

ارزیابی رفتار زیست تخریب پذیری چندسازه پلی لاکتیک اسید-آرد ساقه کلزا در برابر عوامل بیولوژیکی طبیعی

معین دهقان^{۱*}، علی احمدی لاجیمی^۲ و حبیب دهمرده^۲

*۱- نویسنده مسئول، دانش آموخته گروه علوم و مهندسی صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران، پست الکترونیک: moein.dehghan@ut.ac.ir
۲- دانش آموخته گروه علوم و مهندسی صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۷ تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۷

چکیده

در این پژوهش ویژگی‌های زیست تخریب پذیری چندسازه پلی لاکتیک اسید-آرد ساقه کلزا در سه سطح ۲۵، ۳۵ و ۴۵٪ آرد ساقه کلزا، ساخته شده به وسیله تکنیک قالب گیری فشاری مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت. به منظور بررسی رفتار زیست تخریب پذیری چندسازه از سه روش آزمون تخریب بیولوژیکی در برابر قارچ‌های *Gloeophyllum trabeum* و *Trametes versicolor*، آیشویی بلندمدت و دفن چندسازه در خاک به مدت ۴ ماه استفاده شد. نتایج آنالیزهای آماری نشان داد که با افزایش مقدار آرد ساقه کلزا میزان کاهش وزن چندسازه در برابر تخریب به وسیله قارچ‌ها و دفن در خاک افزایش می‌یابد. درحالی که پلی لاکتیک اسید خالص از دوام بسیار بالایی در برابر این عوامل برخوردار بود. همچنین تأثیری در روند کاهش وزن نمونه‌ها در آزمون آیشویی بلندمدت مشاهده نشد، به طوری که وزن نمونه‌های چندسازه و پلی لاکتیک اسید مدام در حال افزایش بود و اثری از کاهش وزن و ضخامت در آنها مشاهده نگردید. در بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست چندسازه‌ها برخلاف پلی لاکتیک اسید رشد میسلیموم‌های قارچی به وضوح قابل شناسایی و تشخیص بود، به طوری که قارچ‌ها پس از عبور از پلیمر خود را به آرد ساقه کلزا رسانده و باعث کاهش وزن چندسازه گردیدند. نتایج طیف‌سنجی Ftir که بر روی پلی لاکتیک اسید در قبل و پس از معرض گذاری در برابر قارچ *Gloeophyllum trabeum* تهیه شد نیز صحت نتایج فوق را تأیید نمود. با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق مشخص گردید که پلی لاکتیک اسید به عنوان یک پلیمر زیست تخریب پذیر از دوام بسیار بالایی در مقابل تخریب توسط عوامل بیولوژیکی طبیعی برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: آرد ساقه کلزا، پلی لاکتیک اسید، چندسازه، زیست تخریب پذیری، عوامل بیولوژیکی.

مقدمه

در چند سال اخیر ساخت و ارزیابی خواص فرآورده‌های چندسازه ساخته شده از منابع تجدیدپذیر با ماهیت زیست تخریب پذیری از رشد چشمگیری برخوردار بوده و پایه بسیاری از مطالعات را به خود اختصاص داده است. مواد اصلی ساخت چندسازه‌های زیستی را می‌توان از منابع

گیاهی موجود در طبیعت استخراج و به منظور ساخت محصولات چندسازه بکار برد (Mohanty et al., 2000). یکی از اجزای اصلی تشکیل دهنده فرآورده‌های چندسازه ماده پلیمری است که به عنوان ماده زمینه مورد استفاده قرار می‌گیرد (Mohanty et al., 2005). پلی لاکتیک اسید از خانواده پلیمرهای گرمانرم و استخراج شده از منابع گیاهی

زیست‌تخریب‌پذیر علاوه بر کاهش فشار استفاده از چوب ماسیو برای ساخت‌وساز، کمک به حفظ سلامت محیط‌زیست و رفع نگرانی‌های حاصل از انباشته شدن آنها در محیط بود. هنگامی که پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر با به عرصه ظهور گذاشتند انتظار بر این بود که این پلیمرها و به تبع آن محصولات ساخته‌شده از آنها به راحتی توسط عوامل طبیعی موجود در محیط تجزیه گردد ولی مطالعات کمی در رابطه با صحت این ادعا انجام شد (Fabiya *et al.*, 2011). به‌عنوان مثال Levit و همکاران (۱۹۹۶) در پژوهشی بر روی خواص زیستی چندسازه پلی‌لاکتیک‌اسید و لیاف سلولزی بیان کردند که با افزایش لیاف، علاوه بر افزایش خواص مکانیکی، خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری چندسازه نیز تا میزان ۳۰٪ در طول ۴ ماه افزایش می‌یابد. Hakkarainen و همکاران (۲۰۰۰) با مطالعه میزان تخریب قارچی فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید به‌منظور ساخت جعبه‌های بسته‌بندی عنوان نمودند که این پلیمر از دوام بالایی در برابر عوامل قارچی برخوردار است. Tokiwa و Jarera (۲۰۰۱) در ارزیابی رفتار زیستی چندسازه ساخته‌شده از پلی‌لاکتیک‌اسید و آرد چوب دریافتند که تخریب چندسازه‌های ساخته‌شده در برابر قارچ عامل پوسیدگی نرم، همراه با افزایش مقدار آرد چوب به‌طور خطی افزایش می‌یابد. درحالی‌که پلی‌لاکتیک‌اسید به نسبت نمونه‌ها از میزان کاهش وزن کمتری برخوردار بود. با توجه به عدم بررسی دقیق صحت ویژگی تجزیه‌پذیری پلی‌لاکتیک‌اسید و محصولات ساخته‌شده از آن، هدف گروه نویسندگان این تحقیق، بررسی رفتار زیست‌تخریب‌پذیری چندسازه ساخته‌شده از پلی‌لاکتیک‌اسید و آرد ساقه کلزا در سه سطح ۲۵، ۳۵ و ۴۵٪، تحت آزمون‌های تخریب قارچی، آبشویی بلندمدت و میزان تخریب چندسازه تحت آزمون دفن در خاک به مدت ۴ ماه بود.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

پلی‌لاکتیک‌اسید استفاده‌شده در این پژوهش از شرکت Kia Chemie Paradise ساخت کشور هلند تهیه شد.

دارای نشاسته و با خواص مکانیکی مطلوب است که از منابع ۱۰۰٪ تجدیدپذیر به‌دست می‌آید. زنجیره‌های مولکولی پلی‌لاکتیک‌اسید دارای ساختاری فتری شکل و بر پایه لاکتیک‌اسید هستند و از تخمیر منابع گیاهی مانند ذرت و یا سیب‌زمینی به‌دست می‌آیند (Meinander *et al.*, 1997). فرآورده‌های ساخته‌شده از پلی‌لاکتیک‌اسید در ابتدا از طریق فرایند آبکافت و بعد تخریب بیولوژیکی تجزیه می‌شوند. این پلیمر همچنین قابلیت بازیافت از پلی‌لاکتیک‌اسید به ماده لاکتیک‌اسید با فرایند آبکافت را دارد که در پی آن به کاهش حجم آلودگی‌های ناشی از انباشت زباله می‌انجامد (Shen *et al.*, 2005). از دیگر اجزای مورد استفاده در ساخت فرآورده‌های چندسازه‌های زیستی که معمولاً به‌عنوان پرکننده مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توان به منابع لیگنوسلولزی تجدیدپذیر مانند کنف، سیسال، بامبو، ساقه آفتاب‌گردان و ساقه کلزا اشاره نمود (Mohanty *et al.*, 2000). از جمله گیاهان یک‌ساله‌ای که می‌توان از آن در ساخت محصولات چندسازه استفاده نمود گیاه کلزا است که امروزه کشت آن به دلیل استفاده از روغن‌های گیاهی رشد فراوانی پیدا کرده است (Mantia and Morreale, 2011). استفاده از ضایعات این گیاه لیگنوسلولزی به‌عنوان یکی از اجزای فرآورده‌های چندسازه که اکثراً توسط کشاورزان سوزانده یا در مزارع رها می‌شود مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. همچنین ضایعات گیاه کلزا را می‌توان برای مصارف مختلف مانند تولید خمیر کاغذ در صنایع کاغذسازی و مواد اولیه در واحدهای تولید فرآورده‌های چندسازه استفاده نمود (Enayati *et al.*, 2009). تاکنون بیشتر مطالعات انجام شده پیرامون ساخت چندسازه‌های ساخته‌شده از پلی‌لاکتیک‌اسید با سایر منابع لیگنوسلولزی عمدتاً در مورد خواص مکانیکی و فیزیکی بوده و کمتر گزارشی در رابطه با تخریب این نوع چندسازه‌ها توسط عوامل قارچی، آبشویی و تخریب تحت عوامل مخرب موجود در خاک انجام شده است. به‌طور کلی این آزمون‌ها به‌عنوان یک شاخص مهم، پتانسیل زیست‌تخریب‌پذیری یک محصول را نشان می‌دهند (Morrell *et al.*, 2006). یکی از اهداف تولید فرآورده‌های

خواص فیزیکی پلی لاکتیک اسید در جدول ۱ نشان داده شده است. به منظور تقویت فصل مشترک میان پلی لاکتیک اسید و آرد ساقه کلزا از مالئیک انیدرید پیوند خورده با پلی پروپیلن با نسبت وزنی ۲٪، محصول شرکت کیمیا جاوید سپاهان با شاخص جریان مذاب $g/10 \text{ min}$ ۹۱-۸۴ به مقدار ثابت ۲٪ استفاده شد. ساقه های کلزا از مزارع تحت کشت این گیاه از شهرستان بهشهر استان مازندران تهیه گردید. ساقه های کلزا پس از دسته بندی، با کمک اره فلکه به ابعاد کوچک تر تبدیل شده و به مدت یک شبانه روز در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند. ساقه های خشک شده کلزا پس از عملیات آسیاب، از الک آزمایشگاهی با مش ۴۰ عبور داده شده و از ذرات قرار گرفته روی مش ۶۰ برای استفاده در ساخت چندسازه استفاده گردید.

جدول ۱- مشخصات پلی لاکتیک اسید مورد استفاده در این تحقیق

مشخصات	مقدار
دانسیته	$1/25 \text{ g/cm}^3$
دمای ذوب	$120 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$
شاخص جریان مذاب	$5 - 20 \text{ g/10 min}$

روش ساخت چندسازه
به منظور حذف رطوبت و صحت مقادیر اختلاط،

جدول ۲- مشخصات تیمارهای ساخته شده در این تحقیق

کد تیمار	پلی لاکتیک اسید (%)	آرد ساقه کلزا (%)	مالئیک انیدرید (%)
PLA	۱۰۰	۰	۰
PLA/CSF25	۷۳	۲۵	۲
PLA/CSF35	۶۳	۳۵	۲
PLA/CSF45	۵۳	۴۵	۲

پلی لاکتیک اسید-آرد ساقه کلزا و مالئیک انیدرید به مدت ۲۴ ساعت در آون تحت حرارت ۴۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند. مواد مورد استفاده پس از توزین، ابتدا به وسیله دست مخلوط و بعد از آن توسط اکسترودر دوماردون ناهمسوگرد مدل Gmbh-T20 محصول شرکت Collin ساخت کشور آلمان با پنج ناحیه دمایی ۱۵۵، ۱۶۰، ۱۶۵، ۱۷۰ و ۱۷۵ درجه سانتی گراد و سرعت ۷۰ دور در دقیقه مورد اختلاط قرار گرفته و در نهایت توسط آسیاب Wieser به ذرات گرانول مانند تبدیل شدند. برای ساخت نمونه های چندسازه از روش قالب گیری فشاری استفاده شد، به طوری که ذرات خرد شده ابتدا به مدت ۴ دقیقه تحت پرس گرم با دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد و فشار ۲۵ مگا پاسکال قرار گرفتند. پس از آن برای خنک سازی، تثبیت شکل و ضخامت از پرس سرد مجهز به صفحات خنک کننده به مدت ۳ دقیقه استفاده شد. در نهایت چندسازه های ساخته شده به همراه نمونه ای از پلی لاکتیک اسید خالص به مدت دو هفته در شرایط استاندارد آزمایشگاهی در اتاق کلیما قرار گرفتند. در جدول ۲ مشخصات و کدهای تیمارهای مختلف چندسازه های ساخته شده در این تحقیق نشان داده شده است. برای تجزیه و تحلیل نتایج از طرح پایه کاملاً تصادفی تحت آزمون های فاکتوریل در سطح اطمینان ۵٪ و نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات پلی لاکتیک اسید مورد استفاده در این تحقیق

مشخصات	مقدار
دانسیته	$1/25 \text{ g/cm}^3$
دمای ذوب	$120 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$
شاخص جریان مذاب	$5 - 20 \text{ g/10 min}$

روش ساخت چندسازه
به منظور حذف رطوبت و صحت مقادیر اختلاط،

جدول ۲- مشخصات تیمارهای ساخته شده در این تحقیق

کد تیمار	پلی لاکتیک اسید (%)	آرد ساقه کلزا (%)	مالئیک انیدرید (%)
PLA	۱۰۰	۰	۰
PLA/CSF25	۷۳	۲۵	۲
PLA/CSF35	۶۳	۳۵	۲
PLA/CSF45	۵۳	۴۵	۲

رابطه (۱): (Jarerat & Tokiwa, 2001)

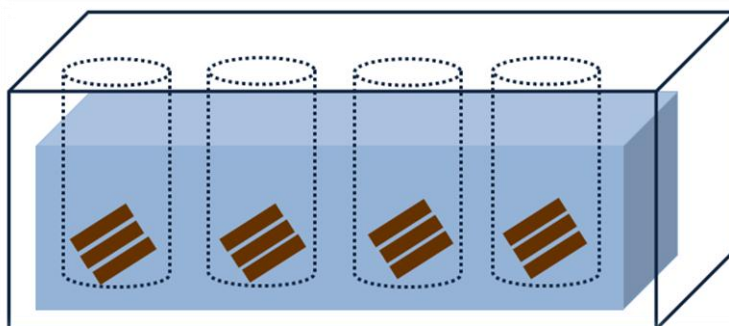
$$WA(t) = \frac{W(t) - W(o)}{W(o)} \times 100$$

W = WA (t) = مقدار جذب آب در زمان غوطه‌وری (%).
 W (t) = وزن نمونه در زمان غوطه‌وری موردنظر (g)، W (o) = وزن خشک نمونه قبل از غوطه‌وری

رابطه (۲): (Jarerat & Tokiwa, 2001)

$$TS(t) = \frac{T(t) - T(o)}{T(o)} \times 100$$

ضخامت در زمان موردنظر (%). T (t) = ضخامت نمونه در زمان غوطه‌وری موردنظر (mm)، T (o) = ضخامت اولیه نمونه‌ها (mm).



شکل ۱- نحوه قرارگیری نمونه‌ها در آب مقطر برای بررسی جذب آب و واکنشیدگی ضخامت

پرگنه‌ها نیمی از پتری‌دیش‌ها را پر کنند. پس از آن نمونه‌هایی به ابعاد ۵×۱۰×۳۰ میلی‌متر از چندسازه‌های ساخته‌شده تهیه و به مدت یک شبانه‌روز در درون آون در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. بعد از خشک شدن و اندازه‌گیری وزن، نمونه‌های آزمونی در داخل ورق‌های آلومینیومی قرار گرفتند و به مدت ۱۵ دقیقه در فشار ۱/۵ بار در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد استریل شدند. هر یک از نمونه‌های

بررسی خواص زیستی

جذب آب و واکنشیدگی ضخامت

به منظور تعیین دوام چندسازه در برابر آبشویی از آزمون جذب آب و واکنشیدگی ضخامت بلندمدت، مطابق با استاندارد DV۰۳۱ آیین‌نامه ASTM استفاده شد. وزن و ضخامت اولیه نمونه‌ها پس از قرارگیری در آون به مدت ۴ ساعت به وسیله ترازو و کولیس دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ توزین و اندازه‌گیری شد، سپس نمونه‌ها در آب مقطر تهیه‌شده از شرکت پارس شیمی قرار داده شدند. حالت چینش نمونه‌ها به شکلی بود که از هر تیمار سه عدد درون ظروف پلاستیکی مجوف قرار گرفتند و ظروف مذکور درون یک ظرف بزرگ‌تر قرار داده شد تا شرایط به گونه‌ای باشد که آب به طور مستمر در جریان باشد تا نتایج آزمون با صحت بیشتری مورد بررسی قرار گیرد (شکل ۱). آزمون فوق به مدت ۴ ماه بر روی نمونه‌های چندسازه انجام شد و در نهایت مقدار جذب آب و واکنشیدگی ضخامت با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه گردید.

دوام چندسازه در برابر قارچ‌ها

برای بررسی دوام چندسازه در برابر عوامل قارچی از استاندارد اروپایی EN-113 استفاده شد. برای انجام این آزمون، از قارچ‌های مخرب پوسیدگی سفید (*Trametes versicolor*) و پوسیدگی قهوه‌ای (*Gloeophyllum trabeum*) استفاده شد. قارچ‌های مذکور ابتدا تهیه و تجدید کشت شدند و به مدت ۱۰ روز در دمای اتاق قرار گرفتند تا

ML = میزان کاهش وزن، M_i = وزن اولیه خشک قبل از دفن چندسازه، M_d = وزن ثانویه خشک پس دفن چندسازه

نتایج

نتایج آزمون‌های جذب آب و واکنشیدگی ضخامت چندسازه پلی لاکتیک اسید-آرد ساقه کلزا در مدت زمان ۴ ماه غوطه‌وری به ترتیب در جدولهای ۳ و ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است با افزایش آرد ساقه کلزا جذب آب و واکنشیدگی ضخامت چندسازه افزایش می‌یابد. کمترین میزان جذب آب و واکنشیدگی ضخامت مربوط به پلی لاکتیک اسید خالص به ترتیب ۱/۴۰٪ و ۰/۰۵٪ بود، در حالی که این میزان برای چندسازه ساخته شده با ۴۵٪ آرد ساقه کلزا به ۵/۴۲٪ و ۴/۷۲٪ رسید. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی که از سطح شکست نمونه‌های چندسازه پس از قرارگیری به مدت ۴ ماه در آب تهیه گردید مشخص شد که آب به تدریج در حفره‌ها به وجود آمده، در چندسازه نفوذ کرده و موجب جذب آب و واکنشیدگی آن گردیده است (شکل ۲). در رابطه با نتایج تخریب چندسازه در برابر عوامل قارچی، بر اساس آنالیزهای آماری مشخص شد که قارچ عامل پوسیدگی قهوه‌ای *Gloeophyllum trabeum* نسبت به قارچ *Trametes versicolor* از میزان درصد تخریب بالاتری برخوردار بوده است. بیشترین میزان درصد تخریب مربوط به چندسازه ساخته شده با میزان ۴۵٪ آرد ساقه کلزا بود و این میزان با کاهش مقادیر آرد ساقه کلزا تا ۲۵٪، کاهش یافت. میزان درصد تخریب پلی لاکتیک اسید خالص (PLA) در برابر هر دو قارچ حدود ۱٪ بود که نشان از دوام زیستی بالای این پلیمر در برابر حمله قارچ‌ها دارد (شکل ۳). همچنین در مشاهده عکس‌های میکروسکوپ الکترونی که از سطح شکست چندسازه‌ها پس از قرارگیری در معرض قارچ تهیه گردید، رشد و تکثیر میسیلیوم‌های قارچی در آن به وضوح مشخص بود. این در حالی بود که در پلی لاکتیک اسید خالص اثری از میسیلیوم‌های قارچی مشاهده نشد (شکل ۴). نتایج طیف‌سنجی FTIR نیز که بر روی پلی لاکتیک اسید خالص در قبل و بعد از قرارگیری

چندسازه با شش تکرار روی میسیلیوم‌های قارچ‌های مذکور به مدت ۴ ماه با شرایط ۲۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۶۵٪ در داخل انکوباتور قرار گرفتند. پس از مدت ذکر شده نمونه‌ها از انکوباتور خارج و بعد از حذف میسیلیوم‌های سطحی برای تعیین کاهش وزن، به درون آون منتقل و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند. تعیین میزان کاهش وزن چندسازه‌ها با استفاده از رابطه ۳ محاسبه گردید.

رابطه (۳): (Jarerat & Tokiwa, 2001)

$$ML(\%) = \frac{M_i - M_d}{M_i} \times 100$$

ML = میزان کاهش وزن، M_i = وزن اولیه خشک قبل از معرض گذاری قارچی، M_d = وزن ثانویه خشک پس از معرض گذاری قارچی

دفن چندسازه در محیط خاکی

آزمون تخریب چندسازه در محیطی خاکی در محوطه آزمون‌های صحرائی دانشگاه ایالتی اورگن در کشور ایالت متحده انجام گردید. برای انجام این آزمون از هر تیمار ۶ عدد در ابعاد ۱×۲ سانتی متر تهیه شد. برای آماده‌سازی شرایط آزمون دفن چندسازه‌ها، گودال‌هایی به عمق ۱۵ سانتی متر در نقاط مختلف محوطه آماده گردید. نمونه‌های فوق ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند و پس از اندازه‌گیری وزن اولیه به منظور ارزیابی میزان زیست تخریب پذیری به مدت ۴ ماه (آگوست-نوامبر) در خاک دفن شدند. چندسازه‌های فوق پس از مدت ذکر شده از خاک خارج و پس حذف آلودگی‌های سطحی در شرایط ذکر شده در آون قرار گرفتند و بعد وزن آنها اندازه‌گیری شد. کاهش وزن چندسازه در شرایط خاکی مطابق با رابطه ۴ محاسبه گردید.

رابطه (۴): (Jarerat & Tokiwa, 2001)

$$ML(\%) = \frac{M_i - M_d}{M_i} \times 100$$

آرد ساقه کلزا در ساختار چندسازه، میزان کاهش وزن آن افزایش می‌یابد. بالاترین میزان کاهش وزن در برابر آزمون دفن چندسازه به میزان ۸٪ و متعلق به نمونه ساخته شده با مقدار ۴۵٪ آرد ساقه کلزا بود. درحالی که این مقدار برای پلی لاکتیک اسید خالص زیر ۱٪ بود.

در برابر قارچ عامل پوسیدگی قهوه‌ای تهیه شد، اختلافی در پیک‌های به دست آمده نیز مشاهده نشد (شکل ۵). مشاهدات به دست آمده از آزمون دفن چندسازه در محیط خاکی نیز نشان داد که آرد ساقه کلزا با احتمال ۹۵٪ اثر معناداری بر روی میزان تخریب چندسازه در این عامل داشته است. همان‌طور که در شکل ۶ مشخص شده است، با افزایش مقدار

جدول ۳- نتایج مربوط به جذب آب چندسازه پلی لاکتیک اسید-آرد ساقه کلزا

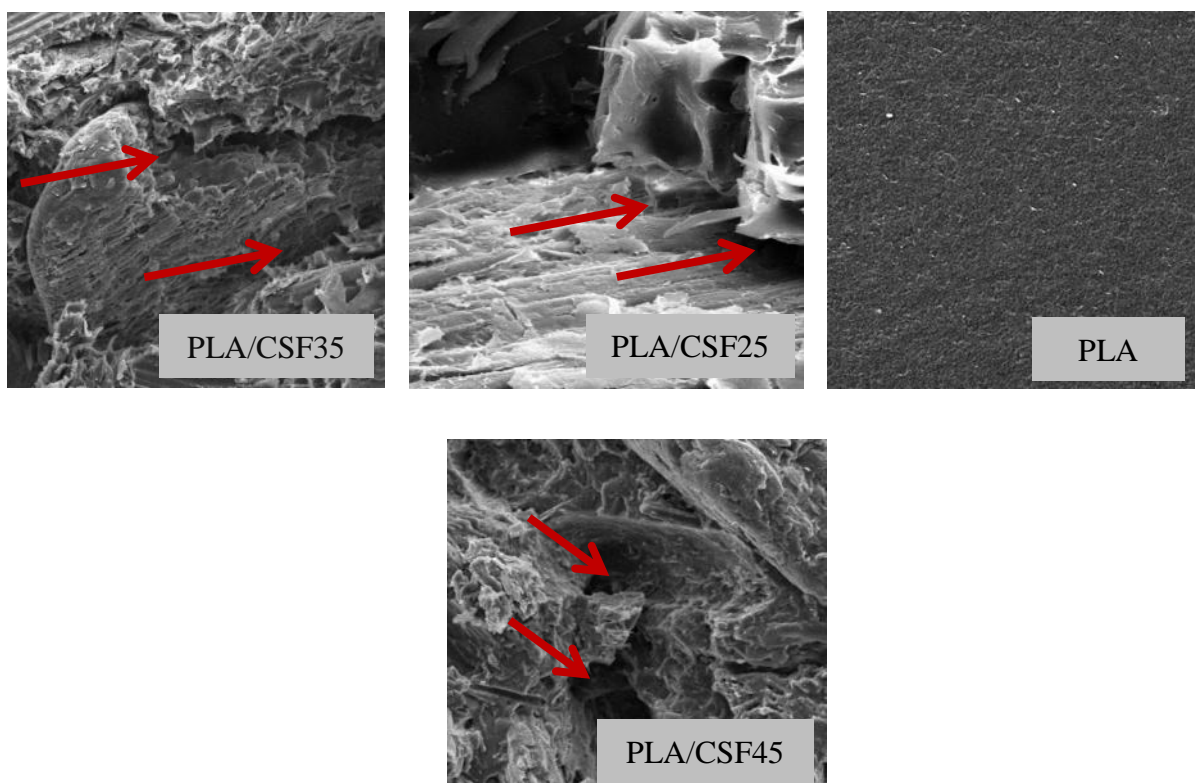
کد تیمار	۲ ساعت	۲۴ ساعت	ماه ۱	ماه ۲	ماه ۳	ماه ۴
PLA	۱/۲۳±۰/۰۳	۱/۲۶±۰/۰۲	۱/۳۲±۰/۰۳	۱/۳۷±۰/۰۳	۱/۳۹±۰/۰۳	۱/۴۰±۰/۰۲
PLA/CSF25	۱/۲۵±۰/۰۳	۱/۴۲±۰/۰۲	۲/۷۱±۰/۰۳	۳/۳±۰/۰۲	۳/۸۲±۰/۰۱	۴/۲۰±۰/۰۱
PLA/CSF35	۱/۲۸±۰/۰۱	۱/۶۸±۰/۰۴	۲/۹۰±۰/۰۲	۳/۴۸±۰/۰۲	۴/۳۲±۰/۰۳	۴/۸۸±۰/۰۲
PLA/CSF45	۱/۳۲±۰/۰۳	۱/۸۲±۰/۰۳	۳/۳۲±۰/۰۲	۴/۲۲±۰/۰۳	۴/۷۸±۰/۰۲	۵/۴۲±۰/۰۳

اعداد ایرانک نشان دهنده انحراف معیار است.

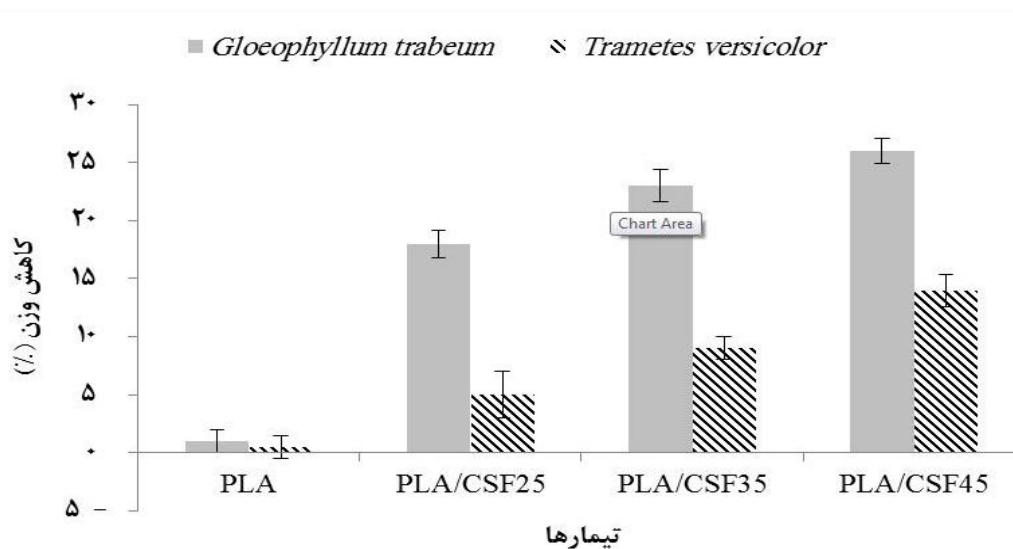
جدول ۴- نتایج مربوط به واکنش پذیری ضخامت چندسازه پلی لاکتیک اسید-آرد ساقه کلزا

کد تیمار	۲ ساعت	۲۴ ساعت	ماه ۱	ماه ۲	ماه ۳	ماه ۴
PLA	۰/۰۲±۰/۰۲	۰/۰۳±۰/۰۳	۰/۰۴±۰/۰۳	۰/۰۴±۰/۰۳	۰/۰۵±۰/۰۳	۰/۰۵±۰/۰۳
PLA/CSF25	۰/۸۱±۰/۰۳	۱/۰۲±۰/۰۲	۱/۲۱±۰/۰۲	۲/۵±۰/۰۲	۳/۰۴±۰/۰۱	۳/۲۷±۰/۰۱
PLA/CSF35	۱/۱۶±۰/۰۱	۱/۳۶±۰/۰۲	۱/۵۲±۰/۰۴	۲/۷۹±۰/۰۲	۳/۰۹±۰/۰۳	۳/۵۸±۰/۰۲
PLA/CSF45	۱/۵۷±۰/۰۱	۱/۶۳±۰/۰۳	۲/۲۳±۰/۰۲	۳/۱۱±۰/۰۳	۳/۶۸±۰/۰۲	۴/۷۲±۰/۰۲

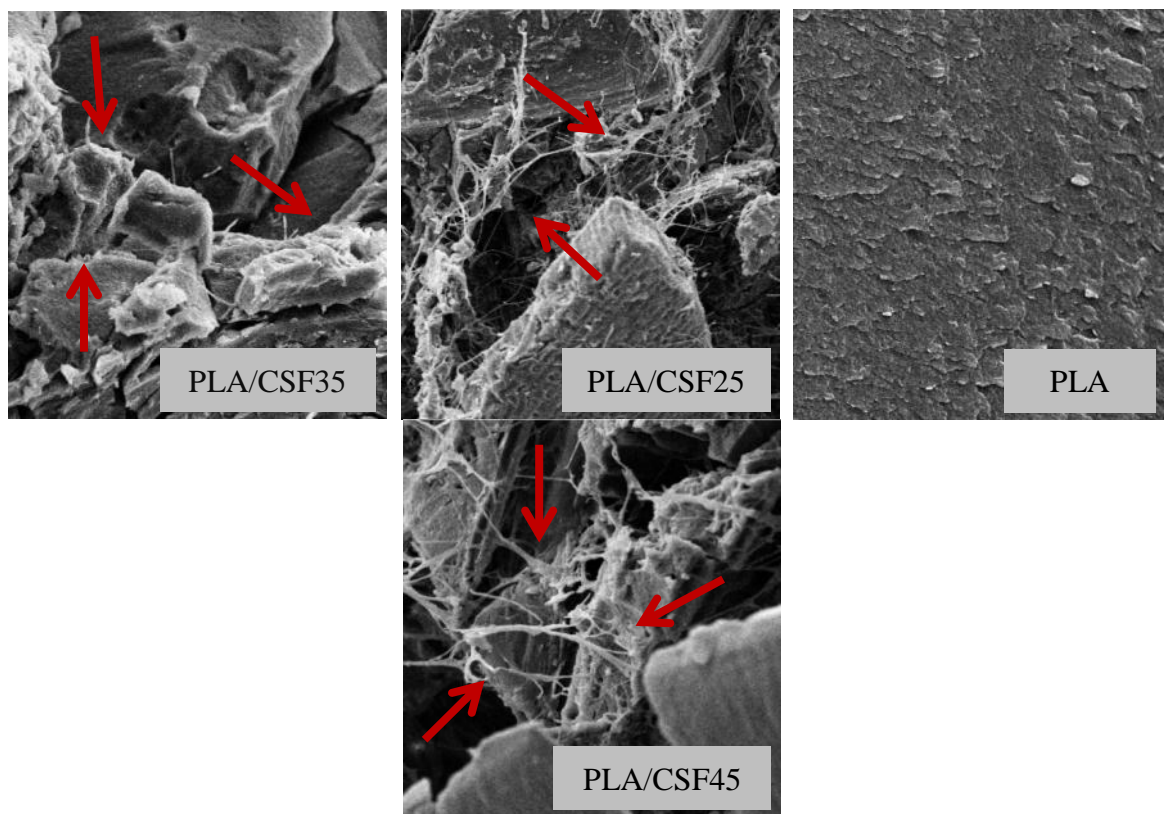
اعداد ایرانک نشان دهنده انحراف معیار است.



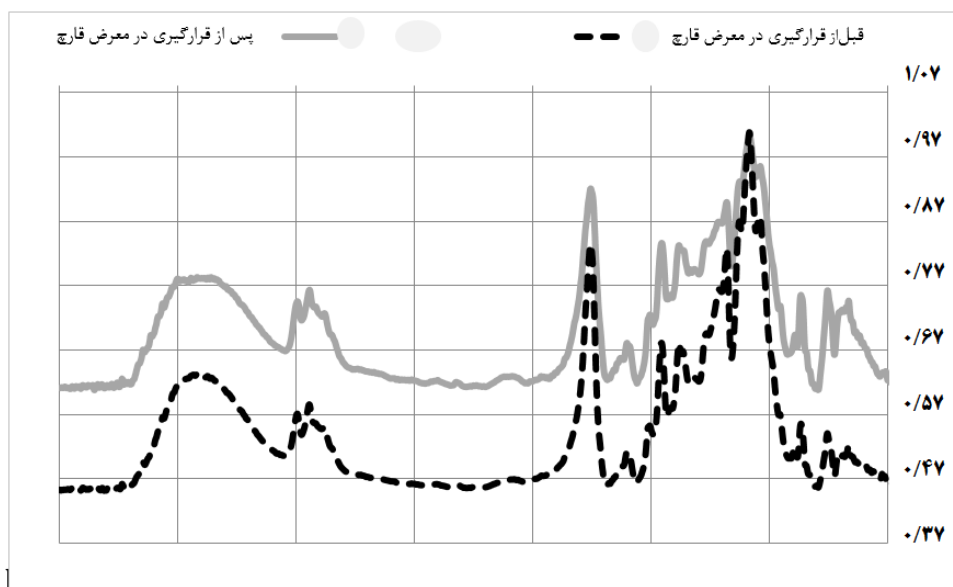
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ از سطح شکست چندسازه پلی‌لاکتیک اسید-آرد ساقه کلزا (مناطق دارای حفره و ترک به وسیله فلش نشان داده شده است)



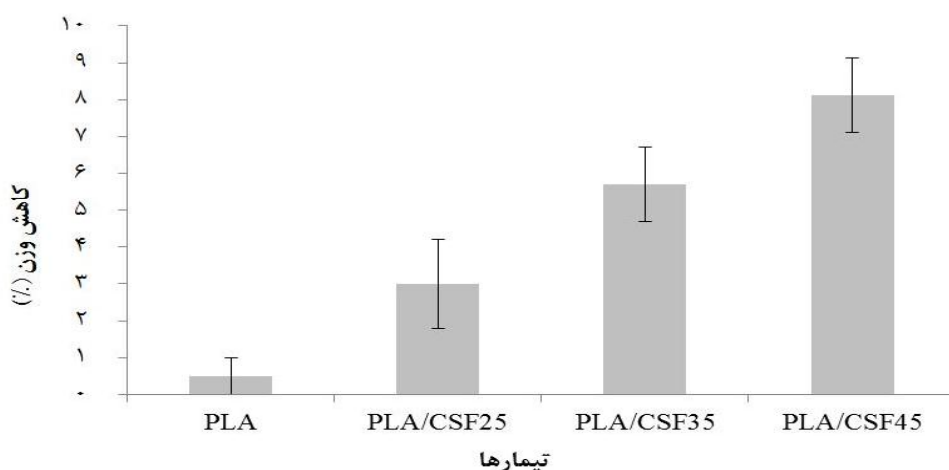
شکل ۳- کاهش وزن چندسازه پلی‌لاکتیک اسید-آرد ساقه کلزا در برابر قارچ‌های عامل پوسیدگی سفید و قهوه‌ای در مدت ۴ ماه



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ از سطح شکست چندسازه پلی‌لاکتیک اسید-آرد ساقه کلزا پس از قرارگیری در معرض قارچ *Gloeophyllum trabeum* (فلش‌ها نشان‌دهنده مناطق رشد میسیلیوم‌های قارچی در چندسازه می‌باشند)



شکل ۵- طیف‌سنجی Ftir از پلی‌لاکتیک اسید خالص قبل و پس از قرارگیری در معرض قارچ *Gloeophyllum trabeum*



شکل ۶- نتایج مربوط به میزان کاهش وزن چندسازه پلی لاکتیک اسید-آرد ساقه کلزا پس از قرارگیری در معرض میکروارگانیسم‌ها پس از ۴ ماه

بحث

نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار آرد ساقه کلزا بر خاصیت جذب آب، واکنشیدگی ضخامت و دوام زیستی چندسازه در برابر عوامل قارچی و باکتری‌های موجود در خاک نشان داد که با افزایش مقادیر آرد ساقه کلزا تمامی این عوامل افزایش می‌یابد که علت آن را می‌توان به خاصیت طبیعت آب‌دوست و وجود مواد قندی موردنیاز برای تغذیه قارچ‌ها و میکروارگانسیم‌ها نسبت داد (Oksman et al., 2003). در بررسی میزان جذب آب و واکنشیدگی ضخامت، پلی لاکتیک اسید خالص به دلیل ساختاری غیر قطبی از کمترین میزان جذب آب و بیشترین ثبات ابعادی برخوردار بود (Chotirat et al., 2007). سطوح الیاف سلولزی به دلیل وجود موقعیت‌های واکنش‌پذیر تمایل زیادی برای جذب مولکول‌های آب دارند. هنگامی که مولکول‌های آب در نزدیکی الیاف قرار می‌گیرند با انرژی بالایی (انرژی حاصل از پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل آزاد دیواره سلول‌های چوبی) جذب الیاف می‌شوند که متعاقباً جذب آب و ثبات ابعادی چندسازه را تحت تأثیر قرار می‌دهد. از دیگر دلایل جذب آب چندسازه‌هایی از این قبیل را می‌توان به عدم اتصال مناسب

بین الیاف و پلیمر به دلیل تفاوت در ماهیت شیمیایی آنها دانست که موجب می‌گردد این دو در فرایند ساخت سطح مشترک خوبی با یکدیگر تشکیل نداده که در نتیجه آن چندسازه‌ای متخلخل با حفره‌ها ریز میکروسکوپی تولید می‌گردد که آب می‌تواند در این حفره‌ها جای گرفته و خواص محصول را با تغییراتی همراه سازد (Herrera et al., 2008). با مشاهده تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست چندسازه‌ها (شکل ۲) مشخص می‌گردد که منافذی در سطح مشترک چندسازه تشکیل شده که موجب افزایش جذب آب می‌گردد. همچنین ذکر این نکته ضروری است که در فرمولاسیون ساخت فرآورده‌های چندسازه با افزایش میزان الیاف به تبع آن میزان ماده زمینه پلیمری (در این تحقیق پلی لاکتیک اسید) کاهش می‌یابد که سبب شده چسب کافی برای پوشش‌دهی الیاف و حفاظت از آنها در برابر نفوذ آب وجود نداشته باشد. نتایج فوق با مشاهدات به ثبت رسیده توسط Oksman و همکاران (۲۰۰۳)، Chotirat و همکاران (۲۰۰۷) و Herrera و همکاران (۲۰۰۸) مطابقت داشت. در رابطه با کاهش وزن چندسازه در مدت ۴ ماه در برابر قارچ‌های عامل پوسیدگی سفید و قهوه‌ای دلیل این امر را می‌توان وجود رطوبت و مواد سلولزی که منابعی مهم برای رشد و تکثیر قارچ‌ها هستند

نسبت داد. در طول زمان معرض گذاری قارچ پوسیدگی قهوه‌ای بیشترین میزان تخریب را به چندسازه وارد نمود که علت آن حمله مستقیم این قارچ به سلولز و همی سلولز موجود در آرد ساقه کلزاست. از سوی دیگر مقادیر لیگنین کمتری در ساختار شیمیایی ساقه کلزا یافت می‌شود، از این رو قارچ عامل پوسیدگی سفید تأثیر کمتری روی کاهش وزن چندسازه داشت (Unger *et al.*, 2001). کمترین میزان کاهش وزن در تمام دوره قرارگیری چندسازه‌ها در برابر قارچ‌ها مربوط به پلی‌لاکتیک‌اسید خالص به میزان کمتر از ۱ درصد بود که نشان می‌دهد قارچ‌ها به دلیل وجود حلقه‌های جانبی متان و پیوندهای بین زنجیره‌های استری قادر به نفوذ به ساختار درونی این پلیمر نیستند (Urayama *et al.*, 2002). در بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی (شکل ۴) مشخص می‌گردد که قارچ‌ها نتوانسته‌اند اثر تخریبی روی پلی‌لاکتیک‌اسید خالص ایجاد کنند. این در حالی است که در نمونه‌های دیگر چندسازه ساخته شده رشد و تکثیر ریشه‌های قارچی کاملاً مشهود است. همچنین در نتایج طیف‌سنجی FTIR (شکل ۵) که روی نمونه پلی‌لاکتیک‌اسید خالص قبل و بعد از قرارگیری در معرض قارچ تهیه شد اختلافی در پیک‌های آزمون مشاهده نگردید که تأیید می‌کند پلی‌لاکتیک‌اسید دوام طبیعی بالایی در برابر عوامل قارچی دارد. نتایج به دست آمده از این آزمون با مشاهدات Levit و همکاران (۱۹۹۶)، Hakkarainen و همکاران (۲۰۰۰) و Jarera و Tokiwa (۲۰۰۱) مبنی بر میزان بالای کاهش وزن چندسازه‌های حاوی مواد لیگنوسلولزی مطابقت داشت. در رابطه با دوام زیستی چندسازه ساخته شده در برابر میکروارگانیسم‌ها تحت آزمون دفن چندسازه در خاک، پلی‌لاکتیک‌اسید خالص از کمترین درصد تخریب برخوردار بود که دلیل اصلی آن را می‌توان به پیوند قوی میان زنجیره‌های استری در اطراف گروه‌های متیل عنوان کرد که مانع از تجزیه پلی‌لاکتیک‌اسید در برابر باکتری‌های موجود در خاک شده‌اند (Shogren *et al.*, 2003). آزمون دفن فرآورده‌های چندسازه در خاک به منظور بررسی دوام آنها در برابر حملات باکتری‌ها پیش‌بینی شده است. باکتری‌ها

ارگانیسم‌های ریز تک‌سلولی هستند که می‌توانند به سرعت در شرایط بهینه تقسیم گردند و همراه با انتقال رطوبت، وارد چندسازه شوند و عناصر ساختمانی الیاف سلولزی را مورد حمله قرار دهند. وجود مواد لیگنوسلولزی در ساختار چندسازه‌ها و حضور باکتری‌های فرسایشی در خاک از دلایل اصلی میزان تخریب و کاهش وزن فرآورده‌های چندسازه به‌شمار می‌آید. باکتری‌های از نوع فرسایشی پس از حمله و عبور از سطح چندسازه خود را به الیاف رسانده و دیواره سلولی اجزاء سلولزی را مورد حمله قرار داده که نتیجه آن به تولید چندسازه‌ای با تخلخل بالا و خواص فیزیکی و مکانیکی پایین می‌انجامد (Unger *et al.*, 2001). در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان بیان کرد که پلی‌لاکتیک‌اسید به دلیل پیوند قوی بین زنجیره‌های استر در اطراف گروه‌های متیل دسترسی مولکول‌های آب و سایر عوامل بیولوژیکی به زنجیره اصلی لاکتیک‌اسید را با اختلال مواجه کرده و از تجزیه این پلیمر جلوگیری می‌کند. نتایج فوق نشان داد که پلی‌لاکتیک‌اسید و محصولات مشتق شده از آن، از دوام زیستی بالایی برخوردارند و به آسانی قابلیت بازگشت به چرخه محیط‌زیست را نداشته و مطابق با آنچه در استاندارد ASTM D-6400 که تجزیه ۶۰ تا ۹۰٪ یک محصول در طول یک دوره‌های ۶۰ تا ۱۸۰ روز را از الزامات زیست‌تخریب‌پذیر بودن پلاستیک‌ها عنوان نموده است نمی‌توان واژه زیست‌تخریب‌پذیر را به آن نسبت داد.

سپاسگزاری

ضمن تشکر از تمامی دوستان و استادانی که ما را در پیشبرد اهداف این پژوهش یاری نمودند این پژوهش با حمایت گروه کارخانه‌های پاک چوب و زحمات ارزنده دکتر مهسا عظیمیان و مهندس نرگس یارحسینی انجام شد. همچنین از همکاری دکتر J. Morrell استاد دانشگاه ایالتی اورگن برای انجام آزمون‌های صحرائی تشکر ویژه به عمل می‌آید.

منابع مورد استفاده

1996. Composites based on poly (lactic acid) and cellulosic fibrous materials: mechanical properties and biodegradability. *Spe Antec*, 54(2): 1387-91.
- Meinander, K., Niemi, M., Hakola, J.S. and Selin, J.F., 1997. Polylactides-degradable polymers for fibres and films. In *Macromolecular Symposia*, 123 (1): 147-153.
- Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., Selke, S.E., Harte, B.R. and Hinrichsen, G., 2005. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, Taylor and Francis: Boca Raton.
- Mohanty, A.K., Misra, M. and Hinrichsen, G., 2000. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular materials and Engineering*, 276(1): 1-24.
- Morrell, J.J., Stark, N.M., Pendleton, D.E. and McDonald, A.G., 2006. Durability of Wood-Plastic Composites. *Wood Design Focus*, 16(3): 7-10.
- Oksman, K., Skrifvars, M. and Selin, J.F., 2003. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*. 63(9): 1317-1324.
- Shen, L., Worrell, E. and Patel, M., 2010. Present and future development in plastics from biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(1): 2-40.
- Shogren, 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(3): 405-411.
- Unger, A., Schniewind, A. and Unger, W., 2001. Conservation of wood artifacts: a handbook. Springer Science and Business Media. 790p.
- Urayama, H., Kanamori, T. and Kimura, Y., 2002. Properties and biodegradability of polymer blends of poly (l-lactide) s with different optical purity of the lactate units. *Macromolecular Materials and Engineering*. 287(2): 116-121.
- ASTM D 7031-04 2005. Standard Guide for Evaluating Mechanical and Physical Properties of Wood-Plastic Composite Products.
- ASTM D-6400-04., 2004. Standard Specification for Compostable Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA,
- Chotirat, L., Chaochanchaikul, K. and Sombatsompop, N., 2007. On adhesion mechanisms and interfacial strength in acrylonitrile-butadiene-styrene/wood sawdust composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 27(8): 669-678.
- EN 113, 1978. Wood Preservatives-determination of the Toxic Values against Wood Destroying Basidiomycetes Cultured on Agar Medium.
- Enayati, A.A., Hamzeh, Y., Mirshokraei, S.A. and Molaii, M., 2009. Papermaking potential of canola stalks. *BioResources*, 4(1): 245-256.
- Fabiyyi, S., Morrell, J. and Freitag, C., 2011. Effects of wood species on durability and chemical changes of fungal decayed wood plastic composites. *Composites: Part A*, 42(5): 501-510.
- Hakkarainen, M., 2002. Aliphatic polyesters: abiotic and biotic degradation and degradation products. In *Degradable aliphatic polyesters*. Springer Berlin Heidelberg.
- Herrera-Estrada, L., Pillay, S. and Vaidya, U., 2008. Banana fiber composites for automotive and transportation applications automotive. *Composites Conference and Exhibition*. P.18
- Jarerat, A. and Tokiwa, Y. 2001. Degradation of poly (L-lactide) by a fungus. *Macromolecular Bioscience*, 1(4): 136-140.
- La Mantia, F.P. and Morreale, M., 2011. Green composites: a brief review. *Composites part A, Applied Science and Manufacturing*, 42(6): 579-588.
- Levit, MR., Farrel, RE., Gross, RA., and McCarthy, SP.,

Assessment of the biodegradability of poly-lactic acid - canola stem flour composites against natural biological agents

M. Dehghan^{1*}, A.A. Lajimi² and H. Dahmardeh²

^{1*}-Corresponding author, Department of wood and paper science and Technology, University of Tehran, Iran,
Email: Moein.dehghan@ut.ac.ir

²-Department of wood and paper science and Technology, University of Tehran, Iran

Received: Oct., 2018

Accepted: Feb., 2019

Abstract

In the present research, the biodegradability of poly-lactic acid-canola stem flour composites in three levels of 25, 35, and 45% canola stem flour made by compression molding technique were studied. In order to study the biocompatibility behavior of the composite, three methods of biological degradation were used for *Trametes versicolor* and *Gloeophyllum trabeum* fungi, long-term water absorption and soil burial for 4 months. The results of statistical analyzes showed that the composites weight loss due to the degradation by fungi and burial in the soil was imcreased as the amount of rapeseed canola stem flour in the composite increased while pure poly-lactic acid showed a very high durability against these agents. In addition, there was no effect on the weight loss of samples in the long run leach test so that the weight of composites and poly-lactic acid samples was constantly increasing and there was no effect on weight and thickness loss. The growth of fungi myceliums was clearly detectable and also detectable in images of electron microscopy from the fracture properties of composites. Unlike poly-lactic acid, fungi myceliums crossed the polymer into rapeseed stem flour and reduced the weight of the composites. The results of the FTIR spectroscopy on poly-lactic acid before and after exposure to the *Gloeophyllum trabeum* fungus confirmed the validity of the above results. According to the results of this study, poly-lactic acid, as a biodegradable polymer, has been shown to be very durable against degradation by natural biological agents.

Keywords: Canola stem flour, poly-lactic acid, composites, biodegradability, biological factors.