

مطالعه رفتار زیست تخریب پذیری نانوکامپوزیت های پلی وینیل الکل - نانوکریستال سلولز

چکیده

در این پژوهش رفتار زیست تخریب پذیری نانوکامپوزیت های پلی وینیل الکل - نانوکریستال سلولز مورد مطالعه قرار گرفت. فیلم های نانوکامپوزیت های حاوی درصد های مختلف نانوکریستال سلولز (۳، ۶، ۹ و ۱۲ درصد وزنی) توسط روش قالب ریزی حلال تهیه شد. تأثیر نانوکریستال سلولز بر روی زیست تخریب پذیری نانوکامپوزیت های مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون های جذب آب و حلالیت در آب با غوطه وری نمونه ها در آب مقطر انجام شد. ضریب انتشار و بیشینه جذب رطوبت از روی منحنی های جذب تعیین شد. مشخص شد که رفتار جذب آب نمونه ها از قانون فیک تبعیت می کند. بیشینه جذب آب و ضریب انتشار نمونه ها با افزایش درصد نانوکریستال سلولز کاهش یافت؛ با این وجود انحلال پذیری در آب افزایش نشان داد. زیست تخریب پذیری فیلم ها با غوطه وری نمونه ها در محلول آنزیمی سلولاز و دفن در خاک مورد پژوهش قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن نانوکریستال سلولز موجب افزایش افت وزن نمونه ها در محیط آنزیمی و کاهش آن در محیط خاک می شود. تخریب محدود نمونه ها در محیط خاک به شکل گیری برهمکنش های قوی با مواد جامد خاک که مانع دسترسی گروه های عاملی می شوند نسبت داده شد. نمونه های با درجه هیدرولیز پایین در هر دو محیط آنزیمی و خاک دچار تخریب شدید شدند، در حالی که نمونه های با درجه هیدرولیز بالا تحت این شرایط در برابر زیست تخریب پذیری سرسختی نشان دادند.

واژگان کلیدی: زیست تخریب پذیری، نانوکریستال سلولز، ضریب انتشار، تخریب آنزیمی، دفن در خاک.

مهدی روحانی^{۱*}
بهزاد کرد^۱
نازنین مطیع^۲
معراج شرری^۳

^۱ استادیار گروه سلولزی و بسته بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

^۲ دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۳ استادیار علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده فناوری کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

مسئول مکاتبات:
mroohani@standard.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۴/۲۴

مقدمه

امروزه یکی از چالش های بزرگ صنایع تولیدی آلودگی محیط زیست در اثر انباشت پلیمرهای غیرقابل تجزیه است. هر کاری که انجام می دهیم و هر محصولی را که مصرف می کنیم، از غذایی که می خوریم تا لوازم برقی به

نحوی با پلاستیک سروکار داشته و حداقل در بسته بندی آن از این مواد استفاده شده است. پلاستیک که یکی از عمده ترین آلاینده های محیط زیست و بهترین مصنوعات بشری محسوب می گردد، هم اکنون به معضل بزرگی برای محیط زیست و بشر امروزی تبدیل شده و زباله های

مقاومت کششی زیاد ۱۰ GPa، به‌عنوان تقویت‌کننده ماده‌زمینه پلیمری، مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۲۰]. پژوهش‌های متعددی در زمینه ساخت نانوکامپوزیت‌های حاصل از ماده‌زمینه PVA و نانوالیاف سلولز حاصل از ساقه سویا [۲۱]، خمیر سولفیت چوب [۲۲]، خمیر کرافت [۲۳]، میکروکریستالین سلولز [۲۴]، لینتر پنبه [۱۶، ۲۵]، الیاف کنف [۲۶]، ساقه ذرت [۲۷] انجام شده است. زیست تخریب‌پذیری این مواد نیز همواره مورد توجه بوده است. تا به امروز روش استاندارد پذیرفته شده‌ای برای تعیین زیست تخریب پذیری پلیمرها تدوین نشده است. برای ارزیابی این ویژگی، روش‌های مختلف تخریب آنزیمی [۲۸]، تخریب بیولوژیک [۲۹] و روش دفن در خاک [۳۰] توسط پژوهشگران بکار گرفته شده است. علاوه بر این، حتی روش‌های یکسان نیز، زیست تخریب پذیری را با شاخص‌های متفاوت گزارش کرده‌اند. زیست تخریب‌پذیری پلیمرها یک شاخص تعیین‌کننده در کاربرد آن‌ها به شمار می‌آید. در این راستا زیست تخریب‌پذیری فیلم‌های حاصل از پلی‌وینیل‌الکل [۳۱، ۳۲]، آمیزه پلی‌وینیل‌الکل و نشاسته [۳۰، ۳۳، ۳۴]، پلی‌وینیل‌الکل، نشاسته، کربوکسی‌متیل سلولز و نانورس [۲۸] مورد بررسی قرار گرفته است. در زمینه زیست تخریب‌پذیری آمیزه‌های پلی‌وینیل‌الکل با نانوکریستال سلولز و تأثیر این نانومواد بر روی رفتار تخریب زیستی پلی‌وینیل‌الکل اطلاعات کمی در دسترس است. هدف پژوهش اخیر مطالعه رفتار زیست تخریب‌پذیری فیلم‌های پلی‌وینیل‌الکل تقویت شده با نانوکریستال سلولز حاصل از الیاف پنبه است. بر این اساس، فیلم‌های پلی‌وینیل‌الکل تقویت شده با مقادیر متفاوت نانوکریستال سلولز ساخته شده و انحلال پذیری، ضریب انتشار رطوبت، تخریب زیستی با آنزیم و تخریب زیستی در حالت دفن در خاک مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

از دو نوع گرید مختلف پلی‌وینیل‌الکل با وزن مولکولی و درجه هیدرولیز متفاوت به‌عنوان ماده‌زمینه پلیمری استفاده شد. دو نوع گرید پلی‌وینیل‌الکل: ۱- تمام هیدرولیز شده با وزن مولکولی ۱۸۶۰۰۰-۱۴۶۰۰۰ g.mol^{-1} و درجه هیدرولیز ۹۹ درصد ۲- هیدرولیز شده جزئی با وزن

پلاستیکی به‌جامانده، همواره در قالب یک چالش بزرگ مطرح بوده است. در حال حاضر حدود ۳۰ درصد زباله‌های شهری را ضایعات پلاستیکی تشکیل می‌دهد که برای بسته‌بندی مواد خوراکی، بهداشتی، دارویی و غیرخوراکی به کار می‌رود [۱] بر اساس برآوردهای صورت گرفته همه‌ساله نزدیک به ۱۴۰ میلیون تن پلاستیک در دنیا تولید می‌شود [۳، ۲]؛ علت آن نیز توسعه صنایع پتروشیمی و نفت و تغییر در الگوهای مصرف بشر است. به جز چند مورد استثنا، مانند پلی یورتان‌ها، بسیاری از پلاستیک‌ها بسیار پایدار بوده و به‌آسانی قابل تخریب نیستند. ماندگاری بسیار طولانی پلاستیک که عمری حدود ۳۰۰ سال را بالغ می‌شود علاوه بر آلودگی‌های زیست محیطی، سبب از بین رفتن زیبایی شهرها و طبیعت می‌شود، از سوی دیگر باز یافت آن‌هم دارای مشکلات و هزینه‌های اقتصادی فراوانی است [۵، ۴].

طی سی سال گذشته، مطالعات گسترده‌ای در جهت جایگزینی پلیمرهای پایه نفتی زیست تخریب‌ناپذیر با انواع سازگار با محیط زیست و زیست تخریب‌پذیر انجام شده است. برخلاف پلیمرهای حاصل از مواد پتروشیمیایی که تجزیه و برگشت به طبیعت آن‌ها قرن‌ها زمان می‌برد، پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر هنگامی که در معرض شرایط مناسب حمله ترکیبی رطوبت و میکروارگانیسم‌ها واقع می‌شوند، با سرعت به دی‌اکسید کربن، آب و هوموس تجزیه می‌گردند [۶]. پلی (بوتیلن سوکسینات) [۷، ۸]، پلی (بوتیلن سوکسینات) کو آدیپات [۹]، پلی استرهای آلفاتیک [۱۰، ۱۱]، پلی کاپرولاکتان [۱۲، ۱۳]، پلی وینیل‌الکل [۱۴، ۱۵، ۱۶]، مهم‌ترین پلیمرها از این سری می‌باشند. پلی وینیل‌الکل از معدود پلیمرهای دارای پیوند ساده کربن-کربن بین واحدهای سازنده است که در صورت فراهم بودن شرایط مناسب قابلیت تجزیه بیولوژیکی کامل دارد [۱۷، ۱۸].

به دلیل اهمیت خاصیت زیست تخریب‌پذیری، استفاده از مواد طبیعی، نظیر الیاف سلولزی حاصل از منابع لیگنوسلولزی، به‌منظور بهبود خواص فیلم‌های پلیمری و زیست پلیمری مورد توجه پژوهشگران بوده است [۱۹]. نانوکریستال سلولز به دلیل فراوانی در طبیعت و در نتیجه قیمت ارزان، تجدیدپذیری، چگالی کم، دارا بودن سطح ویژه زیاد، ضریب لاغری بالا (۶۰ - ۲۰)، مدول یانگ ۱۵۰ GPa و

دقیقه تحت‌همزنی مکانیکی قرار گرفت. پس از حل شدن کامل پلیمر، محلول‌های حاصل تا رسیدن به دمای اتاق تحت شرایط همزنی باقی‌ماندند. برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها با نسبت‌های مختلف نانوکریستال سلولز، محلول‌های پلیمر حاصل با مقادیر معینی از سوسپانسیون نانوکریستال سلولز مخلوط شده و تحت تیمار فراصوتی قرار گرفتند. مخلوط حاصل در داخل قالب‌های تفلونی ریخته شده و در داخل اتو با دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند و پس از ۷۲ ساعت از قالب خارج گردیدند. نسبت اختلاط در نانوکامپوزیت‌های نهایی ۰، ۳، ۶، ۹، ۱۲٪ وزنی بود. ضخامت فیلم‌ها با استفاده از ضخامت‌سنج Stylvac مدل 229 μs ساخت سوئیس اندازه‌گیری شده و در محاسبه ضریب انتشار رطوبت فیلم‌ها بکار گرفته شد.

FE-SEM

میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی نانوکریستال سلولز به وسیله میکروسکوپ الکترونی FE-SEM مدل ZEISS-ULTRA55 با ولتاژ شتاب ۱۵kv تهیه شدند. ویسکرهای سلولز از یک قطره سوسپانسیون رقیق شده بر روی یک میکروگرید 200 mesh, Electron Microscopy (Sciences, Hatfield, PA, USA) رسوب‌دهی شدند. سطح نمونه‌ها به وسیله دستگاه پوشاننده‌ی یونی JEOL JFC-1100E با طلا پوشش داده شد.

اندازه‌گیری جذب آب و ضریب انتشار رطوبت

جذب آب و ضریب انتشار نمونه‌ها مطابق با روش گزارش شده در منابع [۳۷، ۳۶، ۳۰] و با کمی تغییرات اندازه‌گیری شد. ابتدا نمونه‌هایی به ابعاد $40 \times 30 \text{ mm}$ از فیلم‌ها تهیه شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در داخل گرمخانه با دمای 50°C خشک شده و یک ساعت داخل دسیکاتور حاوی پنتاکسیدفسفر قرار گرفتند. نمونه‌های خشک با ترازوی دیجیتال (با دقت 10^{-4} گرم) فیلم توزین شده و سپس در دمای 25°C در آب مقطر غوطه‌ور شدند. وزن نمونه‌ها تا رسیدن به تعادل در فواصل زمانی ۳ روز اندازه‌گیری شد. برای این منظور نمونه‌ها از آب خارج شده، رطوبت اضافی روی سطح آن‌ها به وسیله کاغذ صافی آزمایشگاهی تمیز شده و پس از توزین دوباره به داخل آب برگردانده شدند. میزان آب جذب شده توسط هر نمونه (M_t) از روی وزن نمونه قبل از جذب (W_0) و بعد از

مولکولی $186000-124000 \text{ g.mol}^{-1}$ و درجه هیدرولیز ۸۹ درصد از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد. آنزیم سلولاز حاصل از قارچ *Trichoderma viride* با فعالیت ویژه آنزیمی $10-3 \text{ Units/mg}$ از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد.

نانوکریستال سلولز

نانوکریستال سلولز مطابق روش‌های گزارش شده در منابع [۱۶، ۳۵] تهیه گردید. لینتر پنبه پس از آسیاب، برای اطمینان از عدم وجود ناخالصی با محلول ۲٪ NaOH/ وزنی، در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت با همزنی مکانیکی مورد شستشو قرار گرفت. هیدرولیز اسیدی در محلول اسید سولفوریک ۶۵٪ وزنی، تحت همزنی مکانیکی به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. نسبت اختلاط محلول اسید با الیاف در مخلوط حاصل ۱۱٪ وزنی الیاف بود.

برای جداسازی باقیمانده اسید از سانتریفوژ و شستشو با آب مقطر استفاده شد. شستشو با آب مقطر و متعاقب آن سانتریفوژ چندین مرتبه (۵ مرتبه) تکرار گردید تا $\text{pH}=4$ حاصل شود. برای حصول pH خنثی سوسپانسیون حاصل در آب مقطر مورد دیالیز قرار گرفت. برای یکنواخت کردن سوسپانسیون از همزن مکانیکی با دور بالا ۲۴۰۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. سپس برای خردتر کردن ذرات از تیمار التراسونیک به وسیله سونیکاتور برانسون استفاده شد. به منظور جداسازی کلوخه‌های بزرگ‌تر باقی‌مانده، سوسپانسیون از پالایه شیشه‌ای شماره ۴ عبور داده شد. به منظور جلوگیری از رشد باکتری چند قطره کلروفرم به سوسپانسیون اضافه شد و در یخچال نگهداری شد. مقدار نانوکریستال موجود در سوسپانسیون به وسیله روش توزین قبل و بعد از خشک کردن، تعیین گردید.

روش‌ها

فراورش نانوکامپوزیت‌ها

با توجه به نسبت وزنی نانوکریستال سلولز و ماده‌زمینه PVA، مقدار معین از پلیمر (حدود ۵ گرم) در ۸۰ گرم آب مقطر در ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰

^۱ هر واحد آنزیمی در مدت زمان نیم ساعت، $\text{pH}=5$ و دمای 37°C یک میکرومول گلوکز از زنجیره سلولزی آزاد می‌کند.

جذب (W_t) با معادله ۱ محاسبه شد:

$$M_t (\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

از روی رفتار جذب آب نمونه‌ها، می‌توان ضریب انتشار، D ، آن‌ها را محاسبه کرد. ضریب انتشار نمونه‌ها از روی شیب اولیه منحنی جذب رطوبت (M_t) و ریشه دوم زمان غوطه‌وری (\sqrt{t}) با معادله ۲ محاسبه شد:

$$D = \pi \left(\frac{kh}{4M_m} \right)^2 \quad (2)$$

$$k = \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right) \quad (3)$$

که D ضریب انتشار مؤثر (M_m (m²/s) بیشینه جذب رطوبت، h ضخامت نمونه (m) و k شیب اولیه منحنی جذب رطوبت (M_t) و ریشه دوم زمان غوطه‌وری (\sqrt{t}) است. با فرض خطی بودن فرآیند جذب در مراحل اولیه غوطه‌وری، زمان آزمایش، ابتدای فرآیند جذب در نظر گرفته شد. از این روی انتظار می‌رود، تغییرات وزن با ریشه دوم زمان به صورت خطی تغییر کند [۳۶، ۳۰، ۳۷]. این آزمون برای هر یک از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد.

اندازه‌گیری انحلال پذیری در آب

اندازه‌گیری مقدار انحلال پذیری در آب نمونه‌ها مطابق با روش گزارش شده در منابع [۳۸، ۳۰] انجام شد. برای این منظور از نمونه‌هایی با ابعاد مشابه آزمایش جذب آب استفاده شد. انحلال پذیری در آب عبارت از درصد ماده خشک فیلم است که پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب، به حالت محلول درمی‌آید. نمونه‌های فیلم برای رسیدن به وزن خشک اولیه، به مدت ۲۴ ساعت در داخل گرمخانه با دمای ۵۰°C خشک شده و یک ساعت داخل دسیکاتور حاوی پنتاکسیدفسفر قرار گرفتند. پس از توزین، نمونه‌ها در آب مقطر غوطه‌ور شده و درحالی که به‌طور مقطعی هم زده شدند، در دمای ۲۵°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. سپس، فیلم‌ها از آب خارج شده، به مدت ۲۴ ساعت در داخل دسیکاتور تحت خلأ خشک شدند. با توزین مجدد نمونه‌ها، وزن خشک نهایی به دست آمد.

درصد کل ماده محلول از معادله ۴ محاسبه شد:

$$TSM (\%) = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100 \quad (4)$$

W_0 و W_d به ترتیب وزن نمونه‌های خشک اولیه و نهایی است. آزمون برای هر یک از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد.

اندازه‌گیری تخریب زیستی با آنزیم

تیمار آنزیمی مطابق با روش گزارش شده در منابع [۳۰، ۲۸] و با کمی تغییرات اعمال شد. مخلوط آنزیمی شامل ۵gr سلولاز و ۱۲۵ ml بافر استات M ۰/۱، ۴/۸ pH= در داخل ارلن مایر ریخته شد. نمونه‌هایی از فیلم‌ها به ابعاد ۳×۳ cm برش خورده و برای رسیدن به وزن خشک به مدت ۲۴ ساعت در گرمخانه با دمای ۵۰°C قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها به داخل دسیکاتور حاوی پنتاکسید فسفر منتقل شده و پس از یک ساعت هم‌دمایی با محیط با ترازوی دیجیتال توزین شدند و در داخل مخلوط آنزیمی غوطه‌ور شدند. ارلن مایر محتوی مخلوط آنزیمی و نمونه‌ها داخل انکوباتور لرزشی با سرعت ۹۰ rpm، دمای ۴۰°C به مدت ۷۲ ساعت قرار گرفتند. در فواصل زمانی ۸ ساعت نمونه‌ها از داخل مخلوط آنزیمی خارج شده پس از شستشو با آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت داخل دسیکاتور تحت خلأ خشک شده و توزین شدند. میزان تخریب آنزیمی (DED)^۱ با استفاده از معادله ۴ محاسبه شد.

$$DED (\%) = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100 \quad (5)$$

که W_0 و W_d به ترتیب بیانگر وزن خشک اولیه و وزن خشک پس از تخریب آنزیمی می‌باشند. آزمون برای هر یک از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد.

اندازه‌گیری تخریب زیستی در حالت دفن در خاک

زیست تخریب پذیری نمونه‌ها در حالت دفن در خاک، در دمای اتاق و مطابق با روش گزارش شده در منابع [۳۰، ۲۴] و با کمی تغییرات انجام شد. برای این منظور ۵۰۰ گرم خاک کشاورزی مرطوب داخل جعبه‌های

¹ The degree of enzymatic degradation

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد و در نهایت مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵٪ انجام گرفت.

نتایج و بحث

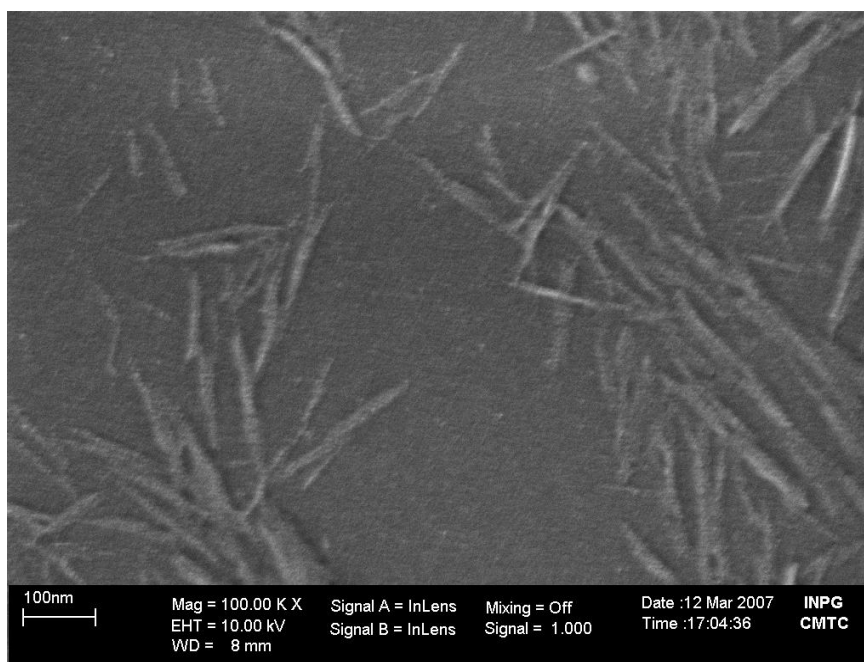
شناسایی نانوکریستال‌های سلولز

شکل ۱ میکروگراف میکروسکوپ الکترونی نانوکریستال‌های حاصل از لینتر پنبه را نشان می‌دهد. میانگین قطر و طول ویسکرها با استفاده از نرم‌افزار دیجیتال تجزیه و تحلیل تصویر Axone محاسبه شد. حداقل ۵۰۰ اندازه‌گیری برای هر دو شاخص قطر و طول انجام گرفت. میانگین قطر و طول ویسکرهای لینتر پنبه به ترتیب $3/9 \pm 1/4$ nm و $48/2 \pm 171/6$ nm بود. خطای گزارش شده انحراف از معیار اندازه‌گیری‌ها است. میانگین ضریب لاغری ویسکرهای (L/D) طول و D قطر است. حدود ۱۱-۱۲ محاسبه شد که نزدیک به مقادیر گزارش شده برای ویسکرهای حاصل از لینتر پنبه در سایر پژوهش‌ها است [۲۵].

پلی‌پروپیلن سوراخ‌دار به ابعاد $210 \times 150 \times 80$ mm ریخته شد. نمونه‌های فیلم به ابعاد 30×30 mm در عمق ۵۰ mm زیر سطح خاک دفن شدند. جعبه‌های حاوی خاک و نمونه‌ها در دمای 25°C در آزمایشگاه نگهداری شدند. در طول زمان آزمایش، خاک داخل جعبه‌ها با اضافه کردن منظم آب مقطر (روزی یک‌بار) مرطوب نگه‌داشته شد. آب اضافی موجود در جعبه‌ها از طریق سوراخ‌های زیرین خارج شد. برای اندازه‌گیری میزان تخریب، نمونه‌ها در فواصل زمانی معین (هفت روز) از زیر خاک خارج شده، خاک موجود در سطح آن‌ها از طریق شستشو با آب مقطر جدا شده، سپس برای رسیدن به وزن خشک به مدت ۲۴ ساعت تحت خلأ خشک شدند. میزان کاهش وزن در طول زمان برای ارزیابی مقدار زیست‌تخریب‌پذیری نمونه‌ها بکار گرفته شد. کاهش وزن نمونه‌ها هر هفت روز یک‌بار با استفاده از معادله ۶ محاسبه شد:

$$\text{کاهش وزن (\%)} = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100 \quad (6)$$

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

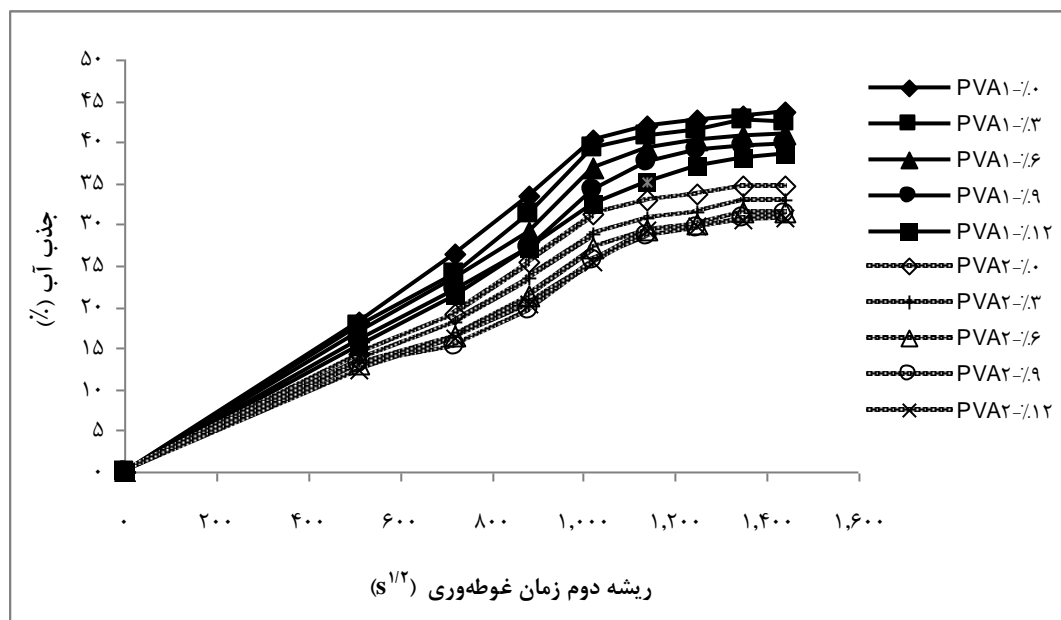


شکل ۱- میکروگراف میکروسکوپ الکترونی نانوکریستال سلولز حاصل از لینتر پنبه

جذب آب و ضریب انتشار رطوبت

پلی‌وینیل‌الکل به‌عنوان یک پلیمر آب‌دوست شناخته‌شده و به‌راحتی آب را هم به‌صورت رطوبت اتمسفر و هم در حالت مایع جذب می‌کند. درصد جذب آب نانوکامپوزیت‌ها به‌صورت تابعی از ریشه دوم زمان غوطه‌وری در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در روزهای ابتدایی غوطه‌وری، منحنی جذب یک افزایش خطی سریع را نشان می‌دهد که در ادامه از شدت این افزایش کاسته می‌شود. نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر نانوکریستال سلولز و نوع ماده زمینه بر میزان جذب آب و ضریب انتشار رطوبت در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. نمونه‌های حاصل از ماده‌زمینه با درجه هیدرولیز بالا (PVA1) نسبت به نمونه‌های حاصل از با درجه هیدرولیز پایین (PVA2) آب بیشتری را جذب کردند، همچنین نانوکریستال سلولز تأثیر منفی بر روی رفتار جذب آب نانوکامپوزیت‌ها داشت. بطوریکه در هر دو نوع کمترین مقدار جذب آب متعلق به نمونه‌های حاوی ۱۲٪ نانوکریستال سلولز و بیشترین آن مربوط به پلیمر خالص بود. نتایج مشابه در سایر پژوهش‌ها گزارش شده است [۲۸]. توانایی جذب آب

پلی‌وینیل‌الکل و فرآورده‌های حاصل از آن، از حضور گروه‌های هیدروکسیل موجود در زنجیره‌های پلیمری ناشی می‌شود. مولکول‌های آب با برقراری پیوند هیدروژنی با این گروه‌های هیدروکسیلی جذب نمونه‌ها می‌شوند. نمونه‌های حاصل از ماده‌زمینه با درجه هیدرولیز بالا گروه‌های هیدروکسیل بیشتری در ساختار خود دارند، درحالی‌که در انواع حاصل از ماده‌زمینه با درجه هیدرولیز پایین در برخی از موقعیت‌ها گروه‌های استیل جایگزین گروه‌های هیدروکسیل شده است. تفاوت جذب رطوبت نمونه‌های حاصل از دو نوع ماده‌زمینه ناشی از این مسئله است. نانوکریستال سلولز با توانایی برقراری پیوند هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیلی پلی‌وینیل‌الکل، از تعداد گروه‌های هیدروکسیلی در دسترس مولکول‌های آب کاسته و موجب افت مقدار جذب آب می‌شود. درواقع نوعی رقابت بین مولکول‌های آب، گروه‌های هیدروکسیلی پلی‌وینیل‌الکل، گروه‌های هیدروکسیلی نانوکریستال سلولز برای تشکیل پیوند هیدروژنی برقرار است. شکل‌گیری پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیلی پلی‌وینیل‌الکل و نانوکریستال سلولز از شانس مولکول‌های آب در این رقابت می‌کاهد [۱۶].



شکل ۲- رفتار جذب آب نانوکامپوزیت‌ها به‌صورت تابعی از زمان غوطه‌وری

ابتدایی منحنی جذب آب بین M_t و $t^{1/2}$ رابطه خطی برقرار است که درنهایت به ناحیه اشباع ختم می‌شود. ضریب

رفتار جذب آب پلی‌وینیل‌الکل و نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن، از قانون فیک تبعیت می‌کند، زیرا در ناحیه

مکانیسم موینگی درون این شکاف‌ها که به سطح مشترک پرکننده و ماده‌زمینه رخنه می‌کند و توسعه شکاف‌های موجود در ماده‌زمینه [۳۶، ۳۷]. حضور نانوکریستال سلولز از یک طرف، مسیر عبور مولکول‌های آب را طولانی‌تر کرده و از طرف دیگر با برقراری پیوند هیدروژنی از آزادی حرکت زنجیره‌های پلیمری ماده‌زمینه و توسعه شکاف‌های آن کاسته و به‌عنوان یک مانع در برابر انتشار مولکول‌های آب عمل می‌کند [۳۷].

انتشار نمونه‌ها با استفاده از شیب ناحیه خطی با معادله ۲ محاسبه شد. بیشینه جذب آب و ضریب انتشار نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوکریستال سلولز ضریب انتشار نانوکامپوزیت‌ها کاهش می‌یابد. همچنین نمونه‌های حاصل از ماده زمینه با درجه هیدرولیز بالا ضریب انتشار بیشتری داشتند. انتشار مولکول‌های آب در کامپوزیت‌های پلیمری از سه مکانیسم متفاوت تبعیت می‌کند؛ انتشار مولکول‌های آب درون شکاف‌های نانومتری بین زنجیره‌های پلیمری،

جدول ۱- تأثیر نانوکریستال سلولز بر روی ضریب انتشار و بیشینه جذب آب نانوکامپوزیت‌ها

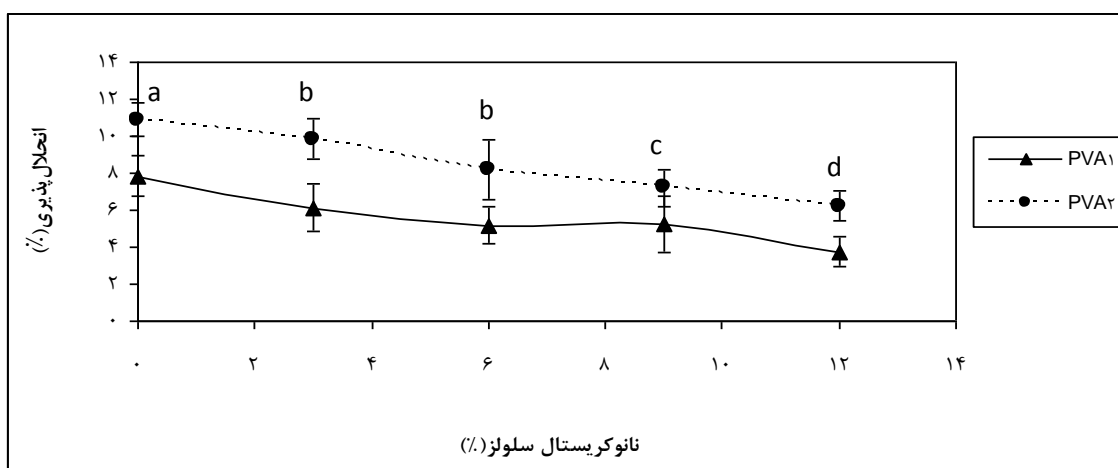
۲PVA					۱PVA					ماتریس
۱۲	۹	۶	۳	۰	۱۲	۹	۶	۳	۰	درصد نانوکریستال سلولز
^a ۳۰/۹	^a ۳۱/۴	^a ۳۱/۶	^b ۳۳/۱	^a ۳۴/۷	^a ۳۸/۶	^a ۳۹/۸	^a ۴۱/۰	^b ۴۲/۴	^a ۴۳/۸	بیشینه جذب آب (/)
^d ۰/۱۴۸	^d ۰/۱۴۹	^c ۰/۱۵۴	^b ۰/۱۸۴	^a ۰/۱۹۵	^d ۰/۱۵۶	^d ۰/۱۵۷	^c ۰/۱۷۸	^b ۰/۲۲۷	^a ۰/۲۵۲	ضریب انتشار (m ² /s) × ۱۰ ^{-۹}

حروف کوچک لاتین بیانگر گروه‌بندی دانکن است

انحلال‌پذیری نمونه‌های حاصل از ماده‌زمینه با درجه هیدرولیز بالا را به درجه بلورینگی بالاتر آن‌ها نسبت داد. وقتی آب وارد ساختار نمونه‌ها می‌شود، با تشکیل پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های ضعیف الکترواستاتیک جذب قسمت‌های آب‌دوست پلیمر شده و موجب فروپاشی ساختار فیلم‌ها می‌شود. انحلال‌پذیری عبارت است از آزاد شدن زنجیره‌های پلیمری در محیط آب که مستلزم گسسته شدن پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره‌های پلیمری و برقراری پیوندهای هیدروژنی جدید بین مولکول‌های آب و زنجیره‌های پلیمری است. کاهش انحلال‌پذیری در اثر حضور نانوکریستال سلولز را احتمالاً می‌توان به تشکیل وسیع‌تر پیوندهای هیدروژنی بین پرکننده و ماده‌زمینه در فیلم‌ها نسبت داد که باعث پیوستگی بیشتر و فضاهای آزاد کمتر در پلیمری و در نتیجه کاهش بیشتر درصد انحلال‌پذیری در این فیلم‌ها شده است. نانوکریستال سلولز با تشکیل شبکه سه‌بعدی داخل ماده‌زمینه از آزادی حرکت زنجیره‌های پلیمری آن کاسته و مانع رها شدن زنجیره‌های پلیمری داخل آب می‌شود. کمتر بودن تعداد گروه‌های هیدروکسیل در ماده‌زمینه با درجه هیدرولیز پایین منجر به پیوندهای هیدروژنی کمتر بین پرکننده و ماده‌زمینه شده و از این‌رو مواد مرکب حاصل انحلال‌پذیری بالاتری نشان دادند.

انحلال‌پذیری در آب

انحلال‌پذیری در آب یکی از مشخصه‌های کیفی مهم پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به شمار می‌آید؛ زیرا از یک طرف به‌عنوان یک عامل منفی کاربردهای این قبیل پلیمرها را محدود می‌کند ولی از طرف دیگر به‌عنوان یک عامل مثبت مکانیسم زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها را سرعت می‌بخشد. نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر نانوکریستال سلولز و نوع ماده زمینه بر میزان انحلال‌پذیری در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. شکل ۳ تأثیر نانوکریستال سلولز بر روی انحلال‌پذیری نانوکامپوزیت‌ها در آب مقطر را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوکریستال سلولز انحلال‌پذیری مواد مرکب حاصل از هر دو نوع ماده‌زمینه کاهش می‌یابد. نتایج مشابه در سایر پژوهش‌ها [۳۸] گزارش شده است. نمونه‌های حاصل از ماده‌زمینه با درجه هیدرولیز پایین انحلال‌پذیری بیشتری نشان می‌دهند. نتایج حاصل از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) که در پژوهش پیشین [۱۶] گزارش شده است، حاکی از بالاتر بودن درجه بلورینگی ماده زمینه پلی‌وینیل‌الکل با درجه هیدرولیز بالا (درجه بلورینگی ۲۹/۴ درصد) نسبت به ماده زمینه پلی‌وینیل‌الکل با درجه هیدرولیز پایین (درجه بلورینگی ۱۴/۵ درصد) است. از این‌رو، می‌توان پایین‌تر بودن



شکل ۳- تأثیر نانوکریستال سلولوز بر روی انحلال‌پذیری نانوکامپوزیت‌ها در آب مقطر (حروف کوچک لاتین بیانگر گروه‌بندی دانکن است)

تتراساکاریدها به گلوکز. نتیجه هر سه نوع واکنش، تخریب زنجیره‌های سلولزی، فروپاشی شبکه سه‌بعدی نانوکریستال‌های سلولوز در ماده‌زمینه، افزایش آزادی حرکت زنجیره‌های پلیمری پلی‌وینیل‌الکل، افزایش انحلال و تخریب ماتریس و در نهایت تخریب آنزیمی نانوکامپوزیت است. هرچه درصد نانوکریستال سلولوز بیشتر باشد به همان اندازه تخریب بیشتری صورت می‌گیرد. علت بالاتر بودن میزان تخریب نمونه‌های حاصل از ماده‌زمینه با درجه هیدرولیز پایین، احتمالاً از برهمکنش ضعیف‌تر نانوکریستال سلولوز و این نوع ماده‌زمینه و همچنین انحلال‌پذیری بیشتر آن ناشی می‌شود. نتایج با یافته‌های سایر پژوهش‌ها [۲۸، ۳۰] همخوانی نشان داد.

تخریب‌زیستی در خاک

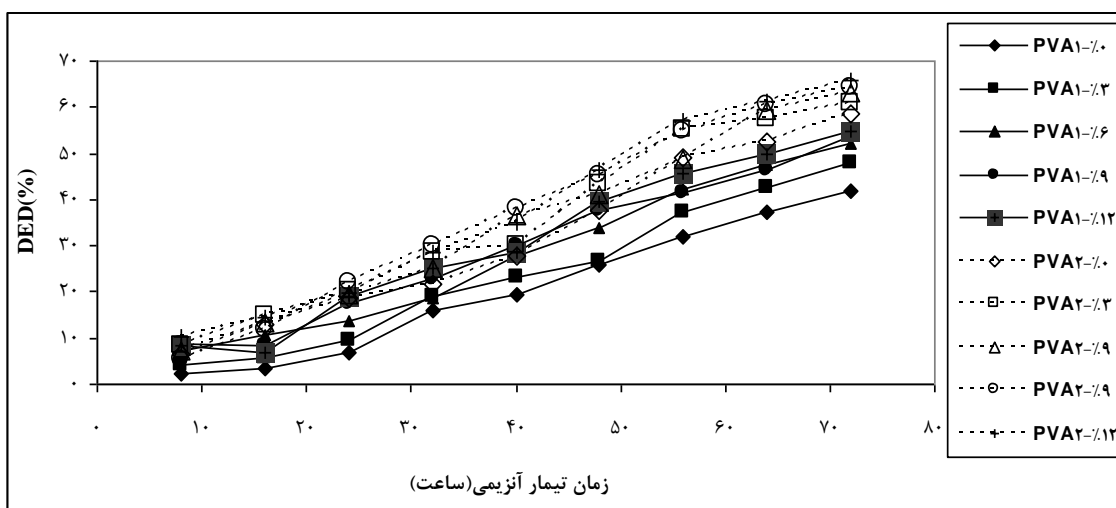
در مقایسه با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر نظیر پلی‌هیدروکسی بوتیرات و پلی‌کاپرولاکتون که تحت تأثیر میکروارگانیسم‌های خاک به طور گسترده تخریب می‌شوند، پلی‌وینیل‌الکل در محیط خاک با سرعت کمتر تجزیه می‌شود. نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر نانوکریستال سلولوز و نوع ماده‌زمینه بر میزان تخریب‌زیستی در خاک در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. میزان کاهش وزن نمونه‌ها در طی هشت هفته دفن در خاک در شکل ۵ نشان داده شده است. کاهش وزن نمونه‌ها در طی زمان، تقریباً از یک روند خطی پیروی می‌کند. مشاهده می‌شود که کاهش وزن نمونه‌ها از هفته

تخریب‌زیستی با آنزیم

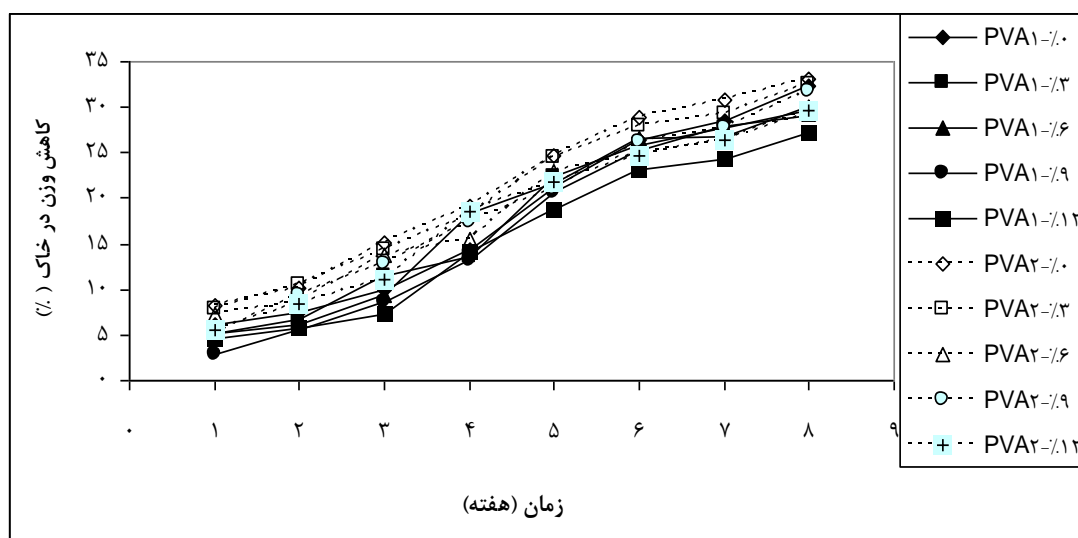
میزان تخریب آنزیمی پس از ۷۲ ساعت غوطه‌وری در محلول آنزیمی سلولاز محاسبه شد. نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر نانوکریستال سلولوز و نوع ماده‌زمینه بر میزان تخریب‌زیستی با آنزیم در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. کاهش وزن نمونه‌ها تحت تأثیر محلول آنزیمی در شکل ۴ نشان داده شده است. افزایش درصد نانوکریستال سلولوز تأثیر مثبت بر روی میزان تخریب آنزیمی نشان داد. در هر دو نوع ماده‌زمینه کمترین مقدار کاهش وزن مربوط به فیلم خالص پلی‌وینیل‌الکل و بیشترین مقدار آن مربوط به نانوکامپوزیت حاوی ۱۲٪ نانوکریستال سلولوز بود. همچنین مشاهده شد که با افزایش درصد هیدرولیز پلی‌وینیل‌الکل، میزان تخریب آنزیمی کاهش می‌یابد. به طوری که نمونه‌های حاصل از ماده‌زمینه با درجه هیدرولیز پایین، تخریب آنزیمی بیشتری را نشان دادند. بر این اساس، پس از ۷۲ ساعت تیمار آنزیمی بیشترین مقدار تخریب به مقدار ۶۵/۶۸ درصد در نانوکامپوزیت حاوی ۱۲٪ نانوکریستال سلولوز حاصل از ماده‌زمینه با درجه هیدرولیز پایین و کمترین مقدار آن به اندازه ۴۱/۸۶ درصد در فیلم حاصل از پلیمر خالص با درجه هیدرولیز بالا، مشاهده شد. در فرآیند تخریب سلولوز، آنزیم سلولاز معمولاً سه نوع واکنش را کاتالیز می‌کند؛ گسست پیوندهای غیر کووالانسی موجود در بخش‌های آمورف سلولوز، هیدرولیز انتهای زنجیره‌های سلولوز برای تبدیل پلیمر به قندهای ساده‌تر، هیدرولیز دی‌ساکاریدها و

درجه هیدرولیز بالا (درجه بلورینگی ۲۹/۴ درصد) در مقایسه با ماده زمینه با درجه هیدرولیز پایین (درجه بلورینگی ۱۴/۵ درصد) [۱۶] و همچنین تمایل شدید گروه‌های هیدروکسیلی آزاد پلی‌وینیل‌الکل و نانوکریستال سلولز برای برقراری پیوند با ترکیبات معدنی قطبی خاک است که منجر به نفوذناپذیر شدن نانوکامپوزیت‌ها در برابر حمله میکروارگانیسم‌ها می‌شود [۳۹]. در واقع بروز واکنش‌های قوی با مواد معدنی موجود در خاک، قابلیت دسترسی گروه‌های عاملی را محدود کرده و موجب کاهش سرعت زیست تخریب پذیری می‌شود.

سوم تا هفته پنجم با سرعت بیشتری صورت گرفته است که احتمالاً ناشی از تجمع و فعالیت بیشتر میکروارگانیسم‌ها طی این مدت است. با افزایش درصد نانوکریستال سلولز در هر دو نوع ماتریس، از میزان کاهش وزن نمونه‌ها کاسته شد. همچنین نمونه‌های حاصل از ماتریس با درجه هیدرولیز پایین استعداد بیشتری برای تخریب در خاک نشان دادند. نتایج مشابه در سایر پژوهش‌ها [۱۷، ۱۸] گزارش شده است. افزایش درجه هیدرولیز ماده زمینه و درصد نانوکریستال سلولز تأثیر منفی بر میزان زیست تخریب پذیری در خاک نشان داد. این مسئله احتمالاً ناشی از درجه بلورینگی بالاتر ماده زمینه با



شکل ۴- تخریب آنزیمی نانوکامپوزیت‌ها تحت تأثیر آنزیم سلولاز



شکل ۵- تخریب زیستی نانوکامپوزیت‌ها در حالت دفن در خاک

نتیجه‌گیری

پژوهش اخیر با هدف مطالعه رفتار زیست تخریب پذیری نانوکامپوزیت‌های حاصل از اختلاط نانوکریستال سلولوز و پلی‌وینیل‌الکل و بررسی تأثیر نانوکریستال سلولوز بر روی تخریب‌زیستی نانوکامپوزیت‌ها انجام شد. در این راستا، فیلم‌های پلی‌وینیل‌الکل تقویت‌شده با مقادیر متفاوت نانوکریستال سلولوز ساخته شد و میزان جذب آب، ضریب انتشار رطوبت، انحلال پذیری در آب مقطر، تخریب‌زیستی با آنزیم و تخریب‌زیستی در حالت دفن در خاک آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش درصد نانوکریستال سلولوز تأثیر منفی بر روی رفتار جذب آب، ضریب انتشار و انحلال‌پذیری نانوکامپوزیت‌ها داشت اما برخلاف آن، افزایش درجه هیدرولیز ماتریس موجب افزایش جذب آب و ضریب انتشار نانوکامپوزیت‌ها شد، با این حال، انحلال‌پذیری نانوکامپوزیت‌ها با افزایش درجه هیدرولیز ماتریس کاهش نشان داد. یافته‌ها با نتایج سایر پژوهش‌ها همخوانی نشان داد [۳۸، ۲۸]. علت این یافته‌ها به شکل‌گیری پیوند هیدروژنی بین نانوکریستال سلولوز و پلی‌وینیل‌الکل و همچنین کاهش آزادی حرکت زنجیره‌های پلیمری ماده‌زمینه نسبت داده شد. اثر نانوکریستال سلولوز

بر روی تخریب‌زیستی نانوکامپوزیت‌ها در دو حالت تخریب‌زیستی با آنزیم و تخریب‌زیستی در حالت دفن در خاک متفاوت بود. درحالی‌که حضور نانوکریستال سلولوز موجب افزایش شدت تخریب آنزیمی نانوکامپوزیت‌ها شد، با این وجود از شدت تخریب در محیط خاک کاست. افزایش شدت تخریب آنزیمی به تخریب زنجیره‌های سلولزی و فروپاشی شبکه سه‌بعدی نانوکریستال‌های سلولوز و کاهش شدت تخریب در محیط خاک به تمایل شدید گروه‌های هیدروکسیلی آزاد پلی‌وینیل‌الکل و نانوکریستال سلولوز برای برقراری پیوند با ترکیبات معدنی قطبی خاک نسبت داده شد. در هر دو محیط آنزیمی و محیط خاک نمونه‌های حاصل از ماتریس با درجه هیدرولیز پایین تخریب بیشتری نشان دادند. این مسئله احتمالاً از تعداد کمتر گروه‌های هیدروکسیلی و انحلال‌پذیری بیشتر این نمونه‌ها ناشی می‌شود. نتایج حاکی از آن است که نانوکامپوزیت‌های حاصل از اختلاط نانوکریستال سلولوز و پلی‌وینیل‌الکل در هر دو محیط آنزیمی و محیط خاک، قابلیت تخریب‌زیستی دارد با این وجود تخریب در محیط آنزیمی از شدت و سرعت بیشتری برخوردار است.

مراجع

- [1] Kale, G., Auras, R. and Singh, S. P., 2006. Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions. *Journal of Polymers and the Environment*, 14 (3):317-334.
- [2] Sivan, A. 2011. New perspectives in plastic biodegradation. *Current opinion in biotechnology*, 22(3): 422-426.
- [3] Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U. and Aiba, S., 2009. Biodegradability of plastics. *International Journal of Molecular Science*, 10(9): 3722-3742.
- [4] Rhim, J.W. and NG, P.K.W. 2007. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4):411-433.
- [5] Abolghasemi Fakhri, L., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J. and Entezami, A. A., 2011. The Effects of Montmorillonite and Cellulose Nanocrystals on Physical Properties of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Films. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24 (6): 455-466. (In Persian).
- [6] Ray, S.S. and Bousmina, M., 2005. Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 50(8):962-1079.
- [7] Ray, S.S. and Bousmina, M., 2005. Effect of organic modifier miscibility on structure, properties and viscoelasticity, *Polymer*, 46(26):12430-12439.

- [8] Okamoto, K., Ray, S.S. and Okamoto, M., 2003. New poly (butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. 2. Effect of organically modified layered silicates on morphology, materials properties, melt rheology, and biodegradability. *Journal of Polymer Science Part B*, 41(24):3160-3170.
- [9] Ray, S.S., Bousmina, M. and Okamoto, K., 2005. Structure and properties of nanocomposites based on poly (butylene succinate-co-adipate) and organically modified montmorillonite. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290 (8):759-768.
- [10] Bharadwaj, R.K., Mehrabi, A. R., Hamilton, C., Trujillo, C., Murga, M., Fan, R., Chavira, A. and Thompson, A. K., 2002. Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites, *Polymer*, 43(13):3699-3705.
- [11] Mathew, A.P. and Dufresne, A., 2002. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, 3(3):609-617.
- [12] Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Pollet, E., Lepoittenvin, B., Alexandre, M. and Dubois, P., 2003. Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion, *Polymer*, 44(8):2271-2279.
- [13] Pantoustier, N., B. Lepoittevin, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome & P. Dubois, 2002. Biodegradable polyester layered silicate nanocomposites based on poly (ϵ -caprolactone). *Polymer Engineering and Science*, 42(9):1928-1937.
- [14] Strawhecker, K.E. and Manias, E., 2000. Structure and properties of poly (vinyl alcohol)/Na+-montmorillonite nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 12(10):2943-2949.
- [15] Wang, Y., Wang, Y. & Yan, D., 2003. Properties of poly (vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite fiber. *Polymer Preprints*, 44:1 1102-1103.
- [16] Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N. M., Ebrahim, G., Karimi, A. N. and Dufresne, A., 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44(8):2489-2498.
- [17] Solaro, R., Corti, A. and E. Chiellini., 2000. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) with different molecular weight and degree of hydrolysis. *Polymers for Advanced Technologies*, 11(8-12): 873-878.
- [18] Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S. and Solaro, R., 2003. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. *Progress in Polymer Science*, 28: 963-1014.
- [19] Cheng, Q. and Wang, S., 2008. A Method for Testing the Elastic Modulus of Single Cellulose Fibrils via Atomic Force Microscopy .Part A. *Composites*, 39:1838-1843.
- [20] Gacitua, W. E., Ballerini, A.A. and Zhang, J., 2005. Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a Review, *Maderas*, 7: 59-178.
- [21] Wang, B. and Sain, M., 2007. Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. *Polymer International*, 56(4) 538-546.
- [22] Zimmermann, T., Pohler, E. and Geiger, T., 2004. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Advanced Engineering Materials*, 6(9):754-761.
- [23] Lu, J., Wang, T. and Drzal, L. T., 2008. Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Composites A*, 39(5):738-746.

- [24] Laxmeshwar, S. S., Madhu Kumar, D. J., Viveka, S. and Nagaraja, G. K., 2012. Preparation and properties of biodegradable film composites using modified cellulose fibre-reinforced with PVA. *ISRN Polymer Science*, 2012 (2012): Article ID 154314, 8 pages
- [25] Paralikar, S. A., Simonsen, J. and Lombardi, J., 2008. Poly (vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2): 248–258.
- [26] Shi, J., Shi, S. Q., Barnes, H. M. and Pittman, C. U., 2011. A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *BioResources*, 6(1):879–890.
- [27] Silvério, H. A. Neto, W. P. F. and Pasquini, D., 2013. Effect of Incorporating Cellulose Nanocrystals from Corn cob on the Tensile, Thermal and Barrier Properties of Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. 2013 (2013): Article ID 289641, 9 pages
- [28] Taghizadeh, M. T. and Sabouri, N., 2013. Biodegradation behaviors and water adsorption of poly (vinyl alcohol)/starch/carboxymethyl cellulose/clay nanocomposites. *Universal Journal of Chemistry*, 1(2): 21-29.
- [29] Mollasalehi, S., 2013. Fungal biodegradation of polyvinyl alcohol in soil and compost environment Ph.D Thesis, Faculty of Life Sciences, University of Manchester, 156 pages.
- [30] Azahari, N. A., Othman, N. and Ismail, H., 2011. Biodegradation Studies of Polyvinyl Alcohol/Corn Starch Blend Films in Solid and Solution Media. *Journal of Physical Science*, 22(2): 15–31.
- [31] Fusako, K. and Hu, X., 2009. Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 84(2): 227-237
- [32] Kim D.Y. and Rhee Y.H., 2003. Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 61(4):300-308.
- [33] Tudorachi, N., Cascaval, C.N., Rusu, M. and Pruteanu, M., 2000. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polymer Testing*, 19:785–799
- [34] Mao, L., Imam, S., Gordon, S., Cinelli, P. and Chiellini, E., 2002. Extruded cornstarch–glycerol–polyvinyl alcohol blends: Mechanical Properties, Morphology, and Biodegradability. *Journal of Polymers and the Environment*, 8(4):205-211.
- [35] De Souza Lima, M.M., Wong, J.T., Paillet, M., Borsali, R. and Pecora, R., 2003. Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers. *Langmuir*, 19(1): 24-29.
- [36] Md Akil, H., Cheng, L. W., Mohd Ishak, Z. A., Abu Bakar, A. and Abd Rahman, M. A., 2009. Water absorption study on pultruded jute fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composite Science and Technology*, 69(11–12):1942–1948.
- [37] Dhakal, H., Zhang, Z. and Richardson, M., 2007. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composite Science and Technology*, 67(7–8): 1674–1683.
- [38] Noushivani, N., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A. A., 2011. Comparison of Tensile, Permeability and Color Properties of Starch-based Bionanocomposites Containing Two Types of Fillers: Sodium montmorillonite and cellulose nanocrystal. *Iranian journal of polymer science and technology*, 24(5):391-402. (In Persian).
- [39] Chiellini, E., Corti, A., Politi, B. and Solaro, R., 2000. Adsorption/desorption of poly (vinyl alcohol) on solid substrates and relevant biodegradation. *Journal of Polymers and the Environment*, 8(2):67-79.

Biodegradation behaviors of cellulose nanocrystals -PVA nanocomposites

Abstract

In this research, biodegradation behaviors of cellulose nanocrystals-poly vinyl alcohol nanocomposites were investigated. Nanocomposite films with different filler loading levels (3, 6, 9 and 12% by wt) were developed by solvent casting method. The effect of cellulose nanocrystals on the biodegradation behaviors of nanocomposite films was studied. Water absorption and water solubility tests were performed by immersing specimens into distilled water. The characteristic parameter of diffusion coefficient and maximum moisture content were determined from the obtained water absorption curves. The water absorption behavior of the nanocomposites was found to follow a Fickian behavior. The maximum water absorption and diffusion coefficients were decreased by increasing the cellulose nanocrystals contents, however the water solubility decrease. The biodegradability of the films was investigated by immersing specimens into cellulase enzymatic solution as well as by burial in soil. The results showed that adding cellulose nanocrystals increase the weight loss of specimens in enzymatic solution but decrease it in soil media. The limited biodegradability of specimens in soil media attributed to development of strong interactions with solid substrates that inhibit the accessibility of functional groups. Specimens with the low degree of hydrolysis underwent extensive biodegradation in both enzymatic and soil media, whilst specimens with the high degree of hydrolysis showed recalcitrance to biodegradation under those conditions.

Keywords: biodegradation, cellulose nanocrystals, diffusion coefficient, enzymatic biodegradation, soil burial.

M. Roohani^{1*}
B. Kord¹
N. Motie²
M. Sharari³

¹ Assistant Prof., Department of Paper and Packaging, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran

² Ph.D. Student, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

³ Assistant Prof., Faculty of Agricultural Technology and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardebili, Ardebil, Iran

Corresponding author:
mroohani@standard.ac.ir

Received: 2014.03.09
Accepted: 2014.07.15

