بررسی زیست تخریب پذیری فیلم های پلی اتیلن سبک نشاسته اصلاح شده

عبدالحسین نزله پور[1*] , همت اله شیخ رباطی[2]
۱*-عبدالحسین نزله پور,پتروشیمی بسپاران بندرامام، *anezlepoor@bipc.org.ir*
۲-همت اله شیخ رباطی,پتروشیمی بسپاران بندرامام، *hemmi_63@yahoo.com*

چکیده

در این پژوهش، مورفولوژی، خواص حرارتی، خواص کششی، جذب آب و زیست تخریب پذیری آلیاژهای پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم (TPS) بررسی شده است. بدین منظور، نمونه‌هایی حاوی مقادیر مختلف (صفر تا ۳۰٪ وزنی) از TPS و ۵٪ وزنی LDPE-g-MA به عنوان سازگارکننده، با استفاده از اکسترودر دومارپیچه تهیه شدند و سپس با استفاده از اکسترودر فیلم دمشی به فیلم‌هایی با ضخامت مشخص تبدیل شدند. اندازه‌گیری خواص کششی و جذب آب همه نمونه‌ها با استفاده از روش‌های استاندارد انجام گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌ها جهت بهبود پراکندگی ذرات نشاسته در ماتریس پلی اتیلن در حضور PE-g-MA را نشان می دهد. با این وجود، با افزایش مقدار TPS از ۱۰ به ۲۰ و سپس ۳۰٪ وزنی، اندازه ذرات نشاسته در ماتریس LDPE افزایش پیدا کرده که نشان دهنده بهم آمیختگی ذرات نشاسته است. خواص کششی از قبیل استحکام کششی نهایی، ازدیاد طول در نقطه شکست و مدول کششی فیلم‌ها نیز برای پایش خواص مکانیکی آمیزه گرفته شده است. علاوه بر این، نتایج بدست آمده در این پژوهش نشان داد که به دلیل قطبی بودن نشاسته، با افزایش مقدار TPS جذب آب نمونه‌ها افزایش پیدا کرده است. همچنین، زیست تخریب پذیر بودن نشاسته باعث افزایش درصد کاهش وزن فیلم ها با افزایش مقدار TPS و پس از دفن کردن آنها در خاک شده است که در ادامه به آن ها پرداخته می شود.

کلمات کلیدی: زیست تخریب پذیری, پلی اتیلن سبک, نشاسته اصلاح شده, مالئیک انیدرید

۱-مقدمه

پلیمرهای سنتزی از سال ۱۹۴۰ مورد توجه بسیاری واقع شده‌اند و صنایع مختلف به وسیله پلیمرهای بر پایه مشتقات نفتی مانند پلی اتیلن (PE)، پلی پروپیلن (PP)، پلی استایرن (PS)، پلی (اتیلن ترفتالات) (PET)، پلی (وینیل کلراید) و غیره دگرگون شده. تنوع پلاستیک‌ها این امکان را می‌دهد که در کاربردهای مختلفی از اجزای ساده، برای مثال کیسه‌های پلاستیکی و بطری‌ها گرفته تا در ساخت قطعات ماشین، قطعات کامپیوتر، تجهیزات الکترونیکی و موارد دیگر به کار روند. همچنین در کاربردهایی مانند حمل و نقل، بسته‌بندی، ساختمان، لوازم پزشکی، کشاورزی و ارتباطات مفید واقع شده‌اند. علت آن، قابلیت بی نظیر فرآورش و تأمین خواص مورد نیاز آنهاست. کاربردهای مختلف پلاستیک‌ها را نشان می‌دهد.تولید جهانی پلاستیک‌ها سالانه بیش از ۷۸ میلیون تن است و تقریباً نیمی از آن پس از مدت زمان کوتاهی استفاده دور ریخته می‌شوند و بیش از ۳۰ سال در طبیعت باقی می‌مانند. برای مثال، کاربردهای زیاد پلاستیک‌ها در صنعت بسته‌بندی و عمر طولانی مدت آنها می‌تواند به مشکلات زیست محیطی جدی منجر شود. پلاستیک‌های بر پایه محصولات پتروشیمی مانند پلی اولفین‌ها، پلی استرها و پلی آمیدها به دلیل در دسترس بودن آنها در مقادیر زیاد، قیمت کم و ویژگی‌های عملکرد مطلوب از قبیل استحکام کششی و پاره‌گی

خوب، مانع بودن در برابر اکسیژن و ترکیبات آلی و قابلیت درزبندی حرارتی، به طور فزاینده‌ای به عنوان پلاستیک‌های بسته‌بندی به کار رفته‌اند. اکثر مواد بسته‌بندی پلاستیکی سبک برای کاربردهای یکبار مصرف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. زمانی که عمر این مواد به پایان می‌رسد دور ریخته می‌شوند. این مواد در حضور میکروب‌ها با دوام و خنثی بوده و بنابراین به دوام طولانی مدت آنها در طبیعت منجر می‌شود.

با وجود اینکه این پلاستیک‌ها از مواد نفتی ساخته شده‌اند اما به آسانی زیست تخریب پذیر نیستند. پلاستیک‌های سنتزی مانند پلی اتیلن و پلی پروپیلن نرخ عبور بخار آب بسیار کمی دارند، به طوریکه کاملاً زیست تخریب ناپذیر هستند و بنابراین به آلودگی محیطی منجر می‌گردند که مشکلات زیست محیطی جدی را در پی خواهد داشت. پلی‌اولفین‌ها در محیط به وسیله میکروارگانیسم ها تخریب نمی‌شوند که به عمر طولانی مدت آنها در محیط زیست کمک می‌کند. از این رو، توجه بسیاری در افزایش زیست تخریب پذیری پلاستیک‌های سنتزی از آلیاژ کردن آنها با پلیمرهای طبیعی ارزان قیمت به وجود آمده است.
پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر به عنوان موادی با خواص مشابه پلاستیک‌های معمولی شناخته شده‌اند اما پس از دفع از محیط به وسیله فعالیت میکروارگانیسمها تجزیه می‌گردند، CO_2 و H_2O تولید می‌کنند.پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر موقعیت‌هایی برای کاهش ضایعات جامد شهری از طریق بازیافت زیستی به محیط زیست را فراهم کرده و می‌تواند جایگزین محصولات پلاستیکی سنتزی معمولی گردند. به علاوه بهتراست که این پلیمرهای زیست تخریب پذیر برای حفظ محیط زیست در ابتدا از محصولات کشاورزی یا منابع تجدیدپذیردیگر بدست آیند. بسیاری از مواد سنتزی مانند پلی اولفین‌ها به وسیله میکروارگانیسم‌ها در محیط تخریب نمی‌شوند که به طول عمر چند ساله آنهاکمک می‌شود. زیست تخریب پذیری زمانی رخ می‌دهد که میکروارگانیسم‌هایی مانند باکتری و قارچ، پلیمر را در یک محیط هوازی و غیرهوازی تخریب کرده، کربن دی‌اکسید، متان و محصولات طبیعی دیگر از فرآیند تخریب بدست آید. بنابراین، زیست تخریب پذیری می‌تواند به صورت تبدیل اجزای یک پلیمر به کربن دی اکسید/ متان، اجزای سلولی میکروبی و محصولات جانبی گوناگون به وسیله میکروارگانیسم‌ها بیان شود. میکروارگانیسم‌ها زنجیرهای پلیمری را می‌شکنند و از روش‌های مختلفی این مواد را مصرف می‌کنند.
پلی اتیلن (PE) یکی از پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر پرمصرف است و انواع مختلف آن به طور گسترده‌ای در بسیاری از زمینه‌ها مانند کشاورزی و فیلم‌های بسته‌بندی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از میان آنها، LDPE در صنایع بسته‌بندی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. پلیمرهای زیست تخریب پذیر در مقایسه با پلیمرهای غیر زیست تخریب پذیر به طور قابل توجهی گرانتر هستند. راهکارهای جدید برای تولید و فرآورش پلیمر سنتزی با پلیمر طبیعی، جایگزین‌های مفیدی برای کاهش قیمت پلیمرهای زیست تخریب پذیر در بازار هستند. آلیاژ کردن پلی اتیلن سبک با یک پلیمر طبیعی مانند نشاسته، حمله میکروارگانیسم‌ها به LDPE را تسریع خواهد کرد. بنابراین، نشاسته انتخاب خوبی است، زیرا ماده‌ای ارزان قیمت و فراوان در بازار است بنابراین، قیمت تولید پلیمر زیست تخریب پذیر کاهش خواهد یافت. بررسی پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته از سال ۱۹۷۰ توسط گریفین آغاز شده و تا به امروز در آزمایشگاه‌های سراسر جهان ادامه دارد. نشاسته، پایداری گرمایی مناسب با حداقل تداخل درخواص فرآیندی مذاب و کاهش کمی در کیفیت محصول را فراهم می‌کند. به دلیل زیست تخریب پذیری، در دسترس بودن و قیمت کم به عنوان انتخابی مناسب در کاربردهای مشخص مورد توجه قرار گرفته است. خواص فیزیکی بسیار خوب پلی اولفین‌ها نیز باعث شده به عنوان مواد بسته‌بندی و فیلم بسیار مفید باشند. بنابراین، پلی اتیلن (PE) آلیاژ شده با نشاسته، انتخاب بالقوه‌ای برای جایگزین شدن با گرمانرم‌های غیر زیست تخریب پذیر در کاربردهای بسته‌بندی است.در این پروژه از پلی اتیلن سبک LH0075 با وزن مولکولی بالا و نوع فیلم، محصول پتروشیمی بندر امام استفاده شده است. نشاسته استفاده شده در این پژوهش، نشاسته ذرت تجاری اصلاح نشده، محصول شرکت گلوکزان قزوین است که دانسیته آن $1/5\ g/cm^3$ و متوسط اندازه ذرات آن ۲۵-۱۵ μm می‌باشد. این نوع نشاسته تقریباً حاوی ۳۰٪ آمیلوپکتین و ۷۰٪ آمیلوز است و مقدار رطوبت آن ۱۲٪ می‌باشد.گلیسیرول (گلیسیرین،$C_3H_8O_3$) به عنوان نرم کننده برای تهیه نشاسته گرمانرم، از شرکت مواد شیمیایی هانزا آلمان تأمین شده است. دانسیته آن $1/2 g/cm^3$ می‌باشد مالئیک انیدرید

پیوند خورده بر روی پلی اتیلن سبک (LDPE-g-MA) به عنوان سازگارکننده از شرکت کیمیا بسپار آسیا تهیه شده است. مقدار مالئیک انیدرید در سازگارکننده، ۲٪ وزنی می‌باشد.

۲-دستگاه های آماده سازی و تهیه نمونه:

از اکسترودر دو مارپیچه مدل KETSE 20\40 D ساخت کشور آلمان با نسبت طول به قطر ۴۰ به ۲۰ برای تهیه TPS و آلیاژهای LDPE/TPS استفاده شد. اکسترودر مجهز به ۶ ناحیه حرارتی است و مارپیچ‌های آن به صورت هم محور می‌چرخند و با ایجاد برش بالا مخلوط یکنواختی بدست می‌آورند. این اکسترودر در دانشگاه امیرکبیر ایران موجود می‌باشد. پس از تهیه آلیاژها، فیلم‌هایی با ضخامت مشخص با استفاده از اکسترودر تک مارپیچه فیلم دمشی BRABENDER (آلمان) تهیه شده‌اند. نسبت طول به قطر (L/D) اکسترودر برابر با ۱۰ بوده و مجهز به ۵ ناحیه حرارتی است. در فرآیند اکستروژن دمشی، فیلم تهیه شده در دو جهت ماشین (MD) و جهت عرضی (TD) آرایش یافتگی و خواص متفاوتی دارد.

۳-تهیه نشاسته گرمانرم:

قبل از تهیه نشاسته گرمانرم نشاسته ذرت خالص در دمای ۸۰^{o}C به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ خشک شده تا رطوبت آن کاهش یابد. نشاسته گرمانرم از پیش اختلاط نشاسته ذرت با ۳۰٪ گلیسیرول در دمای اتاق بدست آمد. مخلوط تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت باقی ماند تا گرانول‌های نشاسته متورم شوند. گرانول‌های متورم شده سپس با استفاده از یک اکسترودر دومارپیچه چرخشی همسوگرد در محدوده دمایی ۱۱۰-۱۴۰^{o}C و سرعت چرخش ۷۰rpm به صورت مذاب مخلوط شدند که از این پس TPS نامیده می‌شود. نتایج تحقیقات قبلی نشان داد که افزودن ۳۰ تا ۳۵٪ گلیسیرول برای نرم کردن نشاسته موثر بوده است. در این پژوهش از ۳۰٪ گلیسیرول استفاده شده است.

۳-۱-تهیه آلیاژهای LDPE/TPS

آلیاژهایی از LDPE و نسبت‌های مختلف ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ از TPS در اکسترودر دو مارپیچه به صورت مذاب تهیه شدند. سرعت مارپیچ اکسترودر ۷۰ دور بر دقیقه و محدوده دمایی در طول محفظه اکسترودر به صورت ۱۳۰-۱۷۰^{o}C (از ناحیه تغذیه تا قالب) تنظیم شد. برای همه نمونه‌ها، مقدار۵٪ وزنی LDPE-g-MA بر اساس وزن کل آلیاژ مورد استفاده قرار گرفت. آلیاژهای تهیه شده سپس در حمام آب سرد شدند و به صورت دانه‌های ریز خرد شدند. برای اندازه گیری خواص کششی و زیست تخریب پذیری آلیاژهای تهیه شده، از همه آنها فیلم‌هایی به ضخامت ۶۵µm با استفاده از یک اکسترودر تک مارپیچه فیلم دمشی Brabender ساخت کشور آلمان و نسبت L/D برابر با۱۰(موجود در دانشگاه امیرکبیر ایران) در محدوده دمایی ۱۴۰-۱۷۰^{o}C، سرعت چرخش ۴۰ rpm تهیه شده است. فرمولاسیون نمونه‌های مختلف در جدول (۱) آورده شده است.

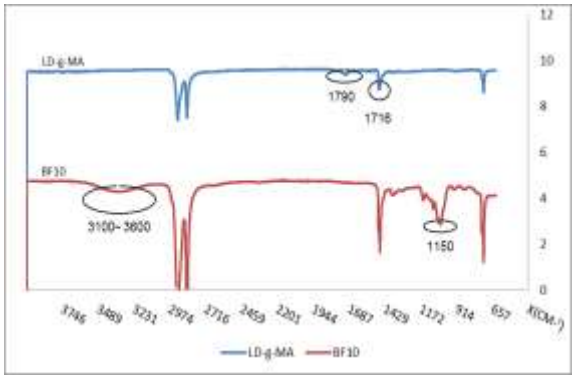
جدول ۱- فرمولاسیون‌های مختلف آلیاژهای LDPE/TPS.

کد نمونه‌ها	LDPE (درصد وزنی)	نشاسته گرمانرم (درصد وزنی)	PE-g-MA (درصد وزنی)
BF0	۱۰۰	–	–
BF10	۸۵	۱۰	۵
BF20	۷۵	۲۰	۵
BF30	۶۵	۳۰	۵

۳-۲-طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

برای مشخص کردن ساختار شیمیایی آلیاژهای LDPE/TPS، از یک نمونه انتخابی و نمونه LDPE-g-MA خالص طیف FTIR گرفته شد. برای اینکار فیلم تهیه شده از این نمونه ها تحت اشعه مادون قرمز قرار گرفت و و طیف‌هایی در محدوده ۴۰۰۰ تا ۴۰۰ برسانتیمتر نمایان گردید. برای تهیه طیف زیر قرمز یک ماده دو راه وجود دارد: بازتاب نور از سطح نمونه و عبور نور از نمونه شفاف و نیمه شفاف. طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مربوط به سازگارکنند PE-g-MA و نمونه انتخابی BF10 را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشخص است، در طیف مربوط به سازگارکننده دو پیک در اعداد موجی ۱۷۱۶ و ۱۷۹۰cm^{-1} ظاهر شده که به ترتیب متعلق به گروه‌های متقارن و نامتقارن مالئیک انیدرید هستند. این پیک در نمونه BF10 تقریباً حذف شده و به جای آن یک پیک گروه استری در عدد موجی ۱۱۵۰ cm^{-1} تشکیل شده است. وجود این پیک در نمونه انتخابی، برهمکنش شیمیایی بین گروه‌های MA در PE-g-MA و گروه‌های هیدروکسیل TPS را تأیید می‌کند. این نتیجه نشان می‌دهد که وجود PE-g-MA برای ایجاد سازگاری بین LDPE و TPS موثر بوده است. بایستی بیان شود که موقعیت این پیک در نتیجه رزونانس بین گروه کربونیل و الکترون‌های جفت‌نشده بر روی اتم اکسیژن نشاسته است که باعث می‌شود پیک گروه استری در اعداد موجی کمتر ظاهر شود. علاوه بر این، در نمونه انتخابی، پیک OH– کششی پهن‌تری در ناحیه ۳۱۰۰ تا ۳۶۰۰ cm^{-1} ظاهر شده است که به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و گلیسیرول است.در فرآیند تهیه TPS، دما و نرخ برشی بالای اعمال شده در اکسترودر دوماریپچه باعث می‌شود ساختار نیمه‌بلوری نشاسته خالص تخریب شده و یک توده نسبتاً بی شکل تشکیل شود. فرآیندپذیری نشاسته و خواص فیزیکی بدست آمده برای TPS، به میزان تغییرات ساختاری نشاسته بستگی دارد. در فرآیند تهیه TPS، در اثر افزودن گلیسیرول پیوندهای هیدروژنی درون و

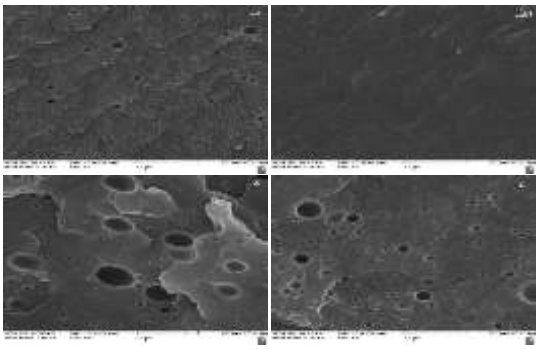
بین‌مولکولی نشاسته خالص شکسته شده و پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی جدید مابین نشاسته و گلیسیرول تشکیل می‌گردد که این مسئله معمولاً با پهن شدن پیک FTIR ظاهر شده در ناحیه $۳۱۰۰-۳۶۰۰cm^{-۱}$ قابل تأیید است.



شکل ۱- طیف FTIR آمیزه PE-gr-MA

۳-۳-مورفولوژی : میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

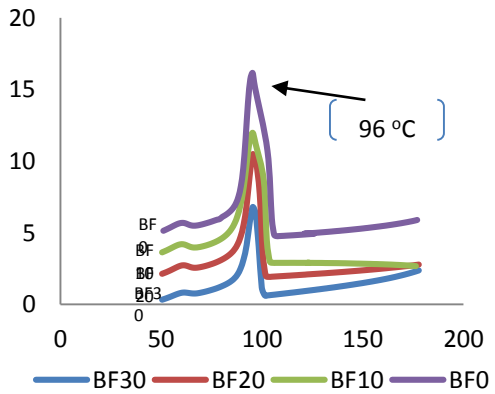
به منظور بررسی ریزساختار آلیاژهای تهیه شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شرکت SERON TECHENOLOGIES مدل AIS2100 (ساخت کشور کره جنوبی) استفاده شده است. قبل از آزمون، ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شده و سپس با استفاده از محلول N HCl ۶ به مدت حداقل ۴۸ ساعت اچ کردن نمونه‌ها در دمای اتاق انجام گرفته تا فاز نشاسته خارج شود. پس از آن نمونه‌های اچ‌شده با آب شسته شده و در آون به مدت ۲۴ ساعت خشک شده‌اند. جهت تهیه تصاویر، ابتدا نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشش داده شده تا از تخلیه بار و وضوح تصویر ضعیف در حین تصویربرداری جلوگیری شود. سپس تحت ولتاژ معین و در بزرگنمایی‌های مختلف از نمونه‌ها عکس‌برداری شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، همه آلیاژها یک ساختار دوفازی نشان می‌دهند. در این تصاویر، فاز نشاسته به دلیل اچ شدن به صورت حفره‌های توخالی کروی شکل مشاهده می‌شود. مشخص است که در مورد همه آلیاژها، ذرات نشاسته پراکنش نسبتاً خوبی در ماتریس LDPE دارند. در این آلیاژها، حضور سازگارکننده PE-g-MA تأثیر مثبت و مهمی بر اندازه ذرات نشاسته و توزیع آنها داشته است. در واقع، برهمکنش شیمیایی بین گروه‌های مالئیک انیدرید موجود در PE-g-MA با گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و یا گلیسیرول (که در طیف FTIR نیز نشان داده شد) منجر به تشکیل فاز بین‌سطحی شده که در نتیجه تنش بین‌سطحی را کاهش داده و باعث کوچکتر شدن ذرات فاز پراکنده و پراکنش بهتر آنها در ماتریس LDPE شده است. با این وجود، با افزایش مقدار TPS در آلیاژها اندازه ذرات نشاسته افزایش یافته است. افزایش اندازه ذرات نشاسته با افزایش مقدار آن در آلیاژهای تهیه شده در این پژوهش، نشان دهنده بهم‌آمیختگی ذرات نشاسته است.



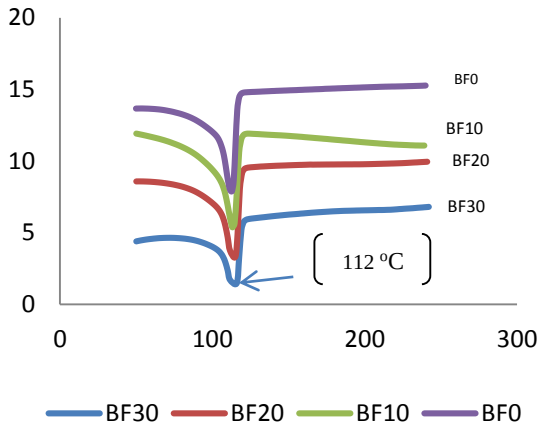
شکل۲- SEM سطح شکست آلیاژ های LDPE/TPS

۳-۴-آزمون کالریمتر دیفرانسیلی روبشی (DSC):

رفتار حرارتی (تبلور و ذوب) آلیاژهای تهیه شده با استفاده از کالریمتر دیفرانسیلی روبشی در اتمسفر نیتروژن و با نرخ جریان ۵۰ mL/min انجام شده است. در این آزمون، ۷ mg از هر نمونه در یک ظرف آلومینیومی درزبندی شده از دمای ۲۵ ^{o}C تا ۱۹۰^{o}C با سرعت گرم کردن ۱۰ ^{o}C/min گرم شده و در این دما به مدت ۵ دقیقه نگه داشته شده است تا تاریخچه حرارتی آن از بین برود. سپس، نمونه تا دمای ۲۵ ^{o}C با سرعت ۱۰ ^{o}C/min سرد شده و در نهایت، مجدداً از ۲۵^{o}C تا ۱۹۰^{o}C با همان سرعت گرم شده است. قبل از انجام آزمون، نرخ جریان گرم کردن و دمای دستگاه با استفاده از مواد استانداردی مانند ایندیم و روی کالیبره شده است. نمودارهای DSC تبلور و ذوب نمونه‌ها به ترتیب از مراحل سرد کردن و گرم کردن ثبت شده‌اند. برای بررسی رفتار تبلور و ذوب آلیاژهای LDPE/TPS، نمودارهای DSC مربوط به مراحل سرد کردن و گرم کردن آنها به ترتیب در شکل (۳) و (۴) نشان داده شده است. همانطور که در قسمت شکل (۳) مشاهده می‌شود، برای این آلیاژها، یک پیک تبلور در حدود ۹۶^{o}C ظاهر شده است. به نظر می‌رسد با افزایش مقدار TPS در آلیاژها، پیک تبلور LDPE کمی به سمت مقادیر بیشتر جابجا شده باشد. در نمودارهای مربوط به مرحله گرم کردن نیز یک پیک ذوب مشخصه برای LDPE مشاهده می‌شود که در دمای حدود۱۱۲^{o}C ظاهر گردیده است. بر اساس شکل (۴)، با افزایش مقدار TPS در آلیاژها تغییر کمی در پیک‌های DSC رخ داده است.



شکل ۳- نمودارهای DSC مربوط به مراحل سرد کردن آلیاژهایLDPE/TPS



شکل ۴- نمودارهای DSC مربوط به مراحل گرم کردن آلیاژهایLDPE/TPS

در آلیاژهایLDPE/TPS تهیه شده در این پژوهش، ذرات نشاسته در فرآیند اکستروژن ذوب نمی‌شوند. بنابراین، هنگامی که آلیاژ مذاب LDPE/TPS سرد می‌شود، فقط LDPE به وسیله هسته‌زایی همگن و ناهمگن متبلور می شود. کاهش جزئی دمای تبلور آلیاژهای LDPE/TPS با افزایش مقدار TPS به دلیل وجود فاز نشاسته است که مانع از فشردگی مولکولی و تشکیل ساختارهای منظم در ماتریس LDPE در طی فرآیند سرد کردن شده است. در واقع، نشاسته به عنوان یک فاز پراکنده صلب عمل کرده و انعطاف‌پذیری زنجیرهای LDPE را کاهش می‌دهد.

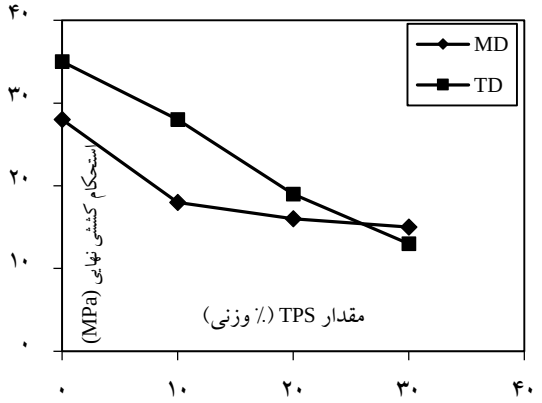
۴-خواص مکانیکی:

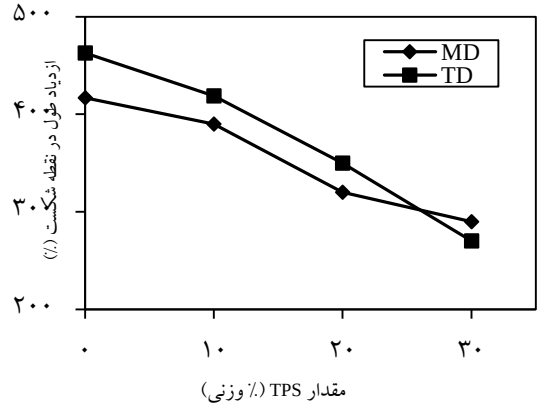
اندازه گیری خواص کششی مانند استحکام کششی نهایی(UTS)، ازدیاد طول در نقطه شکست(EB) و مدول کششی (EM) فیلم‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه کشش و مطابق با استاندارد ASTM D882 انجام شده است. در این آزمون، نمونه‌های نواری شکل با ابعاد مشخص از فیلم‌ها بریده شده و با سرعت ۲۰۰mm/min در دمای اتاق برای هر دو جهت ماشین و جهت عمودی کشیده شده‌اند. برای هر نمونه حداقل ۳ اندازه گیری انجام شده و سپس مقدار متوسط ثبت گردیده است.

نتایج بدست آمده در این پژوهش نشان می‌دهند که استحکام کششی فیلم‌ها به مقدار TPS بستگی دارند. در حقیقت، TPS به عنوان یک عامل غیر تقویت کننده عمل کرده و به دلیل استحکام کششی ضعیف، منجر به کاهش استحکام فیلم‌ها شده است. همچنین، بایستی بیان شود.

جدول ۲- مدول کششی آلیاژهای LDPE/TPS

مدول کششی در جهت عرضی **(MPa)**	مدول کششی در جهت ماشین **(MPa)**	کد نمونه
۳۷۸ ± ۱۸	۳۴۰ ± ۱۵	BF0
۳۲۴ ± ۱۴	۲۹۸ ± ۱۳	BF10
۳۰۱ ± ۱۲	۲۲۶ ± ۱۲	BF20
۲۷۶ ± ۱۲	۱۹۷ ± ۸	BF30



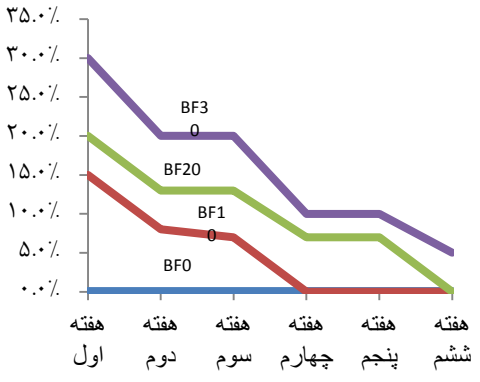


شکل ۵و۶- خواص کششی مانند استحکام کششی نهایی(UTS)، ازدیاد طول در ناحیه شکست آلیاژ های LDPE

که حضور گلیسیرول نیز ممکن است منجر به کاهش مقدار UTS شده باشد، اما تأثیر مثبتی بر افزایش مقدار EB داشته است. به نظر می‌رسد که بهم آمیختگی ذرات نشاسته در ماتریس LDPE که با افزایش مقدار TPS تشدید شده است (در تصاویر SEM در شکل (۲) مشاهده شد) می‌تواند پاسخگوی این تغییرات باشد . در نتیجه بهم‌آمیختگی ذرات TPS و تشکیل ذرات بزرگتر، تمرکز تنش در نمونه‌ها بیشتر شده و منجر به تضعیف استحکام آنها شده است. با این وجود، می‌توان بیان کرد که حضور PE-g-MA تا اندازه‌ای در بهبود خواص بین سطحی (کاهش تنش بین سطحی) فازها و ایجاد پراکنش مطلوب ذرات نشاسته در ماتریس LDPE موثر بوده است. این مسئله برای دستیابی به استحکام کششی بهتر برای آلیاژهای PE/TPS ضروری است.

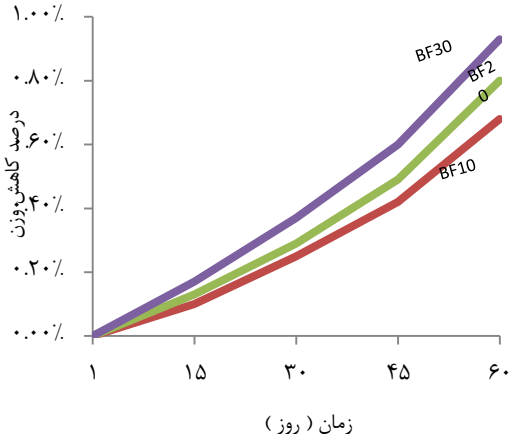
۵-جذب آب و زیست تخریب پذیری و آزمون دفع

به عنوان معیاری از تخریب پذیری، برحسب مقدار TPS و زمان غوطه ور شدن در شکل (۷) نشان داده شده است. مطابق با این شکل، قابلیت جذب آب فیلم‌ها به شدت وابسته به مقدار TPS است؛ هر چه مقدار TPS بالاتر باشد، قابلیت جذب آب نیز بالاتر است. در این مورد، بیشترین افزایش در میزان جذب آب کل در مورد نمونه BF30 بدست آمده است. همچنین، از این شکل مشخص است که در طی اولین روزهای انجام آزمون، سرعت جذب آب سریع بوده، سپس کاهش یافته و در نهایت به یک مقدار ثابتی رسیده است. در آلیاژهای LDPE/TPS موادی مانند TPS و PE-g-MA به دلیل دارا بودن گروه‌های قطبی، باعث ایجاد حساسیت جذب آب نمونه‌ها شده‌اند. نشاسته یک پلیمر آبدوست است که می‌تواند از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین آب و گروه‌های هیدروکسیل خود، جذب آب نمونه‌ها را تسهیل کند. علاوه بر این، تشکیل احتمالی ماکرومولکول‌های شاخه‌ای و شبکه‌ای شده در نتیجه واکنش بین PE-g-MA و گروه‌های هیدروکسیل موجود در TPS می‌توانند جذب آب فیلم‌ها را افزایش دهد. افزایش جذب آب در نتیجه حضور نشاسته و یا PE-g-MA در آلیاژهای پلی اتیلن - نشاسته توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است.



شکل ۷- رفتار جذب آب فیلم‌های LDPE/TPS

یکی از متداول‌ترین روش‌های تخمین سرعت زیست تخریب‌پذیری، کاهش وزن است. نتایج آزمون دفن در خاک (به مدت ۱ ماه) به صورت درصد کاهش وزن بر حسب زمان دفن شدن فیلم‌های LDPE/TPS در خاک، در شکل (۸) نشان داده شده است. همانگونه از این تصویر مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار TPS به دلیل زیست تخریب‌پذیر بودن این پلیمر، کاهش وزن بیشتری در نمونه‌ها رخ داده است و این روند با گذشت زمان نیز بیشتر بوده است.



شکل ۸- نتایج آزمون دفن در خاک (به مدت ۲ ماه) به صورت درصد کاهش وزن بر حسب زمان دفن شدن فیلم‌های LDPE/TPS

۶-نتیجه گیری

برهمکنش شـیمیایی بین گروه های MA در PE-g-MA با گروه های هیدروکسـیل TPS منجر به تشـکیل فاز بین سطحی شـده که با ظاهر شـدن پیک پیوند اسـتری در طیف FTIR تأیید شـده اسـت. تصـاویر SEM نمونه‌ها بهبود پراکندگی ذرات نشـاسته در ماتریس پلی اتیلن در حضور PE-g-MA و ایجاد سازگاری بین فازها به دلیل برهمکنش شیمیایی بین گروه های MA در PE-g-MA با گروه های هیدروکسـیل TPS و تشـکیل فاز بین سـطحی را تأیید کرد. با این وجود، با افزایش مقدار نشـاسته از ۱۰ به ۲۰ و سپس ۳۰٪ اندازه ذرات نشاسته در ماتریس LDPE افزایش یافته است که نشان دهنده بهم آمیختگی ذرات نشـاسته است.با افزایش مقدار TPS، رفتار ذوب و تبلور آلیاژهای LDPE/TPS تغییر چشمگیری نداشته است که علت آن رفتار صـلب ذرات نشـاسـته اسـت.نتایج خواص مکانیکی نشـان داد که با افزایش مقدار TPS در آلیاژها، اسـتحکام کششی نهایی، ازدیاد طول در شـکسـت و مدول کشـشـی فیلم ها در دو جهت ماشـین و عرضی کاهش می یابد که به دلیل پایین‌ترین بودن خواص کششی TPS در مقایسه با LDPE است. با افزایش مقدار TPS در آلیاژها، جذب آب و کاهش وزن نمونه‌ها روند افزایشی نشان داده است.

۷-مراجع

Patel, M., (2003). "Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics, by E. S. Steven," Journal of Industrial Ecology, vol. 7, pp. 231-233.

Volke-Sepúlveda, T., Favela-Torres, E., Manzur-Guzmán, A., Limón-González, M., and Trejo-Quintero, G. (1999), "Microbial degradation of thermo-oxidized low-density polyethylene," Journal of Applied Polymer Science, vol. 73, pp. 1435-1440.

Zheng, Y., Yanful, E. K., and Bassi, A. S, (2005), "A Review of Plastic Waste Biodegradation," Critical Reviews in Biotechnology, vol. 25, pp. 243-250.

Sudhakar, M., Doble, M., Murthy, P. S., and Venkatesan, R, (2008). "Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes," International Biodeterioration & Biodegradation, vol .61 ,pp. 203-213.