

## بررسی خواص و تخریب قارچی چندسازه زیستی تقویت‌شده با نانوالیاف سلولزی اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده

مهران بابایی<sup>۱</sup>، یحیی همزه<sup>۲\*</sup>، مهدی جنوبی<sup>۳</sup>، علیرضا عشوری<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

۲. استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

۳. استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

۴. دانشیار، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۶/۱۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۲۰

### چکیده

هدف این پژوهش، بررسی اثر اصلاح شیمیایی نانوفیبرهای سلولزی بر ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و تخریب قارچی چندسازه زیستی نشاسته نرم‌شده (TPS) بود. از آنجا که این ویژگی‌ها در شرایط عملیاتی صنایع و مواد بسته‌بندی اهمیت دارند، از این رو چندسازه مورد نظر با استفاده از نشاسته ذرت، گلیسرول/آب به‌عنوان نرم‌کننده و نانوفیبر سلولزی اصلاح‌شده و نانوفیبر سلولزی اصلاح‌نشده (۱۰ درصد وزنی) به‌عنوان تقویت‌کننده ساخته شد. اصلاح شیمیایی استیلاسیون نانوفیبرهای سلولزی با استفاده از انیدرید استیک و پیریدین به‌عنوان کاتالیزور با موفقیت صورت گرفت. جذب آب، نفوذپذیری به بخار آب و ویژگی‌های مکانیکی و دینامیکی مکانیکی چندسازه‌ها بررسی شد. به‌علاوه، تخریب زیستی قارچی در نانوجندسازه‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد که نانوفیبرهای سلولزی اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده در بهبود ویژگی‌های جذب آب و نفوذپذیری نسبت به بخار آب چندسازه نشاسته نرم‌شده مؤثر واقع شده‌اند. همچنین افزودن نانوفیبرهای سلولزی اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده سبب بهبود ویژگی‌های مکانیکی چندسازه شد. آنالیز دینامیکی مکانیکی (DMA) نشان داد که مدول ذخیره به‌طور معنی‌داری بهبود پیدا کرده است. مطالعات تخریب قارچی هم نشان داد که افزودن نانوفیبرهای سلولزی به‌ویژه در نانوجندسازه نشاسته نرم‌شده/نانوفیبر سلولزی، سبب افزایش دوام و مدت زمان تخریب زیستی چندسازه نشاسته نرم‌شده می‌شود.

واژگان کلیدی: استیلاسیون، تخریب زیستی، چندسازه زیستی، نانوفیبر سلولزی.

### مقدمه

استفاده می‌شوند [۱]. با این حال، در مقایسه با پلیمرهای ترموپلاستیک، نشاسته نرم‌شده دارای دو ضعف اساسی یعنی خصوصیات مکانیکی ضعیف و حساسیت زیاد به رطوبت است. برای کاهش این معایب و افزایش کاربردهای نشاسته در تهیه چندسازه‌های زیست‌تخریب‌پذیر، نشاسته نرم‌شده را با دیگر مواد ترکیب می‌کنند. استفاده از عوامل تقویت‌کننده در ماتریس نشاسته، یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود معایب نشاسته نرم‌شده است و تقویت‌کننده‌های زیستی

در سال‌های اخیر، استفاده از پلیمرهای زیستی به‌سبب به‌کارگیری در ساخت چندسازه‌ها کانون توجه قرار گرفته است و تعداد زیادی از آنها مانند پلی‌لاکتیک اسید، پلی‌هیدروکسی بوتیرات و نشاسته نرم‌شده به‌طور تجاری

\* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۶۳۲۲۳۰۴۴

بررسی تخریب نمونه‌ها تحت شرایط مختلف با تغییرات وزن آنها صورت گرفت.

### مواد و روش‌ها

نانوفیبرهای سلولزی مورد استفاده در این تحقیق در انستیتوی جنگل‌های تروپیکال و محصولات جنگلی دانشگاه پوترای مالزی از منبع گیاهی کنف (*Hibiscus cannabinus*) و با استفاده از فرایند شیمیایی و سپس تیمار مکانیکی (پالایند) تحت فشار زیاد (۵۰۰ بار) تولید شد که جزئیات تولید و خواص آنها پیشتر گزارش شده است [۳].

نشاسته ذرت به‌عنوان ماتریس پلیمری از شرکت البرز ایران، گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده، اسید استیک، انیدرید استیک، متانول، استن و پیریدین به‌عنوان کاتالیزور برای عملیات استیلاسیون و نیز محیط کشت مالت اکستراکت آگار (*MEA*) از شرکت مرک آلمان تهیه و استفاده شد. قارچ پوسیدگی سفید (*Trametes versicolor*) خالص‌سازی شده از آزمایشگاه بیولوژی چوب دانشگاه تهران دریافت و در آزمون تخریب زیستی استفاده شد. در همه مراحل پژوهش از آب مقطر استفاده شد.

اصلاح شیمیایی نانوفیبرهای سلولزی با استفاده از انیدرید استیک و روش جایگزینی گروه‌های استیل و کربونیل با گروه‌های هیدروکسیل آزاد در شرایط هم‌زدن مداوم و دمای ثابت ۱۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۴ ساعت با موفقیت صورت گرفت. نتایج این بخش از تحقیق که شامل تعیین درجه استخلاف و طیف‌سنجی FTIR بود، پیشتر در منابع علمی منتشر شده است [۴]. تهیه و ساخت چندسازه نشاسته نرم‌شده/ نانوفیبر سلولزی با استفاده از روش قالب‌ریزی محلول انجام گرفت. مخلوط شامل ۶ درصد وزنی نشاسته، ۲/۴ درصد وزنی گلیسرول و ۹۱/۶ درصد وزنی آب بود. سوسپانسیون نشاسته در یک فلاسک تحت هم‌زدن مداوم با دمای ثابت ۸۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شد تا مخلوط ژلاتینه و کاملاً پخته شود. سپس

متنوعی مانند فیبرهای سلولزی، ویسکرز، و نانوفیبر سلولزی برای توسعه چندسازه‌های نوین و ارزان‌قیمت برپایه نشاسته استفاده می‌شوند [۲].

نانوذرات سلولزی به‌دلیل تعداد زیاد گروه‌های هیدروکسی در سطح آنها و اثرهای متقابل بر یکدیگر (مثل پیوندهای هیدروژنی) تمایل شدیدی به خودتجمعی<sup>۱</sup> دارند که در هنگام ساخت چندسازه‌ها مشکلاتی را ایجاد کرده و اثرهای تقویتی حاصل از کاربرد این ذرات را محدود می‌کنند [۳]. برای غلبه بر این مشکلات، اصلاحات شیمیایی متنوعی در سال‌های اخیر بررسی شده است. در میان این روش‌ها، استیلاسیون یکی از معمول‌ترین فرایندهایی است که می‌تواند پراکندگی نانوفیبرهای سلولزی را در ماتریس پلیمری بهبود بخشد. در طی استیلاسیون، مواد شیمیایی با گروه‌های هیدروکسیل واکنش می‌دهند تا با اصلاح آنها سطح آب‌دوست سلولز آب‌گریزتر شود [۴]. به‌علاوه استیلاسیون ممکن است در شرایط خاصی پایداری ابعاد را در چندسازه نهایی افزایش دهد و اثری نامطلوب بر استحکام شبکه ایجادشده در چندسازه داشته باشد [۵].

چندسازه‌های زیستی کاملاً زیست‌تخریب‌پذیرند و در شرایط معمول در طبیعت ناپدید می‌شوند [۶]. تخریب زیستی متأثر از عوامل مختلفی، شامل ویژگی‌های پلیمر، نوع میکروارگانیسم و ماهیت پیش‌تیمارهاست [۷]. میکروارگانیسم‌های مختلفی همچون باکتری‌ها و قارچ‌ها برای تخریب پلاستیک‌های طبیعی و مصنوعی مؤثرند [۸]. هدف این پژوهش، بررسی اثرهای استیلاسیون بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه‌های نشاسته نرم‌شده و نانوفیبرهای سلولزی و خواص زیست‌تخریب‌پذیری چندسازه حاصل از فعالیت قارچی است. بدین منظور، ویژگی‌های مکانیکی، دینامیکی - مکانیکی، جذب آب هر دو نوع نانوچندسازه حاصل از نشاسته نرم‌شده با نانوفیبر سلولزی اصلاح‌نشده و استیله‌شده مطالعه و مقایسه شد و

رطوبت نسبی دسیکاتور (۹۸ درصد) و  $R_2$  رطوبت نسبی در داخل ظرف شیشه‌ای (صفر درصد) است.

برای اجرای آزمون مکانیکی براساس استاندارد ASTM-D889، نمونه‌ها پیش از آزمایش به مدت یک هفته در اتاق مشروط سازی قرار گرفتند و سپس با استفاده از آزمونگر مکانیکی M350-10 CT با بارگذاری ۵۰۰ نیوتن و نرخ بارگذاری ۴ میلی متر بر دقیقه و طول دهانه ۵ سانتی متر آزمون شدند.

برای آنالیز مکانیکی - دینامیکی<sup>۳</sup> به منظور اطمینان از رطوبت یکسان، نمونه‌ها در دمای اتاق در رطوبت نسبی ۵۵ درصد در داخل دسیکاتور قرار گرفته و آماده شدند. نمونه‌ها توسط دستگاه آزمون آنالیز مکانیکی - دینامیکی Netzsch 242 با نرخ فرکانس ثابت ۱ هرتز و نرخ کشش ۰/۰۵ درصد در دامنه دمایی ۵۰- تا ۲۰۰ درجه سلسیوس و با سرعت دمایی ۳ درجه سلسیوس بر دقیقه آزمون شدند.

به منظور بررسی زیست تخریب پذیری چندسازه‌های زیستی، کشت قارچ براساس استاندارد EN 113 انجام گرفت. پیش از قرارگیری در معرض قارچ پوسیدگی سفید، نمونه‌های آزمون خشک شده و وزن اولیه آنها ثبت شد و سپس در شش دوره زمانی ده روزه در معرض قارچ پوسیدگی سفید قرار گرفتند. در پایان هر دوره نمونه‌ها از محیط تخریب خارج شده و پس از تمیزسازی آنها از میسلیل‌های قارچ در اتو ۷۵ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت خشک شده و به دسیکاتور صفر درصد رطوبت منتقل شدند و تا سرد شدن کامل باقی ماندند. سپس وزن نمونه‌ها اندازه‌گیری و براساس رابطه ۲، شدت تخریب آنها محاسبه شد [۹].

$$DE(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

$W_0$  = وزن اولیه نمونه،  $W_1$  = وزن ثانویه و  $DE$  = شدت تخریب

نانوفیبر سلولزی به مقدار ۱۰ درصد وزنی نشاسته به آن اضافه شد و مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه در ۸۰ درجه سلسیوس تحت هم زدن مداوم قرار گرفت. سپس برای هوازدایی، مخلوط تحت خلأ هواگیری شد. قالب‌ریزی در ظروف پتری تفلون صورت گرفت و نمونه‌ها تحت شرایط کنترل شده در آون خشک شدند تا چندسازه‌های زیستی مورد نظر به دست آمد. چندسازه‌های زیستی به مدت دو روز در شرایط اتاق مشروط سازی نگهداری و سپس براساس استاندارد ASTM D 6287-98، برش فیلم‌های نازک نمونه‌های آزمون انجام گرفت.

اندازه‌گیری سرعت انتقال بخار آب براساس استاندارد ASTM E96-95 انجام گرفت [۴]. برای اجرای آزمون در داخل ظرف‌ها ۳ گرم سولفات کلسیم قرار داده شد. سپس نمونه چندسازه‌ها روی در ظروف با استفاده از پارافیلیم فیکس شد. ظروف همراه با محتویات وزن شدند و داخل دسیکاتور حاوی محلول سیر شده سولفات پتاسیم (رطوبت نسبی ۹۸ درصد) قرار گرفتند. دسیکاتور در داخل اتاق مشروط سازی قرار داده شد و هر چند ساعت نمونه‌ها توزین شدند تا به وزن ثابت برسند. مقدار انتشار بخار آب چندسازه‌ها از روی افزایش وزن نمونه‌ها تعیین شد. منحنی افزایش وزن نمونه‌ها با گذشت زمان رسم و سپس شیب خط آن ترسیم شد. از تقسیم شیب هر خط بر سطح کل چندسازه در معرض انتقال بخار آب، سرعت انتشار بخار آب<sup>۱</sup> (WVTR) و سپس با استفاده از رابطه ۱ ضریب نفوذپذیری بخار آب<sup>۲</sup> محاسبه شد.

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} \times X \quad (1)$$

در این معادله، WVP ضریب نفوذپذیری نسبت به بخار آب (g.m/m<sup>2</sup>.h.Pa)، WVTR سرعت انتشار بخار آب (g/m<sup>2</sup>.h)، X ضخامت فیلم مورد استفاده (m)، P فشار بخار آب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس (Pa)،  $R_1$

## نتایج و بحث

تهیه چندسازه‌های نشاسته نرم شده و تقویت شده با نانو فیبر سلولزی به روش قالب ریزی انجام گرفت و ضخامت چندسازه‌ها (میلی متر  $4 \sim T$ ) با استفاده از کولیس دیجیتال دقیق اندازه گیری شد. سرعت انتشار بخار آب و ضریب نفوذپذیری آن در چندسازه‌های ساخته شده بررسی شد که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است.

مشاهده می شود که مقدار نفوذپذیری بخار آب در چندسازه تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده کمتر از فیلم نشاسته نرم شده است؛ اما مقدار کاهش نفوذپذیری به بخار آب در نانوچندسازه

تقویت شده با نانوفیبر سلولزی اصلاح شده کمتر از مقدار کاهش آن در چندسازه تقویت شده با نانوفیبرهای سلولزی اصلاح نشده است. علت احتمالی این موضوع، شرایط استیلایسیون نانوفیبرهای سلولزی است که سبب بازتر شدن و متخلخل تر شدن شبکه فیبریلی نانوفیبرهای سلولزی و نیز موجب کاهش قابلیت پیوندیابی شبکه نانوفیبرها با ماتریس نشاسته و افزایش امکان عبور بخار آب در فاز ماتریس می شود [۱۰].

در آزمون مکانیکی چندسازه‌ها چند پارامتر مهم از جمله مدول یانگ، مقاومت به کشش و طول شکست که از نظر کاربرد چندسازه‌ها اهمیت دارند، بررسی شدند (جدول ۲).

جدول ۱. سرعت انتشار و ضریب نفوذپذیری بخار آب در چندسازه‌ها

چندسازه	سرعت انتشار بخار آب ( $g/m^2 \cdot day$ )	ضریب نفوذپذیری بخار آب ( $g/m \cdot h \cdot Pa$ )
نشاسته نرم شده	۱۷۹/۳	$9/61 \times 10^{-7}$
نشاسته نرم شده - نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده	۱۵۴/۱	$8/29 \times 10^{-7}$
نشاسته نرم شده - نانوفیبر سلولزی استیله شده	۱۷۶/۲	$9/42 \times 10^{-7}$

جدول ۲. بررسی ویژگی‌های مکانیکی چندسازه‌ها

چندسازه	مقاومت به کشش (Mpa)	مدول یانگ (Mpa)	طول شکست (mm)
نشاسته نرم شده	۸/۶ <sup>c</sup>	۱۶/۵۷ <sup>b</sup>	۱۵/۷۵ <sup>b</sup>
نشاسته نرم شده - نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده	۳۸/۳ <sup>a</sup>	۱۴۱/۱ <sup>b</sup>	۸/۰۳۵ <sup>a</sup>
نشاسته نرم شده - نانوفیبر سلولزی استیله شده	۱۴/۶۵ <sup>b</sup>	۲۹/۶۱ <sup>a</sup>	۱۵/۰۰۹ <sup>b</sup>

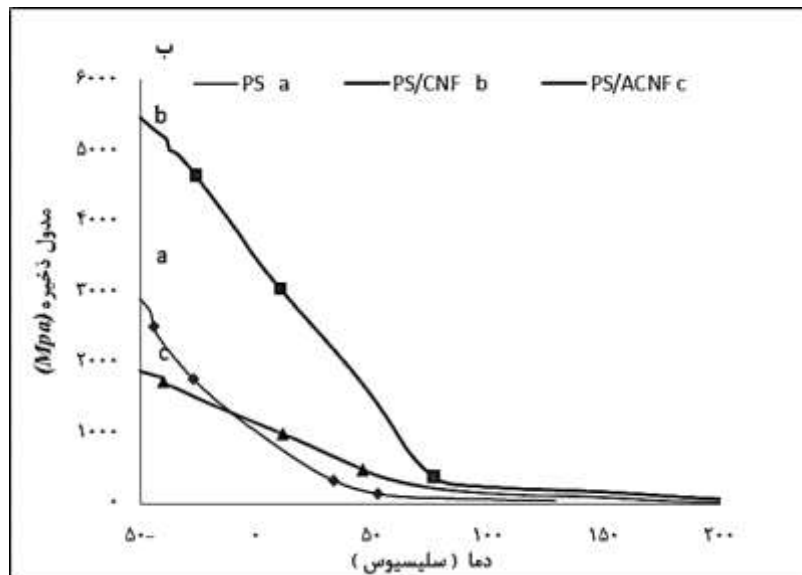
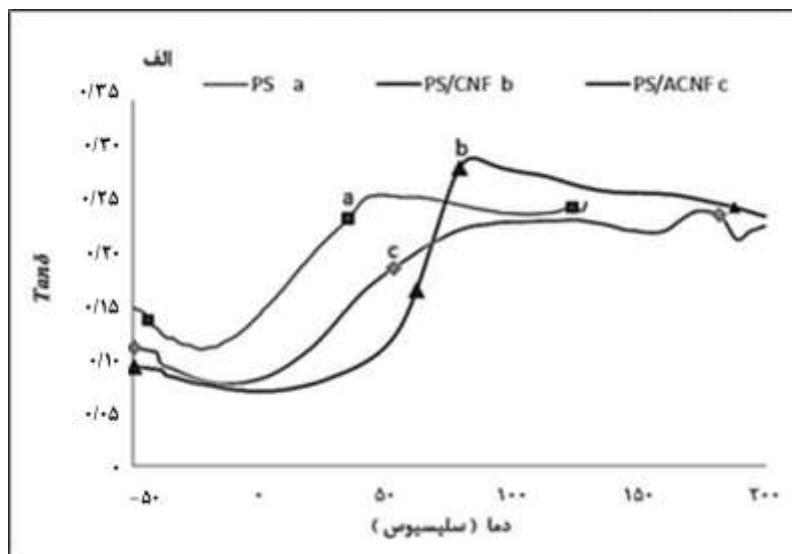
\* حروف متفاوت بالای اعداد نشان دهنده اختلاف معنی دار در میان داده‌هاست.

را در چندسازه افزایش می دهد، دیگر علت این موضوع است. از سوی دیگر، افزودن نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده سبب کاهش طول شکست نمونه شده است که منطبق بر یافته‌های مارتینز و همکاران (۲۰۰۹) است [۱۱]. با این حال مشاهده شد که در نتیجه افزودن ۱۰ درصد نانوفیبر سلولزی استیله شده، مقاومت‌ها، کمتر افزایش یافتند و طول شکست نمونه‌ها در سطح ابتدایی باقی ماند. در جریان استیلایسیون ممکن است یک اثر متقابل اتفاق افتد که در آن پیوندهای هیدروژنی درون فیبرها مختل شدند که در نتیجه سبب

چنانکه در آزمون مکانیکی چندسازه‌ها مشاهده می شود افزودن ۱۰ درصد نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده به چندسازه نشاسته نرم شده، سبب ارتقای چشمگیر مقاومت به کشش و مدول یانگ در مقایسه با نشاسته نرم شده شده است. این موضوع در ارتباط با سطح ویژه نانوفیبرهای سلولزی و انرژی سطحی زیاد آنهاست که نتیجه آن افزایش قابلیت پیوندیابی است. همچنین، زیاد بودن سازگاری نانوفیبر سلولزی با ماتریس پلیمری نشاسته که سبب همجوشی ترمودینامیکی بهتر می شود و انتشار و انتقال تنش

به‌علاوه، واکنش استیلاسیون می‌تواند در پیوند هیدروژنی خود ساختار نانوفیبرها را دچار اختلال کند و در نتیجه سبب آزاد کردن تنش‌های داخلی طبیعی ساختار آنها شود [۱۳]. شکل‌های تغییرات دمای انتقال حرارتی و مدول کششی ذخیره به‌عنوان تابعی از میزان حرارت‌دهی چندسازه‌ها در شکل ۱ و مقادیر آنها در جدول ۳ نشان داده شده است.

ایجاد چندسازه‌ای با چگالی کمتر شد [۱۲]. تغییر دانسیته نانوفیبرهای استیله‌شده سبب افزایش خاصیت آب‌گریزی سلولز استیله‌شده و کاهش اثرهای کشش سطحی آب در تحکیم ساختار نانوفیبرها در طی خشک‌کردن می‌شود. همچنین، این موضوع سبب انعطاف‌پذیری کمتر نانوفیبرها به‌علت کاهش جذب آب توسط آنها می‌شود که ممکن است سبب کاهش سازگاری آنها با یکدیگر و نشاسته شود.



شکل ۱. دمای انتقال راحتی (الف) و مدول ذخیره (ب) چندسازه‌ها حاصل از آزمون DMA (PS: نشاسته نرم‌شده، PS/CNF: نشاسته نرم‌شده و نانوفیبر سلولزی اصلاح‌شده) PS/ACNF: نشاسته نرم‌شده و نانوفیبر سلولزی، PS/ACNF: نشاسته نرم‌شده و نانوفیبر سلولزی اصلاح‌شده)

جدول ۳. مدول کششی ذخیره و ضریب اتلاف چندسازه‌ها تحت آزمون DMA

چندسازه	É در ۲۵ °C (Mpa)	É در ۷۰ °C (Mpa)	Tanδ (C°)
نشاسته نرم شده	۴۵۰	۸۴	۴۹
نشاسته نرم شده - نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده	۲۵۰۰	۵۴۱	۸۳
نشاسته نرم شده - نانوفیبر سلولزی استیله شده	۸۰۰	۲۵۰	۸۱

در تمام دامنه طیف حرارتی مورد مطالعه (۵۰- تا ۲۰۰ درجه سلسیوس)، چندسازه تقویت شده با نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده مدول بیشتری را نسبت به چندسازه تقویت شده با نانوفیبر سلولزی استیله شده نشان داد که روند تغییر این نتایج منطبق بر داده‌های حاصل از آزمون مکانیکی در دمای اتاق است (شکل ۱-ب).

مطالعه عملکرد چندسازه‌های زیستی تحت شرایط محیطی و میکروبیولوژی از شاخص‌های مهم در مورد چندسازه‌های حاصل از زیست پلیمرهاست. از این رو زیست تخریب پذیری چندسازه‌های ساخته شده تحت اثر قارچ پوسیدگی سفید و در شش دوره ده روزه با معیار کاهش وزن که یکی از پارامترهای مهم تخریب زیستی و اثر فعالیت‌های میکروبی بر چندسازه زیستی است [۱۷]، بررسی و آزمون شد. شکل ۲ نمودار کاهش وزنی چندسازه‌ها در طول مدت ۶۰ روز را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از تخریب زیستی کامل نمونه‌های چندسازه نشاسته نرم شده در پایان دوره سوم (سی روز) بود، در حالی که در مورد چندسازه نشاسته نرم شده و تقویت شده با نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده تخریب کامل در دوره پنجم (پنجاه روز) اتفاق افتاد، در مورد نشاسته نرم شده و تقویت شده با نانوفیبر سلولزی استیله شده، تخریب کامل در پایان دوره ششم (شصت روز) مشاهده و ثبت شد. به وضوح دیده می‌شود که بعد از یک دوره کوتاه اولیه، شیب تخریب زیستی چندسازه نشاسته نرم شده تقویت شده با نانوفیبر سلولزی استیله شده نسبت به نمونه شاهد و چندسازه تقویت شده با نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده ملایم تر است. در مقایسه با نشاسته، سلولز و فیبرهای سلولزی به دلیل داشتن درجه کریستالینته زیاد به طور محدودتری تحت تأثیر فعالیت آنزیم‌های مخرب

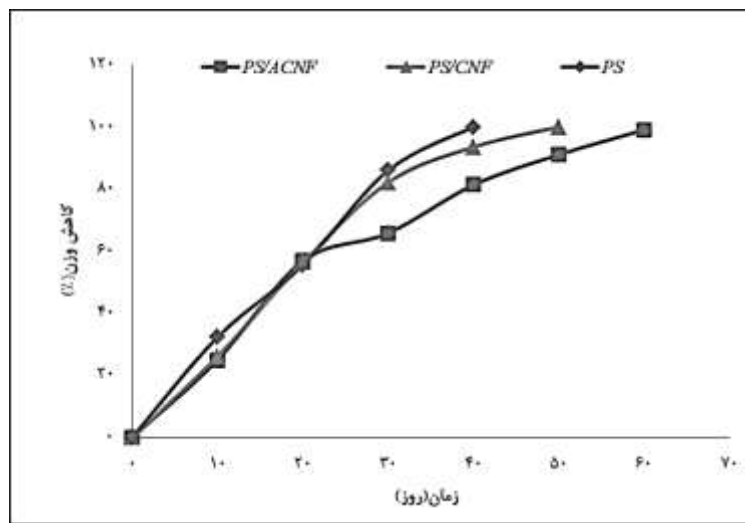
ترکیب نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده و نانوفیبر سلولزی استیله شده سبب جابه‌جایی دمای انتقال راحتی به دمای بیشتر و توسعه دمای انتقال راحتی ابتدایی در فاز نشاسته شده است (شکل ۲-الف)، که احتمالاً به دلیل محدود شدن جنبش مولکولی آمیلوپکتین نشاسته توسط فاز تقویت کننده است که ساختار منظم تری دارد [۱۴]. افزایش تغییرات ضریب اتلاف نسبت به افزایش دما بیان کننده ویسکوزتر شدن چندسازه با افزایش دما در طبیعت است. این تغییرات حرارتی در چندسازه تقویت شده با نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده و استیله شده، در نتیجه اثر فعل و انفعالات سطحی قوی میان ماتریس و فاز تقویت کننده نانوفیبر سلولزی است.

به طور کلی، با افزایش دما مدول کششی ذخیره کاهش می‌یابد [۱۵]، ولی تغییرات افت مدول در چندسازه تقویت شده با نانوفیبر سلولزی اصلاح شده در مقایسه با نشاسته نرم شده و چندسازه تقویت شده با نانوفیبر سلولزی اصلاح نشده بیشتر است. به طور کلی در نشاسته گرمانرم شده دو افت مدول به صورت تابعی از دما اتفاق می‌افتد، زیرا نشاسته گرمانرم، نوعی ترکیب هتروژن از دو بخش مخلوط است که یک فاز شامل گلیسرول غالب - نشاسته و فاز دیگری نشاسته غالب - گلیسرول است. اولین افت مدول در نشاسته گرمانرم شده با گلیسرول در دمای حدود ۶۸- درجه سلسیوس مربوط به فازی است که در آن گلیسرول غالب است و دیگری در دمای بیشتر روی می‌دهد که مربوط به نشاسته است [۱۶]. به همین دلیل بیشتر مطالعات درباره آنالیز مکانیکی دینامیکی نشاسته گرمانرم در دمای بیش از ۵۰- درجه سلسیوس صورت می‌گیرد.

کنند و سازگاری کلی این میکروارگانیسم‌ها با محیط رشد و دسترسی مناسب به منابع کربن اهمیت زیادی در تخریب زیست‌طبیعی سلولز دارند [۱۹]. با توجه به اینکه یک میکروارگانیسم در درجه اول به شرایط محیطی مناسب نیاز دارد و از سوی دیگر در حضور گروه‌های هیدروژن و کربن بهتر فعالیت می‌کند، جانشینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های استیل در نانوفیبر استیله‌شده سبب کاهش سرعت تجزیه زیستی و عملکرد مکانیکی آنها می‌شود.

قرار می‌گیرند و این موضوع علت مقاوم‌تر بودن سلولز از نشاسته در برابر تخریب قارچی و هیدرولیز آنزیمی است. همچنین وجود ساختار کریستالی در سلولز سبب شکل‌گیری یک لایه متراکم آب در اطراف سلولز می‌شود که مانع پخش آنزیم و دیگر مواد تخریب‌کننده در اطراف سلولز می‌شود [۱۸].

ثابت شده است که عواملی مانند وفور و تنوع میکروارگانیسم‌هایی که می‌توانند مواد سلولزی را تخریب



شکل ۲. روند کاهش وزن چندسازه‌ها تحت تأثیر قارچ پوسیدگی سفید

نانوفیبرهای سلولزی سبب افزایش مقاومت به کشش و مدول یانگ چندسازه‌ها در مقایسه با نشاسته نرم‌شده می‌شود، درحالی که طول شکست آنها ثابت باقی می‌ماند؛ اما در مقایسه با چندسازه تقویت‌شده با نانوفیبر سلولزی اصلاح‌نشده افزایش این فاکتورها در سطح پایین‌تری قرار گرفت (۵۰ درصد کمتر از نشاسته نرم‌شده تقویت‌شده با نانوفیبر سلولزی اصلاح‌نشده). نتایج آزمون حرارتی مکانیکی تأییدکننده جابه‌جایی افزایشی در محدوده پایداری حرارتی چندسازه نشاسته نرم‌شده تقویت‌شده با نانوفیبر سلولزی استیله‌شده بود. بررسی شدت تخریب زیستی چندسازه‌ها نشان داد که پیش‌تیمار استیل‌سیون سبب افزایش زمان تخریب زیستی چندسازه نشاسته نرم‌شده تقویت‌شده با نانوفیبرهای سلولزی می‌شود.

## نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که از هر دو نوع نانوفیبر سلولزی استیله‌شده و اصلاح‌نشده می‌توان به‌عنوان تقویت‌کننده ماتریس پلیمری نشاسته نرم‌شده استفاده کرد و چندسازه یکنواخت با موفقیت از طریق روش قالب‌ریزی حاصل شد. تأثیر پیش‌تیمار استیل‌سیون نانوفیبرها در جذب آب، مقاومت به کشش، خصوصیات دینامیکی مکانیکی و همچنین زیست‌تخریب‌پذیری نشاسته نرم‌شده نیز بررسی شد. نتایج میزان نفوذپذیری به بخار آب در اثر پیش‌تیمار استیل‌سیون حاکی از افزایش نفوذپذیری و ضریب انتشار بخار آب چندسازه‌های حاصل‌شده بود. بررسی ویژگی‌های مکانیکی نشان داد که تیمار استیل‌سیون

## References

- [1]. Curvelo, A., De Carvalho, A., and Agnelli, J. (2001). Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, 45: 183-188.
- [2]. Hietala, M., Mathew, A.P., and Oksman, K. (2012). Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. *European Polymer Journal*, 49(4): 950-956.
- [3]. Jonoobi, M., Saraeyan, A.R., Hamzeh, Y., and Karimi, A.N. (2014). Comparison between the chemical-physical characteristics of Kenaf bast and stem nanofibers. *Journal of Forest and Wood Products*, 66(4): 507-518.
- [4]. Ashori, A., Babaei, M., Jonoobi, M., and Hamzeh, Y. (2014). Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. *Carbohydrate Polymers*, 102: 369-375.
- [5]. Hassan, M.L., Rowell, R.M., Fadl, N.A., Yacoub, S.F., and Christainnsen, A.W. (2000). Thermoplasticization of bagasse. II. Dimensional stability and mechanical properties of esterified bagasse composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 76: 575-586.
- [6]. Nyambo, C., Mohanty, A.K., and Misra, M. (2010). Polylactide-based renewable green composites from agricultural residues and their hybrids. *Biomacromolecules*, 11: 1654-1660.
- [7]. Gigli, M., Lotti, N., Gazzano, M., Finelli, L., and Munari, A. (2012). Novel eco-friendly random copolyesters of poly (butylene succinate) containing ether-linkages. *Reactive and Functional Polymers*, 72(5): 303-310.
- [8]. Gu, J.D. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52: 69-91.
- [9]. Hosseini, S.M.A., Salari, M., Jamalizadeh, E. Khezripor, S., and Seifi, M. (2010). Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid by some newly synthesized organic compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 119(1): 100-105.
- [10]. Rodionova, G., Lenes, M., Eriksen, Ø., and Gregersen, Ø. (2011). Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications. *Cellulose*, 18(1): 127-134.
- [11]. Martins, I.M.G., Magina, S.P., Oliveira, L., Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P., and Gandini, A. (2009). New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose. *Composites Science and Technology*, 69: 2163-2168.
- [12]. Ernest-Saunders, R., Pawlak, J.J., and Lee, J.M. (2014). Properties of surface acetylated microfibrillated cellulose relative to intra-and inter-fibril bonding. *Cellulose*, 21: 1541-1552.
- [13]. Spence, K.L., Venditti, R.A., Habibi, Y., Rojas, O.J., and Pawlak, J.J. (2010). The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties. *Bioresource Technology*, 101(15): 5961-5968.
- [14]. Lu, D., Xiao, C., and Xu, S. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letter*, 3: 366-375.
- [15]. Soykeabkaew, N., Laosat, N., Ngaokla, A., Yodsuwan, N., and Tunkasiri, T. (2012). Reinforcing potential of micro-and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites. *Composites Science and Technology*, 72: 845-852.
- [16]. Lendvai, L., Karger-Kocsis, J., Kmetty, A., Drakopoulos, S.X. (2015). Production and characterization of microfibrillated cellulose-reinforced thermoplastic starch composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(2): 42379-42387.
- [17]. Whitney, P.J. (1996). A comparison of two methods for testing defined formulations of PVC for resistance to fungal colonisation with two methods for the assessment of their biodegradation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 37: 205-213.
- [18]. Bastioli, C. (2005). *Handbook of Biodegradable Polymers*. iSmithers Rapra Publishing, USA.
- [19]. Matthews, J.F., Skopec, C.E., Mason, P.E., Zuccato, P., Torget, R.W., Sugiyama, J., Himmel, M.E., and Brady, J.W. (2006). Computer simulation studies of icrocrystalline cellulose IBeta. *Carbohydrate Research*, 341(1): 138-152.



## **Characterization and fungal biodegradation of Bio-Nano-composite reinforced with unmodified and modified cellulose nanofibers**

**M. Babaei**; M.Sc. Student, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

**Y. Hamzeh\***; Prof., Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

**M. Jonoobi**; Assist. Prof., Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

**A. Ashori**; Assoc. Prof., Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, I.R. Iran

(Received: 5 September 2015, Accepted: 10 January 2016)

### **ABSTRACT**

The aim of this study was to evaluate the effect of chemical modification of cellulose nanofibers (CNF) on physical, mechanical and fungal biodegradation of plasticized starch (PS) bio-composites. Composites were produced using corn starch, glycerol / water as softener and 10% (based on dry weight of both) the original and modified cellulose nanofibers as reinforcement. Successful acetylation of cellulose nanofibers process was conducted using acetic anhydride and pyridine as the catalyst. Water absorption, water vapor permeability, mechanical, dynamic mechanical properties and furthermore, fungal biodegradation of composites were investigated. The results showed that addition of CNF and acetylated cellulose nanofibers (ACNF), resulted in improved mechanical properties of the PS composite and have a significant positive effect on its water absorption. Dynamic mechanical analysis (DMA) showed that the storage modulus significantly improved by addition of cellulose nanofibers. Weight loss measurement was used to evaluate the fungal biodegradation of the nano-composite under various conditions. Obtained results revealed that the effect of addition of both (CNF & ACNF) on the weight loss was significant and increased the bio-degradation period of plasticized starch composite, especially in PS/ACNF nano-composite.

**Keywords:** Acetylation, Biodegradation, Cellulose nanofiber, Plasticized starch, Bio-composite.

---

\* Corresponding Author, E-mail: hamzeh@ut.ac.ir, Tel. /fax: +98 263 224 9311