



انجمن علمی شیمیایران

# AMNC

available online @ amnc.ir

نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین - ۱۸ (۱۳۹۵) ۱۳۰۲-۱۲۹۷

## بهبود خواص عبور دهی بخار آب و اکسیژن فیلم های پلی لاکتیک اسید با استفاده از پلیمر شبکه ای تهیه شده از ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید

محسن حاجی بیگی<sup>۱\*</sup>، محسن شعبانیان<sup>۲</sup>

۱ ایران-تهران، دانشگاه خوارزمی، دانشکده شیمی، کد پستی: ۱۴۹۱۱-۱۵۷۱۹

۲ ایران-کازرون، دانشگاه سلمان فارسی کازرون، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی برق



مقاله

در این پژوهش، فیلم های پلی لاکتیک اسید (PLA)، با درصدهای متفاوت پلیمر شبکه ای به روش قالب ریزی تهیه و میزان عبوردهی بخار آب و اکسیژن در آنها، ارزیابی گردید. پلیمر شبکه ای توسط ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید و N,N'-متیلن بیس آکریل آمید به روش پلیمریزاسیون رادیکالی تهیه گردید و ساختار آن توسط اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) تایید شد. نتایج الگوی پراش پرتو X فیلم های PLA، اثر متقابل مناسب پلیمر شبکه ای و پلی لاکتیک اسید را نشان داد. با افزایش درصد پلیمر شبکه ای به PLA میزان نفوذ پذیری بخار آب و سرعت عبوردهی اکسیژن کاهش یافت. میزان نفوذپذیری PLA خالص نسبت به بخار آب،  $0.12 \pm 0.023 \text{ g/m}^2, 24\text{h}$  بود، درحالیکه مقادیر نفوذپذیری فیلم های ۲ و ۶ درصد وزنی از PLA و پلیمر شبکه ای نسبت به بخار آب به ترتیب به  $0.10 \pm 0.023 \text{ g/m}^2, 24\text{h}$  و  $0.13 \pm 0.029 \text{ g/m}^2, 24\text{h}$  رسید.

تاریخ دریافت:

۹۵/۳/۱۲

تاریخ پذیرش:

۹۵/۱۴۶۴

پلی لاکتیک اسید ، پلیمر شبکه ای ، نفوذپذیری بخار آب ،

سرعت نفوذ اکسیژن ، پلیمریزاسیون خورده

واژگان کلیدی

## ۱- مقدمه

انجام بسته بندی در مواد غذایی که وظایفی از جمله محافظت از ماده غذایی، حفظ کیفیت ماده غذایی و ویژگی های حسی و ظاهری و غیره را بر عهده دارد، در حفظ و تداوم زندگی نقش اساسی دارد. همچنین عوامل دیگر از جمله افزایش آلودگی های محیط زیست در اثر استفاده بی رویه از پلاستیک های سنتزی<sup>۱</sup>، افزایش قیمت نفت و مشتقات آن موجب شده است در سالهای اخیر، کاربردهای پلیمرهای زیست تخریب پذیر<sup>۲</sup> به صورت جایگزینی برای پلیمرهای مشتق شده از نفت ازدیاد یابد. با توجه به جنبه زیست تخریب ناپذیر بودن ترموپلاستیکها<sup>۳</sup>، افزایش زباله های پلاستیکی، کمبود مکانهای دفن زباله و همچنین ازدیاد جمعیت و رو به پایان بودن منابع تجدیدناپذیر مثل نفت که در بسته بندی مواد غذایی به طور متداول به کار می روند، پلیمرهای پایه زیستی<sup>۴</sup> به عنوان جایگزینی مناسب برای این نوع بسته بندی ها مطرح است. عملکرد آنها ایجاد یک سد در مقابل انتقال مواد (آب، گاز، چربی)، حفظ و انتقال اجزای مواد غذایی و افزودنی ها (رنگها، طعم دهنده ها و نظایر آن)، جلوگیری از رشد ریزسازواره ها در سطح مواد غذایی و نیز حفاظت مکانیکی آنها می باشد. از مزایای بالقوه دیگر فیلم های خوراکی جابه جایی آسانتر، بهبود کیفیت، افزایش عمر ماندگاری و قابلیت تجزیه زیستی است [۱].

پلی (لاکتیک اسید) از جمله پلیمرهای زیست تخریب پذیر غیر مشتق نفتی است که به دلیل سهولت تولید و خواص مطلوبی مانند استحکام مکانیکی زیاد، شفافیت و بازدارندگی در برابر عبور پرتوهای فرابنفش<sup>۵</sup>، مطالعات گسترده ای روی آن انجام شده است [۲، ۳]. همچنین به دلیل در دسترس بودن پلی لاکتیک اسید نسبت به سایر پلی استرهای زیست تخریب پذیر، این پلیمر کاربردهای زیادی در صنایع بسته بندی مواد غذایی به صورت فیلم و یا روکش برای کاغذهای محافظ مواد غذایی و همچنین به عنوان ماتریکس پلیمری برای آزاد سازی و انتشار آفت کشها و علف کشها دارد [۴-۶].

با وجود این خواص مطلوب، PLA معایبی دارد که کاربرد آن را به عنوان جایگزین پلیمرهای سنتزی در صنعت بسته بندی به خصوص برای مواد غذایی محدود کرده است. از آن جمله می توان به مقاومت کم در برابر نفوذ بخار آب و گازهای مخرب مواد غذایی

- 1 Synthetic plastic
- 2 Biodegradable polymer
- 3 Thermoplastic
- 4 Biobased polymer
- 5 Ultraviolet

نظیر اکسیژن، خاصیت شکنندگی زیاد، پایداری گرمایی کم و خواص بازدارندگی ضعیف آن اشاره کرد. برای برطرف کردن این نواقص، روش های متفاوتی برای استفاده بهتر از این پلیمر زیست تخریب پذیر در صنایع بسته بندی مواد غذایی بکار گرفته شده است [۷]. در این میان استفاده از نانو تقویت کننده ها و پلیمرهای طبیعی دیگر به صورت افزودنی به پلی لاکتیک اسید در سالهای اخیر بسیار رواج پیدا کرده است [۸]. مخلوط کردن پلیمرهای زیست تخریب پذیر دیگر (با درصد وزنی کم) با PLA، موجب القای خصوصیات مطلوب از جمله مقاومت در برابر نفوذ بخار آب و گازها، و همچنین مقاومت مکانیکی و گرمایی مطلوب می گردد [۹، ۱۰]. نانو الیاف سلولز (CNF) را می توان یکی از پلیمرهای طبیعی که به عنوان افزودنی برای PLA استفاده می شود، نام برد [۱۱]. پلیمرهای با اتصالات عرضی (شبکه ای) طبیعی و سنتزی، از جمله موادی هستند که به منظور ارتقای خواص پلی لاکتیک اسید، به منظور استفاده در صنایع بسته بندی مواد غذایی، به صورت افزودنی استفاده می شوند. هیدروژل به عنوان یک ماده قوی جاذب آب می تواند باعث کاهش عبوردهی بخار آب و گازها و بهبود خواص آتش گیری پلیمر شود، که این عوامل باعث افزایش کارایی پلی لاکتیک اسید در کاربرد های روزمره و افزایش دامنه کاربرد آن در فناوری های دیگر می گردد [۱۲، ۱۳].

هیدروژل ها، پلیمرهای شبکه ای حاوی گروههای عاملی متفاوت، با قدرت جذب بالای مولکولهای آب هستند. ساختار هیدروژل ها می تواند آنیونی، کاتیونی و یا آمفولیتیک باشد. هیدروژل ممکن است طبیعی و یا سنتزی باشد، ولی عموماً نوع سنتزی آن از مونومرهای وینیلی تهیه می گردد. اکثر هیدروژل ها به محرک های محیطی مانند محیط اسیدی یا بازی، قدرت یونی، نور و میدان الکتریکی پاسخ می دهند. به همین دلیل هیدروژل دارای کاربردهای بسیار زیادی از جمله در پوششهای زخم، رهایش دارو، حسگرها، فیلترها، کنترل رهایش کودها و یا آفت کش ها و غیره می باشد [۱۴-۱۶]. هیدروژل دارای آینده ای روشن در بهبود صنایع بسته بندی مواد غذایی (مقاومت مناسب در برابر بخار آب و گازها)، پوششهای آنتی باکتریال در صنایع دارویی و غذایی و همچنین پوششهای محافظت کننده از اکسیداسیون می باشد [۱۲].

در این پژوهش، یک پلیمر شبکه ای NP با استفاده از ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) و N,N'-متیلن بیس آکریل آمید (MBA) توسط واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی در حضور آمونیوم پرسولفات (APS) تهیه شده است.

محیط هم زده شد. در ادامه، یک میلی لیتر از محلول ۳۰ درصد APS به مخلوط واکنش اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای °C ۸۰ هم زده شد. بعد از گذشت حدود ۱۰ دقیقه، پلیمر شبکه ای حاصل گردید. پلیمر تهیه شده به صورت قطعات کوچک بریده شد و در آون در دمای °C ۷۰ به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

### ۲-۴- تهیه فیلم های پلی لاکتیک اسید

فیلم های PLA با استفاده از روش قالب ریزی و مطابق روش Rhim تهیه گردیدند [۱۷]. برای فیلم PLA خالص، ۱ گرم PLA در ۲۰ میلی لیتر DMF حل شد و سپس بعد از سرد شدن در یک ظرف مخصوص شیشه ای ریخته گری گردید. ظرف شیشه ای به مدت ۱۰ ساعت در دمای °C ۸۰ در آون قرار داده شد تا کاملاً حلال DMF تبخیر شد. سپس به کمک آب مقطر، فیلم PLA از ظرف شیشه ای جدا گردید. در این پروژه، دو نمونه فیلم دیگر توسط مخلوط ۲ و ۶ درصد وزنی و PLA (PNP2, PNP6) به همین روش تهیه گردید. بدین منظور، به میزان ۲ و ۶ درصد وزنی از پلیمر شبکه ای در مقدار کافی DMF در دمای °C ۸۰ حل شد و به محلول PLA اضافه گردید.

### ۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی ساختار به کمک اسپکتروسکوپی FTIR در این پروژه، پلیمر شبکه ای NP به منظور تقویت کننده خواص پلی لاکتیک اسید تهیه گردید. برای تهیه NP از ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) استفاده شد. به منظور ایجاد اتصالات عرضی در ساختار پلیمر و ایجاد پلیمری شبکه ای، از ترکیب 'N,N'-متیلن بیس آکریل آمید (MBA) به عنوان عامل شبکه ای کننده استفاده گردید. واکنش پلیمریزاسیون در حضور آغازگر آمونیوم پرسولفات (APS) انجام گرفت و NP با اتصالات عرضی تهیه شد (شماي ۱).

در ادامه فیلم های PLA به همراه پلیمر شبکه ای به عنوان تقویت کننده تهیه شده است و اثر پلیمر شبکه ای بر خواص عبوردهی بخار آب و گاز در PLA ارزیابی گردیده است.

### ۲- تجربی

#### ۱-۲- مواد

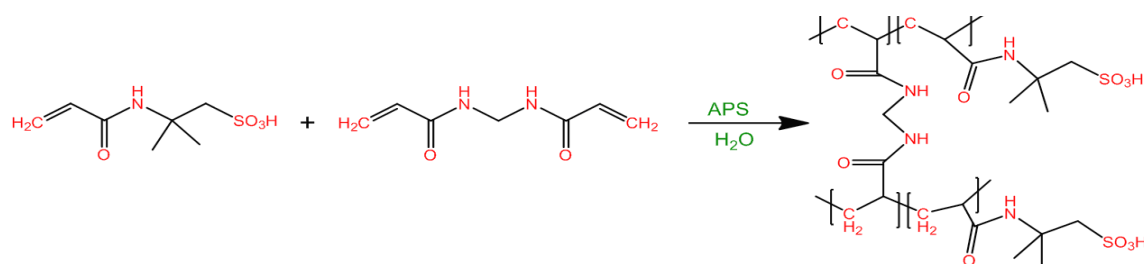
پلی لاکتیک اسید به عنوان ماتریکس از نوع 4042D خریداری شد. N,N-دی متیل فرمامید (DMF)، به عنوان حلال تهیه فیلم، ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (APS) و 'N,N'-متیلن بیس آکریل آمید (MBA) و آمونیوم پرسولفات (APS) از شرکت مرک آلمان (Merck Chemicals) خریداری گردید.

#### ۲-۲- تجهیزات و روش کار

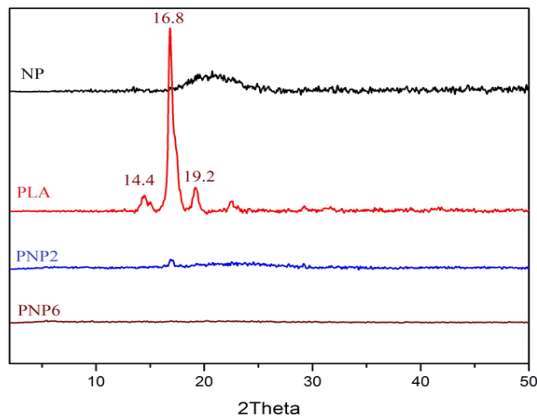
طیفهای مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) توسط دستگاه Perkin-Elmer RXI گرفته شد. تغییرات باند جذبی در نمونه ها توسط تهیه قرص KBr و در محدوده  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  بررسی گردید. الگوی پراش پرتو X با بکارگیری پراش سنج Philips X-pert ساخت کشور هلند با استفاده از تابش Cu K $\alpha$  و طول موج  $0.154 \text{ nm}$  بدست آمد. میزان عبوردهی بخار آب نمونه ها بر اساس استاندارد ISO 2528: 1974 بررسی گردید. سرعت عبور اکسیژن در نمونه ها توسط دستگاه Sys-tech instruments, model 8500, Metrotec S.A ارزیابی قرار گرفت.

#### ۳-۲- تهیه پلیمر شبکه ای (NP)

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، ۳ گرم AMPS به همراه ۱۵ میلی لیتر آب مقطر ریخته و در دمای محیط هم زده شد تا محلولی کاملاً همگن و یکنواخت حاصل گردید. سپس ۰/۰۳ گرم MBA به بالن اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در دمای



شماي ۱) مسیر سنتزی پلیمر شبکه ای (NP)

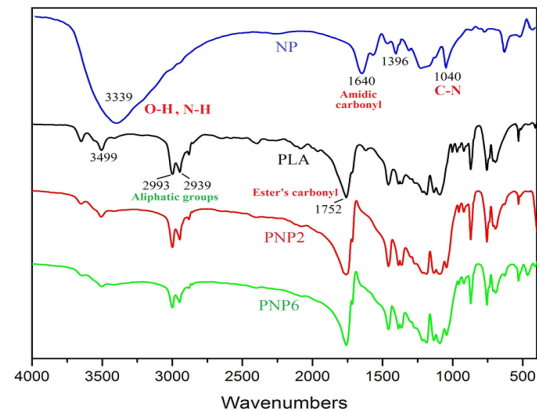


شکل ۲) الگوی پراش پرتو X نمونه های NP، PLA، PNP2 و PNP6

درجه دارای پیکهای مشخصی است که نمایانگر ساختار نیمه بلورین آن است. همانطور که در شکل ۲ دیده می شود، در الگوی ساختار NP هیچ پیک مشخص و تیزی دیده نمی شود که بیانگر ساختار آمورف پلیمر شبکه ای است. در الگوی XRD نمونه های ۲ و ۶ درصد مخلوط PLA و NP (شکل ۲)، هیچ پیک قابل توجهی دیده نمی شود. پیک های مربوط به زمینه PLA نیز در این الگوها حذف شده است. در الگوی XRD مربوط به نمونه ۲ درصد، یک پیک بسیار ضعیف در  $16/8$  مربوط به PLA مشاهده می شود، که با افزایش درصد NP به زمینه PLA، این پیک کاملاً از بین رفته است. حذف پیک های مربوط به PLA در نمونه های ۲ و ۶ درصد، می تواند به دلیل تغییر در ساختار بلوری پلی لاکتیک اسید توسط پلیمر شبکه ای باشد. این نکته نشانگر اثر متقابل زیاد بین PLA و پلیمر شبکه ای می باشد که ساختار بلوری PLA تحت تاثیر قرار گرفته است.

### ۳-۳ عبوردهی بخار آب و اکسیژن

در این پروژه، با هدف بهبود خواص عبوردهی بخار آب و اکسیژن PLA، پلیمر شبکه ای به عنوان افزودنی به آن اضافه گردید. با بهبود این خواص در PLA، کاربردهای این پلیمر زیست تخریب پذیر در صنایع بسته بندی مواد غذایی افزایش می یابد. چراکه از مهمترین عوامل تخریب و فاسد شدن مواد غذایی، حضور اکسیژن و بخار آب در فضای داخلی ساختار بسته بندی آنها می باشد. به منظور بهبود این خواص، پلیمر شبکه ای با قدرت جذب آب بالا جهت ممانعت از عبور بخار آب به فیلم پلی لاکتیک اسید اضافه گردید. از طرفی ساختار شبکه ای و یونی این پلیمر،



شکل ۱) طیف های FTIR نمونه های NP، PLA، PNP2 و PNP6

شکل ۱ طیف FTIR پلیمر شبکه ای تهیه شده را نشان می دهد. نوارهای جذبی ظاهر شده در  $1640 \text{ cm}^{-1}$  و  $1040 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل آمیدی و پیوند C-N در ساختار پلیمر شبکه ای می باشد. همچنین نوار جذبی پهن ظاهر شده در ناحیه  $3600-2500 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه های O-H و N-H در ساختار NP می باشد. شکل ۱ طیف های FTIR مربوط به PLA خالص و فیلم های پلیمری مخلوط PLA و NP را نیز نشان می دهد. در طیف PLA خالص دو باند جذبی در  $1752 \text{ cm}^{-1}$  و  $1089 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل استری و پیوند C-O دیده می شود.

همچنین نوارهای جذبی ظاهر شده در  $2939 \text{ cm}^{-1}$  و  $2993 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H در گروه های آلیفاتیک پلی لاکتیک اسید می باشد. در طیف های FTIR مخلوط پلیمری PLA و NP، ضمن ظاهر شدن نوارهای جذبی مربوط به زمینه ی PLA، نوارهای جذبی مربوط به پلیمر شبکه ای، هرچند با شدتی اندک، را نیز می توان یافت. به عنوان مثال در طیف های FTIR نمونه های حاوی NP، نوار جذبی ظاهر شده در  $1040 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-N در ساختار NP می باشد.

### ۲-۳ الگوی پراش پرتو X

در شکل ۲ الگوی XRD حاصل از PLA خالص، NP و فیلم های حاوی ۲ و ۶ درصد از NP نشان داده شده است. در این الگوها نواحی آمورف به شکل پهن و بدون پیک و نواحی بلوری به شکل پیک های مشخص خود را نشان می دهند. همانطور که مشاهده می شود، PLA خالص در نواحی  $(\theta)$   $14/4$ ،  $16/8$  و

جدول ۱) نتایج نفوذ پذیری بخار آب و سرعت عبوردهی اکسیژن در فیلم های PLA

نمونه‌ها	نفوذ پذیری بخار آب (g/m <sup>2</sup> .24h)	سرعت عبوردهی اکسیژن (cm <sup>3</sup> .mm/m <sup>2</sup> .24h)
PLA	۰/۲۴۳ ± ۰/۰۱۲	۳۵/۵ ± ۱/۱
PNP2	۰/۲۳۵ ± ۰/۰۱۰	۲۸/۸ ± ۰/۹
PNP6	۰/۲۲۹ ± ۰/۰۱۳	۲۵/۱ ± ۱/۰

PLA نسبت به بخار آب در نمونه های مخلوط پلی لاکتیک اسید می گردد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این کار، ابتدا یک پلیمر شبکه ای با استفاده از ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) و N,N-متیلن بیس آکریل آمید (MBA) توسط واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی در حضور آمونیوم پرسولفات (APS) تهیه شد. سپس از پلیمر شبکه ای به عنوان تقویت کننده پلی لاکتیک اسید استفاده گردید و فیلمهای PLA با درصدهای وزنی ۲ و ۶ از افزودنی پلیمر شبکه ای به روش قالب ریزی، تهیه گردید. بررسی الگوی XRD فیلم های تهیه شده برای تعیین وضعیت بلورینگی نشان داد که پلیمر شبکه ای با زنجیرهای پلی لاکتیک اسید برهم کنش مناسبی داشته است و در بستر پلیمر به طور یکنواخت و همگن قرار گرفته است. در ادامه اثر پلیمر شبکه ای روی نفوذ پذیری بخار آب و سرعت عبوردهی اکسیژن در فیلم های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل اثر متقابل مناسب به دلیل تشکیل پیوندهای بین مولکولی ناشی از عوامل قطبی، بین پلیمر شبکه ای و پلی لاکتیک اسید، با افزایش درصد پلیمر شبکه ای به PLA میزان نفوذپذیری فیلم های تهیه شده نسبت به بخار آب و اکسیژن کاهش یافت. بنابراین، با توجه به نتایج حاصل از نفوذپذیری فیلم های پلی لاکتیکی تهیه شده می توان گفت که این مواد گزینه مناسبی برای استفاده در صنعت بسته بندی، به ویژه مواد غذایی می باشند.

#### مراجع

- [1] Jamshidian M, Tehrany E.A, Imran M, Jacquot M, Desobry S, Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, 2010, 552-571.
- [2] Rhim J.W, Hong S.I, Ha C.S, Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay

می تواند موجب کاهش نفوذپذیری گازهایی نظیر اکسیژن گردد. نتایج مربوط به خواص عبوردهی بخار آب و اکسیژن در جدول ۱ ارائه شده است. همانطور که جدول ۱ مشاهده می شود، مقدار نفوذپذیری PLA خالص نسبت به بخار آب، افزایش درصد وزنی NP به PLA کاهش می یابد. مقادیر نفوذپذیری نمونه های ۲ و ۶ درصد نسبت به بخار آب به ترتیب،  $0.235 \pm 0.010 \text{ g/m}^2, 24\text{h}$  و  $0.243 \pm 0.012 \text{ g/m}^2, 24\text{h}$  می باشد. از طرفی مقادیر سرعت عبور دهی اکسیژن نیز با افزایش درصد NP کاهش یافت. بر طبق جدول ۱، سرعت نفوذپذیری PLA خالص نسبت به اکسیژن،  $35.5 \pm 1.1 \text{ cm}^3\text{mm/m}^2, 24\text{h}$  می باشد. این مقدار، با افزایش درصد وزنی NP به PLA کاهش می یابد. سرعت نفوذپذیری نمونه های ۲ و ۶ درصد نسبت به اکسیژن به ترتیب،  $28.8 \pm 0.9 \text{ cm}^3.\text{mm/m}^2.24\text{h}$  و  $25.1 \pm 1.0 \text{ cm}^3.\text{mm/m}^2.24\text{h}$  می باشد. این مقادیر در خواص نفوذپذیری PLA نشان می دهد که حضور پلیمر شبکه ای در ساختار PLA اثر مفیدی در بهبود نفوذپذیری PLA نسبت به بخار آب و گاز اکسیژن داشته است.

همانطور که در ساختار NP (شمای ۱) ملاحظه می شود، این پلیمر شبکه ای از عناصر الکتروننگاتیو و گروه های عاملی قطبی فراوانی تشکیل شده است. این عناصر و گروه های قطبی از جمله اکسیژن در گروه کربونیل آمیدی و یا گوگرد و اکسیژن در گروه سولفون موجب افزایش قطبیت این پلیمر می گردد. از طرفی به دلیل تشکیل پیوندهای واندروالسی و هیدروژنی بین NP و زنجیرهای PLA سازگاری مناسبی بین پلیمر شبکه ای و PLA بروز می کند. همچنین شایان ذکر است، حضور پلیمر شبکه ای و ساختار قطبی آن موجب تشکیل پیوند های هیدروژنی بین زنجیرهای NP و مولکول های آب می گردد. همه این عوامل موجب کاهش نفوذپذیری

- [12] Ullah F, Othman M.B.H, Javed F, Ahmad Z, Akil H.M, Classification, processing and application of hydrogels: A review, *Materials Science and Engineering: C*, 57, 2015, 414-433.
- [13] Gorrasi G, Bugatti V, Vittoria V, Pectins filled with LDH-antimicrobial molecules: Preparation, characterization and physical properties, *Carbohydrate Polymers*, 89, 2012, 132-137.
- [14] Ahmed E.M, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research*, 6, 2015, 105-121.
- [15] Tao W, Xiaoqing W, Yi Y, Wenqiong H, Preparation of bentonite-poly[(acrylic acid)-acrylamide] water superabsorbent by photopolymerization, *Polymer International*, 55, 2006, 1413-1419.
- [16] Ozay O, Ekici S, Baran Y, Kubilay S, Aktas N, Sahiner N, Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments, *Desalination*, 260, 2010, 57-64.
- [17] Rhim J.W, Mohanty A.K, Singh S.P, Ng P.K.W, Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: Thermocompression versus solvent casting, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 2006, 3736-3742.
- composite films, *Food Science and Technology*, 42, 2009, 612-617.
- [3] Garlotta D, Literature A, Review of Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 2001, 63-84.
- [4] Auras R, Harte B, Selke S, An Overview of Polylactides as Packaging Materials, *Macromolecular Bioscience*, 4, 2004, 835-864.
- [5] Sinclair R.G, The Case for Polylactic Acid as a Commodity Packaging Plastic, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 33, 1996, 585-597.
- [6] Farmahini-Farahani M, Xiao H, Zhao Y, Poly lactic acid nanocomposites containing modified nanoclay with synergistic barrier to water vapor for coated paper, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 2014, 44-53.
- [7] Auras R, Harte B, Selke S, Effect of water on the oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) and polylactide films, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2004, 1790-1803.
- [8] Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V, Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications, *Trends in Food Science & Technology*, 18, 2007, 84-95.
- [9] Shabaniyan M, Kang N.J, Wang D.Y, Wagenknecht U, Heinrich G, Synthesis of aromatic-aliphatic polyamide acting as adjuvant in polylactic acid (PLA)/ ammonium polyphosphate (APP) system, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2013, 1036-1042.
- [10] Sinha Ray S, Bousmina M, Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world, *Progress in Materials Science*, 50, 2005, 962-1079.
- [11] Abdul Khalil H.P.S, Bhat A.H, Ireana Yusra A.F, Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review, *Carbohydrate Polymers*, 87, 2012, 963-979.