

زیست پذیری پلی اتیلن سبک

ا: بررسی اثر افزودن نشاسته، مواد اکسو و پلی لاکتیک اسید بر استحکام

لطف اله پناهی

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

مرتضی قلی زاده*⁺

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

رضا حاجی محمدی

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده: در دنیای امروزی استفاده از پلیمرها روز به روز بیشتر می شود. از آنجایی که دورریزهای آنها در طبیعت قابل تجزیه نمی باشند بنابراین در طبیعت انباشته می شوند که این امر موجب آلودگی محیط زیست و بد شدن چهره طبیعت می شود. یکی از روش هایی که به تازگی مطرح شده است، تهیه پلیمر زیست تخریب پذیر می باشد. در این پژوهش پلی اتیلن سبک به عنوان نمونه انتخاب شده و در آزمایشگاه توسط اکسترودر به صورت فیلم در آورده شد. از مواد نشاسته، مواد اکسو، پلی لاکتیک اسید و مخلوط آنها به عنوان زیست تخریب پذیرکننده استفاده شد و اثر آنها بر ویژگی های فیزیکی و مکانیکی فیلم پلی اتیلن سبک بررسی شد. مقایسه نتیجه ها نشان داد نشاسته باعث افت زیادی در ویژگی های مکانیکی پلی اتیلن سبک می شود. در حالی که افزودن اکسو و پلی لاکتیک اسید، باعث افت کمی در ویژگی های مکانیکی شد.

واژه های کلیدی: پلی اتیلن سبک؛ زیست تخریب پذیر؛ نشاسته؛ اکسو؛ پلی لاکتیک اسید؛ استحکام.

KEYWORDS: Low-density polyethylene; Biodegradable; Starch; Oxo; Polylactic acid; Strength.

مقدمه

بنابراین زندگی و محیط زیست بشر را تحت تأثیر قرار داده اند و سلامتی انسان ها و موجودهای زنده را با خطری جدی روبه رو کرده اند. پلاستیک هایی مانند پلی اتیلن، پی وی سی، پلی استایرین و ترکیب های آنها بیش از ۷۵٪ مصرف پلاستیک جهان را تشکیل می دهند [۱]. چون پلی اتیلن یکی از پلاستیک های با بیشترین مصرف در صنایع هم چون خودروسازی، ساختن لوازم خانگی، صنایع بسته بندی، پزشکی، بهداشتی و مخزن های ذخیره آب، صنایع بسته بندی، مواد غذایی، خشکشویی ها، غذاهای آماده، نان فروشی ها، بسته بندی فرآورده های کشاورزی، غذای انسان و سوپرمارکت ها می باشد □ بنابراین مصرف این نوع پلاستیک ها روز به روز در حال

در دنیای امروزی نمی توان از نقش پلاستیک ها به عنوان ماده ای مصنوعی که نقش بسیار بااهمیتی در صنایع گوناگون دارند، چشم پوشی کرد. پلاستیک ها به طور گسترده در زندگی روزمره مصرف می شوند. از جمله این پلاستیک ها، پلی اتیلن، پلی پروپیلین، پلی استیرن می باشند که به علت سادگی روش تولید، کاربرد آسان، ارزانی، شکل ظاهری خوب و بی خطر بودن، از آنها خیلی زیاد استفاده می شود. ویژگی های یگانه پلاستیک ها و ترکیب های آنها با موادی همچون فلزها، چوب، شیشه، لاستیک ها، کاربرد آنها را زیاد کرده است. با توجه به اهمیت و کاربردهای گوناگون زیادی که پلاستیک ها دارند، مشکل های زیست محیطی زیادی ایجاد می کنند.

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: m.gholizadeh@tabrizu.ac.ir

افزایش

است.

آلودگی زیست محیطی که این پلاستیک‌ها ایجاد می‌کنند ناشی از تجزیه نشدن آن در محیط و ماندن به مدت طولانی در طبیعت می‌باشد. به دلیل ساختار مولکولی پلی‌اتیلن که دارای زنجیره‌های بلند بیش از سیصد هزار مونومر به هم چسبیده و ادامه‌دار است قابل تجزیه و مصرف به وسیله موجودهای زنده و ذره‌بینی نمی‌باشد. به همین علت صنایع گوناگون به ویژه صنعت بسته‌بندی ملزم به استفاده از پلاستیک‌های تخریب‌پذیر می‌باشند.

پلاستیک‌های تجزیه‌پذیر می‌توانند جایگزین بهتری برای پلاستیک‌های معمولی باشند. زیرا که زنجیره‌های بلند مولکولی پلاستیک‌های تخریب‌پذیر توسط تابش خورشید، اکسایش، تنش و گرمای محیط، شکسته شده و به زنجیره‌ی کوتاه تبدیل می‌شوند. بنابراین موجودهای ذره‌بینی می‌توانند زنجیره‌های کوتاه را مصرف کرده و آن‌ها را به آب و گاز کربن‌دی‌اکسید تبدیل کنند. از جمله میکروارگانسیم‌هایی که می‌توانند پلی‌اتیلن‌های زنجیر کوتاه را تجزیه کنند، کپک‌ها، باکتری‌ها و قارچ‌ها هستند که آن‌ها در طول چند سال پلیمرها را مصرف کرده و به طبیعت برمی‌گرداند و از آلودگی محیط جلوگیری می‌کنند [۲]. امروزه طبق گزارش ارایه شده توسط سازمان محیط زیست بین‌المللی، میلیاردها کیسه پلاستیکی به وسیله کشورهای دنیا تولید و سبب آلودگی محیط زیست می‌شود. از این تعداد، تنها کم‌تر از یک درصد به وسیله بازیافت، دوباره به چرخه صنایع برمی‌گردند و این می‌تواند زنگ خطری برای آینده‌گان و محیط زیست آن‌ها شود [۱، ۲]. کیسه‌های پلاستیکی سبب آلودگی دریاها، اقیانوس‌ها، رودخانه‌ها و جنگل‌ها بوده و موجب از بین رفتن حیوان‌ها و ماهیان می‌شود. همچنین مواد سمی که این پلاستیک دارند به صورت ناخواسته توسط حیوان‌ها مصرف شده و به گیاهان و فراورده‌های غذایی وارد می‌شود. سرانجام به وسیله‌ی یک هرم غذایی، این مسمومیت به سامانه غذایی انسان وارد می‌شود و موجب انواع بیماری‌ها می‌شود. بنابراین هزینه سنگینی را به ملت‌ها و دولت‌ها وارد می‌کنند. با توجه به موردهای یاد شده، سازمان جهانی محیط زیست مصرف پلاستیک‌های معمولی را هشداردهنده عنوان کرده و مصرف پلاستیک‌های تخریب‌پذیر را پیشنهاد کرده است. برخی از کشورها و انجمن‌ها به علت قیمت بالای نفت، هزینه‌های بالای تولید پلاستیک و کیسه‌های پلاستیکی، با تولید پلاستیک‌های تخریب‌پذیر مخالفت کرده‌اند. ولی به علت مصرف بسیار بالای آن‌ها، هزینه کنترل آلودگی و

بیماری‌هایی که توسط آن ایجاد می‌شود، دولت‌ها را مصمم به تولید پلاستیک‌های تخریب‌پذیر نموده است. پلاستیک تخریب‌پذیر در مقایسه با کیسه‌های معمولی و کاغذی دارای برتری‌های زیادی است. از جمله این برتری‌ها وزن کم، سبک بودن و آلودگی کم می‌باشد. همچنین تفاوت مهمی دیگری که بین کیسه‌های کاغذی با کیسه‌های پلاستیکی وجود دارد این است که وقتی کیسه‌های کاغذی تجربه می‌شوند نسبت به کیسه‌های پلاستیکی، گاز کربن دی‌اکسید بیش‌تری تولید می‌کنند و موجب اثر گلخانه‌ای شده و به لایه ازن آسیب می‌رساند و دولت‌ها را مجبور به صرف هزینه‌های زیاد برای کاهش گازهای گلخانه‌ای می‌کنند. با توجه به این تفسیرها کیسه‌های پلاستیکی تخریب‌پذیر جایگزین خوبی نسبت به کیسه‌های پلاستیکی معمولی و کاغذی می‌باشد.

ویژگی‌های یک پلاستیک، ترکیبی از ویژگی‌های پلیمر و مواد افزودنی موجود در ماتریس پلیمر است. بنابراین اطلاع از ویژگی‌های پلیمر و افزودنی‌ها ضروری است. ویژگی‌های پلیمر به عنوان جزء اصلی تعیین‌کننده ویژگی‌های پلاستیک می‌باشد که این موضوع اهمیت و دانستن ویژگی‌های پلیمر را می‌رساند. ویژگی‌های پلیمرها ارتباط زیادی با ساختار فیزیکی و شیمیایی آن‌ها دارد [۳]. در نتیجه آگاهی هر چه بیش‌تر از ساختمان پلیمرها به درک بهتر ویژگی‌های پلاستیک‌ها می‌انجامد. برای یک فراورده‌ی پلیمری آن چه که ضرورت دارد، عملکرد و پیش‌بینی ویژگی‌های ماده پلیمری در زمان کاربرد است که با دانستن ویژگی‌های ذاتی و فرایندی آن برآورده می‌شود. چنین عملکردی به ویژگی‌های مکانیکی، پایداری ابعادی و مقاومت در برابر عامل‌های محیطی بستگی دارد. اگرچه پلی‌اتیلن در بین پلیمرهای دیگر از ویژگی‌های دلخواهی برخوردار است، ولی به دلیل نقطه‌ی ذوب پایین و ویژگی‌های مکانیکی نه چندان دلخواه، کاربردهای آن در صنعت محدود است [۱، ۴]. از پرکننده‌ها و افزودنی‌ها به منظور کاهش قیمت و یا بهبود برخی از ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و قابلیت فرآوری مواد پلیمری استفاده می‌شود. کیسه‌های خرید از جنس پلی‌اتیلن با پلیمری به اصطلاح به طور کامل قابل تجزیه ظاهر شده‌اند که در بازار آرژانتین به "اکسو تجزیه‌پذیر" معروف هستند. فناوری اساسی، براساس مواد افزودنی ویژه‌ای است که اگر در رزین‌های پلی‌اتیلن استاندارد به کار برده شوند، می‌توانند تجزیه‌ی فراورده‌های ساخته شده با آن‌ها را سرعت بخشند [۵]. رودلان کاریلو و همکاران، تجزیه‌ی زیستی متابولیت‌های نشاسته و آنزیم‌های پلیمر پلاستیکی مبتنی

بر نشاسته را مورد مطالعه قرار دادند. پلیمرهای فوتو تجزیه پذیر، پلیمرهای مصنوعی دارای افزودنی های شیمیایی حساس به نور یا کولپلیمرها هستند که به منظور تضعیف پیوندهای پلیمر در حضور تابش فرابنفش استفاده می شوند. شرکت ویلوریج، تولیدکننده اصلی است که به طور هم زمان تجزیه پذیری کوری و شکست گرمایی اکسیداتیو در پلی اتیلن را آغاز کرده است. فرآورده های ویلوریج، مانند پلی نشاسته N، یکدسته ای اصلی از ۵۵٪ نشاسته ی ذرت با پلی اتیلن خطی دانسیته پایین است و به طور معمول در سطح ۳٪ مورد استفاده قرار می گیرد [۶]. فریدمن و همکاران اثر افزودن ۱٪ از ترکیب های هالوژن به پلی استایرن، پلی پروپیلن و پی اتیلن را بررسی کردند و دریافتند که تجزیه پذیری زیستی پلیمرها در قالب فیلم افزایش پیدا کرده است [۷]. هیل نشان داد که کیسه های پلاستیکی به طور کامل تجزیه پذیر از پلی اتیلن دارای کمپوست قابل تجزیه با افزودنی پلاستیک تشکیل شده اند که باعث کاهش تبدیل پلاستیک به کربندی اکسید و آب در طول چند هفته می شود [۸]. در مورد تخریب زیست محیطی پلی اتیلن، هاکارین و آلبرتسون، با مطالعه های بسیار نشان داده اند که پلاستیک های مبتنی بر نشاسته در شرایط کمپوست^(۱) کنترل شده، دچار تخریب زیستی می شوند [۹]. یک مطالعه توسط چینی و همکاران نشان داد که رزین در برابر تخریب زیستی (یعنی کانی سازی) در خاک شبیه سازی شده قرار می گیرد، ولی به سادگی در شرایط کمپوست کردن قرار نمی گیرد [۱۰]. ویژگی های گرمایی تعدادی از پلیمرهای تجزیه پذیر تجاری با استفاده از ترموگرافی متری و کالری متری اسکن دیفرانسیل توسط دی و همکاران مورد مطالعه قرار گرفته اند [۱۱]. گوهین و همکاران، فیلم های پلی اتیلن دارای چگالی پایین با درصد متفاوت از نشاسته ی ذرت را مورد بررسی قرار دادند که در معرض خاک قرار گرفته بودند و حذف نشاسته و تغییرهای شیمیایی ماتریکس با استفاده از طیف سنجی فروسرخ تحت نظارت قرار گرفت [۱۲]. این مورد به بررسی روند فعلی در پلاستیک های قابل تجزیه و فن آوری های دو نوع پلاستیک فوتو تجزیه پذیر و بنزوفنون مبتنی بر افزودنی می پردازد. ویژگی های مشخصه ی رزین های پلی اتیلن و پلی پروپیلن اصلاح شده، نشان داده شده است. مکانیسم تخریب، به طور خلاصه توصیف شده است [۱۳]. هاگوزاکی و همکاران پس زمینه و وضعیت فعلی تکنولوژی پلاستیک های زیست تخریب پذیر و فوتو تجزیه پذیر را بررسی کردند. در این پژوهش اثر روش دفع در مورد تخریب بررسی شد. توجه ویژه ای به استفاده ی دوباره از پلاستیک معطوف شده است [۱۴]. ویلنز و همکاران بسته های افزودنی را تعبیه کردند که

فیلم هایی که برای پوشش زباله، رها کردن کیسه ها و غیره و یا، در مظاهر دیگر که برای کیسه هایی کمپوست مناسب هستند، مورد استفاده قرار گیرند [۱۵]. بیلینگهام برخی از مطالعه ها و کاربردهای افزودنی های اکسو زیست تخریب پذیر را که می توانند به پلیمرهای هیدروکربن معمولی مانند اکسایش در هنگام قرار گرفتن در معرض نور یا گرمایش القا شوند، بررسی کرد [۱۶]. شا و همکاران، مکانیسم تخریب اولیه ی نشاسته ی پر شده از پلی اتیلن دانسیته پایین (LDPE) را مشخص کردند که نشان می دهد که آلفا - آمیلاز بر روی نشاسته، به صورت سطحی عمل می کند تا باعث ایجاد ترک، سوراخ، سفتی و فرسایش شود که مساحت سطح را افزایش می دهند [۱۷]. راپر و همکاران، اصلاح شیمیایی پلیمرهای کلاسیک را برای مواد تجزیه پذیر فوتو و شیمی مورد بررسی قرار دادند. این مطالعه شامل ترکیب فیزیکی ۲۰ - ۶٪ از نشاسته ی گرانولی با پلی اتیلن یا پلی پروپیلن بود که طی آن بیش از ۵۰٪ نشاسته تخریب شده با پلیمرهای هیدروفیلی مانند پلی اکریلات یا پلی وینیل الکل به فیلم های زیست تخریب پذیر برای مالچ کشاورزی یا کیسه حمل، تحت پردازش دوباره قرار گرفتند [۱۸]. رودلان کارریلو و همکاران متابولیت های نشاسته و آنزیم ها را که در طول تجزیه ی زیستی پلیمر پلاستیک مبتنی بر نشاسته توسط قارچ سفید (*Phanerochaete chrysosporium*)، در باگاس نیشکر در رآکتورهای لوله ای رشد کرده بودند، مورد مطالعه قرار دادند [۱۹]. کالشرشتا و همکاران از نظر تجاری پلاستیک های سازگار با محیط زیست را مورد بررسی قرار دادند [۲۰]. سیوی و همکاران، تجزیه پذیری انواع گوناگون نشاسته فدروفلیه شده را بررسی کردند (ذرت، برنج، سیب زمینی، آمیلوز ذرت و آمیلوپکتین ذرت). نتیجه های آن ها نشان داد که فیلم های پلاستیک تهیه شده از ذرت فسفریله شده میزان انحلال بالاتر و تجزیه پذیری توسط باکتری های مقاوم به گرما را نسبت به موارد آماده شده ی فسفریله نشده دارند. این موردها، ویژگی هایی هستند که می توانند تقاضای روزافزون را برای کیسه های پلاستیکی یکبار مصرف زیست تخریب پذیر برآورده کنند [۲۱].

از آنجایی که پلی اتیلن سبک تولید کننده حجم آلودگی بالایی می باشد و در مورد مواد افزودن به آن نیازمند پژوهش های بیش تری می باشد، بنابراین در این پژوهش فیلم های پلی اتیلن سبک برای

بررسی میزان استحکام آن و کنترل میزان زیست تخریب پذیری آن‌ها در صورت افزودن نشاسته □ مواد اکسو و پلی لاکتیک اسید

تهیه شده است. در این مطالعه میزان استحکام فیلم‌های تهیه شده و تغییر ساختار آن‌ها به عنوان گام اول بررسی می‌شود.

بخش تجربی

مواد شیمیائی

نمونه‌های پودر پلی اتیلن سبک خطی با دانسیته پایین تولیدی پتروشیمی تبریز از واحد پلی اتیلن که مستریج‌های لازم به صورت استاندارد زده شده بود تهیه شد. روغن گلیسیرین نیز از KLL Malaysia خریداری شد. نشاسته، مواد اکسو، پلی لاکتیک اسید و پلی اتیلن مالئیک اسید (سازگار کننده) به ترتیب از مهشاد یزد، بهسا پلیمر، شهر آزما و بهسا پلیمر تهیه شد.

نمونه‌های پلی اتیلن تخریب پذیر

برای تهیه فیلم‌ها نخست با استفاده از نرم افزار مینی تب آزمایش طراحی و آمیزه گوناگونی از پلی اتیلن زیست تخریب پذیر تهیه شد. آمیزه‌هایی که شامل نشاسته از ۰ تا ۵۰ درصد، اکسو از ۰ تا ۱/۲ درصد، پلی لاکتیک اسید از ۰ تا ۱/۲۵ درصد می باشد تهیه شد. شایان یادآوری است که بازه درصد‌های انتخاب شده براساس پژوهش‌های انجام شده توسط گروه‌های دیگر می‌باشد. ۱۰ درصد سازگار کننده و شرکت ۳ درصد روغن نیز برای پلاستی سائزر^(۱) کردن افزوده شد. آمیزه‌های تولیدی در اکسترودر در دمای ۱۵۰ تا ۲۲۰ درجه سلسیوس به صورت گرانول در آورده شده و سپس به صورت فیلم در آورده شد.

اکسترودر دو مارپیچه همسوگرد

به منظور تهیه گرانول پلی اتیلن با فرمولاسیونهای موردنظر از دستگاه اکسترودر دومارپیچه آزمایشگاهی SM twin screw lab. Extruder Intermeshing, Korea استفاده شد. در جدول ۱ شرایط فرایندی استفاده شده در اکسترودر آورده شده است.

ویژگی‌های فرآورده

آنالیز FT-IR^(۲)

از دستگاه Nicolet iS50 برای شناسایی طیف FT-IR هر نمونه استفاده شده است. در نخست، نمونه‌ها در دمای ۳۵°C و در یک

اجاق خالاً به مدت ۴ ساعت گرمادهی شد. گستره اسکن طیف در بازه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انتخاب شد.

جدول ۱- شرایط فرایندی استفاده شده در تولید فیلم‌ها.

سرعت گرانول ساز (rpm)	دور اکسترودر (rpm)	دمای مناطق گوناگون اکسترودر (°C)
۵۱۰	۱۴۰	۱۵۰-۲۲۵

دستگاه اندازه گیری مقاومت ضربه

آزمون مقاومت در برابر ضربه به کمک آزمون استاندارد ASTM-D 256 به شکل آیزود با دستگاه اندازه‌گیری ضربه Resilimpactor coded 6967.00, Ceast, Italy انجام شد.

دستگاه اندازه گیری کشش

آزمون‌های انجام شده طبق استاندارد ASTM D638-ISO 1184 بوده و مقدارهای نقطه تسلیم، نقطه شکست، میزان افزایش طول در نقطه شکست، اندازه گیری می شود. آزمون‌ها با دستگاه ساخت شرکت Lloyd مدل LR-10k انجام شد.

آنالیز TG^(۳)

این آنالیز برای اندازه‌گیری میزان فراریت ترکیب‌های موجود در نمونه‌ها استفاده شد. منحنی‌های مربوط به کاهش وزن و مشتق ترموگراویمتری با دستگاه HCT-1 TGA Henven انجام شد. نخست نمونه‌ها از دمای اتاق تا ۱۰۵°C گرمادهی شدند و این دما برای حذف رطوبت فیزیکی نمونه به مدت ۲۰ دقیقه حفظ شد. سپس نمونه‌ها برای رسیدن به دمای ۵۰۰°C، با نرخ گرمایی ۲۰°C/min و در حضور جریان نیتروژن، گرما داده شد.

آنالیز میکروسکوپ روبشی^(۴)

از دستگاه FEI Quanta 200 ESEM برای تصویربرداری به منظور آنالیز سطح نمونه پلیمرهای تولیدی استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

نمونه‌های پلی اتیلن سبک زیست تخریب پذیر

نمونه‌های پلی اتیلن سبک زیست تخریب پذیر با درصد‌های انتخابی با به کار بردن نرم افزار مینی تب تهیه شد (جدول ۲).

جدول ۲- فیلم‌های پلی اتیلن سبک تولیدی با درصد‌های مواد افزودنی گوناگون.

ردیف	نمونه (نام نمونه)	Plasticizer (۱)	درصد اجزاء در نمونه ۳۰۰۰ گرمی پلیمر تولیدی
۱	پلی اتیلن + نشاسته (۱)	(۲) Fourier-transform infrared spectroscopy	۰/۵٪ نشاسته + پلی اتیلن سبک خطی + ۱۰٪ سازگار کننده + ۵٪ گلیسرین
۲	پلی اتیلن + نشاسته (۲)		۱۰٪ نشاسته + پلی اتیلن سبک خطی + ۱۰٪ سازگار کننده + ۵٪ گلیسرین
۳	پلی اتیلن + نشاسته (۳)		۲۰٪ نشاسته + پلی اتیلن سبک خطی + ۱۰٪ سازگار کننده + ۵٪ گلیسرین
۴	پلی اتیلن + نشاسته (۴)		۳۰٪ نشاسته + پلی اتیلن سبک خطی + ۱۰٪ سازگار کننده + ۵٪ گلیسرین
۵	نشاسته + پلی اتیلن (۵)		۴۰٪ نشاسته + پلی اتیلن سبک خطی + ۱۰٪ سازگار کننده + ۵٪ گلیسرین
۶	اکسو + پلی اتیلن (۶)		۰/۵٪ اکسو + پلی اتیلن سبک خطی
۷	اکسو + پلی اتیلن (۷)		۰/۷۵٪ اکسو + پلی اتیلن سبک خطی
۸	اکسو + پلی اتیلن (۸)		۱٪ اکسو + پلی اتیلن سبک خطی
۹	اکسو + پلی اتیلن (۹)		۱۰٪ اکسو + پلی اتیلن سبک خطی
۱۰	پلی لاکتیک + پلی اتیلن (۱۰)		۰/۲٪ پلی لاکتیک + پلی اتیلن سبک خطی
۱۱	پلی لاکتیک + پلی اتیلن (۱۱)		۰/۷۵٪ پلی لاکتیک + پلی اتیلن سبک خطی
۱۲	پلی لاکتیک + پلی اتیلن (۱۲)		۰/۱٪ پلی لاکتیک + پلی اتیلن سبک خطی
۱۳	پلی لاکتیک + پلی اتیلن (۱۳)		۱/۲۵٪ پلی لاکتیک اسید + پلی اتیلن سبک خطی
۱۴	پلی اتیلن سبک خطی (۱۴)		۱۰۰٪ پلی اتیلن سبک خطی
۱۵	پلی اتیلن + نشاسته + پلی لاکتیک + اکسو (۱۵)		۵٪ نشاسته + ۰/۱٪ پلی لاکتیک + ۰/۲٪ اکسو + بقیه پلی اتیلن خطی + ۱۰٪ سازگار کننده
۱۶	پلی اتیلن + نشاسته + پلی لاکتیک + اکسو (۱۶)		۱٪ نشاسته + ۰/۱٪ پلی لاکتیک + ۰/۲٪ اکسو + پلی اتیلن خطی + ۱۰٪ سازگار کننده
۱۷	پلی اتیلن + نشاسته + پلی لاکتیک + اکسو (۱۷)		۳٪ نشاسته + ۰/۱٪ پلی لاکتیک + ۰/۲٪ اکسو + پلی اتیلن خطی + ۱۰٪ سازگار کننده
۱۸	پلی اتیلن + نشاسته + پلی لاکتیک + اکسو (۱۸)		۵٪ نشاسته + ۰/۱٪ پلی لاکتیک + ۰/۲٪ اکسو + پلی اتیلن خطی + ۱۰٪ سازگار کننده
۱۹	پلی اتیلن + نشاسته + پلی لاکتیک + اکسو (۱۹)		۱۰٪ نشاسته + ۰/۵٪ پلی لاکتیک + ۰/۷۵٪ اکسو + بقیه پلی اتیلن خطی + ۱۰٪ سازگار کننده

۲۰	پلی اتیلن + نشاسته + پلی لاکتیک + اکسو (۲۰)	۲۰٪ نشاسته + ۰/۲٪ پلی لاکتیک + ۰/۵٪ اکسو + پلی اتیلن سبک خطی + ۱۰٪ سازگار کننده + ۵٪ گلیسرین
۲۱	پلی اتیلن + نشاسته + پلی لاکتیک + اکسو (۲۱)	۳۰٪ نشاسته + ۰/۵٪ پلی لاکتیک + ۰/۷۵٪ اکسو + پلی اتیلن سبک خطی + ۱۰٪ سازگار کننده + ۵٪ گلیسرین
۲۲	پلی اتیلن + نشاسته + پلی لاکتیک + اکسو (۲۲)	۴۰٪ نشاسته + ۰/۲۵٪ پلی لاکتیک + ۰/۵٪ اکسو + پلی اتیلن سبک خطی + ۱۰٪ سازگار کننده + ۵٪ گلیسرین

جدول ۳- ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های زیست تخریب پذیر تولید شده.

نام نمونه	استحکام کششی در نقطه شکست (MPa)	افزایش طول در نقطه پارگی (%)	مقاومت ضربه به روش دارت (g)
۱	۱۸/۵	۲۹۶	<۵۰/۰
۲	۱۷/۷	۲۸۵	<۵۰/۰
۳	۱۸/۴	۳۲۴	<۵۰/۰
۴	۱۸/۵	۳۴۸	<۵۰/۰
۵	۲۱/۳	۳۵۶	<۵۰/۰
۶	۱۱/۲	۵۴۳	۹۲/۵
۷	۱۱/۳	۵۴۶	۸۸/۵
۸	۱۱/۵	۵۵۰	۷۱/۵
۹	۱۱/۰	۴۸۹	<۵۰/۰
۱۰	۱۰/۶	۶۲۰	۹۲/۰
۱۱	۱۰/۷	۶۴۲	۹۲/۵
۱۲	۱۰/۸	۶۳۶	۹۳/۰
۱۳	۱۰/۷	۶۳۸	۹۱/۰
۱۴	۱۰/۵	۶۲۸	۱۱۹/۰
۱۵	۱۰/۷	۵۵۴	۶۲/۰
۱۶	۱۰/۹	۵۳۰	۶۱/۵
۱۷	۱۱/۲	۴۶۳	۷۴/۰
۱۸	۱۲/۴	۴۱۴	<۵۰/۰
۱۹	۱۲/۶	۳۴۲	<۵۰/۰
۲۰	۱۵/۸	۳۲۶	<۵۰/۰
۲۱	۱۳/۸	۴۱۰	<۵۰/۰
۲۲	۲۱/۳	۳۵۶	<۵۰/۰

کاهش داد. در صورتی که افزودن پلی لاکتیک اسید هیچ اثری بر روی شفافیت ایجاد نکرد.

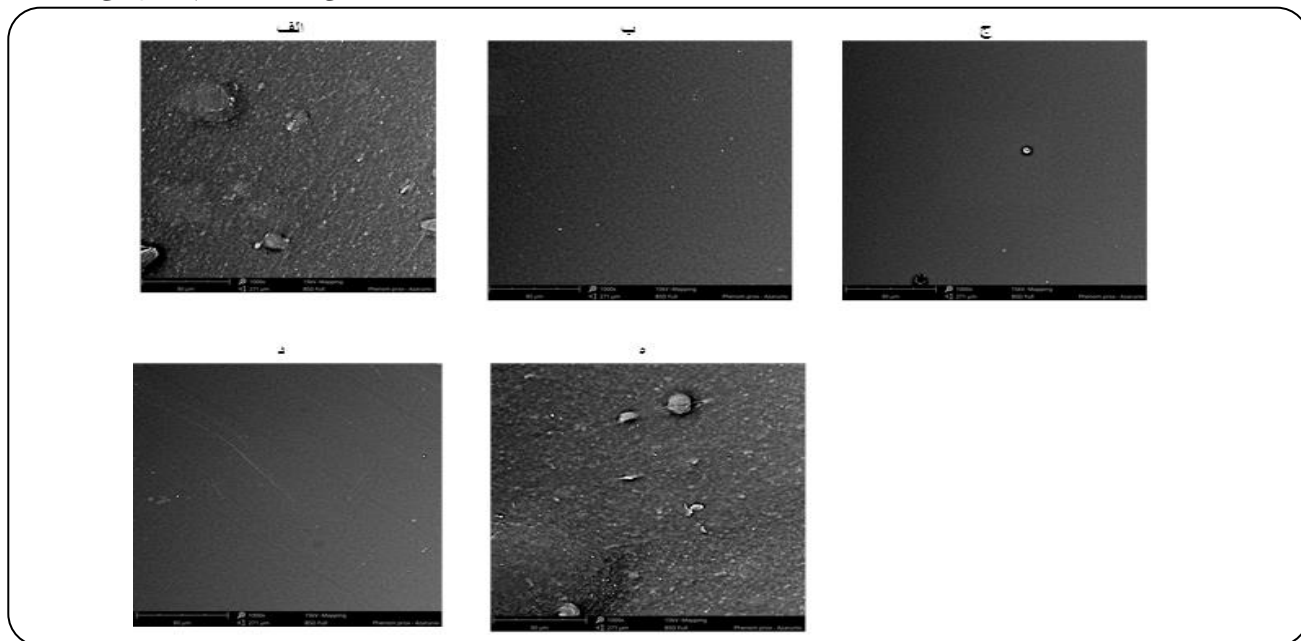
افزودن نشاسته به پلی اتیلن، شفافیت فیلم به صورت چشمگیری کاهش یافت. مواد اکسو نیز تا حدودی شفافیت فیلم‌های تهیه شده را

نتیجه‌های آنالیزهای استحکام کششی در نقطه شکست، درصد افزایش طول در نقطه پاره شونده گی و مقاومت ضربه برای نمونه فیلم های تولیدی آورده شده است:

همچنان که از داده های مربوط به نشاسته واضح است استحکام در نقطه شکست با افزایش مقدار نشاسته به تقریب ثابت است به جز در افزایش ۴۰ درصدی از نشاسته که مقدار آن به ۲۱/۳ مگا پاسگال می‌رسد.

ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها

ویژگی‌های مکانیکی، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های فیلم‌های پلیمری می باشد. مقاومت مکانیکی بالا باعث می شود که فیلم در اثر وارد شدن تنش های مکانیکی در زمان حملونقل و انبارداری، دچار صدماتی مانند پارگی و سوراخ شدگی نشود. در جدول ۳



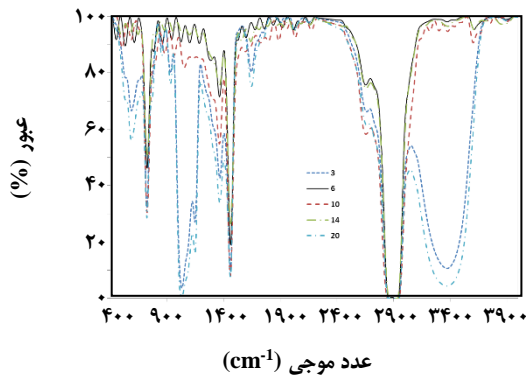
شکل ۱- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی نمونه شاهد و دیگر فیلم‌ها (الف: نمونه شماره ۳ ب: نمونه شماره ۶ ج: نمونه شماره ۱۰ د: نمونه شماره ۱۴ ه: نمونه شماره ۲۲)

کاهش یافت. این می توان ناشی از تشکیل نشدن پیوندهای مؤثر شیمیایی بین مواد اکسو و پلی اتیلن سبک باشد [۲۳]. پلی لاکتیک اسید نیز به عنوان زیست تخریب پذیر کننده انتخاب شد و اثر آن بر ویژگی‌های مکانیکی پلی اتیلن سبک بررسی شد. همچنان که انتظار می‌رفت به دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی ناشی از گروه‌های OH و یا C=O موجود در ساختمان پلی لاکتیک اسید با هیدروژن‌های موحد پلی اتیلن سبک، تغییر چشمگیری در استحکام کششی در نقطه شکست و افزایش طول در نقطه پارگی دیده نشد. همچنین مقدار مقاومت در برابر ضربه نیز با تغییرهای کمی کاهش یافت [۲۴]. درصد های بهینه میزان افزودن نشاسته، مواد اکسو و پلی لاکتیک اسید با استفاده از نرم افزار مینی تب در بازه هایی که از مطالعه‌های پیشین انجام گرفته جمع آوری شده بود، انتخاب شد و فیلم‌های پلیمری آن‌ها با هم افزایی هر سه مواد زیست تخریب پذیر تهیه شد. ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های تهیه شده در جدول ۳ آورده شده است.

در مقایسه با نمونه شاهد (پلی اتیلن سبک بدون افزایش مواد زیست تخریب پذیر)، در صورت افزایش نشاسته در هر مقداری، استحکام در نقطه شکست افزایش یافته است. این افزایش می‌تواند از پراکنش یکنواخت نشاسته با پلی اتیلن سبک باشد که باعث شکل‌گیری یکنواخت فیلم نهایی شده است [۲۲]. از سوی دیگر افزایش نشاسته باعث کاهش افزایش طول در نقطه پارگی از ۶۲۸ به ۳۵۶-۲۹۶ درصد و همچنین مقاومت در برابر ضربه شد که این می تواند ناشی از تمایل کم نشاسته در مقابل کشش آمدن در مقایسه با پلی اتیلن سبک باشد [۲۲].

از سوی دیگر افزایش مواد اکسو به پلی اتیلن سبک خطی باعث تغییر معناداری در استحکام در نقطه شکست نشد. درحالی که افزایش طول در نقطه پارگی به طور چشمگیری از ۶۲۸ (برای پلی اتیلن سبک خطی بدون مواد اکسو) به ۵۵۰-۴۸۹ در صد (برای پلی اتیلن سبک خطی با مواد اکسو) کاهش یافت. به‌طور همانند مقاومت در برابر ضربه نیز از ۱۱۹ گرم برای نمونه شاهد به مقدارهای کوچک‌تر از ۹۲/۵ گرم

ساختار فیلم‌های تهیه شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی مطالعه شد. لازم به ذکر است که با توجه به ویژگی‌های مکانیکی بهینه و سایر پارامترها، چندین نمونه از فیلم‌ها به عنوان نمونه با ویژگی‌های مکانیکی بهینه انتخاب شده (نمونه های ۳، ۱۴، ۱۰، ۶ و ۲۰) و تصاویر آنها تهیه شد. تصاویرهای به دست آمده در شکل ۱ آورده شده است.

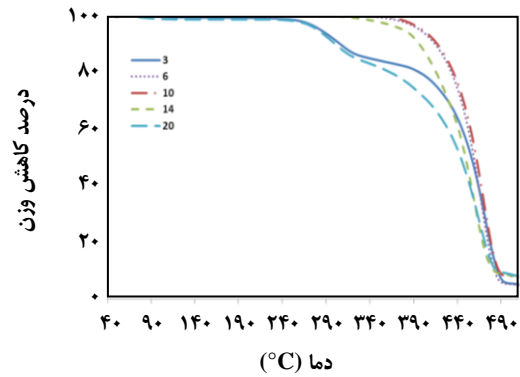


شکل ۱- نتیجه‌های آنالیز طیف فروسرخ برای نمونه فیلم‌های تولیدی.

تخریب گرمایی نمونه‌های فیلمی تولیدی توسط دستگاه TGA از دمای محیط تا ۶۰۰ درجه سلسیوس در محیط خنثی نیتروژن بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۲ آورده شده است. نتیجه‌های موجود در شکل ۲ نشان می‌دهد که وجود نشاسته (نمونه های ۳ و ۲۰) باعث تخریب گرمایی سریع فیلم پلیمری می‌شود. همچنین افزودن مخلوط نشاسته، مواد اکسو و پلی لاکتیک اسید باعث تسریع تخریب شبکه ماتریسی فیلم های پلیمری می‌شود. از سویی دیگر تخریب گرمایی نمونه‌های شامل مواد اکسو و پلی لاکتیک اسید به تقریب نمودار تغییرهای همانند از خود نشان دادند و تخریب آن‌ها در شرایط دمایی بالاتری نسبت به نمونه های دیگر و نمونه شاهد رخ داد. که این با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از آنالیزهای ویژگی‌های مکانیکی و تصاویرهای الکترونی همخوانی دارد. نکته جالب این‌که تخریب گرمایی تمامی نمونه ها در حدود ۳۰۰ درجه سلسیوس تسریع می‌شود که دمای تخریب پلی اتیلن می‌باشد. بنابراین با توجه به شکل ۲ می‌توان با در نظر گرفتن تأخیر تخریب گرمایی نمونه های ۶ و ۱۰ می‌توان از ایجاد شبکه پلیمری مستحکم تری نسبت به پلی اتیلن سبک خطی مطمئن شد [۲۵].

همان‌گونه که از داده های موجود در جدول ۳ دیده می‌شود به دلیل افزودن مقدار بیش‌تر نشاسته در مقایسه با مواد اکسو و پلی لاکتیک اسید، استحکام کششی در نقطه شکست افزایش پیدا کرد ولی ویژگی‌های دیگر کاهش پیدا کردند.

مطالعه ریز ساختار



شکل ۲- نتیجه‌های تخریب گرمایی فیلم‌های تولیدی توسط دستگاه TGA.

همان‌گونه که از شکل ۱ روشن می‌باشد نمونه شاهد (شکل د-۱) دارای شبکه ماتریس منظم و بدون هیچ بهم خوردگی می‌باشد. در حالیکه نمونه دارای نشاسته (شکل الف-۱) دارای شبکه منظمی نمی‌باشد که می‌تواند ناشی از عدم توزیع مناسب و یکسان نشاسته در ساختار ماتریسی پلی اتیلن می‌باشد و این دلیل خوبی بر کاهش درصد افزایش طول و مقاومت ضربه در مقایسه با نمونه شاهد باشد. در نمونه دارای مواد اکسو (شکل ب-۱) و همچنین در نمونه شامل پلی لاکتیک اسید (شکل ج-۱) شبکه ماتریسی پلیمرهای تهیه شده منظم و بدون هیچ بهم ریختگی می‌باشد. با مقایسه شبکه منظم آن‌ها با داده های جدول ۳، می‌توان دلیل بالا بودن درصد افزایش طول و مقاومت ضربه را برای نمونه دارای پلی لاکتیک اسید که دارای منظم‌ترین شبکه در مقایسه با دیگر نمونه ها می‌باشد توضیح داد. در نمونه دارای پلی اتیلن سبک، نشاسته، مواد اکسو و پلی لاکتیک اسید به دلیل وجود نشاسته و توزیع نشدن منظم مولکولی آن در ساختار مولکولی پلی اتیلن، شبکه ماتریسی نامنظمی دیده شد (شکل ه-۱) که باعث کاهش درصد افزایش طول و مقاومت ضربه در مقایسه با نمونه شاهد شد.

تخریب گرمایی توسط TG

آنالیز طیف سنجی فرورسرخ (FT-IR)

که نشان از تأثیر جزئی مواد اکسو در ساختار پلی اتیلن سبک هست. از سویی نمونه دارای پلی لاکتیک اسید (نمونه ۱۰)، نیز دارای نمودار با تغییرهای همانند با نمونه های ۶ و ۱۴ است با این تفاوت که در بازه های $900-1000\text{ cm}^{-1}$ و $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ به دلیل وجود گروه های عامل $C=O$ و ترکیب های سیکلی دارای پیک بزرگ تری می باشد.

کم و به زیر ۵۰ گرم رسید. این درحالی است که با افزایش مواد اکسو استحکام کششی در نقطه شکست به تقریب شبیه پلی اتیلن بدون مواد زیست تخریب پذیر بود. همچنین افزایش طول در نقطه پارگی و مقاومت در برابر ضربه تا حدودی کم شد. در نمونه دارای پلی لاکتیک اسید استحکام کششی در نقطه شکست، درصد افزایش طول در نقطه پارگی و مقاومت ضربه شبیه پلی اتیلن خالص بدون افزودنی بود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۹

شکل ۳ طیف فرورسرخ نمونه فیلم های تولید شده از پلی اتیلن سبک را در اثر افزایش مواد متفاوت زیست تخریب پذیر نشان می دهد که در گستره عدد موج $4000-500\text{ cm}^{-1}$ رسم شده است. نمونه های ۳ و ۲۰ دارای گروه های همانند بوده که نشان از حضور نشاسته دارد. گروه های عاملی نمونه های ۶ و ۱۴ نیز به تقریب مانند هم می باشد

نتیجه گیری

در این پژوهش تأثیر افزودن مواد تخریب پذیر بر روی ویژگی های مکانیکی پلی اتیلن سبک مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه ها نشان داد که با افزودن نشاسته به پلی اتیلن سبک، شفافیت فرآورده خیلی کم شد و همچنین ویژگی های فیزیکی و مکانیکی آن افت کرد. به طوری که ویژگی افزایش طول در نقطه پارگی کاهش پیدا کرده و هنگام کشش از طول زود پاره شد. یعنی مقاومت در برابر پارگی از طول کم می شود. اما استحکام کششی در نقطه شکست با افزایش درصد نشاسته زیاد شد. مقاومت آن در برابر ضربه نیز

مراجع

- [1] Kargarzadeh H., Huang J., Lin N., Ahmad I., Mariano M, Dufresne A., Thomas S., Galesski A., [Recent Developments in Nanocellulose-Based Biodegradable Polymers, Thermoplastic Polymers, and Porous Nanocomposites](#), *Prog. Polym. Sci.*, **87**: 197-227 (2018).
- [2] Sevim K., Pan J., [A Model for Hydrolytic Degradation and Erosion of Biodegradable Polymers](#), *Acta Biomater.*, **66**: 192-199 (2018).
- [3] Schwarts S.S., "Plastics Materials and Processes", Van Norstrand Reinhold Press (1982).
- [4] Dyson R.W., "Engineering Polymers". Chapman & Hall: New York, (1990).
- [5] Yashchuk O.F.S., Portillo, Hermida. E.B., [Degradation of Polyethylene Film Samples Containing Oxo-Degradable Additives](#), *Proc. Mat. Sci.*, **1**: 439-445 (2012).
- [6] Roldan-Carrillo T., [Starch-Based Plastic Polymer Degradation by the White Rot Fungus Phanerochaete Chrysosporium Grown on Sugarcane Bagasse Pith: Enzyme Production](#), *Bioresour. Technol.*, **86**: 1-5 (2003).
- [7] Freedman B., [Photodegradable Vinyl Plastics, Effect of Arylmethyl Halides, Phenyl Halomethyl Ketones, and Haloalkene Additives](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**: 911-919 (1976).
- [8] Hill S., [Plastics Refuse to Degrade Quickly](#), *Mat. World*, **7**: 135-136 (1999).
- [9] Hakkarainen M., Ann-Christine A., [Environmental Degradation of Polyethylene](#), *Long Term Prop. Polyol.*, **1**: 177-200 (2004).
- [10] Emo C., Corti A., Swift G., [Biodegradation of Thermally-Oxidized, Fragmented Low-Density Polyethylenes](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **81**: 341-351 (2003).

- [11] Day M., [Thermal Analysis of Some Environmentally Degradable Polymers](#), *J. Therm. Anal. Calorim*, **52**: 261-274 (1998).
- [12] Goheen M., Wool P.R., [Degradation of Polyethylene-Starch Blends in Soil](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**: 2691-2701 (2003).
- [13] Ruhul MA, Basel F, Sharkh A, Al-Harthi M, Surface Microstructure Study of Polyethylene Blends for Developing Environmental Degradable Plastic Bags, *J. Chem. Eng.*, **27**: 8-11 (2012).
- [14] Hakozaki J, Ishikawa Y, Development in the Technology of Degradable Plastics, *JETI*, **38**: 52-56 (1990).
- [15] Wiles D.M., "Controlled-Lifetime, Environmentally Degradable Plastics Based on Conventional Polyethylenes", *Int. Plas. Add. Mod. Conf.*, (1998).
- [16] Veethahavya K.S., Rajath B.S., Noobia S., Kumar M., [Biodegradation of Low-Density Polyethylene in Aqueous Media](#), *Proc. Env. Sci.*, **35**: 709-713 (2016).
- [17] Shah B., Bandopadhyay S., Bellare R.J., [Environmentally Degradable Starch Filled Low-Density Polyethylene](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **47**: 165-173 (1995).
- [18] Roper H., Koch H., [The Role of Starch in Biodegradable Thermoplastic Materials](#), *Starch-Strech*, **42**: 123-130 (1990).
- [19] Roldan-Carrillo T., [Starch-Based Plastic Polymer Degradation by the White Rot Fungus Phanerochaete Chrysosporium Grown on Sugarcane Bagasse Pith: Enzyme Production](#), *Bioresour. Technol.*, **86**: 1-5 (2003).
- [20] Kumar K.A., Awasthi S.K., Eco-Friendly Plastics for a Niche Market, *Pop. Plas. Pack.*, **43**: 53-62 (1998).
- [21] Sitohy M.Z., Ramadan M.F., [Degradability of Different Phosphorylated Starches and Thermoplastic Films Prepared from Corn Starch Phosphomonoesters](#), *Starch-Starke*, **53**: 317-322 (2001).
- [22] Xu Y., Ren X., Hanna M., [Chitosan/Clay Nanocomposite Film Preparation and Characterization](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**: 1684-1691 (2005).
- [23] Martínez-Romo A., Gonzalez-Mota R., Soto-Bernal J.J., Rosales-Candelas I., [Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO Films under UV-B Radiation](#), *J. Spec.*, **1**: 1-6 (2015).
- [24] Kotiba H., Mosab K., Fawaz D., [Poly\(Lactic Acid\)/Low-Density Polyethylene Polymer Blends: Preparation and Characterization](#), *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **7**: 310-316 (2012).
- [25] Aboulkas A., El Harfi K., Bouadili A.E., [Thermal Degradation Behaviors of Polyethylene and Polypropylene. Part I: Pyrolysis Kinetics and Mechanisms](#), *Energy Convers. Manage.*, **51**: 1363-1369 (2010).

