Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 26, No. 6, 485-497
February-March 2014
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

Properties of Poly(lactic acid) Nanocomposite Film Containing Modified Cellulose Nanofibers

Hadi Almasi, Babak Ghanbarzadeh*, and Jalal Dehghannia

Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Postal Code: 51666-16471, Tabriz, Iran

Received 4 May 2013, accepted 2 October 2013

ABSTRACT

Cellulose nanofibers (CNF)-reinforced poly(lactic acid) (PLA) nanocomposite was prepared by casting method. In order to improve the compatibility and miscibility of the whole system with respect to PLA matrix, CNFs were treated with oleic acid. The resulting modified nanofibers (MCNF) exhibited reduced polarity and crystalline structure as compared with unmodified CNF. These MCNF were subsequently introduced into a PLA polymeric matrix and the effect of nanofiller on physicochemical properties of the nanocomposites was studied. Surface morphologies of PLA films studied by atomic force microscopy and it was revealed that the surface roughness of nanocomposites increased by increasing the nanofiber content. The morphology of fracture surface, evaluated by scanning electron microscopy, confirmed the uniform dispersion of MCNF at low levels. However, a higher level of MCNF (12 wt%) led to less dispersion uniformity and more agglomeration of the nanofibers. The thermal analysis by differential scanning calorimetry showed that the melting temperature of the PLA-MCNF nanocomposites was significantly higher than that of pure PLA film. Also, the degree of crystallinity increased with an increase in MCNF content. X ray diffraction patterns confirmed that the addition of MCNF resulted in increased crystalline structure in PLA matrix. At MCNF content of 12 wt%, the tensile strength and Young's modulus of the nanocomposites increased by 2.5 and 2 folds than those of pure PLA films, respectively. These improvements were primarily attributed to the effect of surface modification and uniform dispersion of the MCNF in the PLA matrix. However, the MCNF formed aggregates in the higher loading levels (12 wt %).

Keywords:
poly(lactic acid),
cellulose nanofibers
surface modification,
crystalline structure,
thermal properties

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: babakg1359@yahoo.com

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

خواص فیلم نانوکامپوزیت پلی(لاکتیک اسید) حاوی نانوالیاف سلولوز اصلاح شده

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و ششم، شماره ۶،
صفحه ۴۹۷-۴۸۵، ۱۳۹۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

هادی الماسی، بابک قنبرزاده*، جلال دهقان‌نیا

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی، کد پستی ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶

دریافت: ۹۲/۲/۱۴، پذیرش: ۹۲/۷/۱۰

چکیده

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوپرکننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر در زیست‌پلیمرها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این پژوهش، فیلم نانوکامپوزیت پلی(لاکتیک اسید) (PLA) حاوی نانوالیاف سلولوز (CNF)، با استفاده از روش ریخته‌گری محلول تهیه شد. برای بهبود سازگاری و اختلاط‌پذیری با پلیمر، CNF با اولئیک اسید وارد واکنش شده و اصلاح شد. نانوالیاف سلولوز اصلاح شده (MCNF)، قطبیت و ماهیت بلوری کمتری نسبت به CNF طبیعی نشان دادند. در ادامه، MCNF به ترکیب فیلم PLA اضافه شده و اثر آن روی خواص شیمی - فیزیکی پلیمر بررسی شد. شکل‌شناسی سطح فیلم‌ها با استفاده از آزمون AFM نشان داد، با افزایش مقدار نانوالیاف، زبری سطحی فیلم‌ها افزایش می‌یابد. تصاویر SEM تهیه شده از سطح شکست فیلم‌ها، تأییدکننده پراکنش یکنواخت MCNF در غلظت‌های کم است. درحالی که در غلظت ٪۱۲، نانوالیاف در داخل شبکه پلیمر تجمع یافته و تشکیل کلوخه دادند. نتایج آزمون DSC نشان داد، دمای ذوب فیلم‌های نانوکامپوزیت به‌طور معناداری بیشتر از فیلم PLA خالص است. همچنین با افزایش مقدار MCNF، درجه بلورینگی فیلم‌ها نیز افزایش یافت. آزمون پراش پرتو X (XRD) نیز تأیید کرد، با افزایش مقدار نانوالیاف، درصد تبلور فیلم PLA افزایش می‌یابد. در غلظت ٪۸ از MCNF، استحکام کششی و مدول یانگ فیلم نانوکامپوزیت به ترتیب تا ۲ و ۱/۵ برابر مقادیر آن در فیلم PLA خالص افزایش یافت. این نتایج مطلوب را می‌توان به اثر اصلاح سطحی و در نتیجه پراکنش یکنواخت نانوالیاف‌ها در شبکه فیلم PLA نسبت داد. هرچند که در غلظت‌های بیشتر MCNF (٪۱۲) به حالت انبوهه درمی‌آید.

واژه‌های کلیدی

پلی‌لاکتیک اسید،
نانوالیاف سلولوز،
اصلاح سطحی،
ساختار بلوری،
خواص گرمایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
babakg1359@yahoo.com

مقدمه

افزایش آلودگی‌های محیط زیست در اثر استفاده بی‌رویه از پلاستیک‌های سنتزی، افزایش قیمت نفت و فراورده‌های پتروشیمی، گرم‌شدن زمین و آثار زیست‌محیطی آن، از جمله عواملی است که باعث شده است، طی سال‌های اخیر، استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به عنوان جایگزین پلیمرهای رایج حاصل از مشتقات نفتی، توجه همگان را به خود جلب کند. پلی(لاکتیک اسید) (PLA) از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیری است که به دلیل سهولت تولید و خواص مکانیکی مطلوب، مطالعات گسترده‌ای روی آن انجام شده است. PLA پلی‌استر گرمانرم با زنجیر خطی است که از منابع تجدیدپذیر تولید می‌شود. لاکتیک اسید به عنوان مونومر تشکیل‌دهنده PLA، از تخمیر مواد اولیه گیاهی از جمله ذرت به‌دست می‌آید [۱].

در مقایسه با پلیمرهای سنتزی رایج مانند پلی‌پروپیلن و پلی‌استیرن، PLA از خواص مطلوبی مانند استحکام مکانیکی زیاد، شفافیت و بازدارندگی در برابر عبور پرتوهای فرابنفش برخوردار است [۲]. با وجود این خواص مطلوب، PLA معایبی دارد که کاربرد آن را به عنوان جایگزین پلیمرهای سنتزی در صنعت بسته‌بندی محدود کرده است. از آن جمله می‌توان به خاصیت شکنندگی زیاد، پایداری گرمایی کم و خواص بازدارندگی ضعیف آن اشاره کرد.

از روش‌های مؤثری که برای تقویت خواص پلیمرها طی سال‌های اخیر بسیار رواج یافته است، استفاده از نانوتقویت‌کننده‌ها و تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری است [۳]. از نانوذرات مختلفی می‌توان بدین منظور استفاده کرد. اما برای تولید نانوکامپوزیت پلیمری کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر، بسیار مطلوب است که افزون بر پلیمر، ماده تقویت‌کننده نیز از منابع تجدیدپذیر تأمین شده باشد. نانوالیاف سلولوز (CNF) از جمله نانوذراتی است که طی سال‌های اخیر، اثر آن به عنوان نانوتقویت‌کننده، در پلیمرهای مختلف مطالعه شده است [۴].

مقاومت مکانیکی زیاد، نسبت سطح به حجم زیاد، چگالی کم، سهولت دسترسی، قیمت مناسب و زیست‌تخریب‌پذیری از جمله مهم‌ترین ویژگی‌هایی است که CNF را از سایر نانوتقویت‌کننده‌ها متمایز می‌سازد. از این رو، اثر تقویت‌کنندگی این نانوذرات در پلیمرها و زیست‌پلیمرهای مختلف مانند نشاسته [۵]، پلی‌وینیل الکل [۶]، پلی(لاکتیک اسید) [۷،۸] و پلی‌وینیل کلرید [۹] مطالعه شده است.

مهم‌ترین محدودیت CNF در تولید نانوکامپوزیت‌ها، ماهیت آبدوست آن است. نوع و مقدار برهم‌کنش بین نانوالیاف و رشته‌های پلیمر، اثر قابل توجهی بر خواص کاربردی نانوکامپوزیت می‌گذارد. بنابراین، سازگاری بین‌سطحی کم CNF با پلیمرهای غیرقطبی مانند پلی‌اولفین‌ها، کاربرد این نانوذرات را محدود می‌سازد. همچنین، خاصیت جذب رطوبت و توده‌شدن نانوالیاف به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین‌رشته‌ای، از دیگر معایب CNF به‌شمار می‌آید [۱۰]. اصلاح سطحی رشته‌های CNF و کاهش ماهیت قطبی آنها از جمله راهکارهایی است که می‌تواند برای رفع این معایب مفید باشد. در این راستا، عمل‌آوری‌های مختلفی برای اصلاح سطحی CNF مانند استری‌شدن [۱۱]، سیلیل‌دارکردن [۱۲] و استیل‌دارکردن [۱۳] مطالعه شده است. تاکنون مطالعات متعددی در زمینه اصلاح سطحی CNF و استفاده از آن در تهیه نانوکامپوزیت بر پایه PLA گزارش شده است [۱۸-۱۴].

روش مطلوب برای تهیه نانوتقویت‌کننده کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر، استری‌شدن سلولوز با اسیدهای چرب (به عنوان موادی زیست‌تخریب‌پذیر و تجدیدپذیر) است. اسیدهای چرب با پیوند کووالانسی و واکنش استری‌شدن به سطح رشته‌های سلولوز متصل می‌شوند [۱۹].

طبق بررسی‌های انجام شده در منابع موجود، اثر این نوع اصلاح روی CNF حاصل از چوب تاکنون بررسی نشده است. این نوع CNF بیشترین نسبت طول به قطر و کمترین مقطع عرضی را در مقایسه با سایر انواع نانوالیاف‌های حاصل از سایر منابع دارد [۲۰]. بنابراین، CNF می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای استفاده به عنوان نانوتقویت‌کننده در تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌شمار آید. همچنین، تاکنون مطالعه مشخصی در زمینه تولید نانوکامپوزیت PLA حاوی CNF اصلاح شده با اسید چرب گزارش نشده است.

در این پژوهش، CNF با اولئیک اسید وارد واکنش شد تا نانوالیاف سلولوز اصلاح شده (MCNF) به‌دست آید. فرض بر این است که واکنش استری‌شدن، خاصیت آبگریزی CNF را بهبود می‌دهد. همچنین، افزودن MCNF به فیلم PLA، سازگاری و چسبندگی بین‌سطحی را در ماتریس پلیمر تقویت می‌کند و خواص کاربردی نانوکامپوزیت را بهبود می‌بخشد. بنابراین هدف از این پژوهش، مطالعه اثر اصلاح سطحی CNF روی خواص شیمی - فیزیکی PLA بود. برای اولین بار نانوالیاف سلولوز حاصل از چوب درخت سوزنی‌برگ آمریکا (soft wood) با استفاده از اولئیک اسید اصلاح و سپس اثر استفاده از آن، روی خواص شکل‌شناسی، گرمایی و مکانیکی PLA بررسی شد.

تجربی

مواد

CNF حاصل از درخت سوزنی‌برگ از شرکت دانش‌بنیان نانونوین پلیمر (ایران) به حالت ژل سفیدرنگ خریداری شد و به وسیله خشک‌کن

انجمادی (Shimadzu، ژاپن) خشک و به پودر تبدیل شد. مهم‌ترین ویژگی‌های CNF تهیه شده عبارت از میانگین قطر ~ ۲۸ nm، درجه بلورینگی ~ ٪۷۲ و اندازه بلور ۴/۶ nm است. مواد شیمیایی استفاده شده برای اصلاح CNF عبارت‌اند از: پیریدین، پاراتولوئن سولفونیل کلرید و اولئیک اسید، که همگی از شرکت Sigma–Aldrich (آلمان) خریداری شدند. پلی(لاکتیک اسید) PLA.2.4100.CL (M_w=۱۴۰۰۰۰) به شکل گرانول از شرکت FKur (Kunststoff GmbH) آلمان و کلروفرم به عنوان حلال PLA از شرکت Merck (آلمان) خریداری شد.

دستگاه‌ها

برای انجام آزمون پراش پرتو X از پراش‌سنج Bruker مدل Advance D8 ساخت شرکت Karlsruhe آلمان استفاده شد. آزمون FTIR با طیف‌نورسنج 4100 ساخت Shimadzu ژاپن و آزمون AFM با دستگاه میکروسکوپ کاونده پویشی (SPM) مدل Dualscope/ C26, DME ساخت Rasterscope دانمارک انجام شد. برای بررسی خواص ساختاری نانوالیاف‌ها، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل MV2300 ساخت CamScan کانادا استفاده شد. شکل‌شناسی سطح شکست نانوکامپوزیت‌ها پس از آزمون خواص مکانیکی با میکروسکوپ الکترونی پویشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل 4300S ساخت Hitachi ژاپن بررسی شد.

گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل F3 200 ساخت Netzsch آلمان برای بررسی خواص گرمایی و دستگاه آزمون مکانیکی مدل Roell FR010 ساخت شرکت Zwick آلمان برای بررسی خواص مکانیکی به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

اصلاح سطحی CNF

برای اصلاح CNF با اولئیک اسید، از سامانه حلال پیریدین – پاراتولوئن سولفونیل کلرید استفاده شد [۲۱]. مقدار ۰/۵ g از CNF با ۱۵ mL پیریدین و ۳/۵ g پاراتولوئن سولفونیل کلرید مخلوط شد. به ازای هر ۰/۵ g نانوالیاف، ۵ g اولئیک اسید (نسبت مولی ۱:۱ با پاراتولوئن سولفونیل کلرید) استفاده شده و این مقدار اولئیک اسید به آهستگی به مخلوط مزبور اضافه شد. مخلوط حاصل، در دمای ۵۰°C قرار داده شده و واکنش به‌مدت ۴ h ادامه یافت. سپس CNF اصلاح شده با اتانول، متانول و استون شست‌وشو داده شده و به‌مدت ۶ h به روش سوکسله، اسیدهای چرب آزاد باقی مانده در آن جدا شد. در ادامه، CNF اصلاح شده (MCNF)، در دمای ۶۰°C به‌مدت ۸ h خشک شد.

تهیه فیلم نانوکامپوزیت

MCNF در غلظت‌های مختلف در کلروفرم پخش شد. برای پخش بهتر رشته‌های نانوالیاف و جداسازی کامل آنها از یکدیگر، پراکنش MCNF در کلروفرم، به‌مدت ۶ h در دمای محیط در حمام فراصوت (USD 4R، ژاپن) انجام شد. محلول ٪۴ وزنی PLA در کلروفرم تهیه و به‌مدت ۴ h در دمای محیط همزده شد تا گرانول‌ها کامل حل شده و محلول یکنواختی به‌دست آید.

برای تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت از روش ریخته‌گری محلول (روش قالب‌گیری) استفاده شد. برای تهیه فیلم خالص PLA، ۳۵ g از محلول PLA روی صفحه شیشه‌ای با قطر ۱۰ cm ریخته و به‌مدت ۲۴ h در دمای محیط خشک شد. برای تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت، مقادیر متفاوت پراکنه MCNF به محلول PLA اضافه شده و پس از ۴ h همزدن، مخلوط نهایی به‌مدت ۱ h در معرض فراصوت قرار گرفت. سپس، روی سطح صفحه شیشه‌ای پخش شد تا پس از خشک‌شدن فیلم‌هایی با ضخامت حدود ۵ μm ±۳۰۰، اندازه‌گیری شده به کمک ریزسنج Alton با دقت ۰/۰۱ mm (ساخت کشور چین) تولید شود. در ادامه، صفحه‌های شیشه‌ای در دمای محیط به‌مدت ۲۴ h خشک شدند، پس از خشک‌شدن فیلم‌های پیوسته و شفاف PLA، از سطح آنها جدا شد.

فیلم‌های نانوکامپوزیت PLA/MCNF که حاوی ۴، ۸ و ٪۱۲ وزنی MCNF بودند، به ترتیب با علائم اختصاری PLA-MCNF-4، PLA-MCNF-8 و PLA-MCNF-12 نشان داده شدند. فیلم خالص PLA نیز با نام PLA مشخص شد. CNF طبیعی، پراکنه یکنواختی در کلروفرم تشکیل نداد تا بتوان خواص کاربردی فیلم PLA حاوی CNF طبیعی را با فیلم‌های حاوی MCNF مقایسه کرد.

آزمون طیف‌سنجی FTIR

حدود ۲ mg از CNF و MCNF به روش دستی آسیاب شده و با نسبت ۱:۱۰۰ با KBr مخلوط و با پرس به قرصی با ضخامت حدود ۱ mm تبدیل شد. در ادامه، آزمون طیف‌سنجی FTIR این نمونه‌ها در محدوده عدد موجی ۵۰۰ cm^{-1} تا ۴۰۰۰ cm^{-1} انجام شد.

پراش پرتو X (XRD)

برای انجام آزمون XRD روی نمونه‌های CNF طبیعی و اصلاح شده و نیز فیلم‌های نانوکامپوزیت PLA حاوی مقادیر مختلف MCNF، مولد پرتو X در ۴۰ kV و ۴۰ mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج ۰/۱۵۴ nm قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه 2θ برابر ۴۰°–۲ جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها، رسم شد. سرعت انجام آزمون، ۱°/min و

اندازه گام‌ها °۰/۰۲ بود.

میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)

شکل‌شناسی نانوالیاف پیش و پس از اصلاح سطحی، با میکروسکوپ SEM بررسی شد. پیش از بررسی، نمونه‌ها به مدت ۳۰s به کمک پوشش‌دهنده پاششی Cresingtor با طلا پوشش داده شدند. سپس، ریزنگارهای الکترونی پویشی از نمونه‌ها در ولتاژ ۱۵ kV تهیه شد. برای مطالعه سطح شکست فیلم‌های PLA پس از آزمون مکانیکی، از میکروسکوپ FE-SEM استفاده شد. پس از پوشش طلای سطح شکست، در ولتاژ ۵ kV تصاویری عمود بر سطح شکست نمونه‌ها تهیه شد.

میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)

در آزمون AFM، دو نوع تصویر به‌دست می‌آید، تصویرهای توپوگرافی که معمولاً بر حسب واحد طول (μm و nm) ارائه می‌شود و از روی آن توپوگرافی سطحی و زبری سطحی را مشخص می‌کنند و تصویرهای فاز که برای تشخیص نواحی فازهای مختلف، یکنواختی یا نایکنواختی و تعیین چندفاز بودن سامانه استفاده می‌شود. آزمون AFM در دمای محیط، با استفاده از پایه NSC12، در سرعت پویش ۱-۰/۵ Hz و در اندازه پویش‌های مختلف انجام شد. رایج‌ترین پارامترهای کمی برای تعیین زبری عبارت از متوسط زبری (R_a) و انحراف معیار نیم‌رخ ارزیابی شده (R_q) است. برای محاسبه این پارامترها از نرم‌افزار مربوط به این دستگاه استفاده شد. برای مقایسه، تصاویر توپوگرافی و تصاویر فاز نمونه‌های PLA-MCNF-4، PLA و PLA-MCNF-12 ارائه شده است.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول یانگ فیلم‌ها طبق استاندارد ASTM D 882-91 [۲۲] اندازه‌گیری شد. ابتدا نمونه‌ها به‌مدت ۲۴ h در رطوبت نسبی ٪۵۵ تثبیت شرایط شدند. سپس سه نمونه از هر فیلم، دمبلی‌شکل 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 معین و داده‌ها به وسیله رایانه ثبت شد.

اندازه‌گیری خواص گرمایی

برای اندازه‌گیری خواص گرمایی فیلم‌ها، دستگاه DSC با ایندیم و نقره کالیبره شد. ظرف آلومینیمی خالی به عنوان مرجع و نیتروژن به عنوان اتمسفر استفاده شد. نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۰/۰۳ g با سرعت ۱۰°C/min در گستره دمایی صفر تا ۲۰۰°C گرما داده شده و مجدداً با همان سرعت تا ۰°C سرد شدند. از روی الگوی گرمایی به‌دست آمده، دمای ذوب (T_m)، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) (نقطه وسط منحنی)، آنتالپی ذوب (ΔH_f) و آنتالپی تبلور (ΔH_c) معین شد. درجه بلورینگی فیلم‌ها از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\%\text{Crystallinity} = 100 \times \frac{\Delta H_{mo} - \Delta H_c}{\Delta H_f} \qquad (۱)$$

ΔH_{mo} آنتالپی ذوب PLA است، در حالتی که به‌طور کامل بلوری باشد (۹۳/۶ J/g) [۲۳].

تحلیل آماری

آزمون‌های خواص مکانیکی در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS 16 در سطح احتمال ٪۵ ($P < ۰/۰۵$) و آزمون چنددامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام شد.

نتایج و بحث

اصلاح سطحی CNF

شکل ۱- الف، طرح کلی واکنش استری‌شدن CNF با اولئیک اسید را نشان می‌دهد. طیف زیرقرمز MCNF و نمونه CNF طبیعی در شکل ۱- ج نشان داده شده است. مقایسه این طیف‌ها تأییدکننده انجام واکنش استری‌شدن است. یک پیک جذبی در محدوده ۲۸۵۰ cm^{-1} تا ۲۹۵۰ cm^{-1} در CNF به دو پیک جذبی در حدود ۲۹۰۰ cm^{-1} در MCNF تبدیل شده است. این پیک را می‌توان به وجود گروه‌های متیلن (H-C-H) بیشتر نسبت داد که مربوط به زنجیرهای اولئیک اسید هستند.

کاهش شدت پیک در عدد موجی ۳۴۰۰ cm^{-1} را که مربوط به گروه‌های O-H سلولوز است، می‌توان دلیل دیگری برای موفقیت‌آمیزبودن واکنش استری‌شدن سلولوز به‌شمار آورد [۲۴]. مقایسه تصاویر SEM نمونه‌های CNF طبیعی و اصلاح شده، نشان‌دهنده اثر واکنش استری‌شدن بر شکل ظاهری نانوالیاف بود (شکل ۱- ب). هرچند که حالت رشته‌ای الیاف پس از واکنش حفظ شد، اما قطر آنها تا حدودی کاهش یافت که دلیل آن ورود واحدهای اولئیک اسید به داخل ساختار فشرده و منسجم نانوالیاف است. نتایج آزمون XRD

شکل ۱- (الف) طرح کلی واکنش استری‌شدن گروه‌های هیدروکسیل سلولوز با اولئیک اسید، (ب) ریزنگار SEM نمونه CNF طبیعی و اصلاح شده با اولئیک اسید، (ج) الگوی XRD نمونه CNF طبیعی و MCNF و (د) طیف FTIR نمونه CNF طبیعی و MCNF.

نیز تأییدکننده اثر واکنش استری‌شدن بر ساختار بلوری طبیعی CNF بود. همان‌طور که در شکل ۱- د مشخص است، CNF طبیعی، الگوی پراش سلولوز نوع I با چهار زاویه پراش (۲θ) مهم در حدود ۱۴/۹، ۱۶/۳، ۲۲/۵ و ۳۴/۶° را نشان داد [۲۴]. در اثر استری‌شدن، شدت تمام پیک‌ها در MCNF کاهش یافت که نشان‌دهنده اثر منفی واکنش، روی ساختار بلوری رشته‌های سلولوز است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، فرایند استری‌شدن، باعث کاهش حالت بلوری و افزایش نواحی بی‌شکل در نانوالیاف سلولوز می‌شود. Jandura و همکاران [۲۵] و Freire و همکاران [۲۴] نیز گزارش کردند، با افزایش زمان واکنش نانوالیاف سلولوز با انواع مختلف اسیدهای چرب، شدت پیک در نواحی بلوری سلولوز کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد، جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل سلولوز با اسیدهای چرب، با شکستن پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی و درون‌مولکولی سلولوز، روی ساختار طبیعی الیاف اثر منفی می‌گذارد و باعث کاهش درجه بلورینگی آن می‌شود.

شکل ۲- الگوهای XRD نمونه فیلم PLA خالص و نانوکامپوزیت‌های PLA-MCNF.

خواص فیلم‌های نانوکامپوزیت PLA/MCNF

آزمون پراش پرتو X

برای بررسی اثر افزودن MCNF روی مقدار بلورینگی فیلم PLA از آزمون XRD استفاده شد. شکل ۲ الگوهای پراش پرتو X فیلم خالص PLA و فیلم‌های نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. به استثنای پیکی که در ناحیه ۲θ برابر °۱۸ مشاهده شد، PLA ماهیت بی‌شکل دارد و بنابراین می‌توان آن را ماده‌ای نیمه‌بلوری دانست. در فیلم‌های حاوی MCNF، افزون بر افزایش شدت این پیک، پیک جدیدی در ۲θ برابر °۲۲/۵ ایجاد شد که می‌توان آن را به بلورینگی سلولوز نسبت داد. با افزایش مقدار MCNF تا ٪۱۲، شدت پیک‌ها در ۲θ برابر ۲۲/۵ و °۱۴/۹ افزایش یافت که نشان‌دهنده افزایش حالت بلوری فیلم‌های نانوکامپوزیت است. با وجود این، شدت پیک در ۲θ برابر °۱۸ که مربوط به تبلور طبیعی PLA است، در تمام سطوح MCNF بدون تغییر باقی ماند. بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت، احتمالاً نواحی بلوری جدیدی در ماتریس پلیمر تشکیل شده است که می‌توان آن را به تشکیل توده‌های MCNF نسبت داد. در واقع، با وجود مقادیر زیاد MCNF، کلوخگی نانوذرات و تشکیل توده‌های بلوری، درصد تبلور نانوکامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد. این نوع رفتار را Mathew و همکاران [۲۶]، Fortunati و همکاران [۲۷] و Lin و همکاران [۱۸] نیز گزارش کرده‌اند که به ترتیب روی اثر سلولوز میکروبلور، نانوبلور سلولوز اصلاح شده با مواد سطح‌فعال و نانوبلور سلولوز استیل‌دارشده روی خواص فیلم PLA مطالعه می‌کردند. با وجود این، ظهور یک پیک جدید در ۲θ برابر °۲۵ در فیلم‌های نانوکامپوزیت، مؤید تشکیل نواحی بلوری جدید بوده و احتمالاً نشان‌دهنده قابلیت MCNF در افزایش تراکم بین رشته‌های پلیمر و در نتیجه افزایش مقدار بلورینگی فیلم‌هاست. نتایج آزمون خواص مکانیکی که نشان‌دهنده تقویت این خواص است نیز می‌تواند دلیلی برای افزایش برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی و تقویت انسجام بستر پلیمر

شکل ۳- ریزنگارهای FE-SEM: (الف) فیلم خالص PLA و نانوکامپوزیت‌های (ب) PLA-MCNF-4، (ج) PLA-MCNF-8 و (د) PLA-MCNF-12.

محسوب شود. به‌طور کلی طبق الگوهای XRD می‌توان چنین نتیجه گرفت، فیلم‌های نانوکامپوزیت PLA/MCNF نسبت به فیلم خالص PLA از درجه بلورینگی زیادی در ماتریس پلیمر برخوردارند که دلیل این امر اولاً نقش هسته‌زایی MCNF و اثر آن در نزدیک‌کردن رشته‌های پلیمر به یکدیگر و افزایش انسجام و تراکم بین آنها و ثانیاً افزودن پرکننده بلوری و تشکیل توده‌های بلوری به‌ویژه در غلظت‌های زیاد MCNF است [۲۸].

آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی

شکل ۳ تصاویر FE-SEM سطح شکست فیلم خالص PLA و فیلم‌های نانوکامپوزیت را پس از آزمون کشش نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در غلظت‌های کمتر از ۸٪ نانوالیاف به‌طور یکنواخت در ماتریس PLA پخش شده‌اند و سطح نمونه PLA-MCNF-4 مانند فیلم PLA خالص، صاف و یکنواخت به‌نظر می‌رسد. با افزودن ۸٪ نانوالیاف، زبری سطح شکست تا حدودی افزایش یافت. اما در این سطح از MCNF نیز نانوذرات، سازگاری و قابلیت پراکنش مطلوب و یکنواختی را با ماتریس پلیمر نشان دادند. به عبارت دیگر، افزودن MCNF تا سطح ۸٪ اثر نامطلوبی بر ساختار اولیه ماتریس فیلم نشان نداد. با وجود این، در نانوکامپوزیت PLA-MCNF-12 (شکل ۳ – د)، نانوالیاف کلوخه شده و در ماتریس فیلم به شکل توده درآمدند. هرچند که همین توده‌های تشکیل شده نیز، پراکنش مطلوب و یکنواخت در ماتریس PLA داشتند. شکل ۳ – ب و ۳ – ج، به‌خوبی نشان می‌دهد، الیاف سلولوزی به‌طور کامل با لایه‌ای از ماتریس پلیمر پوشانده و محصور شده‌اند. این تصاویر نشان‌دهنده سازگاری کامل بین CNF اصلاح شده و پلیمر PLA است که می‌تواند در سطوح کمتر این نوع نانوذرات، به تولید کامپوزیت با ساختار واقعی نانو منجر شود. این نتایج، با نتایج پژوهشی گزارش شده

شکل ۴- (۱) ریزنگارهای توپوگرافی سطحی و (۲) تصاویر فاز حاصل از آزمون AFM برای: (الف) فیلم خالص PLA، و نانوکامپوزیت‌های (ب) PLA-MCNF-4 و(ج) PLA-MCNF-12 در اندازه پویش ۱۰×۱۰ µm.

جدول ۱- داده‌های حاصل از آزمون DSC نمونه‌های فیلم PLA خالص و نانوکامپوزیت‌های PA-MCNF.

نمونه	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	دمای تبلور (°C)	دمای ذوب (°C)	درجه بلورینگی (٪)
PLA	۵۴/۹	۵۷/۵	۱۵۲/۵	۷/۸
PLA-MCNF-4	۵۲/۵	۸۰/۱	۱۵۲/۵	۱۷/۷
PLA-MCNF-8	۵۲/۵	۸۳/۷	۱۵۴/۶	۳۲/۳
PLA-MCNF-12	۵۲/۳	۷۷/۶	۱۵۹/۲	۲۲/۰

درباره شکل‌شناسی سطح شکست نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن با چگالی کم- CNF اصلاح شده با اسید چرب [۲۹]، پلی‌پروپیلن - نانوویسکر سلولوز اصلاح شده [۳۰]، PLA - نانوویسکر سلولوز اصلاح شده با مواد سطح‌فعال [۳۱] و PLA - لیف سلولوز اصلاح‌شده با ترکیبات سیلان [۱۶] کاملاً مطابقت دارد.

آزمون میکروسکوپی نیروی اتمی

شکل‌شناسی سطح فیلم‌ها و مقدار زبری آنها با آزمون AFM بررسی شد. شکل ۴-۱ نشان می‌دهد، فیلم خالص PLA دارای شبکه‌ای یکنواخت و به‌هم پیوسته، سطحی نسبتاً صاف و دارای کمترین پستی و بلندی (R_a = ۷/۶۰ nm و R_q = ۱۱/۰ nm) است. تصاویر حاصل از این آزمون نشان داد، ریزساختار سطح فیلم‌های نانوکامپوزیت، به‌طور چشمگیری تحت تأثیر افزودن MCNF قرار می‌گیرد و با افزایش مقدار نانوالیاف، زبری سطح فیلم‌ها افزایش می‌یابد، به‌طوری که با افزودن ٪۴ از MCNF، پارامترهای زبری، R_a و R_q به‌ترتیب به ۲۳/۳۱ و ۳۰/۰ nm افزایش یافت. فیلم نانوکامپوزیت PLA-MCNF-12 بیشترین مقدار پستی و بلندی و بیشترین مقادیر پارامترهای زبری را نشان داد (R_a = ۵۲/۷۱ nm و R_q = ۴۲/۵۴ nm) (شکل ۴-۱-ج). طبق یافته‌های جنوبی و همکاران [۳۲]، CNF تولید شده به روش آسیاب مکانیکی (مانند نانوالیافی که در این پژوهش استفاده شده است)، دارای قطری در محدوده ۷۰-۲۰ nm و طول چند میکرومتر است. بنابراین مسلم است که افزودن چنین ماده‌ای به ماتریس پلیمر می‌تواند به افزایش زبری سطح نانوکامپوزیت‌ها منجر شود.

شکل ۴-۲ تصاویر فاز فیلم‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر، یکنواختی فیلم خالص PLA و چندفازبودن فیلم‌های نانوکامپوزیت کاملاً مشخص است. مقایسه تصاویر، پراکنش بهتر نانوذرات را در فیلم PLA-MCNF-4 نشان می‌دهد، درحالی که افزایش مقدار MCNF، باعث کاهش پخش یکنواخت آن می‌شود. مناطقی که در آن MCNF به شکل کلوخه درآمده، به‌سهولت در نمونه PLA-MCNF-12 مشاهده می‌شود (شکل ۴-۲-ج). این نتایج که نشان‌دهنده تجمع نانوالیاف و تشکیل کلوخه در غلظت‌های بیشتر از ٪۸ است، با نتایج آزمون FE-SEM کاملاً همخوانی دارد. همچنین Frone و همکاران [۱۷] نیز نتایج مشابهی را درباره مطالعه شکل‌شناسی سطح نانوکامپوزیت‌های PLA حاوی CNF طبیعی و اصلاح شده با ترکیبات سیلان گزارش کردند.

آزمون خواص گرمایی

منحنی‌های ذوب و تبلور فیلم PLA و فیلم‌های نانوکامپوزیت در شکل ۵ نشان داده است. همچنین، مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای در نقطه میانی (T_g)، دمای ذوب (T_m)، دمای تبلور (T_c) و درجه بلورینگی در جدول ۱ آمده است. فیلم خالص PLA دمای انتقال شیشه‌ای در دمای ۵۴/۹°C نشان داد. افزودن ٪۴ از MCNF، دمای T_g را به ۵۲/۵°C کاهش داد. اما با وجود این، T_g نانوکامپوزیت‌ها به‌طور چشمگیری تحت تأثیر مقدار MCNF قرار نگرفت. این موضوع نشان می‌دهد که احتمالاً تماس مستقیمی بین نواحی بی‌شکل PLA و نانوذرات وجود ندارد [۳۳]. با این حال، پهن و عریض‌شدن ناحیه انتقال شیشه‌ای در نانوکامپوزیت‌ها، می‌تواند نشان‌دهنده اثر غلظت MCNF روی کاهش نواحی بی‌شکل در پلیمر باشد.

با افزودن ٪۴ نانوالیاف، دمای ذوب در ۱۵۲/۵°C ثابت باقی ماند. اما افزودن مقادیر بیشتر MCNF باعث افزایش T_m شده و فیلم PLA-MCNF-12 بیشترین دمای ذوب را نشان داد (۱۵۹/۲°C). این پدیده را می‌توان به برهم‌کنش‌های بین‌سطحی قوی بین PLA و MCNF و در نتیجه تشکیل نواحی بلوری متراکم و چگال در ماتریس PLA نسبت داد. نتایج به‌دست آمده، با نتایج پژوهش Yu و همکاران [۱۶] که اثر اصلاح سطحی لیف سلولوزی را روی تبلور PLA بررسی کردند، کاملاً مطابقت دارد.

در منحنی‌های سرمایش مجدد (شکل ۵- ب)، پیک گرمازا با شدت بسیار کم برای PLA خالص مشاهده شد که نشان‌دهنده قابلیت کم PLA برای تبلور مجدد است. برای نمونه‌های نانوکامپوزیت PLA-MCNF-4 و PLA-MCNF-8 پیک گرمازا با شدت بیشتر و در دماهای بیشتری نسبت به PLA خالص (~۵۷/۵°C) مشاهده شد که بیان‌کننده بهبود

قابلیت تبلور رشته‌های پلیمر در نانوکامپوزیت‌هاست. این رفتار را می‌توان به اثر هسته‌زایی نانوالیاف سلولوز طی تبلور PLA نسبت داد که در سایر منابع نیز به آن اشاره شده است [۳۶-۳۴]. بنابراین می‌توان چنین پیشنهاد کرد که با افزودن MCNF و پراکنش یکنواخت آن در ماتریس PLA، تعداد هسته‌های بلوری اولیه و دردسترس برای تشکیل و رشد نواحی بلوری در شبکه پلیمر افزایش می‌یابد. همان‌طور که در جدول ۱ نیز مشخص است، درجه بلورینگی PLA با افزایش مقدار MCNF تا ٪۸ افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد، مقادیر کم MCNF می‌تواند به عنوان ماده تشکیل‌دهنده هسته برای تقویت تبلور زنجیرهای PLA عمل کند. این یافته‌ها با نتایج Pei و همکاران [۳۷] مطابقت دارد. آنها هسته‌زایی نانوبلور سلولوز اصلاح شده را روی خواص گرمایی PLA بررسی و نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند. همچنین این یافته‌ها، با نتایج آزمون XRD نیز مطابقت دارد که نشان داد، با افزایش مقدار نانوپرکننده، ساختار بلوری نانوکامپوزیت‌ها

شکل ۵- گرمانگاشت‌های حاصل از آزمون DSC برای فیلم خالص PLA و نانوکامپوزیت‌های PLA-MCNF: (الف) گرمایش و (ب) سرمایش.

تقویت می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۵- ب مشخص است، شدت پیک تبلور فیلم نانوکامپوزیت حاوی ٪۱۲ از MCNF کاهش یافت که می‌توان آن را به توده‌شدن MCNF در غلظت‌های بیشتر و پخش غیریکنواخت نانوالیاف‌ها و در نتیجه کاهش اثر مثبت آنها به عنوان هسته‌های اولیه در تقویت تبلور PLA نسبت داد. حبیبی و Dufresne [۳۳] و Frone و همکاران [۱۷] نیز چنین رفتاری را در غلظت‌های بیشتر نانوالیاف در نانوکامپوزیت‌های PLA گزارش کردند.

آزمون خواص مکانیکی

استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول یانگ فیلم‌های PLA حاوی درصدهای مختلف MCNF در شکل ۶ نشان داده شده است. استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش مقدار MCNF افزایش یافت و فیلم PLA-MCNF-12 بیشترین مقدار استحکام کششی (۲۴/۳۳ MPa) را نشان داد که ٪۱۳۱/۲۷بیشتر از مقدار این پارامتر در فیلم خالص PLA بود (۱۰/۵۲ MPa). مقادیر مدول یانگ نیز با افزایش مقدار MCNF افزایش یافت و نانوکامپوزیت حاوی ٪۱۲ از MCNF، دارای حداکثر مقدار بود (۱۰۱۹/۵۱ MPa) که حدود دو برابر بیشتر از مدول یانگ فیلم PLA خالص (۵۶۶/۳ MPa) است. افزایش مقدار استحکام کششی و استحکام فیلم PLA با افزودن MCNF نشان‌دهنده سازگاری بین‌سطحی مطلوب این دو ماده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، اصلاح سطحی CNF با اولئیک اسید، با افزایش برهم‌کنش‌های بین‌سطحی بین MCNF و ماتریس PLA می‌تواند استحکام کششی پلیمر نانوکامپوزیت را افزایش دهد. اما با وجود توده‌شدن نانوالیاف در غلظت ٪۱۲، مقادیر زیاد استحکام کششی و مدول یانگ در این غلظت نانوالیاف را می‌توان به افزایش مقدار بلورینگی PLA به دلیل وجود توده‌های بلوری MCNF نسبت داد. افزایش استحکام و مقاومت به کشش پلیمرها با افزایش مقدار بلورینگی بدیهی است و این موضوع برای PLA نیز صادق است. نتایج آزمون DSC تأیید کرد که با افزایش مقدار MCNF، مقدار بلورینگی PLA افزایش می‌یابد. این نواحی بلوری می‌توانند به عنوان اتصال‌دهنده‌های عرضی فیزیکی عمل کنند و استحکام کششی پلیمر را افزایش دهند [۳۷].

نوع اثر نانوالیاف روی ازدیاد طول تا پارگی، به غلظت MCNF بستگی دارد. کامپوزیت‌های حاوی ٪۴ از MCNF بیشترین ازدیاد طول تا پارگی را نشان دادند (٪۱۰/۱۳) و با افزودن ۸ و ٪۱۲ نانوالیاف، این مقدار به ترتیب به ۷/۳۲ و ٪۱/۱۶ کاهش یافت. شکنندگی فیلم‌ها در غلظت‌های زیاد MCNF را می‌توان به توده‌شدن نانوالیاف نسبت

شکل ۶- خواص مکانیکی فیلم خالص PLA و نانوکامپوزیت‌های PLA-MCNF (حروف غیرمشابه در هر ستون نشان‌دهنده وجود اختلاف در سطح ٪۵ است).

داد. جزء حجمی نانوتقویت‌کننده، نحوه پراکنش آن در ماتریس پلیمر و نوع برهم‌کنش بین نانوذرات و رشته‌های پلیمر از جمله عواملی است که ازدیاد طول تا پارگی فیلم‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳۸]. بنابراین هرچند که استری‌شدن CNF پراکنش‌پذیری یکنواخت آن را در فیلم افزایش می‌دهد، اما افزایش بیش از حد جزء حجمی و توده‌شدن MCNF منجر به ایجاد مناطق نایکنواخت در داخل ماتریس شده و با تضعیف انتقال تنش از ماتریس پلیمر، باعث شکست فیلم‌ها در کرنش‌های کم می‌شود [۳۹].

در نانوکامپوزیت‌های PLA حاوی سایر انواع نانوالیاف سلولوز اصلاح شده نیز نتایج مشابهی گزارش شده است [۳۳،۳۶،۳۷]. با وجود این، Lin و همکاران [۱۸] کاهش استحکام کششی فیلم PLA را در غلظت‌های بیش از ٪۶ نانوبلور سلولوز اصلاح شده با سوکسینیک انیدرید گزارش کردند. همچنین Yu و همکاران [۱۶] نشان دادند، با افزایش مقدار الیاف سلولوز اصلاح شده با ترکیبات سیلان در ماتریس PLA، ازدیاد طول تا پارگی در تمام غلظت‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین نتایج مزبور حاکی از آن است که اثر تقویت‌کنندگی CNF به روش اصلاح سطحی و همچنین درجه پراکنش‌پذیری آن در ماتریس پلیمر بستگی دارد و در همه انواع نانوالیاف اصلاح شده به روش‌های مختلف، نمی‌توان نتایج مشابهی را انتظار داشت. در نتیجه زاویه تماس بیشتر می‌شود. در شکل ۶ روند صعودی زاویه تماس با مقدارخاک‌رس نشان داده شده است

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد، اصلاح سطحی نانوالیاف سلولوز، هرچند که روی درصد تبلور آن اثر منفی می‌گذارد، اما با کاهش خواص آبدوستی، سازگاری آن را با پلیمر PLA افزایش می‌دهد و برهم‌کنش‌های بین‌سطحی بیشتر و قوی‌تری بین نانوپرکننده و رشته‌های پلیمر برقرار می‌شود. هرچند که زبری سطحی فیلم‌های نانوکامپوزیت با افزایش مقدار نانوالیاف افزایش می‌یابد، اما خواص مکانیکی فیلم PLA در اثر افزودن MCNF بهبود قابل توجهی پیدا می‌کند. همچنین، خواص گرمایی پلیمر نیز تقویت می‌شود و دمای ذوب آن افزایش می‌یابد. MCNF می‌تواند به عنوان هسته‌های اولیه در شبکه پلیمر PLA عمل کند و قابلیت تبلور آن را افزایش دهد. بنابراین استفاده از نانوالیاف سلولوز، با افزایش مقدار نواحی بلوری می‌تواند به‌طور غیرمستقیم نیز به تقویت خواص شیمی - فیزیکی PLA کمک کند. با وجود این، تصاویر FE-SEM نشان داد، نانوالیاف اصلاح شده با اسید چرب، در غلظت‌های بیش از ٪۸ کلوخه شده و به شکل توده درمی‌آید. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، اثر تقویت‌کنندگی قابل توجه CNF اصلاح شده با اولئیک اسید، می‌تواند زمینه‌های کاربرد عملی زیست‌پلیمر PLA را به عنوان جایگزین پلیمرهای سنتزی حاصل از مشتقات نفتی، به‌ویژه در زمینه بسته‌بندی مواد غذایی افزایش دهد، بدون اینکه اثر نامطلوبی روی خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری PLA داشته باشد.

مراجع

1. Jamshidian M., Arab Tehrany E., Imran M., Jacquot M., and Desobry S., Poly(lactic acid): Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies, *Comper. Rev. Food Sci. Food Saf.,* **9**, 552-571, 2010.
2. Suprakas S.R., Pralay M., Masami O., Kazunobu Y., and Kazue U., New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, Characterization, and Properties, *Macromolecules,* **35**, 3104-3110, 2002.
3. Sorrentino A., Gorrasi G., and Vittoria V., Potential Perspectives of Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications, *Trds.*

Food Sci. Technol., **18**, 84-95, 2007.

4. Abdul Khalil H.P.S., Bhat A.H., and Ireana Yusra A.F., Green Composites from Sustainable Cellulose Nanofibrils: A Review, *Carbohyd. Polym.*, **87**, 963-979, 2012.
5. Kaushik A., Singh M., and Verma G., Green Nanocomposites Based on Thermoplastic Starch and Steam Exploded Cellulose Nanofibrils from Wheat Straw, *Carbohyd. Polym.*, **82**, 337-345, 2010.
6. Ibrahim M.M., El-Zawawy W.K., and Nassar M.A., Synthesis and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Nanospherical Cellulose Particle Films, *Carbohyd. Polym.*, **79**, 694-699, 2010.
7. Nakagaito A.N., Fujimura A., Sakai T., Hama Y., and Yano H., Production of Microfibrillated Cellulose (MFC)-Reinforced Poly(lactic acid) (PLA) Nanocomposites from Sheets Obtained by a Papermaking-like Process, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1293-1297, 2009.
8. Dobreva T., Benavente R., Perena J.M., Perez E., Avella M., and Garcia M., Effect of Different Thermal Treatments on the Mechanical Performance of Poly(l-lactic acid) Based Eco-composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 1088-1098, 2010.
9. Chazeau L., Paillet M., and Cavaille J.Y., Plasticized PVC Reinforced with Cellulose Whiskers. I. Linear Viscoelastic Behavior Analyzed through the Quasi-Point Defect Theory, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.,* **37**, 2151-2164, 1999.
10. Cunha A.G. and Gandini A., Turning Polysaccharides into Hydrophobic Materials: A Critical Review. Part 1. Cellulose, *Cellulose*, **17**, 875-889, 2010.
11. Matsumura H., Sugiyama J., and Glasser W.G., Cellulosic Nanocomposites. I. Thermally Deformable Cellulose Hexanoates from Heterogeneous Reaction, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2242-2253, 2000.
12. Gousse C., Chanzy H., Cerrada M.L., and Fleury E., Surface Silylation of Cellulose Microfibrils: Preparation and Rheological Properties, *Polymer*, **45**, 1569-1575, 2004.
13. Hu W., Chen S., Xu Q., and Wang H., Solvent-free Acetylation of Bacterial Cellulose under Moderate Conditions, *Carbohyd. Polym*., **83,** 1575-1581, 2011.
14. Bondeson D. and Oksman K., Polylactic Acid/Cellulose Whisker Nanocomposites Modified by Poly(vinyl alcohol), *Composites: Part A,* **38**, 2486-2492, 2007.
15. Lin N., Chen G., Huang L., Dufresne A., and Chang P.R., Effects of Polymer-Grafted Natural Nanocrystals on the Structure and Mechanical Properties of Poly(lactic acid): A Case of Cellulose Whisker-Graft-Polycaprolactone, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3417-3425, 2009.
16. Yu T., Ren J., Li S., Yuan H., and Li Y., Effect of Fiber Surface-Treatments on the Properties of Poly(lactic acid)/Ramie Composites, *Composites: Part A,* **41**, 499-505, 2010.
17. Frone A.N., Berlioz S., Chailan J.F., and Panaitescu D.M., Morphology and Thermal Properties of PLA-Cellulose Nanofibers Composites. *Carbohyd. Polym*., **91**, 377-384, 2013.
18. 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), *Carbohyd. Polym*., **83**, 1834-1842, 2011.
19. Uschanov P., Johansson L., Maunu S., and Laine J., Heterogeneous Modification of Various Celluloses with Fatty Acids, *Cellulose,* **18**, 393-404, 2011.
20. Gindl W. and Keckes J., All-Cellulose Nanocomposite, *Polymer*, **46**, 10221-10225, 2005.
21. Shimzu Y.I. and Hayashi J., Acylation of Cellulose with Carboxylic Acids, *Cell. Chem. Technol.,* **23**, 661-670, 1989.
22. ASTM, Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, D882-91. Annual Book of ASTM, Philadelphia, PA*:* American Society for Testing and Materials, 1996.
23. Arnoult M., Dargent E., and Mano J.F., Mobile Amorphous Phase Fragility in Semi-Crystalline Polymers: Comparison of PET and PLLA, *Polymer*, **48**, 1012-1019, 2007.
24. Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Pascoal Neto C., Belgacem M.N., and Gandini A., Controlled Heterogeneous Modification of Cellulose Fibers with Fatty Acids: Effect of Reaction Conditions on the Extent of Esterification and Fiber Properties, *J. Appl. Polym. Sci.,* **100**, 1093-1102, 2006.
25. Jandura P., Kokta B.V., and Riedl B., Fibrous Long-Chain Organic Acid Cellulose Esters and Their Characterization by

Diffuse Reflectance FTIR Spectroscopy, Solid-State CP/MAS ^{13}C-NMR, and X-ray Diffraction, *J. Appl. Polym. Sci.,* **78**, 1354-1365, 2000.

26. Mathew A.P., Oksman K., and Sain M., Mechanical Properties of Biodegradable Composites from Poly(lactic acid) (PLA) and Microcrystalline Cellulose (MCC), *J. Appl. Polym. Sci.,* **97**, 2014-2025, 2005.
27. 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, *Carbohyd. Polym.,* **90**, 948-956, 2012.
28. Hossain K.M.Z., Ahmed I., Parsons A.J., Scotchford C.A., Walker G.S., and Thielemans W., Physico-chemical and Mechanical Properties of Nanocomposites Prepared using Cellulose Nanowhiskers and Poly(lactic acid), *J. Mater. Sci.,* **47**, 2675-2686, 2012.
29. Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Neto C.P., Gandini A., Martin L., and Mondragon I., Composites Based on Acylated Cellulose Fibers and Low-Density Polyethylene: Effect of the Fiber Content, Degree of Substitution and Fatty Acid Chain Length on Final Properties, *Compos. Sci. Technol.,* **68**, 3358-3364, 2008.
30. Ljungberg N., Bonini C., Bortolussi F., Boisson C., Heux L., and Cavaill L., New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics, *Biomacromolecules*, **6**, 2732-2739, 2005.
31. Petersson L., Kvien I., and Oksman K., Structure and Thermal Properties of Poly(lactic acid)/Cellulose Whiskers Nanocomposite Materials, *Compos. Sci. Technol.,* **67**, 2535-2544, 2007.
32. Jonoobi M., Harun J., Mathew A.P., and Oksman K., Mechanical Properties of Cellulose Nanofiber (CNF) Reinforced Polylactic Acid (PLA) Prepared by Twin Screw Extrusion, *Compos. Sci. Technol.,* **70**, 1742-1747, 2010.
33. Habibi Y. and Dufresne A., Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals, *Biomacromolecules*, **9**, 1974-1980, 2008.
34. Sutivisedsak N., Cheng H.N., Dowd M.K., Selling G.W., and Biswas A., Evaluation of Cotton Byproducts as Fillers for Poly(lactic acid) and Low Density Polyethylene, *Ind. Crop. Prod.,* **36**, 127-134, 2012.
35. Shi Q., Zhou C., Yu Y., Guo W., Wu Y., and Wu Q., Mechanical Properties and In Vitro Degradation of Electrospun Bio-nanocomposite Mats from PLA and Cellulose Nanocrystals, *Carbohyd. Polym.,* **90**, 301-308, 2012.
36. Raquez J.M., Murena Y., Goffin A.L., Habibi Y., Ruelle B., DeBuyl F., and Dubois P., Surface-Modification of Cellulose Nanowhiskers and Their Use as Nanoreinforcers into Polylactide: A Sustainably-Integrated Approach, *Compos. Sci. Technol.,* **72**, 544-549, 2012.
37. Pei A., Zhou Q., and Berglund L.A., Functionalized Cellulose Nanocrystals as Biobased Nucleation Agents in Poly(L-lactide) (PLLA) - Crystallization and Mechanical Property Effects, *Compos. Sci. Technol.,* **70**, 815-821, 2010.
38. Kowalczyk M., Piorkowska E., Kulpinski P., and Pracella M., Mechanical and Thermal Properties of PLA Composites with Cellulose Nanofibers and Standard Size Fibers, *Composites: Part A*, **42**, 1509-1514, 2011.
39. Iwatake A., Nogi M., and Yano H., Cellulose Nanofiber-Reinforced Poly(lactic acid), *Compos. Sci. Technol.,* **68**, 2103-2106, 2008.