



Investigating the Impact of Lignin on the Physicochemical Properties and Biodegradability of a Composite Fabricated via 3D Printing from Polyvinyl Alcohol, Nanocellulose, and Lignin

Mahdi Ansari Chaharsoughi¹, Yahya Hamzeh^{2*}, Mohammad Rafienia³,
Seyed Ali Poursamar⁴, Alireza Ashori⁵

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

2- Corresponding Author, Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, Faculties of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Iran. E-mail: hamzeh@ut.ac.ir

3- Professor, Department of Biomaterials, Nanotechnology and Tissue Engineering, Faculty of Advanced Technologies in Medicine, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

4- Assistant Professor, Department of Biomaterials, Nanotechnology and Tissue Engineering, Faculty of Advanced Technologies in Medicine, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

5- Professor, Chemical Technologies Research Institute, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

Received: December 2025

Accepted: January 2026

Abstract

Problem definition and objectives: In the past two decades, integrating specialized or stem cells with biodegradable three-dimensional scaffolds and a variety of biochemical, physical, and mechanical cues has opened new avenues for reconstructing the structural and functional properties of impaired tissues. These components exhibit their highest efficacy when incorporated into a coordinated system that closely mimics the physiological microenvironment of native tissue. Among the available fabrication technologies, three-dimensional printing particularly direct ink writing (DIW) has gained significant attention due to its precise control over ink rheology, tunable internal architecture, adjustable porosity and pore orientation, and the ability to combine multiple biomaterials simultaneously. This technology enables the fabrication of scaffolds with complex geometries analogous to native tissues, providing a conducive platform for cell adhesion, proliferation, and differentiation. The selection of appropriate bio-ink constituents is therefore a critical aspect of scaffold development. Nanocellulose, a natural and renewable polymer, offers high mechanical strength, robust three-dimensional network formation, excellent biocompatibility, and tunable surface chemistry, making it an attractive candidate for bio-ink formulation. Complementarily, lignin, an abundant aromatic biopolymer, provides antioxidant activity, moderate hydrophobicity, and reinforcing capability, thereby influencing the rheological behavior, printability, and mechanical performance of printed scaffolds. Polyvinyl alcohol (PVA), with its ability to form stable hydrogels, favorable flexibility, and coherent network structure, further enhances the stability, uniformity, and integrity of the composite scaffold. Given the growing demand for biodegradable and renewable biomaterials in scaffold fabrication, the present study investigates the effect of varying lignin content within nanocellulose/PVA-based systems. The objective is to elucidate how lignin concentration influences structural stability, chemical behavior,

water absorption capacity, wettability, and ultimately the biodegradability of the resulting scaffolds. This work aims to identify an optimized material composition capable of producing high-performance scaffolds suitable for both clinical and research-based tissue engineering applications.

Methodology: In this study, PVA/nanocellulose/lignin composite scaffolds containing 10%, 20%, and 30% lignin were fabricated via 3D bio-printing. Morphological features were assessed by scanning electron microscopy (SEM), chemical interactions analyzed through Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), water absorption and long-term hydrophilicity evaluated, and surface wettability measured via contact angle analysis. Biodegradability was monitored in phosphate-buffered saline at 37 °C over three months.

Results: SEM images revealed that low lignin content maintained a uniform and stable PVA/nanocellulose network, while 30% lignin induced phase separation and agglomeration, reducing structural coherence. FTIR spectra indicated improved interfacial interactions through hydrogen bonding and partial coating of nanocellulose by lignin. Water absorption decreased and contact angles increased with higher lignin content, reflecting reduced hydrophilicity and enhanced moisture resistance, largely due to lignin's hydrophobicity and citric-acid-induced esterification. Biodegradation results demonstrated that lignin's aromatic structure slowed scaffold degradation. Overall, moderate lignin incorporation enhanced matrix cohesion, controlled water affinity, and preserved structural stability, whereas excessive lignin compromised scaffold integrity.

Conclusion: These findings highlight that optimizing lignin concentration is critical to achieving desirable morphological, physicochemical, and biodegradation properties in PVA/nanocellulose scaffolds, providing a promising approach for tissue engineering applications. Based on the results, the formulation containing 20% lignin exhibited the best balance between structural stability, water absorption, and biodegradability, and could be proposed as a suitable candidate for the development of bio-scaffolds in tissue engineering.

Keywords: Lignin, Nanocellulose, PVA, 3D Printing, Citric Acid, Biodegradable.

بررسی تأثیر لیگندین بر خواص فیزیکی شیمیایی و زیست‌تخریب‌پذیری کامپوزیت ساخته شده با روش چاپ سه بعدی از پلی وینیل الکل، نانو سلولز و لیگندین

مهدی انصاری چهارسوقی^۱، یحیی همزه^{۲*}، محمد رفیعی نیا^۳، سید علی پورسمر^۴، علیرضا عشوری^۵

- ۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
 ۲- نویسنده مسئول، استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران. رایانامه: hamzch@ut.ac.ir
 ۳- استاد، گروه بیومواد، نانو تکنولوژی و مهندسی بافت، دانشکده فناوری‌های نوین علوم پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
 ۴- استادیار، گروه بیومواد، نانو تکنولوژی و مهندسی بافت، دانشکده فناوری‌های نوین علوم پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.
 ۵- استاد، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران.

تاریخ دریافت: آذر ۱۴۰۴

تاریخ پذیرش: دی ۱۴۰۴

چکیده

بیان مساله و اهداف: در دو دهه اخیر، استفاده از سلول‌های بنیادی در کنار داربست‌های سه‌بعدی زیست‌تخریب‌پذیر و مجموعه‌ای از محرک‌های بیوشیمیایی، فیزیکی و مکانیکی، مسیر جدیدی برای بازسازی ساختار و عملکرد بافت‌های آسیب‌دیده فراهم کرده است. این عناصر زمانی بیشترین کارایی را نشان می‌دهند که در یک ساختار هماهنگ ترکیب شوند و شرایطی مشابه محیط طبیعی رشد سلول ایجاد کنند. در میان تکنیک‌های گوناگون ساخت داربست، فناوری چاپ سه‌بعدی و به‌ویژه روش چاپ با جوهر مستقیم، به دلیل دقت بالا به دلیل امکان ترکیب هم‌زمان چندین ماده زیستی، اهمیت قابل توجهی پیدا کرده است. نانو سلولز به‌عنوان ماده‌ای طبیعی، پایدار و تجدیدپذیر، به دلیل ویژگی‌هایی همچون استحکام مکانیکی بالا، قابلیت تشکیل شبکه‌های سه‌بعدی پایدار، زیست‌سازگاری مناسب و امکان اصلاح‌پذیری شیمیایی، یکی از مطلوب‌ترین گزینه‌ها برای توسعه جوهرهای زیستی محسوب می‌شود. در کنار آن، لیگندین به‌عنوان یک پلیمر طبیعی آروماتیک با گستره وسیعی از ویژگی‌ها، از جمله خاصیت آنتی‌اکسیدانی، رفتار تا حدی آب‌گریز و نقش تقویتی ساختاری، قادر است بر ویژگی‌های رئولوژیکی، رفتار چاپ‌پذیری و عملکرد مکانیکی داربست‌های تولیدشده اثر معنی‌دار بگذارد. پلی‌وینیل الکل (PVA) نیز با توانایی تشکیل هیدرو ژل‌های پایدار، انعطاف‌پذیری مناسب و قابلیت ایجاد شبکه‌های منسجم، نقش تکمیلی مهمی در بهبود پایداری، یکنواختی و یکپارچگی ساختار داربست ایفا می‌کند. با توجه به ضرورت بهره‌گیری از مواد زیست‌تخریب‌پذیر و تجدیدشونده در ساخت داربست‌های مهندسی بافت، این پژوهش بر بررسی دقیق اثر مقادیر مختلف لیگندین در سیستم نانو سلولز PVA/تمرکز دارد و هدف آن بررسی تأثیر درصد لیگندین بر پایداری ساختاری، تغییر رفتار شیمیایی، خواص جذب آب، میزان ترشوندگی و در نهایت عملکرد زیست‌تخریب‌پذیری داربست‌ها می‌باشد تا ترکیب بهینه برای تولید داربست‌های کارآمد و قابل استفاده در کاربردهای بالینی و تحقیقاتی شناسایی شود.

مواد و روشها: در این مطالعه، داربست‌های سه‌بعدی PVA/نانو سلولز/لیگندین با درصدهای مختلف لیگندین (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد) با استفاده از چاپگر زیستی سه‌بعدی تهیه شدند. مورفولوژی آن‌ها با SEM، ترکیب شیمیایی با FTIR، رفتار رطوبتی با آزمون جذب آب و مقاومت سطحی با اندازه‌گیری زاویه تماس بررسی شد و زیست‌تخریب‌پذیری نمونه‌ها نیز طی سه ماه در بافر فسفات در دمای ۳۷ درجه سلسیوس ارزیابی گردید.

نتایج: نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهند که درصد لیگندین نقش تعیین‌کننده‌ای در مورفولوژی، خواص رطوبتی، زیست‌تخریب‌پذیری و زاویه تماس داربست‌های PVA/نانو سلولز دارد. تصاویر SEM نشان دادند که در غلظت‌های کم لیگندین، شبکه PVA/نانو سلولز یکنواخت و پایدار باقی می‌ماند و فیبرها به خوبی با ماتریس ترکیب شده‌اند، اما با افزایش لیگندین به ۳۰ درصد، تجمعات بزرگ و جدایش فازی ظاهر شد که پیوستگی ساختاری را کاهش داد. تحلیل FTIR نشان

داد که لیگنین با ایجاد پیوندهای هیدروژنی جدید و پوشش بخشی از نانو سلولز، باعث افزایش سازگاری بین فازهای و بهبود پایداری شبکه کامپوزیتی می‌شود. در آزمون جذب آب، افزایش درصد لیگنین منجر به کاهش ظرفیت جذب آب و کاهش نرخ اشباع شد، زیرا لیگنین آب‌گریز و اسید سیتریک با ایجاد استریفیکاسیون از نفوذ آب جلوگیری کردند. همچنین، زاویه تماس نمونه‌ها با افزایش لیگنین افزایش یافت که نشان‌دهنده بهبود مقاومت سطحی و کاهش آب‌دوستی کامپوزیت است. نتایج زیست‌تخریب‌پذیری نیز تأکید می‌کنند که لیگنین با ساختار آروماتیک خود، نرخ تخریب را کاهش می‌دهد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد افزودن لیگنین در کامپوزیت PVA/نانو سلولز موجب بهبود چسبندگی و یکپارچگی ماتریس در غلظت‌های پایین و کاهش جذب آب و افزایش آب‌گریزی می‌شود، اما در غلظت‌های بالا باعث جدایش فاز و کاهش پیوستگی ساختاری می‌گردد. ترکیب بهینه لیگنین و نانو سلولز تعادل بین پایداری ساختاری و نرخ زیست‌تخریب‌پذیری را فراهم می‌کند. بر اساس نتایج، ترکیب حاوی ۲۰ درصد لیگنین بهترین تعادل میان پایداری ساختاری، جذب آب و زیست‌تخریب‌پذیری را نشان داد و می‌تواند به‌عنوان گزینه‌ای مناسب برای توسعه داربست‌های زیستی در مهندسی بافت پیشنهاد شود.

واژه‌های کلیدی: لیگنین، نانو سلولز، PVA، پرینت سه بعدی، اسید سیتریک، زیست‌تخریب‌پذیر.

مقدمه

پلیمرهای سنتزی را داشته و امکان بارگذاری سلول‌ها و فاکتورهای رشد را فراهم می‌کند [۳].

هر بافت بدن خواص زیستی و مکانیکی خاص خود را دارد. برای نمونه بافت استخوان نیازمند استحکام و تخلخل مناسب است، در حالی که غضروف به بستری نرم و آب‌دوست برای کندروسیت‌ها نیاز دارد؛ بنابراین انتخاب مواد زیستی مناسب باید متناسب با نوع بافت انجام شود [۴]. مواد مورد استفاده در داربست‌ها شامل مواد طبیعی و سنتزی است و ترکیب آن‌ها می‌تواند خواص زیستی و مکانیکی مطلوبی ایجاد کند. در این میان، نانو سلولز به دلیل استحکام بالا، زیست‌سازگاری و ساختار نانوفیبری مشابه ماتریکس خارج سلولی^۲ یکی از گزینه‌های مهم برای داربست‌هاست و از رشد سلول‌های بنیادی، استئوبلاست و کندروسیت پشتیبانی می‌کند [۵]. لیگنین نیز با ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی و گروه‌های فنولی واکنش‌پذیر، توانایی اصلاح شیمیایی و تقویت زیست‌فعالیت داربست‌ها را دارد و در کنار نانو سلولز موجب بهبود رئولوژی و عملکرد چاپ می‌شود [۶]. با وجود ویژگی‌های ارزشمند لیگنین مانند خاصیت آنتی‌اکسیدانی و قابلیت اصلاح شیمیایی، استفاده از آن در داربست‌های مهندسی بافت با چالش‌هایی

مهندسی بافت طی دو دهه اخیر به‌عنوان یکی از محورهای اصلی پزشکی بازساختی مطرح شده و هدف آن بازسازی یا ترمیم بافت‌های آسیب‌دیده با استفاده از سلول‌ها، داربست‌های سه‌بعدی و محرک‌های بیوشیمیایی است. افزایش بیماری‌ها، صدمات شدید و محدودیت پیوند اعضا، اهمیت توسعه داربست‌های کارآمد را افزایش داده است. داربست‌ها با شبیه‌سازی ماتریکس خارج سلولی، بستری مناسب برای چسبندگی، تکثیر و تمایز سلول‌ها فراهم می‌سازند [۱].

برای ساخت داربست‌ها، روش‌هایی مانند الکتروریسی، انجماد-خشک‌کردن، لیتوگرافی و انواع چاپ سه‌بعدی به کار می‌روند. در میان این روش‌ها، چاپ مستقیم جوهر^۱ به دلیل کنترل رئولوژی، امکان استفاده از جوهرهای زیستی، تولید ساختارهای متخلخل و کار در دمای اتاق جایگاه ویژه‌ای دارد [۲]. این روش با اکستروژن کنترل‌شده هیدروژل‌ها و پلیمرهای زیستی، امکان ایجاد داربست‌های متخلخل با استحکام و انعطاف‌پذیری قابل تنظیم را فراهم می‌کند و برای بازسازی بافت‌هایی مانند استخوان، غضروف و پوست بسیار مناسب است. این روش همچنین قابلیت ترکیب نانو ساختارها، مواد طبیعی و

² Extracellular Matrix

¹ Direct Ink Writing (DIW)

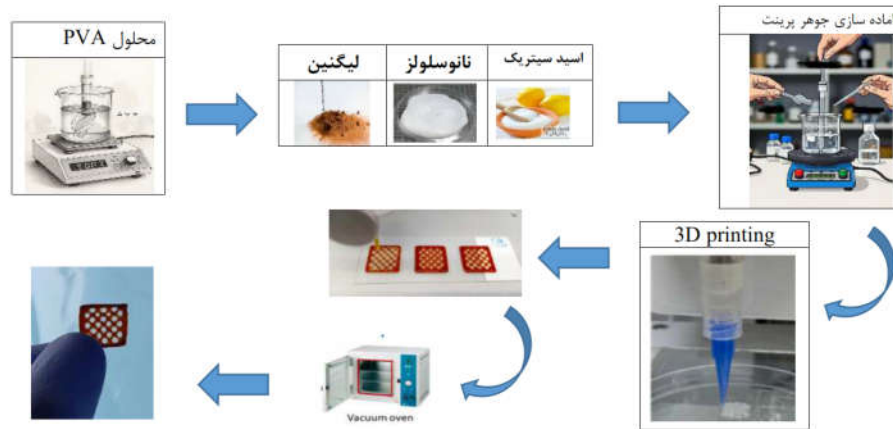
مواد و روش‌ها

در این پژوهش، لیگنین کرافت پودری با رنگ قهوه‌ای و دانسیته ۱/۳ گرم بر میلی‌لیتر با خلوص بیش از ۹۵ درصد از شرکت سیگما - آلد ریچ خریداری شد. نانوفیبرسلولز با ابعاد متوسط ۵۰-۱۰۰ نانومتر و طول چند میکرون از شرکت دانش‌بنیان نانو نوین پلیمر تهیه گردید. پلی‌وینیل الکل با وزن مولکولی متوسط (۸۹ تا ۹۸ هزار گرم بر مول) و درصد هیدرولیز ۹۸-۹۹ درصد از شرکت مرک خریداری شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده دارای گرید آزمایشگاهی بودند و از شرکت‌های معتبر داخلی تهیه شدند. برای تهیه محلول پایه، مقدار ۱۰ گرم PVA در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شده و تحت هم زدن مغناطیسی در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت حل گردید تا محلولی شفاف و یکنواخت حاصل شود. سپس، مقادیر مختلفی از لیگنین کرافت ۱۰ درصد، ۲۰ درصد و ۳۰ درصد وزنی (نسبت به وزن خشک کل کامپوزیت) و نانو سلولز به میزان ۱۰ درصد وزنی (نسبت به وزن خشک کامپوزیت) به مخلوط اضافه شد که به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. انتخاب این درصدها با هدف بررسی اثر مقادیر مختلف لیگنین بر تولید کامپوزیت با چاپگر سه بعدی و خواص نهایی کامپوزیت از قبیل تغییر خواص شیمیایی و فیزیکی و زیست‌تخریب‌پذیری انجام گرفت. در انتها محلول اسید سیتریک با غلظت ۲۰ درصد اضافه گردید. ترکیب حاصل از تیمار به مدت نیم ساعت بر روی همزن مخلوط شد و به سرنگ ماشین چاپ سه بعدی منتقل گردید.

برای تهیه داربست‌های سه‌بعدی، از یک چاپگر زیستی سه‌بعدی مدل (Biox -Cellink, Sweden) استفاده شد. جوهرهای زیستی آماده شده در سرنگ‌های مخصوص ریخته شده و با استفاده از نازل ۰/۳۶ میلی‌متری در دمای محیط و فشار ۷۰ کیلو پاسکال روی صفحات پتری استریل چاپ شدند. الگوی چاپی به صورت ساختار شطرنجی با منافذ ۳۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر طراحی شد (شکل ۱). داربست‌های چاپ‌شده درون آن با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند تا شبکه‌سازی در آن انجام شود. سپس برای آزمون‌های بعدی در شرایط استریل نگهداری شدند.

همراه است. ماهیت آروماتیک و نسبتاً آب‌گریز لیگنین می‌تواند موجب ناسازگاری با ماتریس‌های هیدروفیلی مانند نانو سلولز و PVA شود و در صورت استفاده در مقادیر بالا، خطر تجمع ذرات و جدایش فاز وجود دارد. این موضوع می‌تواند بر یکنواختی ساختار تأثیر منفی بگذارد؛ بنابراین، تعیین درصد بهینه لیگنین برای دستیابی به تعادل میان خواص شیمیایی و زیستی داربست‌ها ضروری است.

از میان پلیمرهای سنتزی، پلی‌وینیل الکل (PVA) به علت زیست‌سازگاری، تشکیل هیدروژل پایدار و خواص مکانیکی مناسب، یکی از پرکاربردترین گزینه‌ها در داربست‌سازی است [۱۷]. ترکیب PVA با نانو سلولز باعث تقویت استحکام، مدول و تخلخل داربست می‌شود و افزودن لیگنین نیز ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی و زیست‌فعال آن را افزایش می‌دهد. در نهایت، ترکیب سه‌گانه نانو سلولز/PVA/لیگنین یک سیستم چند فازی کارآمد ایجاد می‌کند که زیست‌تخریب‌پذیر، زیست‌سازگار و مناسب برای بازسازی بافت‌هایی مانند استخوان، غضروف و پوست است. این ترکیب با شباهت ساختاری به ماتریکس خارج سلولی، خواص مکانیکی مناسب و فعالیت آنتی‌اکسیدانی، گزینه‌ای امیدبخش برای کاربردهای پزشکی بازساختی و چاپ سه‌بعدی بافت‌ها محسوب می‌شود. با وجود مطالعات متعدد در زمینه استفاده از نانو سلولز و PVA در داربست‌های زیستی، بررسی اثر مقادیر مختلف لیگنین بر ویژگی‌های ساختاری، شیمیایی و عملکردی این داربست‌ها کمتر مورد توجه قرار گرفته است. بیشتر پژوهش‌ها تنها به استفاده از لیگنین به‌عنوان افزودنی یا عامل تقویت‌کننده پرداخته‌اند، بدون آنکه تأثیر درصدهای متفاوت آن بر یکنواختی شبکه، رفتار رطوبتی و زیست‌تخریب‌پذیری به‌طور جامع ارزیابی شود. این مطالعه با تمرکز بر این شکاف، تلاش دارد ترکیب بهینه لیگنین/نانو سلولز/PVA را برای کاربردهای بالینی و تحقیقاتی ارزیابی و شناسایی کند. در این تحقیق به منظور بهینه‌سازی فرایند تولید داربست‌های مبتنی بر مواد زیست‌تخریب‌پذیر و تجدیدشونده، اثر مقدار لیگنین بر کارایی تولید و خواص این داربست‌ها مورد بررسی قرار گرفته است تا بهترین ترکیب شناسایی گردد.



شکل ۱- مراحل ساخت و تصویری از نمونه‌های نهایی

سه نمونه از هر ترکیب انتخاب و با استفاده از این دستگاه، قطره آب روی داربست‌ها انداخته و بعد از پنج ثانیه، از آن تصویر گرفته شد [۸].

آزمون تخریب پذیری و بررسی کاهش وزن مطابق با استاندارد ASTM-F1635 انجام شد. سه نمونه از هر ترکیب داربست با اندازه‌های یکسان بریده و وزن آن‌ها با استفاده از یک ترازوی دیجیتال تا پنج رقم اعشار تعیین شد. نمونه‌ها در لوله‌های شیشه‌ای جداگانه قرار داده و محلول بافر فسفات به میزان ۱۰۰ برابر وزن نمونه به آن اضافه شد و نمونه‌ها در دمای ۳۷ درجه سلسیوس برای مدت یک ماه غوطه‌ور شدند. در بازه زمانی یک‌هفته‌ای، نمونه‌ها از داخل محلول خارج شده، وزن آن‌ها بعد از خشک شدن کامل در دسیکاتور اندازه‌گیری کرده و از این مقادیر برای تعیین میزان تخریب هر یک از داربست‌ها استفاده شد [۹].

نتایج و بحث

نتایج بررسی تصاویر SEM نمونه‌ها نشان داد که نمونه بدون لیگنین دارای سطحی صاف، یکنواخت و بدون هرگونه توده یا نقص قابل مشاهده است (شکل ۲- الف). این ساختار همگن نشان می‌دهد که نانو سلولز و PVA به‌خوبی با یکدیگر ترکیب شده‌اند و حضور اسید سیتریک نیز با ایجاد پیوندهای شیمیایی بین زنجیره‌ها به پایداری و انسجام این ماتریس کمک کرده است. در این شرایط، شبکه پلیمری منسجم است و نشانه‌ای از جدایش فاز دیده نمی‌شود. البته، به اندازه بسیار اندکی از ذرات نانو سلولز با PVA ذرات اتصال برقرار نکرده مشاهده شد

به منظور مطالعه مورفولوژی داربست‌های PVA/نانو سلولز و لیگنین از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (مدل Thermo Fisher/Phenom-Wor, Phenom XL G2 Desktop) ساخت هلند استفاده شد. به این منظور، داربست‌ها به مدت ۱۲۰ ثانیه و تحت جریان ۱۰ میلی‌آمپر با پلا پوشش داده شدند و سپس تحت ولتاژ ۱۵-۱۰ کیلوولت از نمونه‌ها تصویربرداری شد. همچنین به منظور شناسایی و بررسی شیمیایی داربست‌های تولیدی از طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ بر سانتیمتر و با نرخ روبش دو بر سانتیمتر، استفاده شد.

برای ارزیابی رفتار رطوبتی نمونه‌ها، آزمون جذب آب انجام شد. ابتدا نمونه‌ها در دمای اتاق و در شرایط خشک وزن سنجی شدند و جرم اولیه آن‌ها با دقت ۰/۰۰۱ گرم ثبت گردید. سپس نمونه‌ها در آب مقطر غوطه‌ور شدند و فرآیند جذب در بازه‌های زمانی مشخص از ۱ تا ۵۰۴ ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت. در هر بازه زمانی، نمونه‌ها از آب خارج شده، با دستمال بدون پرز سطح آن‌ها به‌صورت ملایم خشک شد و وزن مرطوب آن‌ها مجدداً اندازه‌گیری شد. این روند امکان تحلیل نرخ اولیه جذب، نقطه اشباع و پایداری ساختاری نمونه‌ها را طولانی‌مدت با محیط آبی مشخص نمود.

به‌منظور ارزیابی اثرات لیگنین بر میزان آب‌دوستی داربست‌های لیگنین/نانو سلولز/PVA، زاویه تماس با آب با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس (مدل MSE PRO Standard Contact Angle Meter/Goniometer) و طبق استاندارد ASTM D5964 تعیین شد. به این منظور،

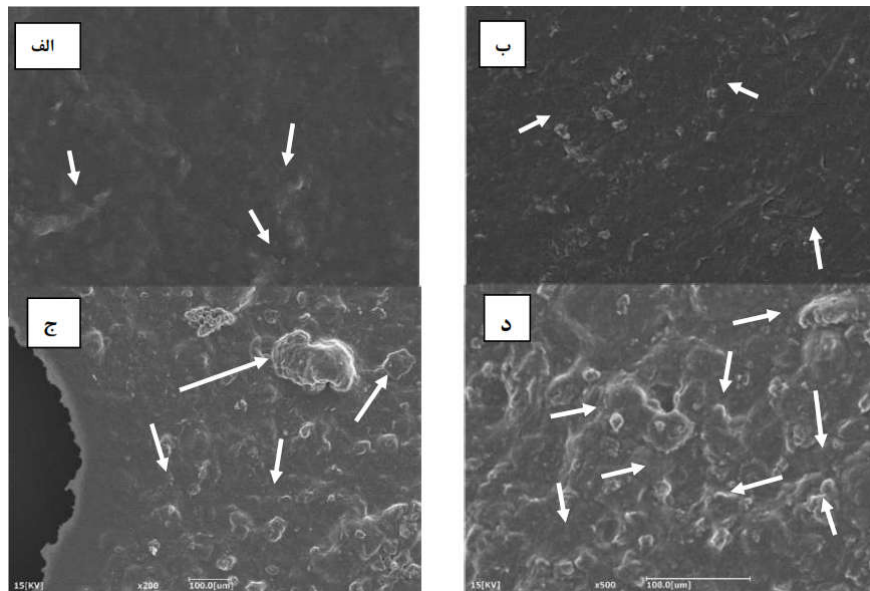
و جدایش واضح فازی از ماتریس اصلی هستند. در این حالت، شبکه پیوسته‌ی نانوفایبرسلولز تا حدی مختل می‌شود و انسجام ساختاری کاهش می‌یابد. وجود این توده‌ها معمولاً باعث افزایش شکنندگی و کاهش یکنواختی سطحی می‌شود. به‌طور کلی، مقایسه تصاویر SEM نشان می‌دهد که میزان لیگنین نقش مهمی در حفظ یا برهم‌زدن یکنواختی نانو کامپوزیت دارد. در غلظت‌های پایین، ساختار منظم و پایدار باقی می‌ماند؛ اما با افزایش لیگنین، تجمعات قابل توجهی تشکیل می‌شود و روند جدایش فازی شدت پیدا می‌کند. این نتایج با گزارش‌های علمی موجود درباره نانو کامپوزیت‌های زیستی حاوی لیگنین مطابقت دارد و اهمیت کنترل مقدار لیگنین در تولید مواد با ساختار مناسب و خواص مطلوب را تأیید می‌کند. علاوه بر ترکیب مواد، تنظیم دقیق پارامترهای چاپ سه‌بعدی مانند فشار تزریق، قطر نازل، سرعت حرکت هد و الگوی لایه گذاری نقش مهمی در توزیع یکنواخت لیگنین و نانو سلولز دارد. بهینه‌سازی این شرایط می‌تواند از تجمعات موضعی جلوگیری کرده و انسجام ساختاری داربست را افزایش دهد؛ بنابراین، کنترل هم‌زمان ترکیب مواد و شرایط چاپ، راهکار مؤثری برای دستیابی به داربست‌های پایدار و یکنواخت محسوب می‌شود.

به‌منظور ارزیابی برهم‌کنش‌های شیمیایی میان لیگنین، نانو سلولز و PVA، آزمون طیف‌سنجی FTIR نمونه‌های کامپوزیتی شامل چهار درصد وزنی مختلف لیگنین (۰، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد) انجام شد (شکل ۳). تحلیل طیفی در بازه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ نشان داد که با افزایش مقدار لیگنین، تغییرات قابل توجهی در شدت و موقعیت باندهای مشخصه رخ می‌دهد که نشان‌دهنده حضور گروه‌های عاملی اصلی لیگنین و همچنین وقوع برهم‌کنش‌های شیمیایی میان اجزای سازنده کامپوزیت است.

(فلش‌ها در شکل ۲-۱). Panicker و همکاران (۲۰۲۲) نیز در بررسی‌های ریزساختاری خود گزارش کرده‌اند که رزین مبتنی بر PVA، اسید سیتریک و لیگنین به صورت پوششی یکنواخت و پیوسته بر سطح الیاف نانو سلولز تشکیل می‌دهد [۱۰]. این توزیع همگن و چسبندگی مناسب بین فازها که در تصاویر SEM بدون هرگونه نشانه‌ای از جدایش فاز مشاهده شد، نقش مهمی در افزایش انسجام و یکپارچگی ماتریس کامپوزیتی دارد.

با افزودن مقدار متوسطی از لیگنین (حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد)، تغییراتی در سطح نمونه مشاهده شد (شکل ۲-ب و ۲-ج). در این نمونه‌ها، سطح کمی زبرتر شده و بخش‌هایی با ظاهر روشن‌تر یا متراکم‌تر دیده می‌شود که نشان‌دهنده وجود تجمعات کوچک لیگنین در داخل ماتریس نانو سلولز/PVA است. علت این موضوع تفاوت در طبیعت شیمیایی لیگنین نسبت به دو جزء دیگر است. لیگنین ساختاری نسبتاً آب‌گریز دارد و به همین دلیل نمی‌تواند مانند نانو سلولز و PVA به‌طور کامل در شبکه پلیمری پخش شود؛ بنابراین بخشی از آن به شکل توده‌های کوچک در سطح یا داخل نمونه ظاهر می‌شود که آغاز جدایش فاز را نشان می‌دهد. بر طبق گزارش Yang و همکاران (۲۰۲۰)، افزودن لیگنین در مقادیر متوسط موجب زبرتر شدن سطح و ظهور نواحی روشن و متراکم در تصاویر SEM نسبت به نمونه‌های مشابه این تحقیق شده است که بیانگر تشکیل تجمعات موضعی لیگنین و آغاز جدایش فاز است. این پدیده به دلیل ماهیت آب‌گریزی لیگنین و ناسازگاری آن با شبکه هیدروفیلی نانو سلولز/PVA رخ می‌دهد [۱۱].

در نمونه‌هایی که مقدار لیگنین به ۳۰ درصد افزایش یافته، این ناهمگنی سطحی بیشتر و آشکارتر می‌شود (شکل ۲-د). در این تصاویر، توده‌های بزرگ‌تر و گوی مانند مشاهده می‌شود که اندازه آن‌ها حدود یک تا چند میکرون است. این توده‌ها نشان‌دهنده تجمع زیاد لیگنین

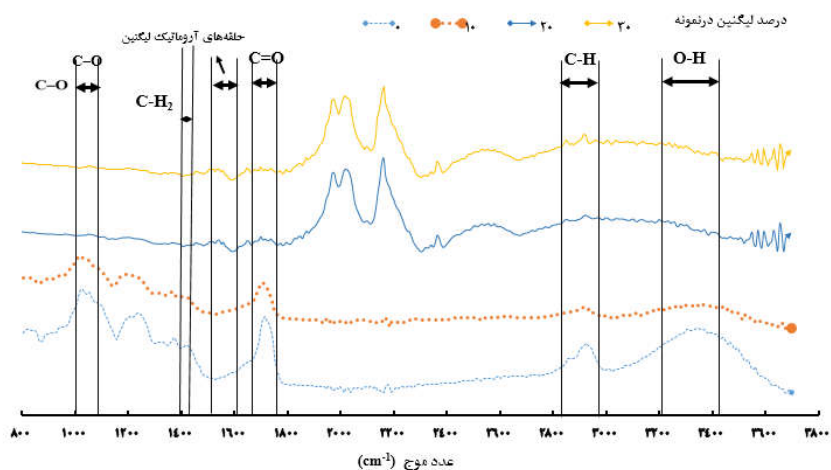


شکل ۲- نمونه‌های بدون لیگنین (الف)، نمونه‌های با ۱۰ درصد لیگنین (ب)، نمونه‌های با ۲۰ درصد لیگنین (ج) و نمونه‌های با ۳۰ درصد لیگنین (د).

۱۷۲۰-۱۷۴۰ مشاهده شد که با افزایش لیگنین شدت آن به شکل قابل توجهی افزایش می‌یابد. این باند مرتبط با ارتعاش کششی گروه کربونیل ($C=O$) است و حضور یا تشدید آن بیانگر وجود گروه‌های کربوکسیل و استری لیگنین و نیز احتمال وقوع واکنش‌های محدود استریفیکاسیون میان لیگنین و زنجیره‌های PVA یا نانو سلولز می‌باشد. این تغییر یکی از شواهد قوی تشکیل پیوندهای شیمیایی جدید در ساختار کامپوزیت است. باندهای مرتبط با اسکلت ارتعاشی حلقه‌های آروماتیک لیگنین در ناحیه $1590-1610\text{ cm}^{-1}$ و حدود 1510 cm^{-1} نیز با افزایش درصد لیگنین به شکل واضحی تقویت شده‌اند. افزایش شدت این باندها، حضور فاز آروماتیک لیگنین و توزیع موفق آن در ماتریس پلی‌ساکاریدی را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد که بخش آروماتیک بدون تشکیل پیوند قوی با شبکه، بیشتر نقش تضعیف‌کننده ساختار هیدروژنی را دارد. از سوی دیگر، کاهش نسبی شدت باندهای $C-O-C$ گلیکوزیدی و ارتعاشات $C-O$ در ناحیه $1020-1050\text{ cm}^{-1}$ در نمونه‌های دارای لیگنین (به‌ویژه ۲۰ و ۳۰ درصد)، حاکی از آن است که سطح نانو سلولز توسط لیگنین پوشش یافته و از میزان تحرک ارتعاشی گروه‌های گلیکوزیدی کاسته شده است.

نخستین و مهم‌ترین تغییر طیفی مربوط به باند گسترده کششی $O-H$ در ناحیه $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ است. در نمونه فاقد لیگنین این باند شدت و پهنای بیشتری دارد که بیانگر وجود ترکیبات غنی از پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل نانو سلولز و PVA است. با افزایش درصد لیگنین، شدت این باند کاهش یافته و پهنای آن محدودتر می‌گردد. این پدیده نشان می‌دهد که گروه‌های فنولی و الکلی لیگنین در ایجاد پیوندهای هیدروژنی جدید با نانو سلولز و PVA مشارکت کرده و در نتیجه، بخشی از هیدروکسیل‌های آزاد موجود کاهش می‌یابد. این تغییر را می‌توان به افزایش سازگاری شیمیایی میان ماتریس پلیمری و لیگنین نسبت داد. مطابق با یافته‌های Yang و همکاران (۲۰۲۰)، تغییرات مشابهی در باند گسترده $O-H$ مشاهده شده است، افزودن لیگنین باعث کاهش شدت و تیز شدن این باند می‌شود که بیانگر تشکیل پیوندهای هیدروژنی جدید و کاهش هیدروکسیل‌های آزاد در شبکه نانو سلولز/PVA است [۱۱].

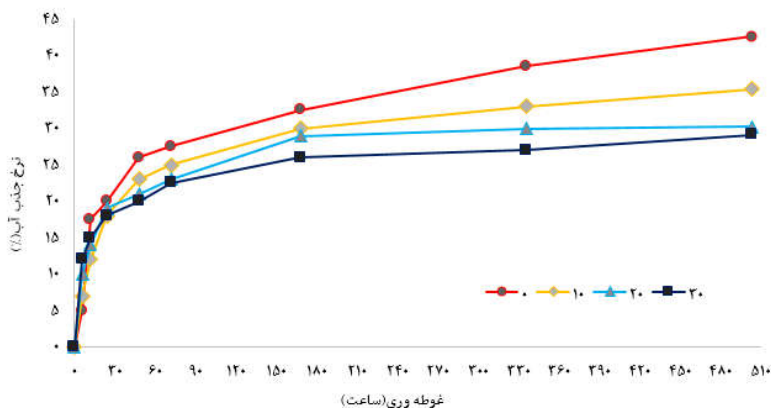
افزایش درصد لیگنین همچنین موجب تقویت باندهای مرتبط با ارتعاشات $C-H$ آلیفاتیک در ناحیه $2850-2920\text{ cm}^{-1}$ شده است. این موضوع با توجه به حضور زنجیره‌های آلکیلی متصل به واحدهای آروماتیک لیگنین توجیه‌پذیر می‌باشد. مهم‌ترین تغییر طیفی در ناحیه cm^{-1}



شکل ۳- طیف جذبی FTIR کامپوزیت‌های نانو سلولز-لیگنین/PVA و بدون لیگنین و با درصد‌های مختلف

آب می‌شود. نمونه‌هایی با لیگنین بیشتر تعادل جذب آب پایین‌تر و نرخ اشباع آهسته‌تری نشان می‌دهند؛ بنابراین، کنترل درصد لیگنین و استفاده از اسید سیتریک به‌عنوان عامل استریفیکاسیون، ابزارهای مناسبی برای تنظیم رطوبتی کامپوزیت‌های زیستی در کاربردهای مهندسی بافت و بسته‌بندی زیست سازگار هستند. بر اساس یافته‌های Phansamarng و همکاران (۲۰۲۴)، افزایش سهم لیگنین در کامپوزیت PVA به کاهش محسوس جذب آب منجر می‌شود؛ بنابراین نمونه‌هایی که حاوی لیگنین بیشتری هستند، مقدار تعادل جذب آب کمتر و نرخ اشباع آب آهسته‌تری دارند [۱۲].

در آزمون‌های جذب آب اسکلت‌های ساخته شده، نانو سلولز به دلیل فراوانی گروه‌های هیدروکسیل ظرفیت جذب آب بالایی دارد و معمولاً سینتیک جذب سریعی را نشان می‌دهد (شکل ۴). حضور لیگنین که ساختاری آروماتیک و نسبتاً هیدروفوبیکی دارد، عملکرد جذب آب را کاهش می‌دهد و زمان تعادل را تغییر می‌دهد. کاهش ظرفیت جذب آب با افزایش درصد لیگنین (از ۰ تا ۳۰ درصد) عمدتاً ناشی از کاهش تعداد گروه‌های هیدروفیلی قابل‌دسترسی و افزایش فاز هیدروفوبیک در ماتریس است (شکل ۴). از طرف دیگر، استریفیکاسیون با اسید سیتریک با مصرف گروه‌های هیدروکسیل و تشکیل پیوند استری موجب کاهش نفوذپذیری آب و کاهش مقدار تعادل جذب

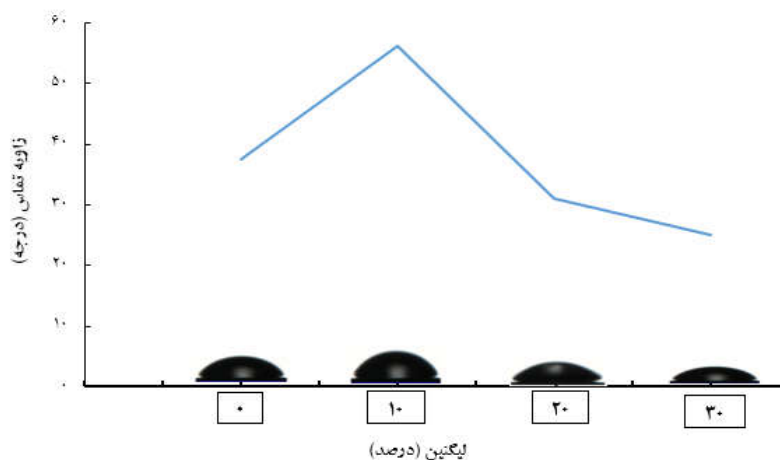


شکل ۴- درصد جذب آب کامپوزیت‌های نانو سلولز-لیگنین/PVA

کامپوزیتی، زاویه تماس افزایش یافته و بهبود مقاومت در برابر جذب آب مشاهده می‌شود [۱۶].

با این حال، افزودن لیگنین یا نانو سلولز می‌تواند از طریق تغییر انرژی سطحی و کاهش قابلیت نفوذ آب، زاویه تماس را افزایش دهد. پژوهش‌ها نشان می‌دهند که افزودن لیگنین اصلاح‌نشده معمولاً افزایش متوسط در زاویه تماس ایجاد می‌کند، اما لیگنین اصلاح‌سطحی یا نانو سلولز هیدروفوب‌شده می‌تواند نقش قوی‌تری در افزایش زاویه تماس کامپوزیت‌های PVA داشته باشد. این به دلیل تغییر ساختار سطح داربست، کاهش تعداد گروه‌های آزاد هیدروکسیل قابل برقراری پیوند هیدروژنی و افزایش ناهمواری سطحی است که منجر به کاهش انرژی سطح و بهبود خواص ممانعت‌کنندگی در برابر رطوبت می‌شود. در یک مطالعه Tian و همکاران (۲۰۲۴)، با افزودن لیگنین به ماتریس PVA، فیلم‌های کامپوزیتی تهیه شد که سطح آن‌ها به‌طور قابل توجهی آب‌گریز شد و زاویه تماس آب بیش از ۹۰ درجه گزارش شد [۱۷]. این نتایج نشان می‌دهد که حضور لیگنین در مقادیر مناسب می‌تواند مقاومت کامپوزیت‌ها در برابر نفوذ آب و تورم را افزایش دهد و خواص سطحی آن‌ها را بهبود بخشد؛ بنابراین، افزودن لیگنین راهکار مؤثری برای افزایش آب‌گریزی و بهبود عملکرد کامپوزیت‌های PVA محسوب می‌شود.

در شکل ۵، زاویه تماس نمونه‌ها که به عنوان یکی از شاخص‌های کلیدی تعیین میزان آب‌دوستی یا آب‌گریزی سطح، نقش مهمی در تحلیل رفتار مواد زیستی و کامپوزیت‌های پلیمری دارد، ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار لیگنین، زاویه تماس نمونه‌ها ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. Akshaya و همکاران (۲۰۲۵) گزارش کردند، در مواد نانو سلولزی، به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل متعدد و ساختار فیبری با سطح ویژه بالا، زاویه تماس معمولاً پایین (حدود ۲۰ تا ۶۰ درجه) است که نشان‌دهنده تمایل شدید به جذب آب و تشکیل پیوندهای هیدروژنی گسترده با مولکول‌های آب است [۱۳]. در مطالعه‌ای Guo و همکاران (۲۰۲۵) دریافتند که پلیمر PVA به‌طور ذاتی آب‌دوست است و زاویه تماس آن معمولاً کمتر از ۵۰ درجه می‌باشد [۱۴]. در مورد لیگنین، ماهیت آروماتیک و حضور حلقه‌های فنولی موجب رفتار نسبتاً هیدروفوب‌تر در مقایسه با نانو سلولز و PVA می‌شود [۱۵]. ذرات لیگنین دارای زاویه تماس بیشتری است و افزودن آن به ماتریس پلیمری می‌تواند تمایل سطحی کامپوزیت به جذب آب را کاهش دهد. مطالعات Mobredi و همکاران (۲۰۲۴) نشان داده‌اند که با افزایش وزنی درصد لیگنین در داربست‌های

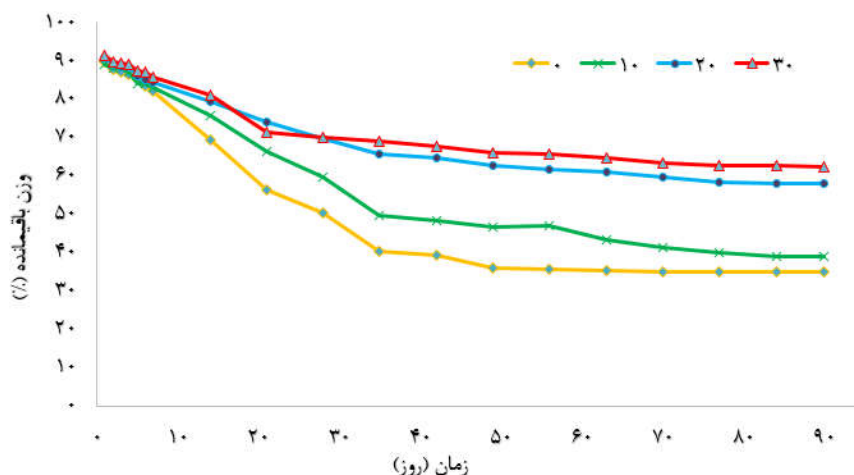


شکل ۵- زاویه تماس کامپوزیت‌های نانو سلولز-لیگنین/PVA

گلوکوزیدی ۱,4- β ، به صورت مرحله به مرحله به الیگوساکاریدها و در نهایت گلوکز هیدرولیز شده و بنابراین معمولاً نرخ تخریب بالایی نشان می‌دهد. در مقابل، لیگنین دارای شبکه‌ی آروماتیکی نامنظم با پیوندهای مقاوم C-C و C-O-C است؛ از این رو، سرعت تخریب لیگنین به طور ذاتی کندتر است. PVA بسته به درجه هیدرولیز و میزان پیوندهای عرضی، می‌تواند از پلیمر نسبتاً قابل تجزیه تا ساختار با پایداری قابل توجه تغییر یابد. بر این اساس، ترکیب این سه فاز در یک ساختار کامپوزیتی، امکان تنظیم مهندسی تعادل میان استحکام، پایداری محیطی و نرخ زیست‌تخریب را فراهم می‌سازد؛ به گونه‌ای که افزایش نانو سلولز موجب تسریع تخریب، افزودن لیگنین به کنترل ساختار کمک کرده و تنظیم شبکه‌ای شدن PVA نقش تعیین‌کننده در مقاومت و زمان پایداری کامپوزیت دارد. Cao و همکاران (۲۰۲۴) به وضوح مشاهده کردند که داربست‌های کامپوزیتی PVA با نانو سلولز حاوی لیگنین در مقایسه با نمونه‌های بدون لیگنین، نفوذ آب و خواص نفوذپذیری آب بهبود یافته (یعنی مقاومت بهتر در برابر آب) را نشان دادند [۱۸].

نانو سلولز به دلیل منشأ سلولزی، سرعت تخریب را افزایش می‌دهد، در حالی که لیگنین با ساختار آروماتیک و مقاوم خود، نرخ تخریب را کاهش می‌دهد و موجب پایداری نسبی ماتریس می‌شود. PVA، بسته به وزن مولکولی و درجه اتصالات متقابل، می‌تواند اثر لیگنین را تعدیل کند و تعادلی بین تخریب سریع و حفظ ساختار ایجاد نماید. نتایج نشان می‌دهند که ترکیب مناسب این سه ماده می‌تواند کامپوزیت‌هایی با زمان تخریب قابل کنترل تولید کند (شکل ۶).

مواد نانو سلولزی، لیگنینی و PVA هر سه به عنوان پلیمرهای زیستی، قابلیت تجزیه در محیط طبیعی را دارند، اما مکانیسم و سرعت تخریب آن‌ها متفاوت است. مواد پایه زیستی نانو سلولزی، لیگنینی و PVA از نظر رفتار زیست‌تخریب‌پذیری، مسیرهای تجزیه و نرخ افت خواص ساختاری، با وجود ریشه مشترک زیستی، تفاوت‌های بنیادین دارند که در طراحی و مهندسی کامپوزیت‌های مورد استفاده در زیست مهندسی و کاربردهای محیط‌زیست محور حائز اهمیت است. نانو سلولز به دلیل ساختار پلی‌ساکاریدی خطی و وجود پیوندهای



شکل ۶- درصد وزن باقیمانده کامپوزیت‌های نانو سلولز/لیگنین/PVA بعد از ۹۰ روز غوطه‌وری

نتیجه‌گیری

تجمع ذرات لیگنین تطابق دارد. این نتایج نشان می‌دهد که لیگنین علاوه بر تغییر مورفولوژی، نقش مؤثری در تنظیم انرژی سطحی و رفتار تر شونده‌ی داربست ایفا می‌کند. به‌طور کلی، یافته‌ها نشان می‌دهد که ترکیب بهینه لیگنین در محدوده‌ی ۱۰-۲۰ درصد تعادل میان ساختار، تعاملات شیمیایی مناسب، کنترل جاذبه‌ی رطوبتی و بهبود ویژگی‌های سطحی را فراهم کند. در مقابل، مقادیر بالاتر (۳۰ درصد) اگرچه موجب افزایش زاویه تماس و کاهش جذب آب می‌شود، اما به دلیل تجمع لیگنین و ایجاد فاز جداگانه، انسجام شبکه را تا حدی کاهش می‌دهد. این نتایج اهمیت انتخاب درصد مناسب لیگنین را در طراحی داربست‌های زیستی مبتنی بر نانو سلولز/PVA تأیید کرده و مسیر مناسبی برای توسعه‌ی کامپوزیت‌های پایدار، قابل تنظیم و کارآمد در حوزه مهندسی بافت ارائه می‌دهد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، پیشنهاد می‌شود در مطالعات آینده آزمایش‌های مکانیکی (مانند آزمون کشش، فشردگی و مدول الاستیسیته) و ارزیابی‌های بیولوژیکی (شامل بررسی چسبندگی، تکثیر و تمایز سلول‌ها بر روی داربست‌ها) انجام گیرد تا ارتباط میان ویژگی‌های ساختاری و عملکرد زیستی این کامپوزیت‌ها به‌طور کامل مشخص شود. چنین بررسی‌هایی می‌تواند مسیر توسعه‌ی داربست‌های زیستی با کارایی بالاتر و قابلیت استفاده در کاربردهای بالینی را هموار سازد.

منابع

- [1] Abdelaziz, A.G., Nageh, H., Abdo, S.M., Abdalla, M.S., Amer, A.A., Abdal-Hay, A. and Barhoum, A., 2023. A review of 3D polymeric scaffolds for bone tissue engineering: principles, fabrication techniques, immunomodulatory roles, and challenges. *Bioengineering*, 10(2), p.204.
- [2] Baniasadi, H., Abidnejad, R., Fazeli, M., Lipponen, J., Niskanen, J., Kontturi, E., Seppälä, J. and Rojas, O.J., 2024. Innovations in hydrogel-based manufacturing: A comprehensive review of direct ink writing technique for biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 324, p.103095.
- [3] Rossi, A., Pescara, T., Gambelli, A.M., Gaggia, F., Asthana, A., Perrier, Q., Basta, G., Moretti, M., Senin, N., Rossi, F. and Orlando, G., 2024. Biomaterials for extrusion-based bioprinting and biomedical applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 12, p.1393641.

نتایج این پژوهش نشان داد که مقدار لیگنین نقش تعیین‌کننده‌ای در مورفولوژی، رفتار شیمیایی، خواص رطوبتی و ویژگی‌های سطحی کامپوزیت‌های PVA/نانو سلولز دارد. بررسی تصاویر SEM مشخص کرد که در غلظت‌های پایین لیگنین، ساختار کامپوزیت یکنواخت بوده و نانو سلولز و PVA به‌طور مؤثری شبکه‌ای پایدار و همگن تشکیل می‌دهند. این یکنواختی در نمونه‌های فاقد لیگنین یا حاوی ۱۰ درصد لیگنین در بالاترین سطح خود قرار داشت. با افزایش مقدار لیگنین به محدوده ۱۰ تا ۲۰ درصد، نخستین نشانه‌های تجمع موضعی و افزایش زبری سطح مشاهده شد؛ اما انسجام شبکه همچنان حفظ شده بود. در غلظت‌های بالاتر (۳۰ درصد) توده‌های قابل توجه لیگنین تشکیل شد که نشان‌دهنده‌ی جدایش فازی و کاهش یکپارچگی ساختاری است. تحلیل FTIR نیز نشان داد که افزودن لیگنین صرفاً یک اختلاط فیزیکی نیست، بلکه منجر به تغییرات معنی‌دار در باندهای O-H، C=O و گروه‌های آروماتیک می‌شود. کاهش پهنای باند O-H و تقویت باندهای کربونیل و آروماتیک نشان‌دهنده‌ی افزایش برهم‌کنش‌های شیمیایی و احتمال وقوع تعاملات استری یا پیوندهای هیدروژنی جدید میان لیگنین و ماتریس پلیمری است. این تغییرات در نمونه‌های دارای ۲۰ و ۳۰ درصد لیگنین برجسته‌تر بوده و بیانگر سازگاری شیمیایی قوی‌تر در این محدوده است. نتایج آزمون جذب آب نشان داد که وجود نانو سلولز، PVA و اتصالات عرضی ناشی از اسید سیتریک موجب ساختاری ذاتاً آب‌دوست می‌شود، اما افزودن لیگنین به‌طور تدریجی از میزان جذب آب نمونه‌ها می‌کاهد. این کاهش ناشی از ماهیت آروماتیک و نسبتاً آب‌گریز لیگنین و همچنین مصرف بخشی از گروه‌های هیدروکسیل در واکنش‌های شبکه‌ای است؛ بنابراین، تنظیم مقدار لیگنین می‌تواند ابزاری مؤثر برای کنترل رفتار رطوبتی داربست باشد. افزودن لیگنین همچنین منجر به افزایش زاویه تماس شد که نشان‌دهنده‌ی کاهش تمایل سطح به جذب آب و افزایش هیدروفوبیت سطحی است. در نمونه‌های با مقادیر پایین لیگنین، تغییر زاویه تماس محدود بود؛ اما با افزایش درصد لیگنین به ۲۰ و ۳۰ درصد، زاویه تماس به‌طور محسوس کاهش یافت که کاملاً با یافته‌های جذب آب، ساختار آروماتیک لیگنین و افزایش زبری سطح ناشی از

- nanoparticles on mechanical, antioxidant and water vapour barrier properties of glutaraldehyde crosslinked PVA films. *Polymers*, 12(6), p.1364.
- [12] Phansamarn, P., Bacchus, A., Pour, F.H., Kongvarhodom, C. and Fatehi, P., 2024. Cationic lignin incorporated polyvinyl alcohol films for packaging applications. *Industrial Crops and Products*, 221, p.119217.
- [13] Akshaya, S. and Nathanael, A.J., 2025. Influence of amino silane-modified nanocellulose on the physico-chemical and mechanical properties of alginate films. *Materials Advances*.
- [14] Guo, Z., Ma, Z. and Wang, D., 2025. Quantitative rationalization of the unexpectedly moderate water wettability of poly (vinyl alcohol) surfaces: thermodynamic evaluation and prediction of surface hydrogen bonding. *Soft Matter*, 21(13), pp.2548-2557.
- [15] Jiang, B., Jiao, H., Guo, X., Chen, G., Guo, J., Wu, W., Jin, Y., Cao, G. and Liang, Z., 2023. Lignin-based materials for additive manufacturing: chemistry, processing, structures, properties, and applications. *Advanced Science*, 10(9), p.2206055.
- [16] Mobredi, K., Miranda-Valdez, I.Y., Mäkinen, T., Koivisto, J. and Alava, M.J., 2024. A simple approach to produce hydrophobic biobased coatings using methylcellulose and organosolv lignin. *Soft Matter*, 20(28), pp.5607-5615.
- [17] Tian, R., Liu, Y., Wang, C., Jiang, W., Janaswamy, S., Yang, G., Ji, X. and Lyu, G., 2024. Strong, UV-blocking, and hydrophobic PVA composite films containing tunable lignin nanoparticles. *Industrial Crops and Products*, 208, p.117842.
- [18] Cao, X., Li, X., Wu, R., Liu, B. and Lin, W., 2024. Enhancing the performance of biodegradable lignin nanoparticle/PVA composite films via phenolation pretreatment of lignin using a novel ternary deep eutectic solvent. *Coatings*, 14(12), p.1544.
- [4] Norouzi, S., Shemshaki, N.S., Norouzi, E., Latifi, M., Azimi, B., Danti, S., Qiao, X., Miao, Y., Yang, S., Gorji, M. and Petrovic, V., 2024. Recent advances in biomaterials for tissue-engineered constructs: Essential factors and engineering techniques. *Materials Today Chemistry*, 37, p.102016.
- [5] Ajdary, R., Reyes, G., Kuula, J., Raussi-Lehto, E., Mikkola, T.S., Kankuri, E. and Rojas, O.J., 2021. Direct ink writing of biocompatible nanocellulose and chitosan hydrogels for implant mesh matrices. *ACS polymers Au*, 2(2), pp.97-107.
- [6] Yang, J., An, X., Yin, L., Lu, B., Lyu, X., Cheng, Z., Pan, G., Liu, H. and Ni, Y., 2024. 3D printing of lignin-based supramolecular topological shape-morphing architectures with high strength, toughness, resolution, and fatigue resistance. *Additive Manufacturing*, 95, p.104519.
- [7] Aitchison, A.H., Allen, N.B., Mitra, K., Abar, B., O'Neill, C.N., Bagheri, K., Anastasio, A.T. and Adams, S.B., 2024. Tunable alginate-polyvinyl alcohol bioinks for 3D printing in cartilage tissue engineering. *Gels*, 10(12), p.829.
- [8] ASTM International (2021) *Standard Practice for Rubber IRM 901, IRM 902, and IRM 903 Replacement Oils for ASTM No. 1, ASTM No. 2, ASTM No. 3 Oils, and ASTM No. 5 Oil*. ASTM D5964-XX. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [9] ASTM International (2016) *Standard Test Method for Wear Testing of Polymeric Materials Used in Total Joint Prostheses*. ASTM F1635-16. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [10] Panicker, P.S., Agumba, D.O. and Kim, J., 2022. High-strength, multifunctional, and long nanocellulose hybrid fibers coated with esterified poly (vinyl alcohol)-citric acid-lignin resin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(30), pp.10024-10033.
- [11] Yang, W., Qi, G., Kenny, J.M., Puglia, D. and Ma, P., 2020. Effect of cellulose nanocrystals and lignin