

## بررسی خواص زیست‌تخریب‌پذیری و مکانیکی پلی وینیل الکل تقویت‌شده با نانو الیاف سلولزی

### چکیده

هدف از این مطالعه، تقویت خواص پلی وینیل الکل با استفاده از نانو الیاف سلولزی است. به‌منظور بهبود سازگاری و قابلیت اختلاط نانو الیاف سلولزی با پلیمر، از روش خشک‌کردن انجمادی با استفاده از نیتروژن مایع استفاده شد. فیلم‌های نانو چندسازه برپایه پلی وینیل الکل با مقادیر ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی با استفاده از فریز درایر تهیه شدند و اثرات نانو الیاف سلولزی بر خصوصیات مکانیکی، دینامیکی-مکانیکی، جذب آب، بازدارندگی و زیست‌تخریب‌پذیری نانو چندسازه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. استحکام کششی و مدول الاستیسیته فیلم PVA به‌طور قابل توجهی با افزودن نانو الیاف سلولزی بهبود یافت. در این رابطه نانو چندسازه تهیه‌شده از ۱۰ درصد نانو الیاف سلولزی، دارای بیشترین مقاومت کششی و مدول الاستیسیته بودند. همچنین نتایج نشان داد، مدول ذخیره نانو چندسازه‌ها با افزودن نانو الیاف سلولزی به درون ماتریس پلیمری به‌طور فراوانی بهبود یافت. با افزایش مقدار نانو الیاف سلولزی از صفر به ۳۰ درصد نفوذپذیری به بخار آب از  $7/31$  به  $2/1 \times 10^{-7} \text{ g/m.h.pa}$  کاهش یافت. همچنین حضور نانو الیاف سلولزی موجب بهبود خاصیت جذب آب پلی وینیل الکل شد. کاهش وزن فیلم‌های پلی وینیل الکل با افزودن ۳۰ درصد نانو الیاف سلولزی پس از ۹۰ روز قرار گرفتن در محیط خاک ۶۰ درصد افزایش یافت.

**واژگان کلیدی:** پلی وینیل الکل، نانو الیاف سلولزی، خشک‌کردن انجمادی، خواص بازدارندگی، ویژگی‌های مکانیکی، زیست‌تخریب‌پذیری.

شوبو صالح‌پور<sup>۱</sup>  
مه‌دی جنوبی<sup>۲\*</sup>  
کریستینا اکسمان<sup>۳</sup>  
مسعود احمدزاده<sup>۴</sup>  
مجید خانعلی<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج ایران

<sup>۲</sup> استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۳</sup> استاد مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشگاه لولنا سوئد، سوئد

<sup>۴</sup> استاد گروه گیاهپزشکی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۵</sup> استادیار گروه مکانیک ماشین‌های کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

[mehdi.jonoobi@ut.ac.ir](mailto:mehdi.jonoobi@ut.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۰۶

### مقدمه

مواد پلیمری با گستره‌ای از خواص مکانیکی، قابلیت ماندگاری، دانسیته کم و قیمت ارزان به‌طور گسترده‌ای در محصولات مختلف از بسته‌بندی‌های ساده تا سازه‌های سنگین به کار می‌روند و در بهبود و کیفیت زندگی ما نقش مهمی دارند. اگرچه، پلیمرهای مصنوعی به سبب

ماندگاری بالا در محیط‌زیست، ره‌آورد خطرناکی برای اکوسیستم ما محسوب می‌شوند [۱]؛ بنابراین با توجه به مشکلات آلودگی‌های زیست‌محیطی و افزایش قیمت نفت و فراورده‌های پتروشیمی استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به‌عنوان جایگزین پلیمرهای رایج حاصل از مشتقات نفتی، توجه همگان را به خود جلب کرده است

[۲]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی روی پلاستیک مصنوعی زیست تخریب پذیر و اختلاط پلاستیک‌ها با ترکیبات زیست تخریب پذیر که تأثیر کمتری بر محیط زیست دارند متمرکز شده است [۳، ۴]. پلی وینیل الکل (PVA) فراوان ترین پلیمر سنتزی محلول در آب است، که از پلیمریزاسیون مونومر وینیل استات به پلی وینیل استات و سپس هیدرولیز آن به پلی وینیل الکل، تولید می شود. ماهیت قطبی و قابلیت انحلال در آب، غیرسمی بودن، ویژگی‌های چسبندگی مطلوب و مقاومت کششی زیاد، این ترکیب را برای استفاده در کامپوزیت‌های حاوی پلیمرهای طبیعی مناسب می سازد [۵]. پلی وینیل الکل از معدود پلیمرهای دارای پیوند ساده کربن-کربن بین واحدهای سازنده است که در صورت فراهم بودن شرایط مناسب قابلیت تجزیه بیولوژیکی کامل را دارد [۶]. برخی از کاربردهای پلی وینیل الکل به دلیل خواص بازدارندگی ضعیف و حلالیت در آب محدود شده است [۷]؛ بنابراین تحقیقات زیادی بر بهبود خواص این پلیمر توسط کوپلیمر، تکنیک‌های اختلاط و پر کردن متمرکز شده است [۸]. طی سال‌های اخیر استفاده از نانو تقویت کننده‌ها و تولید نانو چندسازه‌های پلیمری بسیار رواج یافته است [۹، ۱۰]. نانو الیاف سلولز<sup>۱</sup> (CNF) از جمله نانوذراتی است که طی سال‌های اخیر، اثر آن به عنوان نانو تقویت کننده، در پلیمرهای مختلف مطالعه شده است [۱۱]. مقاومت مکانیکی زیاد، سطح ویژه زیاد، چگالی کم، سهولت دسترسی، قیمت مناسب، زیست تخریب پذیری و آبدوستی از جمله مهم ترین ویژگی‌هایی است که نانو الیاف سلولزی را از سایر نانو تقویت کننده‌ها متمایز می سازد [۱۱]. مهم ترین چالش نانو الیاف سلولزی در تولید نانو چندسازه‌ها، ماهیت آبدوستی آن به دلیل حضور غلظت زیادی از گروه‌های هیدروکسیل (چسبندگی سطحی کم با پلیمرهای آب گریز)، خاصیت جذب رطوبت و توده شدن نانو الیاف به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین رشته‌ای (محدود شدن سطح ویژه فعال) است [۱۲]؛ بنابراین انرژی زیادی برای غلبه بر چنین انباشتگی و ایجاد پراکندگی خوب نانو الیاف در ماتریس مورد نیاز است. در نتیجه نانو الیاف سلولزی معمولاً به صورت سوسپانسیون آبی نگه داشته

می شود [۱۳]. به همین دلیل از دو روش مختلف مهم برای آماده سازی فیلم‌های نانو چندسازه بر پایه نانو ذرات سلولزی استفاده می شود [۱۳]. تبخیر حلال آلی یا آب توسط ریخته گری حلال، اکستروژن همراه با نانو الیاف سلولزی منجمد خشک شده. روش اول متداول ترین روش مورد استفاده است، در این روش پلیمرهای محلول در آب رایج ترین ماتریس‌ها می باشند [۱۴]؛ اما برای تجاری سازی این مواد فناوری‌های منعطف تر و صنعتی ضروری است. اخیراً چندین روش فرآیندی جالب برای این مواد گزارش شده است. یکی از روش‌های فراورش توسعه یافته ترکیب مذاب (اکستروژن) است [۱۴]. در این فرآیند موضوع اصلی کار با نانو ذرات سلولزی در حالت خشک است. نانو الیاف سلولزی به دلیل سطح ویژه زیادی که دارند به محض اینکه خشک می شوند پیوند هیدروژنی قوی تشکیل می دهند و این باعث پراکندگی غیریکنواخت نانو الیاف سلولزی در ماتریس می شود؛ بنابراین می توان با مخلوط کردن اولیه آن‌ها در یک محیط مناسب یا با خشک کردن مناسب مانع تجمع آن‌ها گردید [۱۴]. خشک کردن انجمادی یک فرایند صنعتی و مناسب برای بهبود بخشیدن به پایداری طولانی نانو ذرات کلونیدی است. اخیراً خشک کردن انجمادی<sup>۲</sup> یکی از روش‌هایی است که برای خشک کردن نانوالیاف سلولزی و استفاده از آن در فراورش‌های گرمانرم مانند (ترکیب مذاب (اکستروژن) و قالب گیری تزریقی) و نانو ذرات پلیمری استفاده شده است [۱۵]. خشک کردن انجمادی یک فرایند دومرحله‌ای شامل منجمد کردن با فرآیند انجماد و خشک کردن تحت خلأ با تصعید آب یخ زده و جداسازی آب منجمد نشده است. از این رو سه مرحله در خشک کردن انجمادی به وقوع می پیوندد. مرحله انجماد (منجمد سازی)، مرحله خشک کردن اولیه و مرحله خشک شدن ثانویه. مرحله منجمد سازی اولین مرحله برای جداسازی آب از محلول که به صورت کریستال‌های یخ است. در مرحله خشک کردن اولیه تصعید کریستال‌های یخ جدا شده تشکیل یافته در مرحله اولیه است. در مرحله نهایی (خشک کردن ثانویه) حذف آب‌های که منجمد نشده از

<sup>1</sup> Cellulose nanofiber

<sup>2</sup> Freeze drying

میلی لیتر آب مقطر حل شد، همراه با هم زدن به مدت ۲ ساعت در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد پس از حل شدن کامل پلیمر، برای تهیه نانو چندسازه‌ها با نسبت‌های متفاوت نانو الیاف سلولزی، محلولی پلیمر حاصل با مقادیر معینی از سوسپانسیون نانو الیاف سلولزی مخلوط شد (جدول ۱). مخلوط حاصل در داخل پتری دیش‌های پلاستیکی ریخته شد و با استفاده از نیتروژن مایع ( $160^{\circ}\text{C}$ -درجه سانتی‌گراد) خشک شدند. بلافاصله نمونه‌ها به داخل فریز با دمای  $80^{\circ}\text{C}$ -درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ منتقل شدند. در ادامه نمونه‌ها در داخل خشک‌کن انجمادی (فریز درایر) با دمای  $47^{\circ}\text{C}$ - و مقدار خلأ  $0.1$  میلی‌متر جیوه به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. به‌منظور خروج حباب‌های هوا تشکیل شده هنگام خروج کریستال یخ و آب‌های منجمد نشده از نمونه‌های خشک شده ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲ دقیقه با دمای  $150^{\circ}\text{C}$  پیش پرس شدند. سپس ذوب شدن فیلم‌ها توسط پرس داغ با دمای  $150^{\circ}\text{C}$  و فشار  $150\text{ kPa}$  به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. در نهایت با استفاده از پرس سرد با فشار  $100\text{ kPa}$  و دمای  $20^{\circ}\text{C}$  به مدت یک دقیقه خنک شدند.

محلول انجام می‌شود [۱۵]. در این تحقیق برای سریع خشک کردن فرایند از نیتروژن مایع استفاده شده است. با توجه به اینکه تاکنون تحقیقی در زمینه ساخت نانو چندسازه‌ها با روش خشک کردن انجمادی به همراه نیتروژن مایع و تأثیر آن روی پراکنش تقویت کننده در ماتریس انجام نشده است؛ بنابراین هدف از این مطالعه بررسی خواص زیست تخریب‌پذیری و مکانیکی نانو چندسازه‌ها ساخته شده با روش خشک کردن انجمادی به همراه نیتروژن مایع است.

### مواد و روش‌ها

پلی وینیل الکل با وزن مولکولی متوسط  $145000\text{ g.mol}^{-1}$  و درجه هیدرولیز ۹۹ درصد از شرکت Merck (آلمان) و نانو الیاف سلولزی با قطر کمتر از  $100$  نانو متر با غلظت ۳ درصد از ستاد نانو ریاست جمهوری (ایران) خریداری شدند.

### فراورش نانو چندسازه‌ها

با توجه به نسبت وزنی نانو الیاف سلولزی و ماتریس پلی وینیل الکل، مقدار  $10$  گرم پلی وینیل الکل در  $120$

جدول ۱- درصد وزنی نانو الیاف سلولزی در نمونه‌های مختلف

کد	پلی وینیل الکل (گرم)	نانو الیاف سلولزی (گرم)	ترکیبات محصول نهایی (%)	درصد وزنی محلول پلیمر و نانوذرات در آب نهایی (%)
۱	۱۰	۰	PVA(۱۰۰)	PVA(۸۳)
۲	۹/۵	۰/۵	PVA/CNF(۹۵/۵)	PVA/CNF(۷۹/(۰/۴))
۳	۹	۱	PVA/CNF(۹۰/۱۰)	PVA/CNF(۷۵/(۰/۱۸۳))
۴	۸	۲	PVA/CNF(۸۰/۲۰)	PVA/CNF(۶۶/(۱/۶۶))
۵	۷	۳	PVA/CNF(۷۰/۳۰)	PVA/CNF(۵۱/(۲/۵))

ابتدا نمونه‌های با ابعاد  $30 \times 5 \times 0.4$  میلی‌متر از فیلم‌های نانو چندسازه و پلی وینیل الکل خالص بریده شدند. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $20^{\circ}\text{C}$  و رطوبت نسبی ۶۰ درصد قرار داده شدند. هر فیلم بین دو فک دستگاه قرار داده شد، فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی  $30$  میلی‌متر و  $3$  میلی‌متر بر دقیقه بود. سپس تنش و کرنش با استفاده از کامپیوتر ثبت گردید.

### اندازه‌گیری خواص مکانیکی

استحکام کششی نهایی<sup>۱</sup>، مدول الاستیک و ازدیاد طول تا نقطه پارگی<sup>۲</sup> با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی (SSTM-5KN) ساخت ایران در حالت کشش مطابق با استاندارد ASTM D882-91 اندازه‌گیری شدند [۱۶].

<sup>۱</sup> Ultimate tensile strength

<sup>۲</sup> Elongation at break

شد، بطوریکه مسیر انتقال بخار آب تنها از طریق نمونه انجام شود. فیلم‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی صفر درصد که به وسیله پنتا اکسید فسفر ایجاد شده بود متعادل سازی شدند. سپس فنجان‌های شیشه‌ای همراه با محتویات آن‌ها توزین شدند و درون دسیکاتور حاوی محلول سیر شده سولفات مس قرار گرفتند. سولفات مس در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد رطوبت نسبی ۹۸ درصد ایجاد می‌کند، دسیکاتور به داخل انکوباتور منتقل شد. فنجان‌ها به مدت ۴ روز هر چند ساعت یکبار توزین شدند. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن طرف‌ها تعیین شد. سپس منحنی افزایش وزن طرف‌ها با گذشت زمان رسم شد. سرعت انتقال بخار آب با تقسیم شیب خط مربوط به هر ظرف به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت محاسبه شد. با استفاده از معادله ۲ نفوذپذیری به بخار آب محاسبه شد.

$${}^6\text{WVP} = \text{WVTR} / P (R_1 - R_2) \quad (2)$$

در این معادله،  $P$  فشار بخار آب  $D$ ، ضخامت فیلم  $R_1$ ، (m) رطوبت نسبی در دسیکاتور (۹۸٪) در  $25^\circ\text{C}$ ،  $R_2$  رطوبت نسبی در داخل ظرف فنجان (صفر درصد) است. این آزمون برای هر یک از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد.

#### بررسی زیست تخریب پذیری نانو چندسازه‌ها در خاک

بررسی زیست تخریب پذیری نانو چندسازه‌ها در شرایط هوازی (خاک) مطابق با استاندارد ASTM D5988-03 انجام شد [۱۹]. نمونه‌های خاک از جنگل سرو سیمین پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران تهیه شد. برای این منظور ۱۲۰ گرم خاک در داخل طرف‌های شیشه‌ای ریخته شدند. سپس نمونه‌های فیلم پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌ها به ابعاد  $30 \times 10 \text{ mm}$  در زیر سطح خاک دفن شدند. شیشه‌ها خاک و نمونه‌ها در داخل ژرمیناتور با دمای  $50^\circ\text{C}$  و رطوبت ۳۰٪ نگه‌داری شدند.

#### اندازه‌گیری خواص دینامیکی-مکانیکی (DMA)<sup>۱</sup>

برای مطالعه رفتار دینامیکی-مکانیکی فیلم‌های پلی‌وینیل الکل و نانو چندسازه‌های آن، از دستگاه DMA Tritec 2000 ساخت شرکت Triton Technology استفاده شد. آزمون دینامیکی-مکانیکی در حالت کشش انجام شد و مدول کشسانی ذخیره<sup>۲</sup>، فاکتور اتلاف<sup>۳</sup> محاسبه شدند. در این آزمون از نمونه‌های مستطیل شکل با ابعاد  $30 \times 5 \times 0.4$  میلی‌متر استفاده شد. نمونه‌ها از دمای  $20-$  تا  $150^\circ\text{C}$  با سرعت  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  در فرکانس ۱Hz گرم‌ا داده شدند و خواص گرانبه‌کشسانی آن‌ها برحسب دما ثبت شد.

#### اندازه‌گیری جذب آب<sup>۴</sup>

میزان جذب رطوبت نمونه‌ها مطابق با روش گزارش شده در منابع [۶، ۱۷] اندازه‌گیری شد. نمونه‌هایی مستطیلی شکل با ابعاد  $10 \times 10 \times 0.4$  میلی‌متری از فیلم‌ها تهیه شد و به مدت ۲۴ ساعت در داخل دسیکاتور حاوی پنتا اکسیدفسفر (با رطوبت نسبی صفر درصد) قرار داده شد تا نمونه‌ها به وزن ثابت برسند. سپس نمونه‌ها با ترازوی دیجیتال با دقت  $0.001$  گرم توزین شده به‌عنوان وزن اولیه در نظر گرفته شد ( $M_i$ ). درنهایت، نمونه‌ها به درون دسیکاتوری حاوی محلول سیر شده کلرید سدیم (با رطوبت نسبی ۷۵٪) منتقل شدند سپس دسیکاتور در داخل انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. وزن نمونه‌ها هر دو ساعت به مدت ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شد. برای این منظور نمونه‌ها از دسیکاتور خارج شده، رطوبت اضافی روی سطح آن‌ها به وسیله دستمال کاغذی تمیز شده پس از توزین نمونه‌ها دوباره به داخل دسیکاتور منتقل شد ( $M_f$ ). میزان جذب رطوبت با معادله ۱ محاسبه شد.

$$\text{Water uptake} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

#### اندازه‌گیری سرعت انتقال بخار آب (WVTR)<sup>۵</sup>

سرعت انتقال بخار آب مطابق روش ASTM E96 اندازه‌گیری شد [۱۸]. فیلم‌ها را به قطر ۱۴ میلی‌متر برش داده و روی فنجانک‌های شیشه‌ای حاوی ۵ گرم پنتا اکسید فسفر (با رطوبت نسبی صفر درصد) با قطر ۱۳ میلی‌متر قرار گرفته شد و اطراف آن با پارافین درزبندی

<sup>1</sup> Dynamic mechanical properties

<sup>2</sup> Storage modulus

<sup>3</sup> tan delta

<sup>4</sup> Water uptake

<sup>5</sup> Water vapor transmission rate

<sup>6</sup> Water vapor permeability

N نرمالیتسه اسید، S وزن خاک و ۲۲ وزن یک میلی‌اکیوالان دی‌اکسید کربن برحسب میلی‌گرم.

### روش آماری

نتایج حاصل از اندازه‌گیری خواص فیزیکی، مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری با استفاده از آزمون دانکن و در قالب طرح کاملاً تصادفی در سطح اعتماد ۹۹٪ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

### نتایج و بحث

#### خواص مکانیکی نانو چندسازه‌ها

منحنی تنش-کرنش پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌های آن در شکل ۱ ارائه شده است. میانگین و انحراف معیار خواص مکانیکی PVA خالص و نانو چندسازه‌ها با محتوای متفاوت نانو الیاف سلولزی در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مدول الاستیسیته و مقاومت کششی فیلم‌ها (شکل ۱) در کلیه سطوح نانو الیاف سلولز به‌طور معنی‌داری افزایش یافت، به‌طوری‌که بیش‌ترین مقاومت کششی و مدول الاستیسیته در سطح ۱۰ درصد نانو الیاف سلولز رخ داده و تقریباً ۱۰۶MPa و ۵/۱GPa بود. درحالی‌که با افزایش غلظت (۲۰ و ۳۰ درصد) نانو الیاف سلولزی مقاومت کششی و مدول الاستیسیته نانو چندسازه‌ها کاهش پیدا می‌کند. به‌طورکلی کارایی مکانیکی چندسازه‌ها، به میزان چسبندگی و سازگاری بین ماتریس پلیمری و افزودنی، بازدهی انتقال استرس افزودنی، کسر حجمی افزودنی، جهت‌گیری افزودنی است بستگی دارد؛ بنابراین افزایش در استحکام کششی و مدول الاستیسیته در غلظت‌های کمتر نانو الیاف احتمالاً ناشی از پیوند سطحی قوی بین نانو الیاف سلولز ماتریس PVA که منجر به انتقال مؤثر تنش از ماتریس پلیمر به تقویت‌کننده و پراکندگی یکنواخت نانو الیاف در ماتریس و سازگاری بیشتر بین ذرات الیاف و شبکه پلیمری به دلیل سطح ویژه زیاد و برهمکنش‌های ایجادشده بین نانو الیاف سلولز و شبکه پلیمر است. کاهش خواص مکانیکی نانو چندسازه‌ها با افزایش غلظت نانو الیاف سلولزی (بالتر از ۱۰ درصد)، احتمالاً ناشی از تجمع شدن نانو الیاف به دلیل نیروهای واندروالسی که منجر به شکل‌گیری

در طول زمان آزمایش، خاک‌های داخل شیشه با اضافه کردن آب مقطر هر چند روز یک‌بار مرطوب نگه داشته شدند. برای اندازه‌گیری میزان تخریب، نمونه‌ها در فواصل زمانی معین ۱۵ روز از زیرخاک خارج شدند. خاک موجود در سطح آن‌ها از طریق شستشو با آب مقطر جداشده، سپس برای رسیدن به وزن خشک به مدت ۲۴ ساعت در داخل آن تحت دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. میزان کاهش وزن در طول زمان برای ارزیابی مقدار زیست‌تخریب‌پذیری نمونه‌ها بکار گرفته شد. کاهش وزن نمونه‌ها هر ۱۵ روز یک‌بار به مدت ۹۰ روز با استفاده از معادله ۳ محاسبه شد.

$$(3) \quad \text{کاهش وزن} = (W_0 - W_d) / W_0 \times 100$$

$W_0$  و  $W_d$  به ترتیب بیانگر وزن خشک اولیه و وزن خشک پس از دفن در خاک می‌باشند. آزمون با ۵ تکرار برای هر یک از نمونه‌ها انجام شد.

#### سنجش تنفس

آزمون دیگر برای ارزیابی میزان زیست‌تخریب‌پذیری نانو چندسازه‌ها و فیلم پلی وینیل الکل اندازه‌گیری مقدار تئوری دی‌اکسید کربن آزادشده<sup>۱</sup> ( $ThCO_2$ ) است. جهت سنجش میزان تنفس، از روش در بسته مطابق با استاندارد ASTM D5988 استفاده شده است. پس از آماده‌سازی خاک، ۲۰ میلی‌لیتر سود ۰/۱ مولار درون ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری استریل ریخته و درون شیشه‌ها قرار داده شد و درب آن‌ها به‌خوبی با فیلم پارافین درزگیری شد تا  $CO_2$  حاصل از تنفس، به بیرون نشت نکنند. برای این مرحله یک شاهد تکنیکی که تنها حاوی محلول جاذب بود (سود) در نظر گرفته شد. هفته‌ای یک‌بار درب آن‌ها در شرایط استریل باز می‌شد. ارلن‌های حاوی سود پس از افزودن چهار میلی‌لیتر کلرید باریوم ۰/۵ مولار و ۳-۴ قطره فنل فتالین با اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار تیترو می‌شدند و میزان  $CO_2$  تولیدی طبق معادله ۴ محاسبه شد.

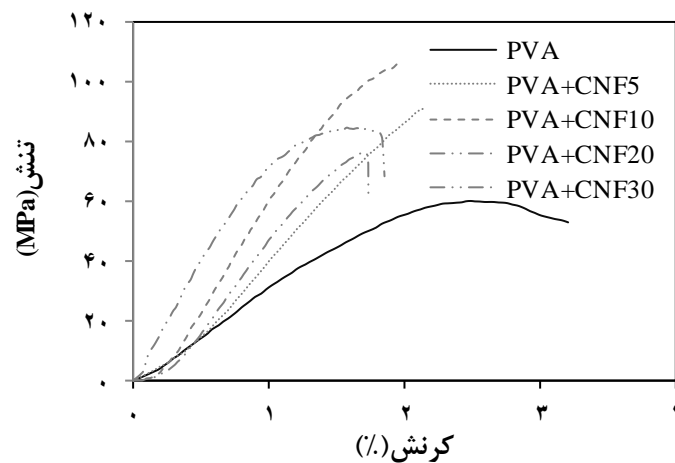
$$(4) \quad CO_2 = (V_1 - V_2) \times N \times 22 / S$$

$V_1$  و  $V_2$ ، حجم اسید مصرفی برای شاهد و نمونه‌ها،

<sup>1</sup> Theoretical amount of evolved carbon dioxide

چندسازه‌های مورد مطالعه از مقاومت کششی نانو چندسازه‌ی ساخته شده با روش تبخیر حلال توسط Silverio و همکاران (۲۰۱۳) بیشتر بودند [۵]. آن‌ها نشان دادند با افزودن ۱۰ درصد نانو الیاف سلولزی و نانو کریستال به پلی وینیل الکل مقاومت کششی فقط ۵۰ درصد افزایش می‌یابد، دلیل این اختلاف ممکن است به مورفولوژی توزیع نانوالیاف در ماتریس پلیمری برای چندسازه‌های ساخته شده با تکنیک‌های تبخیر حلال و خشک کردن انجمادی نسبت داد.

دسته‌های الیافی و چسبندگی سطحی ضعیف بین پلی وینیل الکل و نانو الیاف سلولزی شده، است [۵]. همچنین درصد ازدیاد طول در نقطه کرنش PVA با افزودن ۵ و ۱۰ درصد نانو الیاف از ۳/۲ به ۲/۱ درصد کاهش یافت. علت این کاهش ناشی از برهم کنش قوی ایجاد شده بین نانو الیاف و پلی وینیل الکل که باعث کاهش تحرک و کشش پلی وینیل الکل شده است. در حالی که با افزایش بیش از ۱۰ درصد نانو الیاف سلولزی درصد کاهش ازدیاد طول به دلیل تجمع نانو الیاف سلولزی افت پیدا کرده است [۵، ۲۱]. مقاومت کششی نانو



شکل ۱- منحنی تنش-کرنش فیلم‌های نانو چندسازه‌ها و پلی وینیل الکل

جدول ۲- خواص مکانیکی فیلم‌های پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌ها

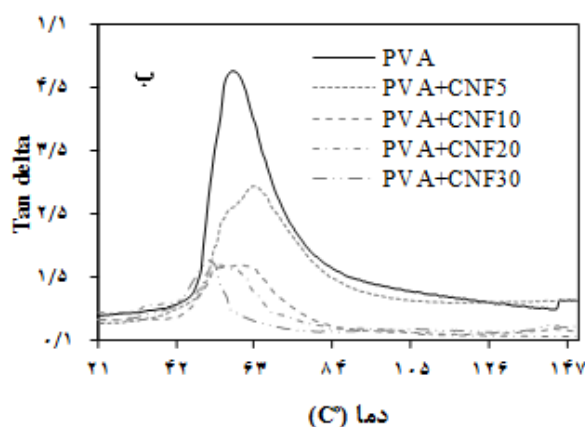
نمونه‌ها	مقاومت کششی (MPa)	مدول الاستیسیته (GPa)	ازدیاد طول در نقطه شکست (%)
PVA	۶۰±۱	۲/۱±۰/۲	۳/۲±۰/۱
PVA+CNF/۵	۹۰±۱	۳/۳±۰/۳	۲/۲±۰/۴
PVA+CNF/۱۰	۱۰۶/۹۹±۱/۹۷	۵/۱±۰/۲	۲/۱±۰/۲
PVA+CNF/۲۰	۸۴/۰۳±۱/۹۸	۴/۶۳±۰/۴	۱/۸۶±۰/۲
PVA+CNF/۳۰	۷۳±۱/۹۸	۳/۵۶±۰/۶	۲/۰۸±۰/۴

ذخیره‌سازی و فاکتور اتلاف نانو چندسازه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۲ الف) مشاهده می‌شود، افزودن نانو الیاف سلولزی (CNF) در ماتریس PVA باعث بهبود مدول ذخیره‌سازی PVA در

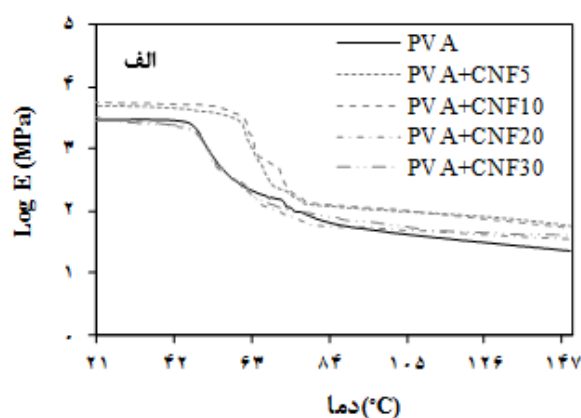
### خواص دینامیکی-مکانیکی

نتایج DMA بر پایه سه پارامتر مدول کشسانی ذخیره ( $E'$ )، مدول کشسانی اتلاف ( $E''$ )، فاکتور اتلاف ( $\tan\delta$ ) تشکیل شده است [۲۰]. اثر نانو الیاف سلولزی روی مدول

افتاد (شکل ۲ ب). همچنین با افزایش مقادیر نانو الیاف سلولزی (۲۰ و ۳۰ درصد) پیک  $\tan\delta$  به دمای پایین‌تر انتقال پیدا می‌کند. این نتایج با نتایج Silverio و همکاران (۲۰۱۳) مطابقت دارد [۵]. همچنین شدت پیک ماکزیمم دما با افزایش مقدار نانو الیاف سلولزی کاهش یافت. دلیل این رفتار را می‌توان به وجود نانو الیاف سلولزی که در مقیاس نانو است که حرکات مربوط به زنجیر پلیمر را در سطح مشترک نانو الیاف-پلیمر محدود کرده است نسبت داد. [۱۳، ۲۲].



هر دو دمای بالا و پایین دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) شده است. حداکثر مدول ذخیره‌سازی در نانو چندسازه‌ها با ۱۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی مشاهده شده، تقریباً ۴۴ درصد بیشتر از مدول ذخیره‌سازی PVA خالص بوده است. این رفتار احتمالاً مربوط به تعامل قوی بین ماتریس و نانو الیاف سلولزی که باعث محدودیت حرکت مولکول‌های پلی وینیل الکل و افزایش مدول ذخیره‌سازی شده است [۵]. علاوه بر این، دمای انتقال شیشه‌ای نانو چندسازه‌ها با مقادیر ۵ و ۱۰ درصد نانو الیاف سلولزی در دماهای بالاتر (۶۵ و ۶۷) از پلی وینیل الکل (۵۷) اتفاق

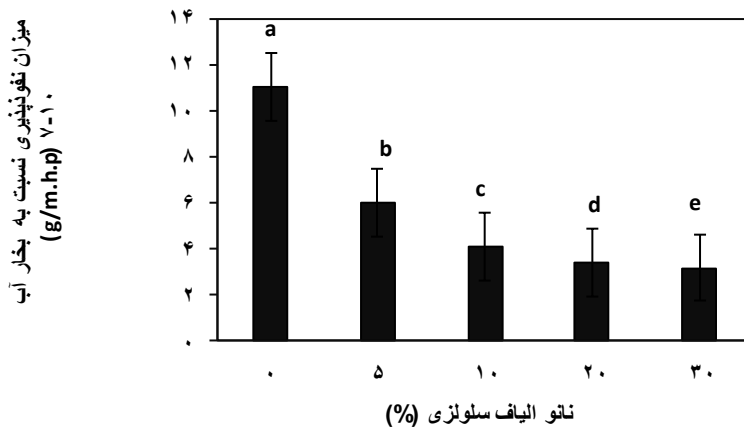


شکل ۲- آنالیز دینامیکی-مکانیکی پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌ها، مدول ذخیره (الف)  $\tan\delta$  (ب)

است، ناشی از افزایش برهمکنش بین ماتریس و پرکننده منجر به محدود شدن دامنه حرکتی زنجیره‌های پلیمر و کاهش انعطاف‌پذیری آن‌ها و تشکیل فیلمی با ساختار منسجم و فشرده است به‌علاوه حضور نانو الیاف سلولزی در ماتریس طول مسیر انتشار مولکول‌های بخار آب را با پرپیچ‌وخم کردن مسیر عبورشان افزایش می‌دهند و از این‌رو سبب کاهش نفوذپذیری به بخار آب نانو چندسازه‌ها می‌شوند. نتایج این تحقیق مشابه نتایج به‌دست‌آمده توسط Roohani و همکاران (۲۰۱۳)، Silverio و همکاران (۲۰۱۳) و Paralikar و همکاران (۲۰۱۳) بود [۵، ۶، ۲۲].

### نفوذپذیری نانو چندسازه‌ها نسبت به بخار آب

فیلم‌های مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی باید نفوذپذیری پایینی نسبت به بخار آب داشته باشند. تا از تبادل رطوبت بین اتمسفر و مواد غذایی جلوگیری شود. نفوذپذیری به بخار آب نانو چندسازه‌ها در مقادیر مختلف نانو الیاف سلولزی در شکل ۳ نشان داده شده است. پلی وینیل الکل خالص دارای نفوذپذیری حدود  $17/31 \times 10^{-7} \text{ g/m.h.pa}$  است. با افزودن نانو الیاف سلولزی به PVA، نفوذپذیری به‌طور چشمگیر و معنی‌داری کاهش یافت. همچنین با افزایش مقادیر نانو الیاف سلولزی تا ۳۰ درصد WVP از  $7/31$  به  $2/19 \times 10^{-7} \text{ g/m.h.pa}$  کاهش یافت. دلیل آن ممکن

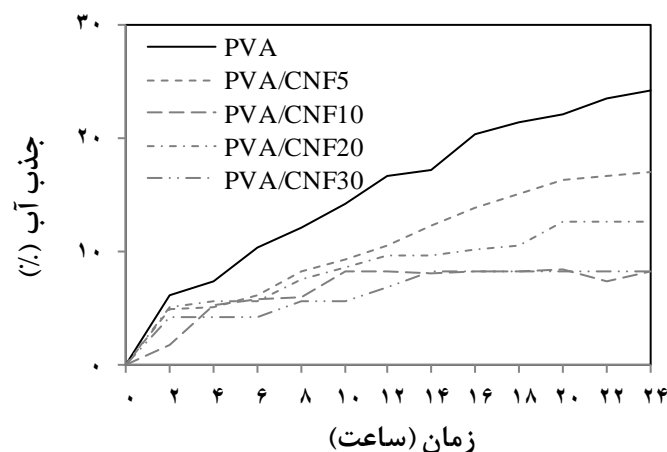


شکل ۳- تأثیر سطوح مختلف نانو الیاف سلولزی بر نفوذپذیری به بخار آب نانو چندسازه

بین نانو الیاف سلولزی و پلی وینیل الکل که به کاهش گروه‌های OH آزاد منجر می‌شود. Roohani و همکاران (۲۰۱۳)، هم نتایج Silverio و همکاران (۲۰۱۴) مشابهی در نانو چندسازه‌های حاوی نانو الیاف سلولزی و نانو کریستال بودند به دست آوردند [۵، ۶]. آن‌ها گزارش کردند، با افزودن نانو الیاف سلولزی و نانو کریستال ویژگی جذب آب فیلم‌های پلی وینیل الکل کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش را به شکل‌گیری ساختار شبکه‌ای بین ذرات نانو الیاف سلولزی و PVA که حل شدن ماتریس پلیمری را در آب محدود می‌سازد نسبت دادند.

#### میزان جذب آب نانو چندسازه‌ها

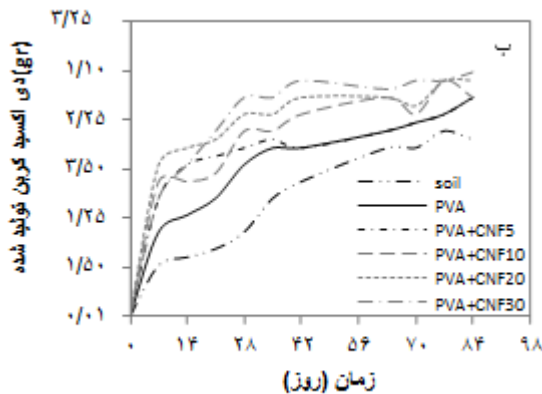
آب دوستی ذاتی پلی وینیل الکل یک مشکل و نگرانی عمده در بسیاری کاربردهاست. اضافه نمودن تقویت کننده یک راه مؤثر برای کاهش حساسیت آن نسبت به رطوبت است. شکل ۴، میزان جذب رطوبت نانو چندسازه‌ها را به صورت تابع زمان، در رطوبت نسبی ۷۵ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نانو الیاف سلولزی از صفر تا ۳۰٪، مقدار رطوبت تعادلی فیلم‌ها از ۱۷/۹۷ تا ۶/۱۱ درصد کاهش یافت. دلیل آن در فیلم‌های نانو چندسازه احتمالاً تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی



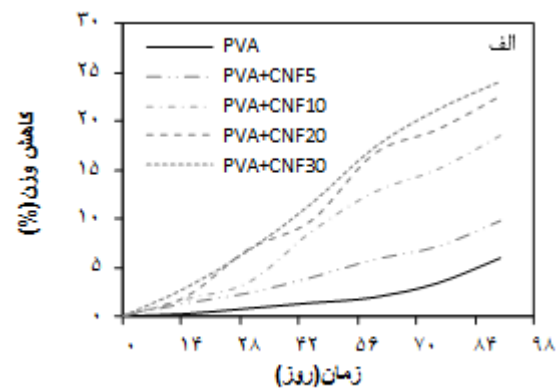
شکل ۴- میزان جذب آب پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌ها در رطوبت نسبی ۷۵ درصد



شکل (۵ ب) آمده است. سریع‌ترین نرخ اولیه تبدیل (تولید دی‌اکسید کربن) در نانو چندسازه‌ها با سطح ۳۰ درصد نانو الیاف بودند، میزان تولید دی‌اکسید کربن در PVA و نانو چندسازه‌های با (۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی) برابر با (۰/۰۴۸، ۰/۰۵۸، ۰/۰۶۱، ۰/۰۶۸، ۰/۰۶۹، ۰/۰۷۱ میلی گرم بر گرم خاک خشک) بوده است. این نتایج را می‌توان به دلیل وجود نانو الیاف سلولزی و زیست تخریب پذیری بیشتر آن از پلی وینیل الکل خالص نسبت داد [۲۳].



**بررسی زیست تخریب پذیری نانو چندسازه‌ها**  
کاهش وزن فیلم‌های پلی وینیل الکل خالص و نانو چندسازه‌های آن در خاک در شکل (۵ الف) ارائه شده است. همه فیلم‌ها به سرعت در ۷ روز اول تخریب شدند. نتایج نشان داد، میزان تجزیه بیولوژیکی PVA کم بود، پس از ۹۰ روز تقریباً ۵٪ بود. میزان کاهش وزن پلی وینیل الکل با افزودن ۳۰ درصد نانو الیاف بعد از ۱۲ هفته دفن در خاک ۶۰٪ درصد افزایش یافت. همچنین در همه نمونه‌ها نرخ اولیه معدنی شدن سریع بوده است. فرایند تجزیه PVA و نانو چندسازه‌ها و تولید دی‌اکسید کربن در



شکل ۵- تخریب زیستی نانو چندسازه‌ها و پلی وینیل الکل در خاک: میزان کاهش وزن (الف) و دی‌اکسید کربن تولید شده (ب)

است. افزودن نانو الیاف سلولزی باعث افزایش استحکام کششی و مدول الاستیسیته نانو چندسازه‌ها شده است. بهترین نتایج برای مقاومت کششی و مدول الاستیسیته در سطح ۱۰ درصد نانو الیاف سلولزی مشاهده شد. با گنجاندن نانو الیاف سلولزی به ماتریس مدول ذخیره پلی وینیل الکل بهبود یافت و دمای انتقال شیشه‌ای نانو چندسازه‌ها با مقادیر ۵ و ۱۰ درصد نانو الیاف سلولزی در دماهای بالاتر (۶۵ و ۶۷) از پلی وینیل الکل (۵۷) اتفاق افتاد. درحالی‌که با افزایش نانو الیاف سلولزی بیش از ۱۰ درصد مدول ذخیره کاهش یافت. به دلیل وجود گروه‌های آب‌دوست در ساختار پلی وینیل الکل، این فیلم‌ها بازدارندگی کمی در برابر بخار آب دارا می‌باشند. افزودن نانوالیاف سلولزی به پلی وینیل الکل سبب شد که میزان WVP در فیلم‌های نانو چندسازه به میزان ۳۰ درصد نسبت به فیلم‌های شاهد کاهش یابد. بررسی مقدار جذب

### نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه، روش ریخته‌گری حلال رایج‌ترین فناوری برای تهیه نانو چندسازه‌هاست. مشکل اصلی این روش جدایی فاز و تجمع نانو الیاف در طول خشک شدن، خصوصاً در بارگذاری بیشتر از ۱۰ درصد نانو الیاف است؛ که دلیل آن ناشی از کندی سرعت تبخیر حلال و تمایل شدید نانوالیاف به تجمع شدن است [۴، ۲۱]؛ بنابراین، در این مطالعه، از روش خشک کردن انجمادی برای سرعت بخشیدن به آماده‌سازی نانو چندسازه‌ها و غلبه بر چالش‌های که در بالا ذکر شد استفاده شد. سپس اثر نانو الیاف سلولزی بر خواص زیست تخریب پذیری، مکانیکی پلی وینیل الکل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد، روش خشک کردن انجمادی سازگاری نانو الیاف سلولزی با پلیمر PVA افزایش داد و ایجاد برهم‌کنش قوی بین آن دو باعث بهبود خواص پلی وینیل الکل شده

زیست تخریب پذیری نانو چندسازه‌ها بیشتر از پلی وینیل الکل خالص است. میزان زیست تخریب پذیری نانو چندسازه‌ها با افزایش مقدار نانو الیاف سلولزی، افزایش یافت.

رطوبت در نانو چندسازه‌های پلی وینیل الکل و نانو الیاف سلولزی نشان داد، با افزودن نانو الیاف سلولزی به فیلم پلی وینیل الکل، جذب رطوبت در فیلم‌های حاصل افزایش می‌یابد. همچنین نتایج بررسی زیست تخریب پذیری نانو چندسازه‌ها در محیط خاک در مدت زمان ۳ ماه نشان داد،

## منابع

- [1] Mir Mohamad Sadeghi, G. and Miri, A., Compostable Polymers Materials, first Ed., Amirkabir University Publications, Tehran, 326 p. (In Persian).
- [2] Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., Yuan, Q., Yu, L., Patrick, C.; Leong, K.H., 2010. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*. 36(8), 1015–1049.
- [3] Larry, R., Krupp, W. and Jewell, J., 1992. Biodegradability of modified plastic films in controlled biological environments. *Environmental Science and Technology*, 26: 193-198.
- [4] Chandra, R. and Rustgi, R., 1998. Biodegradable polymers. *Progress Polymer Science*, 23(7):1273–1335.
- [5] Silverio, H. A., Flauzino Neto, W. P. and Pasquini, D., 2013. Effect of Incorporating Cellulose Nanocrystals from Corncob on the Tensile, Thermal and Barrier Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2013: 1-9.
- [6] Roohani, M., Kord, B., Motie, N. and Sharari, M., 2014. Biodegradation behaviors off cellulose nanocrystals-PVA nanocomposites. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 5(2): 1-13. (In Persian).
- [7] Frone, A. N., Panaitescu, D. M., Spataru, D. D., Radovici, C., Trusca, R. and Somoghi, R., 2011. Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofiers obtained by ultrasonication. *Bio Resources*, 6(1): 487–512.
- [8] Rescignano, N., Fortunati, E., Montesano, S., Emiliani, C., Kenny, J.M., Martino, S. and Armentano, I., 2014. PVA bio-nanocomposites: A new take-off using cellulose nanocrystals and PLGA nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 99: 47–58.
- [9] Sorrentino, A., Gorrasi, G. and Vittoria, V., 2007. Potential Perspectives of Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications. *Trends in Food Science and Technology*, 18:84-95.
- [10] Adeosun, S. O., Lawal, G. I., Balogun, S. A. and Akpan, E. I., 2012. Review of green polymer nanocomposites. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 11(4): 385-416.
- [11] Jonoobi, M., Rahamin, H. and rafieyan, F., 2015. Cellulose nanocrystal properties and their applications. *Iranian Journal of wood and paper industries*, 6(1):167-192. (In Persian).
- [12] Cunha, A.G., and Gandini, A., 2010. Turning Polysaccharides into Hydrophobic Materials: A Critical Review. Part 1. *Cellulose*, 17: 875-889.

- [13] Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B.M., Kaith, B. S., Averous, L., Njuguna, J. and Nassiopoulos, E., 2011. Cellulose-based bio-and nanocomposites: A review. *International Journal of Polymer Science*, 10: 1-35.
- [14] Jonoobi, M., Jalaluddin, H., Mathew, A. P. and Oksman, K., 2010. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70:1742–1747.
- [15] Abdelwahed, W., Degobert, G., Stainmesse, S. and Fessi, H., 2006. Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations. *Advanced Drug Delivery*, 58: 1688–1713.
- [16] 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, 1996ASTM, D882-91.
- [17] Angles, M.N. and Dufresne A., 2000. Plasticized starch/tunic in whiskers nanocomposites. Structural analysis. *Macromolecules*, 33:8344-8353.
- [18] ASTM. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material, E96-95. Annual Book of ASTM, Philadelphia, PA. American Society for Testing and Materials, 1995.
- [19] ASTM D5988-03, Standard Test Method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting, Annual book of ASTM: American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2003.
- [20] Lani, N. S., Ngadi, N., Johari, A. and M. Jusoh., 2014. Isolation, Characterization, and application of nanocellulose from oil Palm empty fruit bunch fiber as nanocomposites. *Journal of Nanomaterials. Macromolecular Research*, 24(1):51-59.
- [21] Abdelwahed, W., Degobert, G., Stainmesse, S. and Fessi, H., 2006. Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations. *Advanced Drug Delivery*, 58: 1688–1713.
- [22] Hietala, M., Mathew, A. P. and Oksman, K., 2013. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. *European Polymer Journal*, 49: 950–956.
- [24] Paralikar, Sh., Simonsen, J. and Lombardi, J., 2008. Polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 320 (1):248-258.

## Study of biodegradability and mechanical properties of polyvinyl alcohol (PVA) reinforced with cellulose nanofiber (CNF)

### Abstract

The aim of this study was to improve the properties of polyvinyl alcohol (PVA) by using cellulose nanofibers (CNF) as a reinforcement. In order to improve the compatibility and miscibility with PVA matrix, freeze drying method using liquid nitrogen was applied. The nanocomposites based on PVA with 5, 10, 20 and 30wt% of CNF were prepared by freeze-drying and the effect of CNF addition on the mechanical and dynamic mechanical properties, moisture sorption, barrier properties and biodegradability of the nanocomposites were studied. The tensile strength and elastic modulus of PVA films were improved by the addition of CNF. The nanocomposite with 10wt% of nano-fibers had the highest tensile strength and the lowest modulus of elasticity and elongation at break. The results indicated that the storage modulus ( $E'$ ) of PVA was considerably improved with the introduction of CNF into polymer matrix. The water vapor permeability decreased from 7.31 to  $2.1 \times 10^{-7}$  g/m. h. Pa as the CNF percentage increased from 0 to 30%. Moreover, the presence of cellulose nanofibers improved moisture sorption of polyvinyl alcohol. The weight loss of PVA films increased 60% with addition of 30wt% CNF after 90 days of exposure in soil.

**Key words:** poly (vinyl alcohol), cellulose nanofibers, freeze drying, barrier properties, mechanical properties, biodegradability.

Sh. Salehpour<sup>1</sup>  
M. Jonoobi<sup>2\*</sup>  
K.Oksman<sup>3</sup>  
M. Ahmadzadeh<sup>4</sup>  
M. Khanali<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Ph.D. Student, Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Assistant Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>3</sup> Professor, Department of engineering sciences and mathematics, Lulea university of Sweden, Sweden

<sup>4</sup> Associate prof., Department of plant protection, Faculty of agriculture and natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>5</sup> Assistant prof., Department of agricultural engineering and technology, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:  
[mehdi.jonoobi@ut.ac.ir](mailto:mehdi.jonoobi@ut.ac.ir)

Received: 2016/05/17  
Accepted: 2016/12/26