیاهی از جمله ذرت بدست می‌آید (Jamshidian et al., 2010). PLA از ویژگی‌های مطلوبی مانند استحکام مکانیکی بالا، شفافیت و بازدارندگی در مقابل عبور نور فرابنفش برخوردار است (Suprakas et al., 2002). همچنین استفاده از آن بعنوان ماده در تماس با مواد غذایی، از سوی FDA مجاز شمرده شده است (Ahmed & Varshney, 2011). اکسیداسیون یکی از مهمترین عوامل فساد و کاهش ماندگاری محصولات غذایی چرب از جمله روغن‌های خوراکی محسوب می‌شود. به منظور کاهش سرعت واکنش‌های اکسیداسیون در مواد غذایی از انواع مختلفی از آنتی‌اکسیدان‌ها استفاده می‌شود که

۱-۵- به ترتیب استادیار و استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۲-۳- به ترتیب دانشیار و استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۴- استاد، گروه شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز  
(Email: babakg1359@yahoo.com) \* - نویسنده مسئول:

استفاده از آن در تهیه نانوکامپوزیت بر پایه PLA گزارش شده است (Bondeson & Oksman, 2007; Lin *et al.*, 2009, 2011; Yu *et al.*, 2010; Frone *et al.*, 2013). Huda و همکاران (۲۰۰۸) تأثیر افزایش دهنده فیبرهای سلولزی اصلاح شده توسط ترکیبات سیلان را بر استحکام مکانیکی فیلم نانوکامپوزیت PLA گزارش نمودند. Lin و همکاران (۲۰۱۱) گزارش کردند که با افزودن CNF استیله شده به ترکیب فیلم PLA، استحکام کششی فیلم در مقایسه با فیلم خالص PLA بطور قابل توجهی افزایش می‌یابد. همچنین درجه بلورینگی و دمای ذوب فیلم نانوکامپوزیت نیز با افزودن این نوع نانوفیبر اصلاح شده افزایش یافت. یک روش مطلوب برای تولید نانوتقویت کننده کاملاً زیست تخریب پذیر، استریفیکاسیون سلولز با اسیدهای چرب (بعنوان موادی زیست تخریب پذیر و تجدید پذیر) می‌باشد. اسیدهای چرب بصورت کووالانسی و بوسیله واکنش استریفیکاسیون به سطح رشته‌های سلولز متصل می‌شوند (Freire *et al.*, 2006).

طبق بررسی‌های انجام شده، تاکنون مطالعه مشخصی در زمینه تولید نانوکامپوزیت PLA حاوی CNF اصلاح شده با اسید چرب گزارش نشده است. همچنین تولید بسته بندی نانوکامپوزیت فعال بر پایه بیوپلیمرهایی نظیر PLA که بطور همزمان حاوی یک نانوتقویت کننده و یک ترکیب فعال باشد، تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. هدف از این پژوهش، تهیه نانوکامپوزیت فعال آنتی اکسیدانی بر پایه پلی لاکتیک اسید و با خواص مطلوب و تعیین تأثیر افزودن توأم نانوفیبر سلولز اصلاح شده با اسید چرب (بعنوان نانوتقویت کننده) و آنتی اکسیدان TBHQ (بعنوان ترکیب فعال) بر خواص فیزیکوشیمیایی فیلم PLA می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### مواد

CNF حاصل از درخت سوزنی برگ از شرکت نانونوین پلیمر (ایران) بصورت یک ژل سفید رنگ خریداری شد و بوسیله خشک کن انجامدادی (Shimidzu، ژاپن) خشک گردیده و به پودر تبدیل شد. مهمترین ویژگی‌های CNF تهیه شده عبارتند از: میانگین قطر ~ ۲۸ nm، درجه بلورینگی ~ ۷۲٪ و اندازه کریستال ۴/۶ nm. پلی لاکتیک اسید PLA.2.4100.CL (Mw=۱۴۰۰۰۰) بصورت گرانول از شرکت FKur (Kunststoff GmbH) آلمان، کلروفرم بعنوان حلال PLA از شرکت Merck (آلمان) و TBHQ با درجه خلوص ۹۹٪ از شرکت Yasho Industries (هند) خریداری شد. مواد شیمیایی مورد استفاده برای اصلاح CNF (پیریدین، پاراتولوئن سولفونیل کلراید و اولتیک اسید) و مواد مورد استفاده برای اندازه گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب و اکسیژن (سولفات کلسیم،

بایستی به این نکته توجه داشت که افزودن ترکیبات فعال ممکن است با تغییر ساختار شیمیایی و کاهش یکپارچگی شبکه پلیمر، ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی ماده بسته بندی را تضعیف نماید. تضعیف خواص مکانیکی، افزایش نفوذپذیری نسبت به بخار آب و کاهش شفافیت فیلم خوراکی کازینات سدیم در اثر افزودن فرولیک اسید و آلفاتوکوفرول (Fabra *et al.*, 2011)، کاهش دمای تجزیه حرارتی فیلم PLA در اثر افزودن BHT (Ortiz-Vazquez *et al.*, 2011)، کاهش دمای کریستالیزاسیون و کاهش استحکام کششی فیلم PLA در اثر افزودن اسکوربیل پالمیتات و آلفاتوکوفرول (Jamshidian *et al.*, 2012a) و افزایش نفوذپذیری نسبت به اکسیژن در اثر افزودن آلفاتوکوفرول، BHA و TBHQ به فیلم PLA (Gonçalves *et al.*, 2011; 2013) از جمله نتایج مطالعاتی است که نشان دهنده تأثیر منفی افزودن آنتی اکسیدان بر روی خواص کاربردی پلیمرها می‌باشد. بنابراین فیلم فعال آنتی اکسیدانی با خواص مکانیکی، حرارتی و بازدارندگی ضعیف، به هیچ عنوان نمی‌تواند برای بسته بندی مواد غذایی مناسب باشد.

برای رفع معایب پلیمرها و تقویت خواص آنها، راههای گوناگونی پیشنهاد شده است که یکی از آنها استفاده از نانوتقویت کننده‌ها<sup>۱</sup> و تولید پلیمرهای نانوکامپوزیت<sup>۲</sup> می‌باشد. نانوفیبر سلولز<sup>۳</sup> (CNF) از جمله نانوذراتی است که در طی سالهای اخیر، تأثیر آن بعنوان نانوتقویت کننده، در پلیمرهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است (Abdul Khalil *et al.*, 2012). مقاومت مکانیکی بالا، نسبت سطح به حجم زیاد، چگالی پایین، سهولت دسترسی، قیمت مناسب و زیست تخریب پذیری از جمله مهمترین ویژگی‌هایی است که CNF را از سایر نانوتقویت کننده‌ها متمایز می‌سازد. از این رو، تأثیر تقویت کنندگی این نانوذره، در پلیمرها و بیوپلیمرهای مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است (Kaushik *et al.*, 2010; Ibrahim *et al.*, 2010; Cheriai *et al.*, 2011; Dobrova *et al.*, 2010). مهمترین محدودیت CNF در تولید نانوکامپوزیت‌ها ویژگی آبدوستی و سطح قطبی فیبرهای سلولز می‌باشد که باعث کاهش سازگاری بین سطحی<sup>۴</sup> آن با پلیمرهای غیرقطبی، جذب رطوبت و همچنین تجمع و توده شدن نانوفیبرها در شبکه پلیمر در اثر ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین رشته‌ای می‌شود. اصلاح سطحی رشته‌های CNF و کاهش ماهیت قطبی آنها از جمله مهمترین راهکارهایی است که در جهت رفع این معایب مورد استفاده قرار گرفته است (Cunha *et al.*, 2010). تاکنون مطالعات متعددی در زمینه‌ی اصلاح سطحی CNF و

- 1- Nanoreinforcements
- 2- Nanocomposite polymers
- 3- Cellulose Nanofiber
- 4- Interfacial compatibility

محلول PLA اضافه شده و پس از ۴ ساعت هم زدن، مخلوط نهایی بر روی سطح پلیت شیشه‌ای پخش گردید و برای تولید فیلم‌های نانوکامپوزیت فعال، هردو ترکیب MCNF و TBHQ بطور همزمان و به روش فوق به محلول PLA اضافه شده و بر روی پلیت شیشه‌ای پخش گردید. در ادامه، پلیت‌ها در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و پس از خشک شدن، فیلم‌های پیوسته و شفاف PLA، از سطح پلیت جدا گردید.

فیلم‌های نانوکامپوزیت PLA-MCNF که حاوی ۴٪ و ۸٪ وزنی-وزنی MCNF بودند، بترتیب با علائم اختصاری PLA-MCNF4 و PLA-MCNF8 نشان داده شدند. فیلم‌های فعال حاوی ۱٪، ۲٪ و ۳٪ وزنی-وزنی TBHQ با علائم اختصاری PLA-TBHQ1، PLA-TBHQ2 و PLA-TBHQ3 نشان داده شدند و فیلم‌های نانوکامپوزیت فعال نیز به همین منوال (PLA-MCNF4-PLA-TBHQ1 الی PLA-MCNF8-TBHQ3) نامگذاری شدند. فیلم خالص PLA نیز با نام PLA مشخص گردید.

#### میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

مطالعه‌ی ریخت شناسی<sup>۳</sup> سطح شکست فیلم‌ها پس از آزمون خواص مکانیکی (به منظور مطالعه تأثیر تنش بر روی ساختار داخلی فیلم‌ها)، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۴</sup> (FE-SEM) مدل Hitachi 4300S ساخت کشور ژاپن صورت گرفت. پس از پوشش طلای سطح شکست، در ولتاژ ۵ kV ریزنگاره‌هایی عمود بر سطح شکست نمونه‌ها تهیه گردید.

#### آزمون پراش اشعه X (XRD)

برای انجام آزمون XRD از پراش سنخ Bruker مدل Advance D8 ساخت شرکت Karlsruhe آلمان استفاده شد. ژنراتور تولید اشعه X در ۴۰ kV و ۴۰ mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض اشعه X با طول موج ۰/۱۵۴ nm قرار گرفتند. تشعشعات بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه ۲-۴۰° جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها، رسم گردید. سرعت انجام آزمون، ۱°/min و اندازه گام‌ها ۰/۰۲° بود.

#### اندازه گیری خواص حرارتی

برای بررسی خواص حرارتی، گرماسنج روبشی افتراقی<sup>۶</sup> (DSC) مدل Netzsch 200 F3 ساخت آلمان بکار گرفته شد. کالیبراسیون

سولفات پتاسیم و نیتريت کلسیم) همگی از شرکت Sigma-Aldrich (آلمان) خریداری گردید.

## روش‌ها

### اصلاح سطحی CNF

برای اصلاح CNF با اولئیک اسید، از سیستم حلال پیریدین/پاراتولوئن سولفونیل کلراید استفاده گردید (Shimizu *et al.*, 1989). ۰/۵ گرم CNF با ۱۵ میلی لیتر پیریدین و ۳/۵ گرم پاراتولوئن سولفونیل کلراید مخلوط گردید و به ازای هر ۰/۵ گرم نانوفیبر، ۵ گرم اولئیک اسید (نسبت مولی ۱:۱ با پاراتولوئن سولفونیل کلراید) استفاده گردید و این میزان اسید اولئیک به آهستگی به مخلوط فوق اضافه شد. مخلوط حاصل، در دمای ۵۰°C قرار داده شده و واکنش به مدت زمان ۴ ساعت ادامه یافت. سپس CNF اصلاح شده، به ترتیب با اتانول، متانول و استون شستشو داده شده و به مدت ۶ ساعت با روش سوکسله، اسیدهای چرب آزاد باقی مانده در آن جدا گردید. در ادامه، CNF اصلاح شده<sup>۱</sup> (MCNF)، در دمای ۶۰°C به مدت ۸ ساعت خشک شد.

### تهیه فیلم نانوکامپوزیت فعال

MCNF در غلظت‌های مختلف در کلروفورم پخش شد و به منظور پخش بهتر رشته‌های نانوفیبر و جداسازی کامل آنها از یکدیگر، دیسپرسیون MCNF در کلروفورم، به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق در حمام اولتراسوند (USD 4R، ژاپن) قرار گرفت. محلول ۴ درصد وزنی-حجمی PLA در کلروفورم تهیه گردید و به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد تا گرانول‌ها بصورت کامل حل شده و محلول یکنواختی بدست آید.

برای تهیه‌ی فیلم‌های نانوکامپوزیت از روش حلال<sup>۲</sup> (قالب گیری) استفاده شد. برای تهیه‌ی فیلم خالص PLA، ۳۵ گرم از محلول PLA بر روی یک پلیت شیشه‌ای با قطر ۱۰ سانتی متر ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک گردید. برای تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت، مقادیر متفاوت دیسپرسیون MCNF به محلول PLA اضافه شده و پس از ۴ ساعت هم زدن، مخلوط نهایی به مدت ۱ ساعت تحت تیمار اولتراسوند قرار گرفته و سپس بر روی سطح پلیت شیشه‌ای پخش گردید تا پس از خشک شدن فیلم‌هایی با ضخامت حدود ۳۰±۵ μm، اندازه گیری شده توسط میکرومتر Alton با دقت ۰/۰۱ mm (ساخت کشور چین) تولید شود. برای تهیه فیلم‌های فعال حاوی آنتی اکسیدان، مقادیر متفاوت TBHQ به

3- Morphology

4- Field emission Scanning electron microscopy

5- X-ray diffraction

6- Differential Scanning Calorimetry

1- Modified cellulose nanofiber

2- Casting method

پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ویال، به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب<sup>۶</sup> (WVTR) به دست آمد. سپس با استفاده از رابطه زیر، نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) محاسبه شد:

$$WVP = [WVTR / P (R_1 - R_2)] \cdot X \quad (1)$$

X: ضخامت فیلم (m)، P: فشار بخار آب خالص در ۲۵°C در (Pa)، R<sub>1</sub>: رطوبت نسبی در دسیکاتور (۹۷٪) و R<sub>2</sub>: رطوبت نسبی در داخل ویال (۰٪) می‌باشد. این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

#### اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به اکسیژن<sup>۷</sup> (OP)

نفوذپذیری فیلم‌های PLA نسبت به اکسیژن، بصورت غیرمستقیم و با استفاده از روش ارائه شده توسط Ou و همکاران (۲۰۰۵) تعیین گردید. ویال‌های شیشه‌ای با ۱۰ میلی لیتر اسید اولئیک خالص پر گردید. قطعه‌ای از فیلم‌های مورد آزمون در درپوش ویال‌ها که دارای منفذی به قطر ۸ mm می‌باشد قرار داده شد و سپس درپوش حاوی فیلم، بر روی ویال بصورت کاملاً درزبندی شده بسته شد. ویال‌ها درون انکوباتوری با دمای ۲۵ ± ۱°C و رطوبت نسبی ۵۵٪ به مدت ۲۰ روز قرار گرفتند. پس از گذشت مدت زمان مورد نظر، عدد پروکسید<sup>۸</sup> (PV) اولئیک اسید درون ویال‌ها، طبق روش ارائه شده توسط AOAC (۱۹۹۰) اندازه‌گیری شده و بعنوان معیار نفوذپذیری فیلم نسبت به اکسیژن گزارش گردید. قبل از آزمایش، فیلم‌ها در دمای ۲۵°C و رطوبت نسبی ۵۵٪ به مدت ۲۴ ساعت واجد شرایط شدند. این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

#### تجزیه و تحلیل داده‌ها

آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS 16 در سطح احتمال ۵٪ (p < ۰/۰۵) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

#### نتایج و بحث

##### ریخت شناسی سطح شکست

شکل ۱ تصاویر FE-SEM از سطح شکست فیلم خالص PLA

- 7- Water vapor transmission rate
- 8- Oxygen permeability
- 9- Peroxide Value

دستگاه DSC توسط ایندیوم و نقره صورت گرفت. ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع و ازت بعنوان اتمسفر مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۰/۳ گرم با سرعت ۱۰°C/min در گستره دمایی صفر تا ۲۰۰°C حرارت داده شد. از روی الگوی گرمایی بدست آمده، دمای ذوب<sup>۱</sup> (T<sub>m</sub>) و دمای انتقال شیشه‌ای<sup>۲</sup> (T<sub>g</sub>) تعیین گردید.

#### اندازه‌گیری خواص مکانیکی

استحکام کششی<sup>۳</sup> (σ<sub>b</sub>)، درصد افزایش طول تا نقطه شکست<sup>۴</sup> (ε<sub>b</sub>) و مدول یانگ<sup>۵</sup> (E) فیلم‌ها طبق استاندارد ASTM D882-91 (۱۹۹۶) اندازه‌گیری شد. برای این کار از دستگاه آزمون مکانیکی مدل Roell FR010 ساخت شرکت Zwick آلمان استفاده گردید. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵٪ واجد شرایط شدند و سپس سه نمونه از هر کدام از فیلم‌ها به شکل دمبلی با ابعاد ۸×۰/۵ cm بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب ۵۰ mm و ۳ mm/min و Load cell برابر ۱۰ kN تعیین و داده‌ها توسط یک رایانه ثبت گردید.

#### اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب<sup>۶</sup> (WVP)

برای اندازه‌گیری آهنگ انتقال بخار آب، از روش ASTM E96 (۱۹۹۵) استفاده شد. برای این کار ویال‌های مخصوصی با قطر ۲cm و ارتفاع ۴/۵ cm به کار رفتند. در درپوش این ویال‌ها منفذی به قطر ۸ mm قرار دارد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار می‌گیرد. ۳ گرم سولفات کلسیم که RH=۰٪ ایجاد می‌نماید در داخل ویال‌ها قرار داده شد. ابتدا فیلم‌ها در رطوبت نسبی ۵۵٪ که توسط نیتريت کلسیم ایجاد شده بود، به مدت ۲۴ ساعت واجد شرایط شدند و سپس قطعه‌ای از فیلم بریده شده و در درپوش ویال قرار گرفته و بر روی ویال بسته شد. ویال‌ها همراه با محتویاتشان توزین شده و درون دسیکاتوری حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفتند. سولفات پتاسیم اشباع در دمای ۲۵°C، رطوبت نسبی ۹۷٪ ایجاد می‌کند. دسیکاتور در درون انکوباتور ۲۵ ± ۱°C قرار گرفت و به مدت چهار روز هر چند ساعت یکبار وزن ویال‌ها اندازه‌گیری شد. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ویال‌ها تعیین شد. منحنی افزایش وزن ویال‌ها با گذشت زمان رسم شد و

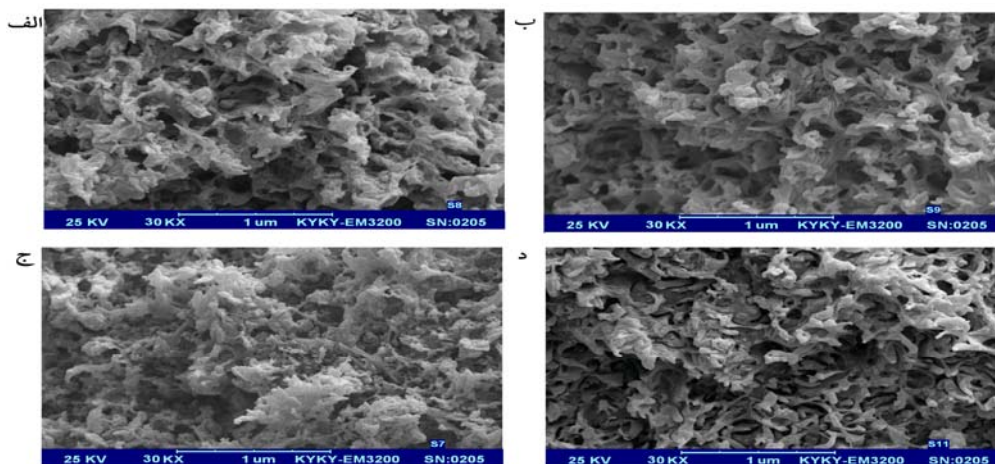
- 1- Melting temperature
- 2- Glass transition temperature
- 3- Tensile strength
- 4- Elongation at break
- 5- Young's modulus
- 6- Water vapor permeability

### آزمون پراش اشعه X

الگوهای پراش اشعه X فیلم‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده است. بجز پیک باریک و تندی که در  $2\theta = 18^\circ$  مشاهده گردید، فیلم خالص PLA ماهیت آمورف از خود نشان داد. بنابراین می‌توان PLA را یک پلیمر نیمه کریستالی بحساب آورد. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، اختلاف مشخصی در بین الگوهای پراش فیلم PLA و PLA-TBHQ3 وجود ندارد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که این آنتی اکسیدان تأثیری بر روی ساختار کریستالی PLA ندارد. این امر را می‌توان به وزن مولکولی پایین TBHQ و قابلیت آن در قرارگیری در بین نواحی آمورف پلیمر نسبت داد. در فیلم‌های نانوکامپوزیت PLA-MCNF دو پیک مشخص در  $2\theta = 18^\circ$  و  $2\theta = 22/5^\circ$  مشاهده گردید که آنها را می‌توان بترتیب به بلورینگی PLA و سلولز نسبت داد. با افزایش میزان MCNF به ۸٪، شدت پیک‌ها در  $2\theta = 14/9^\circ$  و  $2\theta = 22/5^\circ$  افزایش یافت که نشان دهنده‌ی افزایش در میزان بلورینگی نانوکامپوزیت‌هاست. این نوع رفتار توسط محققان دیگری نیز در مورد تأثیر انواع نانوفیبرهای سلولز اصلاح شده بر روی خواص ساختاری فیلم PLA گزارش شده است (Mathew *et al.*, 2005, Fortunati *et al.*, 2012 Lin *et al.*, 2011). نتیجه گرفت که بدلیل تأثیر MCNF در افزایش تراکم و افزایش پیوندهای بین رشته‌ای، فیلم‌های نانوکامپوزیت PLA-MCNF از درجه بلورینگی بالاتری نسبت به فیلم خالص PLA و فیلم‌های فعال PLA-TBHQ برخوردار خواهند بود.

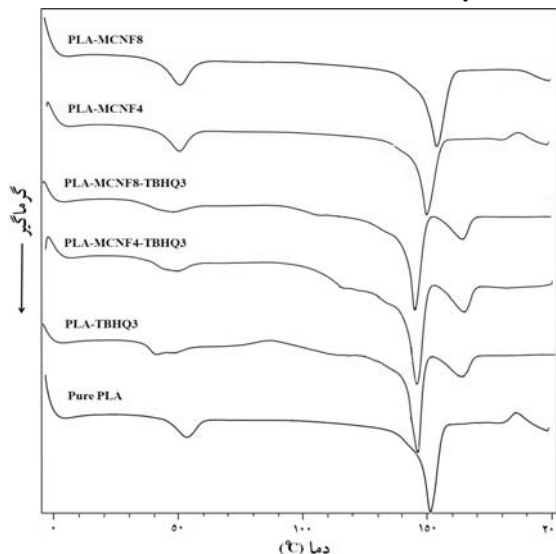
و فیلم‌های نانوکامپوزیت فعال را پس از آزمون کشش نشان می‌دهد. مقایسه‌ی شکل ۱-الف و ۱-ب نشان دهنده‌ی تأثیر TBHQ بر ساختار فیلم فعال می‌باشد. همان‌طور که مشخص است سطح شکست چگال و متراکم در فیلم خالص PLA، به بافتی متخلخل با خلل و فرج زیاد در فیلم فعال PLA-TBHQ3 تبدیل شده است. بنابراین می‌توان گفت که افزودن آنتی اکسیدان باعث افزایش تخلخل فیلم‌ها شده است. این امر را می‌توان به دخالت TBHQ در ایجاد پیوندهای بین رشته‌ای در شبکه PLA و جلوگیری از ایجاد شبکه به هم فشرده و متراکم نسبت داد. Gonçaves و همکاران (۲۰۱۳) نیز در مورد تأثیر آلفاتوکوفرول و BHT بر روی خواص ریخت شناسی فیلم PLA به نتایج مشابهی دست یافتند.

از طرف دیگر، افزودن MCNF باعث ایجاد ساختاری با تخلخل کمتر شد. با افزودن ۴٪ MCNF (شکل ۱-د)، نانوفیبرها بصورت یکنواخت در شبکه فیلم PLA پخش شدند که نشان دهنده‌ی امتزاج پذیری نانوفیبرهای اصلاح شده با PLA می‌باشد. همچنین افزودن MCNF، تأثیر منفی TBHQ را بر روی فشردگی ساختار PLA کاهش داد (شکل ۱-ج). این امر را می‌توان به تأثیر اصلاح سطحی و چسبندگی بین سطحی مناسب MCNF و PLA نسبت داد که قادر است رشته‌های PLA را بخوبی به یکدیگر نزدیک کرده و پیوندهای بیشتری بین آنها برقرار سازد. در مورد نانوکامپوزیت‌های PLA حاوی نانویسکر اصلاح شده با سورفاکتانت (Petersson *et al.*, 2007) و فیبر سلولز تیمار شده با ترکیبات سیلان (Yu *et al.*, 2010) نیز نتایج مشابهی گزارش شده است.



شکل ۱- ریزنگاه‌های FE-SEM سطح شکست فیلم‌های نانوکامپوزیت فعال پس از آزمون شکست؛ فیلم خالص PLA (الف)، فیلم فعال PLA-TBHQ3 (ب)، فیلم نانوکامپوزیت فعال PLA-MCNF4-TBHQ3 (ج) و فیلم نانوکامپوزیت PLA-MCNF4 (د).

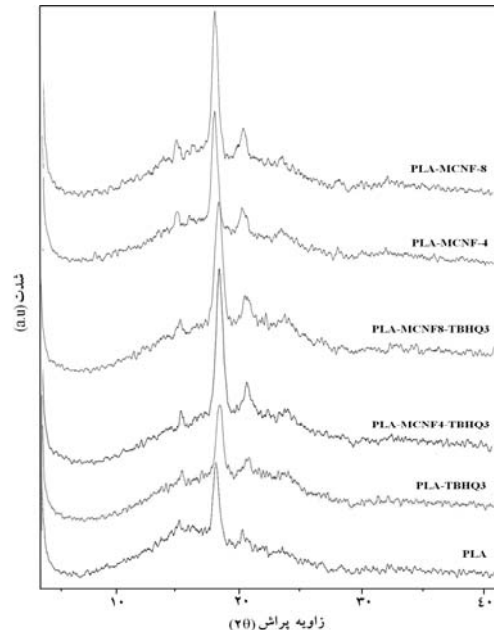
با این وجود، میزان MCNF تأثیری بر روی  $T_g$  نداشت. این امر نشان می‌دهد که احتمالاً تماس مستقیمی بین نواحی آمورف PLA و نانوذرات وجود ندارد (Habibi & Dufresne, 2008). با این حال، پهن و عریض شدن ناحیه‌ی انتقال شیشه‌ای در نانوکامپوزیت‌ها، می‌تواند نشان دهنده‌ی تأثیر غلظت MCNF بر روی کاهش نواحی آمورف در پلیمر باشد.  $T_m$  در نانوکامپوزیت حاوی ۴٪ MCNF، در  $152/5^\circ\text{C}$  ثابت باقی ماند اما افزودن ۸٪ نانوفیبر باعث افزایش  $T_m$  به  $154/9^\circ\text{C}$  شد. این پدیده را می‌توان به برهمکنش‌های بین سطحی قوی بین PLA و MCNF و در نتیجه تشکیل نواحی کریستالی چگال و متراکم در شبکه فیلم PLA نسبت داد. نتایج بدست آمده، با گزارش Yu و همکاران (۲۰۱۰) در مورد تأثیر اصلاح سطحی فیبر سلولز با ترکیبات سیلان و تیمار قلیایی بر روی میزان کریستالیزاسیون PLA کاملاً مطابقت دارد.



شکل ۳- گرمانگاشت‌های DSC فیلم خالص PLA و فیلم‌های نانوکامپوزیت فعال حاوی مقادیر مختلف MCNF و TBHQ

### خواص مکانیکی

خواص مکانیکی، قابلیت بسته بندی در حفظ و نگهداری ماده‌ی غذایی در مقابل صدمات مکانیکی و آسیب‌های وارده در طول حمل و نقل را نشان می‌دهد. جدول ۱ ویژگی‌های مکانیکی فیلم PLA شامل استحکام کششی ( $\sigma_b$ )، درصد افزایش طول تا نقطه شکست ( $\epsilon_b$ ) و مدول ینگ (E) را نشان می‌دهد.  $\sigma_b$  فیلم PLA با افزایش غلظت TBHQ بطور معنی داری ( $p < 0.05$ ) کاهش پیدا کرد اما با افزایش میزان MCNF در فیلم‌های نانوکامپوزیت رو به افزایش گذاشت. افزایش  $\sigma_b$  در اثر افزایش میزان MCNF را می‌توان به ایجاد برهمکنش بین نانوفیبر و رشته‌های PLA نسبت داد که باعث افزایش



شکل ۲- الگوهای پراش XRD فیلم خالص PLA و فیلم‌های نانوکامپوزیت فعال حاوی مقادیر مختلف MCNF و TBHQ

### خواص حرارتی

گرمانگاشت‌های DSC فیلم‌های مختلف PLA در شکل ۳ نشان داده است. فیلم خالص PLA انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) در دمای  $54/9^\circ\text{C}$  و دمای ذوب ( $T_m$ ) در دمای  $152/5^\circ\text{C}$  نشان داد. افزودن TBHQ به فیلم PLA باعث کاهش  $T_g$  به  $49/5^\circ\text{C}$  شد. افزودن نرم کننده‌ها باعث کاهش  $T_g$  پلیمرها می‌شود (Lopez-Rubio *et al.*, 2011). بنابراین می‌توان گفت که آنتی اکسیدان با وزن مولکولی پایین بعنوان یک نرم کننده عمل کرده و می‌تواند باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای شود (Hwang *et al.*, 2012). شکل ۳ همچنین نشان می‌دهد که در نمونه‌های حاوی TBHQ محدوده‌ی انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد. افزودن آنتی اکسیدان به PLA باعث افزایش فضای آزاد در شبکه پلیمر شده و بنابراین تحرک زنجیرهای پلیمر افزایش می‌یابد. فیلم‌های فعال آنتی اکسیدانی برخلاف فیلم خالص PLA دو پیک ذوب نشان دادند. پیک کوچکتر در حدود  $165^\circ\text{C}$  و پیک بزرگتر در  $146/5^\circ\text{C}$ . این نتایج با یافته‌های سایر تحقیقاتی که در زمینه‌ی تأثیر افزودن آنتی اکسیدان‌های مختلف بر روی خواص حرارتی فیلم‌های بیوپلیمری صورت گرفته است مطابقت دارد (Decastillo *et al.*, 2010; Martins *et al.*, 2012; Jamshidian *et al.*, 2012b). با افزودن MCNF،  $T_g$  به  $52/5^\circ\text{C}$  رسید (بالاتر از فیلم‌های فعال و نانوکامپوزیت فعال و پایین‌تر از فیلم خالص PLA).

آلفاتوکوفرول و رزرواترول<sup>۱</sup> در فیلم PLA (Hwang *et al.*, 2012)، عصاره چای سبز در فیلم کیتوزان (Siripatrawan *et al.*, 2010)، BHT در فیلم PLA (Ortiz-Vazquez *et al.*, 2011)، فرولیک اسید و آلفاتوکوفرول در فیلم سدیم کازئینات (Fabra *et al.*, 2011) و عصاره هسته انگور در فیلم کیتوزان (Moradi *et al.*, 2012).

### ویژگی های بازدارندگی

#### نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

بالا بودن رطوبت نسبی محیط، یکی از عوامل اصلی بروز فساد در مواد غذایی محسوب می شود. به همین دلیل، بازدارندگی نسبت به بخار آب یکی از ویژگی های مهم پلیمرهای مورد استفاده برای بسته بندی مواد غذایی بشمار می رود. فیلم های فعال PLA-TBHQ نسبت به فیلم خالص PLA میزان WVP بالاتری از خود نشان دادند (جدول ۲). WVP فیلم خالص PLA برابر  $9/0.5 \times 10^{-5}$  g/m.h.Pa بود که در فیلم فعال حاوی ۳٪ TBHQ به  $13/0.4 \times 10^{-5}$  g/m.h.Pa افزایش یافت. دلیل این پدیده احتمالاً نقش نرم کنندگی TBHQ و قرارگیری آن در فضای بین رشته های پلیمر است که باعث افزایش فضاهای آزاد در بین زنجیرهای PLA شده و در نتیجه مسیرهای باز زیادی را برای عبور مولکول های بخار آب فراهم می آورد. نتایج مشابهی در مورد تأثیر آلفاتوکوفرول و BHT بر روی WVP فیلم PLA توسط Byun و همکاران (۲۰۱۰) گزارش شده است. همچنین بایستی به این نکته توجه داشت که پلیمرهای با بلورینگی بالا بدلیل ساختار منسجم تر نفوذپذیری کمتری نسبت به گازها نشان می دهند. بنابراین TBHQ از طریق کاهش میزان بلورینگی (شکل ۲) نیز می تواند به افزایش WVP کمک کند. با این وجود تفاوت معنی داری ( $p < 0.05$ ) در WVP فیلم های PLA-MCNF حاوی درصد های مختلف TBHQ مشاهده نگردید. افزودن MCNF تأثیر منفی TBHQ بر روی WVP فیلم های فعال نانوکامپوزیت را کاهش داد.

همان طور که در جدول ۲ مشخص است، افزودن MCNF به فیلم PLA باعث کاهش معنی داری ( $p < 0.05$ ) در WVP آن می شود. مقدار WVP برای فیلم حاوی ۴٪ MCNF، به  $8 \times 10^{-5}$  g/m.h.Pa کاهش یافت و فیلم حاوی ۸٪ نانوفیبر، کمترین میزان WVP را بخود اختصاص داد ( $6/96 \times 10^{-5}$  g/m.h.Pa). بنابراین با افزودن MCNF، بازدارندگی فیلم PLA نسبت به رطوبت را بطور چشمگیری می توان بهبود داد. مکانیسم های مختلفی را می توان در مورد تأثیر MCNF در کاهش WVP پیشنهاد نمود: ۱) ماهیت کریستالی بیشتر و خاصیت آبریزی MCNF در مقایسه با پلیمر

استحکام شبکه فیلم می شود. علت کاهش  $\sigma_b$  با افزایش میزان TBHQ را نیز می توان ناسازگاری بین PLA و TBHQ دانست که باعث کاهش یکپارچگی شبکه ی پلیمر و غیریکنواختی ساختار آن می شود. Jamshidian و همکاران (۲۰۱۲) بیان کردند که کاهش استحکام کششی PLA در اثر افزودن آنتی اکسیدان سنتزی را می توان به کاهش بلورینگی پلیمر نسبت داد. از طرف دیگر، همان طور که در جدول ۱ مشخص است، اثر منفی TBHQ بر روی استحکام کششی فیلم PLA در حضور MCNF معنی دار نبوده و مقادیر  $\sigma_b$  در فیلم های نانوکامپوزیت فعال بیشتر از فیلم های فعال حاوی تنها TBHQ بود. این امر را می توان به سازگاری بین نانوفیبر اصلاح شده و TBHQ نسبت داد که باعث بهبود قابلیت پخش آنتی اکسیدان در شبکه ی فیلم می شود. پارامتر E نیز روند تغییر مشابهی نشان داد و با افزایش میزان TBHQ کاهش یافت و MCNF باعث افزایش آن شد. با این وجود، کاهش یا افزایش در مدول یانگ، در تمام نمونه ها معنی دار بود.

مقدار  $\epsilon_b$  در فیلم های فعال با افزایش میزان آنتی اکسیدان افزایش یافت. بنابراین می توان چنین نتیجه گیری نمود که مولکول های کوچکتر TBHQ بعنوان یک نرم کننده عمل نموده و با ورود به فضای بین رشته های PLA باعث کاهش تماس رشته ها و کاهش اتصالات عرضی بین مولکولی و در نتیجه کاهش استحکام و مقاومت مکانیکی فیلم PLA و افزایش انعطاف پذیری آن می شوند. نانوکامپوزیت های حاوی ۴٪ MCNF مقدار  $\epsilon_b$  بالاتری (۱۰/۱۳٪) نسبت به فیلم خالص PLA نشان دادند ولی میزان این پارامتر با افزودن ۸٪ MCNF به ۷/۳۲٪ کاهش یافت. بطور کلی فیلم PLA-MCNF8-TBHQ2 پایین ترین مقدار  $\epsilon_b$  را نشان داد (۵/۲۲٪). این امر را می توان به نقش MCNF در افزایش میزان بلورینگی فیلم PLA نسبت داد که باعث افزایش سفتی و کاهش انعطاف پذیری آن می شود. همان طور که در جدول ۱ مشخص است، نقش TBHQ در افزایش  $\epsilon_b$  فیلم PLA، با افزایش میزان MCNF کمرنگ تر می شود و در غلظت ۸٪ MCNF، افزایش میزان TBHQ تأثیر معنی داری ( $p < 0.05$ ) بر روی این ویژگی ندارد. لذا می توان نتیجه گرفت که حضور نانوذرات باعث کاهش اثرات منفی افزودن آنتی اکسیدان بر روی خواص مکانیکی فیلم PLA می شود. نتایج مشابهی در مورد تأثیر انواع مختلف نانوفیبر سلولز اصلاح شده بر روی خواص مکانیکی فیلم PLA گزارش شده است (Raquez *et al.*, 2012; Pei *et al.*, 2008; Habibi & Dufresne, 2010). همچنین تغییر در ویژگی های مکانیکی در اثر افزودن انواع مختلف آنتی اکسیدان در مورد سایر فیلم های بیوپلیمری نیز گزارش شده است نظیر

خواهد بود لذا نفوذپذیری بسته بندی این نوع مواد غذایی نسبت به اکسیژن یکی از ویژگی‌های مهم آن محسوب می‌شود. ظروف حاوی اسید اولئیک با فیلم‌های PLA پوشش داده شدند و عدد پروکسید (PV) اسید اولئیک محاسبه گردید و بعنوان معیار بازدارندگی فیلم نسبت به اکسیژن در نظر گرفته شد. همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، افزایش غلظت TBHQ باعث افزایش PV اسید اولئیک پوشش داده شده با آن فیلم شد

PLA، ۲) افزایش میزان بلورینگی PLA با افزودن MCNF (۳) ایجاد مسیرهای پریپیچ و خم در شبکه‌ی PLA بدلیل حضور MCNF که باعث کاهش میزان عبور مولکول‌های بخار آب از داخل آن می‌شود (Kristo & Biliaderis, 2007).

#### نفوذپذیری نسبت به اکسیژن (OP)

ماده غذایی که برای نگهداری آن بسته بندی فعال حاوی آنتی اکسیدان طراحی می‌شود مسلماً یک محصول حساس به اکسیداسیون

جدول ۱- ویژگی‌های مکانیکی فیلم خالص PLA و فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف MCNF و TBHQ

نمونه	مقاومت به کشش (MPa)	مدول یانگ (MPa)	ازدیاد طول تا نقطه شکست (%)
PLA	۱۰/۵۲±۰/۸۷ <sup>a</sup>	۵۶۶/۳۰±۴/۵۷ <sup>a</sup>	۶/۴۶±۰/۱ <sup>a,b</sup>
PLA-TBHQ1	۸/۷۱±۰/۴۴ <sup>b</sup>	۵۴۳/۹۲±۱/۳۱ <sup>b</sup>	۲۴/۵۵±۰/۲۱ <sup>b</sup>
PLA-TBHQ2	۶/۱۳±۰/۶۵ <sup>c</sup>	۵۲۰/۷۲±۲/۴۳ <sup>c</sup>	۲۸/۱۶±۰/۵۵ <sup>h</sup>
PLA-TBHQ3	۶/۰۳±۰/۸۵ <sup>c</sup>	۳۹۰/۸۸±۴/۴۴ <sup>d</sup>	۱۳/۹۷±۱/۱۱ <sup>f</sup>
PLA-MCNF4-TBHQ1	۱۵/۴۲±۱/۰۰ <sup>d,e</sup>	۶۰۷/۹۹±۵/۲۰ <sup>e</sup>	۱۲/۹۵±۰/۸۷ <sup>f</sup>
PLA-MCNF4-TBHQ2	۱۴/۸۳±۱/۰۳ <sup>d,e</sup>	۵۳۵/۷۴±۲/۳۳ <sup>f</sup>	۱۰/۷۳±۰/۲۱ <sup>e</sup>
PLA-MCNF4-TBHQ3	۱۴/۴۶±۰/۹۱ <sup>d,e</sup>	۳۸۳/۷۷±۱/۹۸ <sup>g</sup>	۸/۵۰±۰/۱۱ <sup>c,d</sup>
PLA-MCNF8-TBHQ1	۱۶/۱۹±۰/۳۷ <sup>d</sup>	۷۴۲/۳۵±۳/۲۳ <sup>h</sup>	۶/۰۷±۰/۵۴ <sup>a,b</sup>
PLA-MCNF8-TBHQ2	۱۶/۱۱±۰/۱۳ <sup>d,e</sup>	۶۶۵/۳۳±۴/۷۹ <sup>i</sup>	۵/۲۲±۰/۵۷ <sup>a</sup>
PLA-MCNF8-TBHQ3	۱۴/۲۸±۰/۳۳ <sup>e</sup>	۳۶۴/۶۷±۵/۰۱ <sup>j</sup>	۵/۸۷±۰/۸۹ <sup>a,b</sup>
PLA-MCNF4	۱۸/۱۳±۱/۰۱ <sup>f</sup>	۶۲۶/۰۶±۸/۹۹ <sup>k</sup>	۱۰/۱۳±۰/۲۳ <sup>d,e</sup>
PLA-MCNF8	۱۹/۱۸±۰/۵۵ <sup>f</sup>	۷۸۴/۵۷±۱۰/۱ <sup>l</sup>	۷/۳۲±۰/۷۸ <sup>b,c</sup>

حروف غیر مشابه در هر ستون نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ است.

جدول ۲- نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) و عدد پروکسید (PV) اولئیک اسید (بعنوان معیار نفوذپذیری نسبت به اکسیژن) برای فیلم خالص

#### PLA و فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف MCNF و TBHQ

نمونه	WVP (10 <sup>-5</sup> g/m.h.Pa)	PV (meq O <sub>2</sub> /kg)
PLA	۹/۰۵±۰/۳۳ <sup>a,c,d</sup>	۷۱/۶۶±۱/۰۸ <sup>a</sup>
PLA-TBHQ1	۱۰/۶۱±۰/۷۱ <sup>a</sup>	۷۲/۲۱±۰/۸۱ <sup>a</sup>
PLA-TBHQ2	۱۰/۷۲±۱/۲۱ <sup>a</sup>	۷۴/۶۷±۲/۳۵ <sup>b</sup>
PLA-TBHQ3	۱۳/۰۴±۰/۵۵ <sup>b</sup>	۷۴/۸۹±۱/۱۷ <sup>b</sup>
PLA-MCNF4-TBHQ1	۸/۶۱±۱/۰۷ <sup>c,d,e</sup>	۲۴/۷۲±۰/۴۳ <sup>d</sup>
PLA-MCNF4-TBHQ2	۹/۱۳±۰/۶۷ <sup>a,c,d</sup>	۲۷/۴۳±۰/۸۸ <sup>c</sup>
PLA-MCNF4-TBHQ3	۱۰/۰۰±۰/۴۴ <sup>a,c</sup>	۲۸/۰۰±۱/۴۵ <sup>c</sup>
PLA-MCNF8-TBHQ1	۷/۳۲±۰/۸۷ <sup>d,e</sup>	۱۶/۷۶±۰/۷۹ <sup>e</sup>
PLA-MCNF8-TBHQ2	۷/۹۲±۰/۳۳ <sup>d,e</sup>	۱۸/۱۱±۰/۱۳ <sup>e</sup>
PLA-MCNF8-TBHQ3	۸/۰۸±۰/۵۳ <sup>d,e</sup>	۱۸/۴۱±۰/۴۹ <sup>e</sup>
PLA-MCNF4	۸/۰۰±۰/۲۶ <sup>d,e</sup>	۲۵/۰۰±۰/۸۸ <sup>d</sup>
PLA-MCNF8	۶/۹۶±۰/۲۴ <sup>e</sup>	۱۶/۶۶±۱/۲۴ <sup>e</sup>

حروف غیر مشابه در هر ستون نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ است.

به عبارت دیگر، با افزودن آنتی اکسیدان، OP فیلم PLA روبه افزایش گذاشت فیلم فعال PLA-TBHQ3 بیشترین نفوذپذیری را



MCNF، تأثیر معنی دار TBHQ بر روی OP کاهش یافت. بنابراین افزودن MCNF می‌تواند OP فیلم‌های فعال PLA-TBHQ را کاهش دهد

### نتیجه گیری

در این پژوهش نشان داده شد که افزودن TBHQ به فیلم PLA می‌تواند باعث ایجاد تغییرات نامطلوب در خواص کاربردی آن شود. تضعیف ویژگی‌های مکانیکی و خواص حرارتی و افزایش نفوذپذیری نسبت به بخار آب و اکسیژن و افزایش تخلخل از جمله اثرات منفی افزودن TBHQ به فیلم PLA بود. از طرف دیگر، افزودن MCNF به فیلم فعال باعث کاهش اثرات نامطلوب TBHQ گردید. با افزودن نانوفیبر، تخلخل فیلم کاهش یافت. همچنین استحکام مکانیکی افزایش یافت. نتایج آزمون DSC و XRD نشان دهنده‌ی افزایش دمای ذوب و افزایش میزان بلورینگی با افزایش مقدار MCNF بود. بطور کلی می‌توان نتیجه گرفت که افزودن همزمان نانوتقویت کننده و ماده‌ی فعال به ترکیب فیلم پلیمری، یک روش ساده و موثر برای تولید یک بسته بندی فعال برای نگهداری مواد غذایی می‌باشد بطوریکه فیلم نانوکامپوزیت فعال، نقش موثری در افزایش ماندگاری مواد غذایی از خود نشان داده و در عین حال از خواص فیزیکی شیمیایی مطلوبی برخوردار خواهد بود.

نسبت به اکسیژن نشان داد. به گفته Byun و همکاران (۲۰۱۰) یک رابطه خطی و ارتباط مستقیم بین افزایش تخلخل و افزایش OP وجود دارد. بنابراین علت افزایش OP با افزایش میزان TBHQ را می‌توان افزایش تخلخل و ایجاد حفرات میکروسکوپی در شبکه پلیمر (شکل ۱) بحساب آورد. Jamshidian و همکاران (۲۰۱۲) و Gonçaves و همکاران (۲۰۱۳) نتایج مشابهی را در مورد تأثیر آنتی اکسیدان‌های فنولی سنتزی بر روی نفوذپذیری فیلم PLA نسبت به اکسیژن گزارش نمودند. افزودن ۴ و ۸٪ MCNF نفوذپذیری فیلم PLA نسبت به اکسیژن را بطور معنی‌داری بترتیب با ۶۵٪ و ۷۶٪ کاهش در PV اولئیک اسید کاهش داد. بنابراین افزودن MCNF می‌تواند باعث افزایش بازدارندگی نسبت به اکسیژن شود که این پدیده را می‌توان به افزایش میزان بلورینگی فیلم نسبت داد. بطور کلی، گازها قدرت نفوذ و نشر در فاز کریستالی را ندارند که دلیل آن تحرک کمتر زنجیرها در این نواحی کریستالی می‌باشد (George & Thomas, 2001) و به همین دلیل OP با افزایش میزان بلورینگی پلیمرها کاهش می‌یابد. همچنین همان طور که اشاره گردید، ایجاد مسیرهای پرپیچ و خم در ساختار داخلی PLA نیز می‌تواند دلیل دیگری برای کاهش نفوذپذیری نسبت به اکسیژن باشد. از طرف دیگر، در حضور MCNF، افزودن TBHQ تأثیر معنی‌داری بر روی OP نشان نداد. OP فیلم‌های PLA-MCNF-TBHQ نسبتاً بالاتر از نانوکامپوزیت‌های PLA-MCNF بود. با این وجود، با افزایش میزان

### منابع

- Abdul Khalil, H.P.S., Bhat, A.H., and Ireana Yusra, A.F. 2012. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*. 87, 963-979.
- Ahmed, J., and Varshney, S.K. 2011. Polylactides: chemistry, properties and green packaging technology: A review. *International Journal of Food Properties*. 14(1), 37-58.
- AOAC., 1990. Peroxide value of oils and fats. Method 965.33. In: Williams, S., (ed.), *Official Methods of Analysis*. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC.
- ASTM., 1995. Standard test methods for water vapor transmission of material. In annual book of American Standard Testing Methods, E96-95. Philadelphia, PA: ASTM.
- ASTM., 1996. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. In annual book of American Standard Testing Methods, D882-91. Philadelphia, PA: ASTM.
- Bondeson, D., and Oksman, K. 2007. Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. *Composites: Part A*. 38, 2486-2492.
- Byun, Y., Kim, Y.T., and Whiteside, S. 2010. Characterization of an antioxidant polylactic acid (PLA) film prepared with  $\alpha$ -tocopherol, BHT and polyethylene glycol using film cast extruder. *Journal of Food Engineering*. 100, 239-244.
- Cherian, B. M., Leao, A. L., de Souza, S. F., Costa, L. M. M., de Olyveira, G. M., and Kottaisamy, M. 2011. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydrate Polymers*. 86(4), 1790-1798.
- Cunha, A.G., and Gandini, A. 2010. Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 1. *Cellulose*. 17, 875-889.
- Decastillo, C.L., Alonso, J.M., Catala, R., Gavara, R., and Munoz, P.H. 2010. Improving the antioxidant protection of packaged food by incorporating natural flavonoids into ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58, 10958-10964.

- Dobрева, T., Benavente, R., Perena, J. M., Perez, E., Avella, M., and Garcia, M. 2010. Effect of different thermal treatments on the mechanical performance of poly(l-lactic acid) based eco-composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 116, 1088–1098.
- Fabra, M.J., Hambleton, A., Talens, P., Debeaufort, F., and Chiralt, A. 2011. Effect of ferulic acid and  $\alpha$ -tocopherol antioxidants on properties of sodium caseinate edible films. *Food Hydrocolloids*. 25, 1441-1447.
- Fortunati, E., Peltzer, M., Armentano, I., Torre, L., Jiménez, A., and Kenny, J.M. 2012. Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano biocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 90, 948-956.
- Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Pascoal Neto, C., Belgacem, M. N., and Gandini, A. 2006. Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 100(2), 1093-1102.
- Frone, A. N., Berlioz, S., Chailan, J. F., and Panaitescu, D. M. 2013. Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites. *Carbohydrate Polymers*. 91, 377-384.
- Gemili, S., Yemenicioglu, A., and Altinkaya, S.A. 2010. Development of antioxidant food packaging materials with controlled release properties. *Journal of Food Engineering*. 96, 325-332.
- George, S.C., and Thomas, S. 2001. Transport phenomena through polymeric systems. *Progress in Polymer Science*. 26(6), 985-1017.
- Gonçalves, C.M.B., Tomé, L.C., Coutinho, J.A.P., and Marrucho I.M. 2011. Addition of  $\alpha$ -tocopherol on poly(lactic acid): Thermal, mechanical, and sorption properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 119(4), 2468-2475.
- Gonçalves, C.M.B., Tomé, L.C., Garcia, H., Brandão, L., Mendes, A.M., and Marrucho, I.M. 2013. Effect of natural and synthetic antioxidants incorporation on the gas permeation properties of poly(lactic acid) films. *Journal of Food Engineering*. 116(2), 562-571.
- Habibi, Y., and Dufresne, A. 2008. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. *Biomacromolecules*. 9, 1974-1980.
- Huda, M. S., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., and Misra, M. 2008. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Composites Science and Technology*. 68, 424-432.
- Hwang, S.W., Shim, J.K., EMSelke, S., Soto-Valdez, H., Matuana, L., Rubinob, M., and Auras, R. 2012. Poly(L-lactic acid) with added  $\alpha$ -tocopherol and resveratrol: optical, physical, thermal and mechanical properties. *Polymer International*. 61, 418-425.
- Ibrahim, M. M., El-Zawawy, W. K., and Nassar, M. A. 2010. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/nanospherical cellulose particle films. *Carbohydrate Polymers*. 79, 694–699.
- Jamshidian, M., Arab Tehrany, E., Imran, M., Akhtar, M.J., Cleymand, F., and Desobry, S. 2012a. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA–antioxidant films. *Journal of Food Engineering*. 110(3), 380-389.
- Jamshidian, M., Arab Tehrany, E., Imran, M., Jacquot, M., and Desobry, S. 2010. Poly(lactic acid): production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 9, 552-571.
- Jamshidiana, M., Arab Tehrany, E., Cleyman, F., Leconte, S., Falher, T., and Desobry, S. 2012b. Effects of synthetic phenolic antioxidants on physical, structural, mechanical and barrier properties of poly lactic acid film. *Carbohydrate Polymers*. 87, 1763-1773.
- Jongjareonrak, A., Benjakul, S., Visessanguan, W., and Tanak, M. 2008. Antioxidative activity and properties of fish skin gelatin films incorporated with BHT and  $\alpha$ -tocopherol. *Food Hydrocolloids*. 22, 449-458.
- Kaushik, A., Singh, M. and Verma, G. 2010. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*. 82(2), 337–345.
- Kristo, E., and Biliaderis, C.G. 2007. Physical properties of starch nanocrystal reinforced films. *Carbohydrate Polymers*. 29(1), 254-259.
- Lin, N., Chen, G., Huang, J., Dufresne, A., and Chang, P.R. 2009. Effects of polymer-grafted natural nanocrystals on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid): A case of cellulose whisker-graft-polycaprolactone. *Journal of Applied Polymer Science*. 113, 3417-3425.
- Lin, N., Huang, J., Chang, P. R., Feng, J., and Yu, J. 2011. Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid). *Carbohydrate Polymers*. 83, 1834-1842.
- Lopez-Rubio, A., and Lagaron, J.M. 2011. Improvement of UV stability and mechanical properties of biopolyesters through the addition of  $\beta$ -carotene. *Polymer Degradation and Stability*. 95(11), 2162-2168.
- Martins, J.T., Cerqueira, M.A., and Vicente, A.A. 2012. Influence of  $\alpha$ -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. *Food Hydrocolloids*. 27(1), 220-227.

- Mastromatteo, M., Barbuzzi, G., Conte, A., and Del Nobile, M.A. 2009. Controlled release of thymol from zein based film. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 10, 222-227.
- Mathew, A. P., Oksman, K., and Sain, M. 2005. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*. 97, 2014-2025.
- Moradi, M., Tajik, H., Razavi Rohani, S.M., Oromiehie, A.R., Malekinejad, H., Aliakbarlu, J., and Hadian, M. 2012. Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with *Zataria multiflora* Boiss essential oil and grape seed extract. *LWT - Food Science and Technology*. 46, 477-484.
- Ortiz-Vazquez, H., Shin, J., Soto-Valdez, H., and Auras, R. 2011. Release of butylated hydroxytoluene (BHT) from Poly(lactic acid) films. *Polymer Testing*. 30, 463-471.
- Ou, S., Wang, Y., Tang, S., Huang, C., and Jackson, M.G. 2005. Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate. *Journal of Food Engineering*. 70, 205-210.
- Pei, A., Zhou, Q., and Berglund, L.A. 2010. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly (L-lactide) (PLLA) – Crystallization and mechanical property effects. *Composites Science and Technology*. 70, 815–821.
- Petersson, L., Kvien, I., and Oksman, K., 2007. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science and Technology*. 67, 2535-2544.
- Raquez, J. M., Murena, Y., Goffin, A. L., Habibi, Y., Ruelle, B., DeBuyl, F., and Dubois, P. 2012. Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach. *Composites Science and Technology*. 72, 544–549.
- Restuccia, D., Spizzirri, U.G., Parisi, O.I., Cirillo, G., Curcio, M., Iemma, F., Puoci, F., Vinci, G., and Picci, N. 2010. New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. *Food Control*. 21, 1425-1435.
- Shimizu, Y. I., and Hayashi, J. 1989. Acylation of cellulose with carboxylic acids. *Cellulose Chemistry and Technology*. 23, 661-670.
- Siripatrawan, U., and Harte, B.R. 2010. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids*. 24, 770-775.
- Souza, C.O., Silva, L.T., Silva, J.R., Lopez, J.A., Veiga-Santos, P., and Druzian, J.I. 2011. Mango and acerola pulps as antioxidant additives in cassava starch bio-based Film. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 59, 2248-2254.
- Suprakas, S.R., Pralay, M., Masami, O., Kazunobu, Y., and Kazue, U. 2002. New polylactide/ layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties. *Macromolecules*. 35, 3104–10.
- Yu, T., Ren, J., Li, S., Yuan, H., and Li, Y. 2010. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. *Composites: Part A*. 41, 499-505.



## Studying the Physicochemical Properties of Poly (lactic acid) Based Nanocomposite Antioxidant Active Film

H. Almasi<sup>1</sup>– B. Ghanbarzadeh<sup>2\*</sup>– J. Dehghannia<sup>3</sup> – A. A . Entezami<sup>4</sup> – A. Khosrowshahi Asi<sup>5</sup>

Received: 30-06-2013

Accepted: 07-03-2014

### Abstract

Fatty acid modified cellulose Nanofibers (MCNFs) and TBHQ antioxidant were added to poly (lactic acid) (PLA) film. The combined effects of the MCNFs and TBHQ on the morphological, thermal, mechanical and barrier properties of PLA film were analyzed. The morphology of fracture surfaces evaluated by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). XRD results showed that the crystallinity of the PLA film with added MCNFs was substantially higher than that of pure PLA and antioxidant active PLA films. Glass transition and melting temperatures changed with the addition of these two components. The addition of 3wt% of TBHQ to PLA films leads to a significant reduction ( $p < 0.05$ ) of tensile strength from 10.52 to 6.03 MPa. However, mechanical stiffness of PLA films improved significantly by addition of MCNFs. Water vapor permeability and oxygen permeability increased and decreased significantly ( $p < 0.05$ ) by addition of TBHQ and MCNFs respectively.

**Keywords:** Poly (lactic acid), Modified cellulose nanofibers, Tert-butylhydroquinone, Morphological properties, Physical properties

1, 5. Assistant Professor and Professor of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Urmia, Urmia, Iran, Respectively.

2, 3. Associated Professor and Assistant Professor of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran, Respectively.

4. Professor of Polymer Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

(\*-Corresponding Author Email: babakg1359@yahoo.com)