

رفتار زیست تخریب پذیری و مهاجرت در کامپوزیت های پلی لاکتیک اسید تقویت شده با نانوکریستال سلولز و نانورس

بهزاد کرد*^۱ و مهدی روحانی^۲

۱- نویسنده مسئول، استادیار، گروه سلولزی و بسته بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج.

پست الکترونیک: b.kord@standard.ac.ir

۲- استادیار، گروه سلولزی و بسته بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد

تاریخ پذیرش: دی ۱۳۹۴

تاریخ دریافت: مرداد ۱۳۹۴

چکیده

این تحقیق با هدف بررسی تأثیر حضور همزمان نانوکریستال سلولز و نانورس بر رفتار زیست تخریب پذیری و مهاجرت فیلم های بر پایه پلی لاکتیک اسید انجام شد. فیلم های پلی لاکتیک اسید و نانوکامپوزیت های آن حاوی درصدهای مختلف نانوکریستال سلولز و نانورس (۰، ۳ و ۵ درصد وزنی) با استفاده از روش قالب گیری حلال ساخته شد. برای بهبود سازگاری و اختلاط پذیری با پلیمر، نانوکریستال سلولز با اسید اولئیک وارد واکنش شده و اصلاح شد. سپس، برای ارزیابی رفتار زیست تخریب پذیری و مهاجرت فیلم ها، میزان کاهش وزن در آنزیم و دفن در خاک و کمپوست و میزان مهاجرت کلی نمونه ها اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که میزان زیست تخریب پذیری کامپوزیت ها در محیط آنزیمی، خاک و کمپوست، با افزایش مقدار نانوذرات کاهش یافت. از طرف دیگر با افزودن نانوکریستال سلولز و نانورس به ماده زمینه پلیمری میزان مهاجرت کلی کامپوزیت ها کاهش یافت. این مسئله را می توان به چسبندگی بهتر نانوذرات با ماده زمینه پلیمری و تشکیل مسیرهای پریپچ و خم نسبت داد.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی لاکتیک اسید، زیست تخریب پذیری، کاهش وزن، مهاجرت کلی.

مقدمه

جهانی می شود و گاهی اوقات با تولید گازهای سمی آلودگی زیست محیطی را تشدید می کند. از طرفی ذخائر نفتی جهان محدود و رو به پایان است. از این رو نیاز به توسعه مواد پلاستیکی سازگار با محیط زیست و زیست تخریب پذیر به شدت احساس می شود؛ به ویژه در مورد فرآورده های یکبار مصرف و فیلم های پلاستیکی مورد استفاده در صنایع بسته بندی که فاقد ترکیبات سمی هستند. تخریب زیستی به عنوان روش مطلوب مورد توجه قرار گرفته است (Sinha and Okamoto, 2003). یکی از

پیشرفت های فناوری در زمینه پلیمرهای مشتق از منابع نفتی مزایای بسیاری را برای بشر به ارمغان آورده است. با وجود این، تأثیر مخرب پلاستیک های تجزیه ناپذیر بر روی محیط زیست هر روز آشکارتر می شود. تأثیر زیست محیطی ضایعات پلاستیکی منجر به افزایش نگرانی های جهانی شده و از طرفی راه های دفع این ضایعات محدود است. معمولاً سوزاندن ضایعات پلاستیکی با تولید حجم قابل توجهی گاز دی اکسید کربن همراه است که موجب افزایش گرمایش

شروع شده و با جذب درون شبکه‌ای الیگومرهای اسیدلاکتیک و کاتابولیسیم‌ها ادامه پیدا می‌کند. البته سرعت گسست پیوندها بالا رفتن مقدار رطوبت و دما افزایش می‌یابد. با شکستن زنجیره انتهایی PLA و آزاد شدن گروه‌های کربوکسیل روند تخریب سریعتر می‌شود (Sinha and Okamoto, 2003; Singh et al., 2011; Chuensangjun et al., 2013). کنترل میزان تخریب و انتشار ترکیبات مهاجرت‌کننده به‌عنوان مسئله اصلی برای طراحی سیستم‌های زیست‌تخریب‌پذیر در صنایع بسته‌بندی به‌شمار می‌رود. پلی‌لاکتیک اسید به‌عنوان متداول‌ترین زیست‌پلیمر برای این اهداف، باید شرایط تماس با انواع مختلف ترکیبات را داشته باشد. اسیدلاکتیک تنها مونومر موجود در ساختار PLA است، اما ترکیبات مهاجرت‌کننده موجود در سیستم می‌تواند اسیدلاکتیک را از طریق فرایند هیدرولیز به دی‌مرها و سایر الیگومرها متصل کند. از این‌رو مواد مورد استفاده در صنایع بسته‌بندی باید به‌گونه‌ای طراحی شوند که حداقل مهاجرت مواد افزودنی و سایر ترکیبات را در طول دوره نگهداری کالا فراهم سازد (Mutsuga et al., 2008; Fortunati et al., 2012).

در زمینه زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌های حاصل از PLA (Chuensangjun et al., 2013; Karamanlioglu, 2013)، و الیاف بامبو (Lee and Wang, 2006)، PLA و نشاسته (Shogrena et al., 2003)، چندسازه پلی‌لاکتیک اسید-نانوسلولز (Liu et al., 2010; Fortunati et al., 2012) و نانورس (Paul et al., 2005; Nieddu et al., 2009; Fukushima et al., 2009; Bordes et al., 2009; Krishnamachari et al., 2009; Roy et al., 2012) مطالعات متعددی انجام شده است. با مروری بر پژوهش‌های انجام شده، مشخص شد که هیچ مطالعه معتبری در زمینه استفاده همزمان نانو ذرات رس و نانوکریستال سلولز بر رفتار زیست‌تخریب‌پذیری چندسازه حاصل انجام نشده است. هدف از این تحقیق بررسی تأثیر حضور همزمان دو نوع پرکننده نانوکریستال سلولز و نانورس بر رفتار زیست‌تخریب‌پذیری و مهاجرت فیلم‌های بر پایه پلی‌لاکتیک اسید می‌باشد. البته خواص ریخت‌شناسی، مکانیکی و

پلیمرهای مناسب برای تحقق این هدف، پلی‌لاکتیک اسید (PLA) است؛ زیرا این پلیمر حاصل از فراورده‌های کشاورزی بوده و به راحتی در طبیعت تجزیه می‌شود. PLA پلیمری جدید محسوب نمی‌شود، با وجود این، پیشرفت‌های اخیر که منجر به تولید مقرون‌به‌صرفه مونومر این پلاستیک شده است، این پلیمر را در رأس صنایع پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر قرار داده است (Lim et al., 2008).

پلی‌لاکتیک اسید نوعی پلی‌استر گرمانرم آلیفاتیک خطی است که از تخمیر مواد اولیه گیاهی نظیر نشاسته ذرت با دو روش پلیمریزاسیون تراکمی^۱ و پلیمریزاسیون حلقه باز^۲ حاصل می‌شود. این پلیمر به دلیل داشتن خواص مطلوبی نظیر زیست‌سازگاری، روشنی، خواص مکانیکی، گرمانرمی و فراورش آسان گزینه مناسبی برای مصارف پزشکی، بسته‌بندی و نساجی است (Drumright et al., 2000; Garlotta et al., 2009; Rhim et al., 2009; D., 2001). این ماده طی فرایند سوختن گاز اکسیدنیترژن تولید نمی‌کند و تنها به‌اندازه یک سوم پلی‌الفین‌های رایج حرارت ایجاد می‌کند. به‌طوری‌که شکنندگی بالا، پایداری حرارتی کم و خواص بازدارندگی ضعیف از جمله معایب این پلیمر برای کاربرد در صنایع مختلف است (Rhim et al., 2009). افزودن نانومواد می‌تواند به‌عنوان جایگزینی مناسب برای برطرف کردن این معایب تلقی گردد و موجب بهبود خواص این زیست‌پلیمر در مصارف گوناگون شود (Almasi et al., 2014; Dadashi et al., 2012; Fortunati et al., 2012).

در طبیعت عوامل زیستی و غیرزیستی در کنار یکدیگر موجب تخریب مواد می‌شوند. فرایند تخریب زیستی PLA تحت تأثیر خصوصیات ذاتی این پلیمر نظیر وزن مولکولی، درجه خلوص، میزان بلورینگی، دمای انتقال شیشه و دمای ذوب و همچنین عوامل محیطی نظیر رطوبت، دما، PH و حضور آنزیم‌ها یا میکروارگانیسم‌ها قرار می‌گیرد. فرایند تخریب PLA در طبیعت با نفوذ رطوبت به داخل ساختار پلیمری آن و گسست پیوندهای استری و کاهش وزن مولکولی

1- Polycondensation Polymerization
2- Ring-opening Polymerization

۲۴ ساعت در آون در دمای 60°C خشک شدند. مقدار مشخصی از PLA در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلروفرم به مدت ۱۲ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد و به مدت ۳۰ min به وسیله دستگاه فراصوت Zinsser Analytic مدل VCX500 ساخت آلمان تحت تیمار فراصوتی قرار گرفت. سپس محلول حاصل به درون قالب‌های تفلونی ریخته شده و به منظور تبخیر حلال به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها با نسبت‌های مختلف نانورس و نانوکریستال سلولز مطابق جدول ۱، مقدار تعیین شده از هریک از نانوذرات در کلروفرم به مدت ۱۲ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد. برای حصول پراکنش بهتر نانوذرات، سوسپانسیون‌های حاصل به مدت ۳۰ min تحت تیمار فراصوتی قرار گرفتند. در ادامه محلول PLA و سوسپانسیون نانوذرات با در نظر گرفتن نسبت‌های اختلاط از پیش تعیین شده، با یکدیگر مخلوط شده و به مدت ۳۰ min با همزن مغناطیسی و ۳۰ min با دستگاه فراصوت عمل‌آوری شدند. در نهایت مخلوط حاصل به درون قالب‌های تفلونی ریخته شد و پس از بخار شدن حلال در دمای اتاق، فیلم‌های تهیه شده از قالب‌ها جدا و به مدت ۱۲ ساعت در آون در دمای حدود 40°C درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا باقیمانده حلال به‌طور کامل حذف شود.

جدول ۱- درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده ترکیب

تیمارهای مختلف

شماره تیمار	پلی لاکتیک اسید (%)	نانوکریستال سلولز (%)	نانورس (%)
A1	۱۰۰	۰	۰
A2	۹۷	۳	۰
A3	۹۵	۵	۰
B1	۹۷	۰	۳
B2	۹۴	۳	۳
B3	۹۲	۵	۳
C1	۹۵	۰	۵
C2	۹۲	۳	۵
C3	۹۰	۵	۵

بازدارندگی فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاضر توسط نویسندگان گزارش شده است (Kord and Roohani, 2015).

مواد و روش‌ها

مواد

در این تحقیق از پلی لاکتیک اسید با وزن مولکولی 180000 g/mol ، دانسیته $1/27 \text{ g/cm}^3$ ، نقطه ذوب $165-150^{\circ}\text{C}$ و شاخص جریان مذاب 5 g/min محصول شرکت آلمانی Biomer به عنوان ماده زمینه پلیمری استفاده شد. کلروفرم به عنوان حلال PLA از شرکت مرک آلمان تهیه شد. نانورس از نوع مونت‌موریلونیت اصلاح شده، با نام تجاری کلوزیت B ۳۰ از شرکت آمریکایی Southern Clay خریداری شد. این ماده دارای ظرفیت تبادل کاتیونی 90 meq/100g و فاصله بین لایه‌های $1/85 \text{ nm}$ می‌باشد. نانوکریستال سلولز مطابق روش ذکر شده در منابع تهیه شد (Kord and Roohani, 2015). مواد شیمیایی مورد استفاده برای اصلاح سطح نانوکریستال سلولز از شرکت مرک آلمان با درجه خلوص آزمایشگاهی تهیه شد. آنزیم لیپاز (Amano Lipase PS) حاصل از قارچ *Burkholderia cepacia* با فعالیت ویژه آنزیمی 23000 Units/g از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد.

روش‌ها

قبل از تهیه فیلم و به منظور بهبود سازگاری بین نانوکریستال سلولز و ماده زمینه پلی لاکتیک اسید، نانوکریستال سلولز با استفاده از سامانه حلال پیریدین-پاراتولوئن سولفونیل کلراید به همراه اسید اولئیک مطابق روش الماسی و همکاران (۲۰۱۴) اصلاح (Almasi *et al.*, 2014) و با استفاده از خشک‌کن سرمایشی خشک شد. برای تهیه فیلم‌های PLA و نانوکامپوزیت‌های آن از روش قالب‌گیری حلال استفاده شد (De Souza Lima *et al.*, 2003; Roohani *et al.*, 2008). برای این منظور، ابتدا PLA و نانورس پیش از استفاده، به مدت

1- Organomodified Montmorillonite (OMMT)

اندازه‌گیری تخریب‌زیستی با آنزیم تیمار آنزیمی مطابق با روش گزارش شده در منابع (Lee and Wang, 2006; Karamanlioglu, 2013) و با کمی تغییرات اعمال شد. مخلوط آنزیمی شامل ۵ گرم لیپاز به همراه ۱۲۵ میلی‌لیتر بافر فسفات ۰/۱ مولار با $\text{PH} = 6$ در داخل ارلن مایر ریخته شد. نمونه‌هایی از فیلم‌ها به ابعاد 3×3 سانتی‌متر برش خورده و برای رسیدن به وزن خشک به مدت ۲۴ ساعت در گرمخانه با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها به داخل دسیکاتور حاوی پنتا اکسید فسفر منتقل شده و پس از یک ساعت هم‌دمایی با محیط با ترازوی دیجیتالی توزین شدند و در داخل مخلوط آنزیمی غوطه‌ور شدند. ارلن مایر محتوای مخلوط آنزیمی و نمونه‌ها به مدت دو هفته داخل انکوباتور لرزشی با سرعت ۹۰ دور در دقیقه و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در فواصل زمانی ۴۸ ساعت نمونه‌ها از داخل مخلوط آنزیمی خارج شده و پس از شستشو با آب مقطر، به مدت ۲۴ ساعت داخل دسیکاتور تحت خلأ خشک شده و توزین شدند. میزان تخریب آنزیمی (DED) با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد.

$$\text{کاهش وزن} = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

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.

تخریب‌زیستی در حالت دفن در کمپوست آزمون تخریب فیلم‌های PLA خالص و نانوکامپوزیت‌های آن در حالت دفن در کمپوست مشابه روش تخریب‌پذیری در خاک انجام شد. در این روش نمونه‌ها در داخل جعبه‌های پلاستیکی حاوی کمپوست (حاصل از پسماندهای خانگی) به مدت ۸ هفته در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و میزان کاهش وزن آنها در فواصل زمانی هفت‌روزه اندازه‌گیری شد.

آزمون مهاجرت

آزمون مهاجرت کلی^۲ در محلول اتانول ۱۰٪ (به‌عنوان محلول مشابه غذایی) مطابق استاندارد EN 1186 انجام شد. فیلم‌ها به شکل باریک‌های مستطیلی با مساحت کل ۱۰

2- Overall Migration Test

اندازه‌گیری تخریب‌زیستی با آنزیم تیمار آنزیمی مطابق با روش گزارش شده در منابع (Lee and Wang, 2006; Karamanlioglu, 2013) و با کمی تغییرات اعمال شد. مخلوط آنزیمی شامل ۵ گرم لیپاز به همراه ۱۲۵ میلی‌لیتر بافر فسفات ۰/۱ مولار با $\text{PH} = 6$ در داخل ارلن مایر ریخته شد. نمونه‌هایی از فیلم‌ها به ابعاد 3×3 سانتی‌متر برش خورده و برای رسیدن به وزن خشک به مدت ۲۴ ساعت در گرمخانه با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها به داخل دسیکاتور حاوی پنتا اکسید فسفر منتقل شده و پس از یک ساعت هم‌دمایی با محیط با ترازوی دیجیتالی توزین شدند و در داخل مخلوط آنزیمی غوطه‌ور شدند. ارلن مایر محتوای مخلوط آنزیمی و نمونه‌ها به مدت دو هفته داخل انکوباتور لرزشی با سرعت ۹۰ دور در دقیقه و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در فواصل زمانی ۴۸ ساعت نمونه‌ها از داخل مخلوط آنزیمی خارج شده و پس از شستشو با آب مقطر، به مدت ۲۴ ساعت داخل دسیکاتور تحت خلأ خشک شده و توزین شدند. میزان تخریب آنزیمی (DED) با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد.

$$DED = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

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.

تخریب‌زیستی در حالت دفن در خاک

زیست‌تخریب‌پذیری نمونه‌ها در حالت دفن در خاک، در دمای اتاق و مطابق با روش گزارش شده در منابع [۹، ۱۳، ۱۵ و ۲۷] و با کمی تغییرات انجام شد. برای این منظور ۵۰ گرم خاک کشاورزی مرطوب داخل جعبه‌های پلی‌پروپیلن سوراخ‌دار به ابعاد $80 \times 150 \times 210$ میلی‌متر ریخته شد. سپس نمونه‌های فیلم به ابعاد 30×30 میلی‌متر در عمق ۵۰ میلی‌متر

1- Degree of Enzymatic Degradation

میکروارگانسیم‌ها برای رشد به وجود مواد غذایی و شرایط مناسب فیزیکی و شیمیایی نظیر رطوبت، دما و اکسیژن کافی نیاز دارند. از این رو، فرایند تخریب کامپوزیت به فراهم کردن شرایط لازم برای رشد و حمله میکروارگانسیم‌ها بستگی دارد (Ibach et al., 2007; Kord et al., 2014). کاهش تخریب پذیری کامپوزیت‌ها در اثر حضور نانوکریستال سلولز را می‌توان به تمایل شدید گروه‌های هیدروکسیل آزاد به تشکیل کمپلکس (پیوند واندروالسی) با ترکیبات معدنی قطبی خاک نسبت داد که باعث نفوذناپذیر شدن در برابر حمله میکروارگانسیم‌ها شده است (Roohani et al., 2014). 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. از طرفی نانوکریستال سلولز مسیر انتشار مولکول‌های آب و اکسیژن را طولانی‌تر و راه عبور آنها را پریپیچ و خم کرده و شرایط لازم را برای رشد و حمله میکروارگانسیم‌ها به تعویق می‌اندازد. از این رو با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز از میزان تخریب پذیری کامپوزیت‌ها کاسته می‌شود (Rhim et al., 2009; Liu et al., 2010; Fortunati et al., 2012; Roohani et al., 2014).

همچنین مشاهده می‌شود که شدت فرایند تخریب فیلم‌ها با افزودن نانوذرات رس به ماده زمینه PLA دچار کاهش می‌شود که می‌توان آن را به کاهش فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی رس و کلوخه شدن ذرات نسبت داد که دسترسی به رطوبت و اکسیژن را برای فعالیت میکروارگانسیم‌ها با مشکل مواجه می‌سازد (Kord et al., 2014). البته بررسی اثر افزودن نانورس بر فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی با آزمون تفرق اشعه ایکس توسط نویسندگان در پژوهش قبلی گزارش شده است (Kord et al., 2015).

سانتی‌متر مربع در داخل لوله شیشه‌ای حاوی ۱۰ میلی‌لیتر محلول اتانول ۱۰٪ غوطه‌ور شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۰ روز در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در داخل انکوباتور قرار داده شد. پس از پایان دوره لوله‌ها از انکوباتور خارج شد. سپس فیلم‌ها از داخل محلول اتانول بیرون آورده و اجازه داده شد تا کل محلول تبخیر شود. در نهایت میزان ماده باقیمانده در ته ظرف، با ترازوی آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۱ گرم توزین گردید. مقدار ماده باقیمانده بیانگر میزان مهاجرت کلی از فیلم به داخل محلول مشابه غذایی است که برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم بیان می‌شود. آزمون با سه تکرار برای هر یک از نمونه‌ها انجام شد.

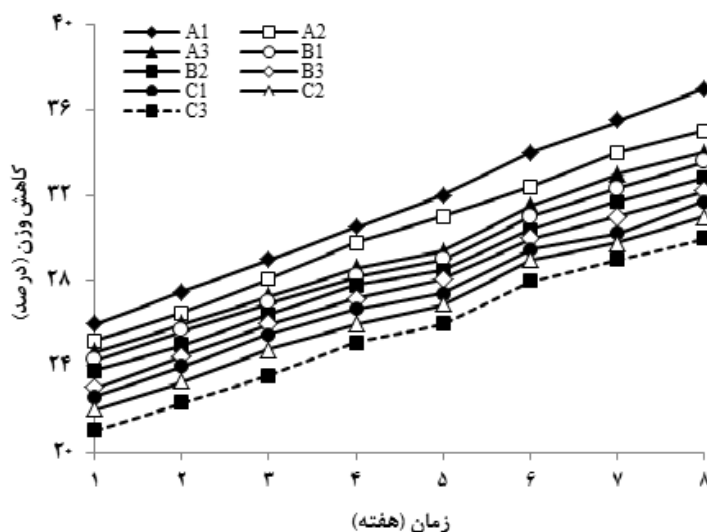
تحلیل آماری

نتایج با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS در قالب طرح تجزیه واریانس یک طرفه در سطح اطمینان ۹۵ درصد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در صورت وجود اختلاف معنی دار، مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن انجام شد.

نتایج

تخریب‌زیستی در حالت دفن در خاک

میزان کاهش وزن فیلم PLA و کامپوزیت‌های حاوی نانوذرات مختلف، در طی هشت هفته دفن در خاک در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانوذرات، افت وزن نمونه‌ها کاهش یافته است. از طرفی کاهش وزن نمونه‌ها در طی زمان، از یک روند خطی پیروی می‌کند و با افزایش زمان دفن در خاک افزایش می‌یابد. بر این اساس، پس از هشت هفته دفن در خاک بیشترین مقدار کاهش وزن در تیمار A₁ (فیلم حاصل از PLA) برابر ۳۷/۳۵ درصد و کمترین آن در تیمار B₃ (فیلم حاوی ۵٪ نانوکریستال سلولز و ۳٪ نانورس برابر ۳۰/۰۶ درصد مشاهده شد).

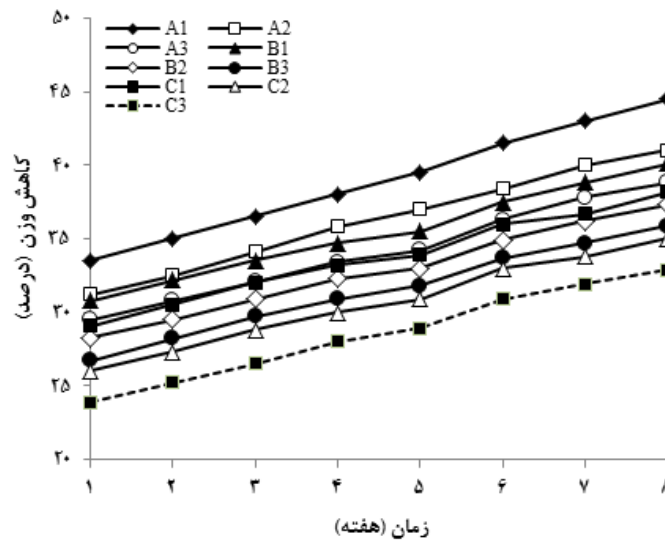


شکل ۱- میزان کاهش وزن در حالت دفن در خاک در فیلم PLA و نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید تقویت شده با مقادیر مختلف نانوکریستال سلولز و نانورس

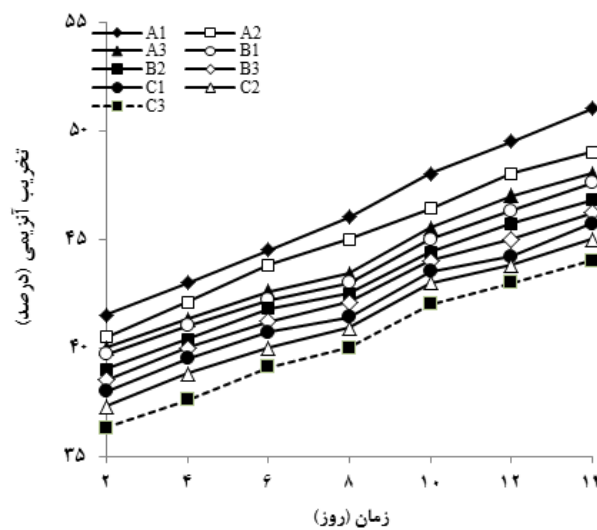
به ترکیبات ساده‌تر شکسته شده و تجزیه می‌شوند. در مرحله اول که بیشترین مقدار تخریب در آن اتفاق می‌افتد، میکروارگانیسم‌ها شروع به شکستن مولکول‌های ساده‌تر کرده که این فرایند با افزایش دما و رسیدن به دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد سرعت بیشتری پیدا می‌کند. در مرحله دوم، فرایند تخریب به دلیل کاهش دما و آزاد شدن دی-اکسید کربن آهسته‌تر اتفاق می‌افتد. اکسیژن، رطوبت، مواد غذایی و pH از جمله عوامل تأثیرگذار بر فرایند تخریب در محیط کمپوست به‌شمار می‌آیند (Karamanlioglu, 2013). از این رو با افزودن نانوذرات رس و نانوکریستال سلولز به ماده زمینه PLA، میزان تخریب‌پذیری به‌واسطه محدود کردن حرکت زنجیره‌های پلیمری و ایجاد مسیرهای طولانی کاهش می‌یابد (Roohani et al., 2014; Kord et al., 2014). همچنین نتایج نشان داد که تخریب فیلم PLA و نانوکامپوزیت‌های آن در خاک به‌مراتب کندتر از محیط کمپوست می‌باشد؛ زیرا کمپوست به دلیل داشتن مقدار رطوبت بیشتر و دمای بالاتر محیط مناسب‌تری را برای فعالیت میکروارگانیسم‌ها و به‌تبع آن تخریب فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PLA فراهم می‌کند.

تخریب‌زیستی در حالت دفن در کمپوست اثر مقدار پرکننده‌های نانومتری بر میزان تخریب‌پذیری فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PLA در حالت دفن در کمپوست در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد نانوکریستال سلولز و نانوذرات رس به ماده زمینه PLA از میزان کاهش وزن نمونه‌ها کاسته شد. به‌این ترتیب پس از هشت هفته دفن در کمپوست بیشترین مقدار کاهش وزن در فیلم حاصل از PLA برابر ۶۴/۵۷ درصد و کمترین آن در فیلم حاوی ۵٪ نانوکریستال سلولز و ۳٪ نانورس برابر ۵۲/۹۱ درصد مشاهده شد.

پلی‌لاکتیک اسید را می‌توان با استفاده از میکروارگانیسم‌های موجود در محیط کمپوست پس از قرار دادن به مدت ۴۰ روز در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد تخریب کرد. در محیط کمپوست فرایندهای میکروبیولوژی بیشتر بر اساس فعالیت قارچ‌ها، باکتری‌ها و آکتینومیسیت‌ها اقدام به تخریب مواد آلی و تبدیل آنها به ترکیبات ساده‌تر می‌کنند. در واقع فرایند تخریب در محیط کمپوست در دو مرحله اتفاق می‌افتد و در انتهای آن مجموعه پلیمرهای آلی



شکل ۲- میزان کاهش وزن در حالت دفن در کمپوست در فیلم PLA و نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید تقویت‌شده با مقادیر مختلف نانوکریستال سلولوز و نانورس



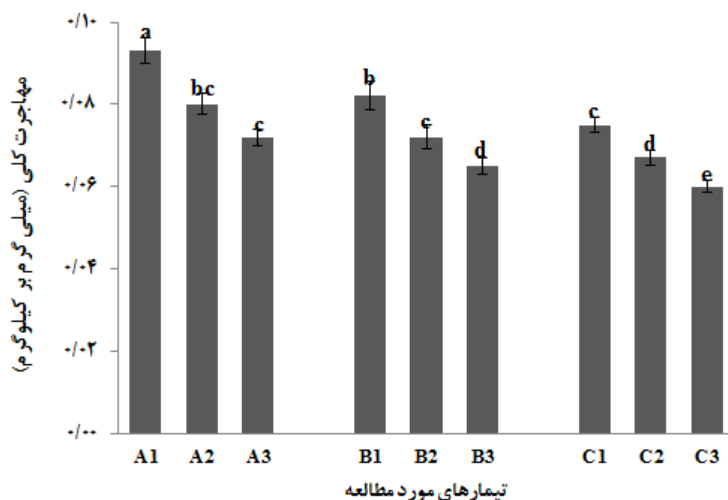
شکل ۳- میزان تخریب آنزیمی در فیلم PLA و نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید تقویت‌شده با مقادیر مختلف نانوکریستال سلولوز و نانورس

مقدار نانوذرات کاهش می‌یابد. از طرفی میزان تخریب نمونه‌ها با افزایش زمان فعالیت آنزیم افزایش می‌یابد. بر این اساس، پس از دو هفته مجاورت با آنزیم بیشترین مقدار تخریب در فیلم حاصل از PLA خالص برابر ۵۱/۵ درصد و کمترین آن در فیلم حاوی ۵٪ نانوکریستال سلولوز و ۳٪

تخریب‌زیستی با آنزیم در شکل ۳ اثر افزودن نانوکریستال سلولوز و نانوذرات رس بر میزان تخریب آنزیمی فیلم PLA و نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن در طی دو هفته مجاورت با آنزیم نشان داده شده است. مطابق شکل، میزان تخریب آنزیمی با افزایش

دیگر اثر نانورس در کاهش سرعت فعالیت آنزیم را می‌توان این‌گونه بیان کرد که حضور لایه‌های رس در ماده زمینه پلیمری، باعث ایجاد مسیرهای زیگزاگ و پریپیچ‌وخمی برای نفوذ آنزیم می‌شود. در واقع در حضور نانورس، آنزیم‌ها برای عبور از فیلم، باید مسیر طولانی‌تر و پیچیده‌تری را طی کنند و همین مسئله باعث کاهش میزان تخریب آنزیمی می‌شود (Kord et al., 2014).

نانورس برابر ۴۴/۳ درصد مشاهده شد. نانوکریستال سلولوز نقش مؤثری در کاهش فعالیت آنزیم و نفوذپذیری آن به درون ماده زمینه PLA بازی می‌کند، احتمالاً این امر ناشی از محدود شدن دامنه حرکتی زنجیره‌های پلیمری به واسطه تشکیل شبکه سه بعدی صلب از نانوکریستال سلولوز داخل ماده زمینه می‌باشد (Rhim et al., 2009; Liu et al., 2010; Fortunati et al., 2012; Roohani et al., 2014).



شکل ۴- میزان مهاجرت کلی در فیلم PLA و نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید تقویت شده با مقادیر مختلف نانوکریستال سلولوز و نانورس

چندین عامل نظیر شکل، اندازه، ضریب ظاهری^۱، ساختار بلوری، مقدار و کیفیت پراکنش ذرات و نحوه اتصال آنها با پلیمر بستگی دارد (Rhim et al., 2009; Liu et al., 2010; Fortunati et al., 2012; Roohani et al., 2014). حضور نانوکریستال سلولوز و نانورس از یک طرف، با تشکیل مسیرهای پریپیچ‌وخم مسیر عبور ترکیبات مهاجرت‌کننده را طولانی‌تر کرده و از طرف دیگر به واسطه چسبندگی بهتر نانوذرات با ماده زمینه پلیمری از آزادی حرکت زنجیره‌های پلیمری و توسعه شکاف‌های آن کاسته و به‌عنوان یک مانع در برابر انتشار ترکیبات مهاجرت‌کننده عمل می‌کند (Singh et al., 2011; Fortunati et al., 2012).

مهاجرت کلی

اثر مقدار پرکننده‌های نانومتری بر مهاجرت کلی فیلم PLA و نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزودن نانوکریستال سلولوز و نانوذرات رس به ماده زمینه PLA باعث کاهش مهاجرت کلی نمونه‌ها شده است. به‌نحوی که فیلم حاصل از PLA خالص دارای بیشترین مقدار مهاجرت کلی برابر ۰/۰۹۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم و فیلم حاوی ۵٪ نانوکریستال سلولوز و ۳٪ نانورس دارای کمترین مقدار مهاجرت کلی برابر ۰/۰۶۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. مشخص شده است که انتقال مایعات در درون فیلم‌های پلیمری به‌شدت تحت تأثیر مسیر نفوذ آنها می‌باشد که به

1- Aspect Ratio

بحث

در این تحقیق رفتار زیست تخریب‌پذیری و مهاجرت فیلم‌های کامپوزیتی حاصل از نانوکریستال سلولز، نانورس و پلی‌لاکتیک اسید مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید تقویت‌شده با مقادیر مختلف نانوکریستال سلولز و نانورس ساخته شد و میزان مهاجرت کلی، زیست تخریب‌پذیری با آنزیم و دفن در خاک و کمپوست آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که میزان زیست تخریب‌پذیری کامپوزیت‌ها در محیط آنزیمی، خاک و کمپوست، با افزایش مقدار پرکننده‌های نانومتری کاهش یافت. همچنین افزودن نانوکریستال سلولز و نانورس موجب کاهش انتشار ترکیبات مهاجرت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها شده است.

منابع مورد استفاده

- Fortunati, E., Peltzer, M., Armentano, L., Torre, L., Jiménez, A., and Kenny, J.M., 2012. Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nanobiocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 90: 948–956.
- Fukushima, K., Abbate, C., Tabuani, D., Gennari, M., and Camino, G., 2009. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94(10): 1646–1655.
- Garlotta, D., 2001. A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2): 63–84.
- Hakkarainen, M., Karlsson, S., and Albertsson, A.C., 2000. Rapid (bio)degradation of polylactide by mixed culture of compost microorganisms-low molecular weight products and matrix changes. *Polymer* 41: 2331–2338.
- Ibach, R.E., Clemons, C.M., and Schumann, R.L., 2007. Wood-plastic composites with reduced moisture: Effects of chemical modification on durability in the laboratory and field. In: 9th international conference on wood and biofiber plastic composites, Madison, Wisconsin, USA.
- Karamanlioglu, M., 2013. Environmental degradation of the compostable plastic packaging material poly(lactic) acid and its impact on fungal communities in compost. PhD Thesis, University of Manchester, 198p.
- Krishnamachari, P., Zhang, J., Lou, J., Yan, J., and Uitenham, L., 2009. Biodegradable poly(lactic acid)/clay nanocomposites by melt intercalation: a study of morphological, thermal, and mechanical properties. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 14(4): 336-350.
- Kord, B., Jari, E., Najafi, A., and Tazakorrezaie, V., 2014. Effect of nanoclay on the decay resistance and physicomechanical properties of natural fiber-reinforced plastic composites against white-rot fungi (*Trametes versicolor*). *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(8): 1085-1096.
- Kord, B. and Roohani, M., 2015. Morphological, mechanical and barrier properties of poly(lactic acid)/cellulose nanocrystal/nanoclay composite films. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 21 (4), 41- 60.
- Lee, S.H., and Wang, S., 2006. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites: Part A*, 37: 80–91.
- Lim, L.T., Auras, R., and Rubino, M., 2008. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33: 820–852.
- Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., and Dehghannia, J. 2014. Properties of Poly(lactic acid) nanocomposite film containing modified cellulose nanofibers, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* 26(6): 485-497.
- Bordes, P., Pollet, E., and Avérous, L. 2009. Nanobiocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems, *Progress in Polymer Science* 34(2): 125–155.
- Chuensangjun, C., Pechyen, C., and Sarote Sirisansaneeyakul, S. 2013. Degradation behaviors of different blends of polylactic acid buried in soil, *Energy Procedia* 34: 73–82.
- Dadashi, S., Mousavi, M., Emam D-Jomeh, Z., and Oromiehie, A. 2012. Films based on Poly(lactic acid) biopolymer: effect of clay and cellulosic nanoparticles on their physical, mechanical and structural properties, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* 25(2): 127-136.
- Drumright, R.E., Gruber, P.R., and Henton, D.E. 2000. Poly(lactic acid) technology, *Advanced Materials* 12: 1841–1846.
- 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.
- EN-1186. 2000. Overall migration testing for packaging and other food contact materials.

- 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.
- Roohani, M., Kord, B., Motie, N., and Sharari, M., 2014. Biodegradation behaviors of cellulose nanocrystals -PVA nanocomposites. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 5(2): 1-14.
- Roy, P.K., Hakkarainen, M., and Albertsson, A.C., 2012. Nanoclay effects on the degradation process and product patterns of polylactide. *Polymer Degradation and Stability*, 97(8), 124-1260.
- Shogrena, R.L., Doane, W.M., Garlotta, D., Lawton, J.W., and Willett, J.L., 2003. Biodegradation of starch/polylactic acid/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil. *Polymer Degradation and Stability*, 79: 405–411.
- Sinha Ray, S., and Okamoto, M., 2003. Biodegradable polylactide and its nanocomposites: opening a new dimension for plastics and composites. *Macromolecules Rapid Communication* 24: 815–840.
- Singh G., Kaur N., Bhunia H., Bajpai P.K., Mandal U.K., 2011. Degradation behaviors of linear low-density polyethylene and poly(Llactic acid) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 124:1993-1998.
- Liu, D. Y., Yuan, X. W., Bhattacharyya, D. and Eastal A. J., 2010. Characterisation of solution cast cellulose nanofiber reinforced poly(lactic acid) *Express Polymer Letters*, 4(1): 26–31.
- Mutsuga, M., Kawamura, Y., and Tanamoto, K., 2008. Migration of lactic acid lactide and oligomers from polylactide food-contact materials. *Food Additives and Contaminants*, 25: 1283–1290.
- Nieddu, E., Mazzucco, L., Gentile, P., Benko, T., Balbo, V., Mandrile, R., and Ciardelli, G., 2009. Preparation and biodegradation of clay composites of PLA. *Reactive and Functional Polymers*, 9(6): 371–379.
- Noushirvani, N., Ghanbarzadeh, B., and Entezami, A.K., 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
- Paul, M.A., Delcourt, C., Alexandre, M., Degée, P.H., Monteverde, F., and Dubois, P.H., 2005. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 87(3), 535–542.
- Rhim, J.W., Hong, S.I., and Ha, C.S., 2009. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT- Food Science and Technology*, 42: 612–617.

Biodegradation and migration behavior of cellulose nanocrystal - nanoclay reinforced PLA composites

B. Kord^{1*} and M. Roohani²

1*- Corresponding author, Assistant Prof., Department of Paper and Packaging Technology, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran, Email: b.kord@standard.ac.ir

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

Received: Aug., 2015

Accepted: Jan., 2016

Abstract

In this study, the synergic effects of cellulose nanocrystal and nanoclay on the biodegradation and migration behavior of composite films based on polylactic acid (PLA) were investigated. PLA and PLA-based nanocomposite films containing different loads of cellulose nanocrystal and nanoclay (0, 3 and 5 wt % each) were fabricated using a solvent casting method. In order to improve the compatibility and miscibility of the whole system with respect to PLA matrix, cellulose nanocrystal was treated with oleic acid. For evaluating the biodegradation and migration behavior of films, the enzymatic degradation, biodegradation, buried in soil and compost; and overall migration were tested. The results indicated that the biodegradability of the composites increased with the increase of nanoparticles in the enzymatic, soil and compost media. Besides, with the addition of cellulose nanocrystal and nanoclay to the polymer matrix, the overall migration of composites decreased. This could be due to a better adhesion of the nanoparticles to the polymer matrix, and the tortuosity of their path.

Key words: Nanocomposite, polylactic acid, biodegradation, weight loss, overall migration.