

تهیه و بررسی ویژگی‌های آمیخته‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم؛ قسمت اول: اثر سازگارکننده PE-g-MA بر خواص مکانیکی و رفتار جریان

مریم ثابت‌زاده*⁺، روح‌الله باقری، محمود معصومی

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده: در این پژوهش، اثر پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید (PE-g-MA) بر خواص مکانیکی، شکل‌شناسی و رفتار جریان آمیخته‌های زیست‌تخریب‌پذیر پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم مطالعه شده است. نشاسته گرمانرم از پیش اختلاط نشاسته خالص با ۳۵٪ وزنی گلیسیرول در دمای اتاق به دست آمد. مخلوط به دست آمده سپس با استفاده از مخلوط کن داخلی در دمای ۱۴۰°C، دور ۶۰ rpm و به مدت ۸ دقیقه به صورت مذاب به دست آمد. آمیخته‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم دارای درصد‌های گوناگون نشاسته گرمانرم (۱۰ تا ۴۰٪ وزنی) با (۳٪ وزنی) و بدون PE-g-MA، با استفاده از اکسترودر تک مارپیچه تهیه شد. شکل‌شناسی سطح آمیخته‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین خواص مکانیکی و جریان نمونه‌ها با استفاده از روش‌های استاندارد مربوطه انجام شدند. تصویرهای میکروسکوپی بهبود پراکندگی ذره‌های نشاسته در ماتریس پلی اتیلن و چسبندگی بین سطحی فازها با استفاده از سازگارکننده را تأیید می‌کنند. نتیجه‌های ویژگی‌های مکانیکی نیز نشان می‌دهد که استحکام کششی نهایی، ازدیاد طول در نقطه شکست، مدول کششی و استحکام ضربه نسبی آمیخته‌ها با افزایش مقدار نشاسته گرمانرم کاهش می‌یابند. با این وجود، نمونه‌های سازگار شده خواص مکانیکی بالاتری نسبت به نمونه‌های بدون سازگارکننده نشان می‌دهند. افزون بر این، نتیجه‌های آزمون‌های رئولوژیکی نشان می‌دهد که با افزایش مقدار نشاسته گرمانرم، شاخص جریان مذاب (MFI) نمونه‌ها کاهش و در نتیجه گرانیروی ظاهری آنها افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش نرخ برشی، گرانیروی ظاهری نمونه‌ها کاهش می‌یابد که نشان دهنده رفتار شبه پلاستیک آمیخته‌های تهیه شده می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پلی اتیلن سبک، نشاسته گرمانرم، مالئیک انیدرید پیوند خورده بر روی پلی اتیلن، شکل‌شناسی، ویژگی‌های مکانیکی، رفتار جریان.

KEY WORDS: LDPE, Thermoplastic starch, PE-g-MA, Morphology, Mechanical properties, Flow behavior.

+E-mail: m.sabetzadeh@ce.iut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

در سال‌های اخیر، با افزایش نگرانی‌ها در مورد آلودگی محیط زیست ناشی از تجمع دورریزهای پلاستیکی، پژوهش‌های گسترده‌ای بر روی استفاده از پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر انجام شده تا جایگزین پلاستیک‌های سنتزی برپایه مشتق‌های نفتی شوند [۱، ۲]. پلی اتیلن‌ها و از میان آنها پلی اتیلن سبک (LDPE) یکی از پلیمرهای تخریب ناپذیر است و نوع‌های گوناگون آن به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. از این رو توجه زیادی در افزایش زیست تخریب پذیری آن از مخلوط کردن با پلیمرهای طبیعی ارزان قیمت به وجود آمده است [۳، ۴]. نشاسته پلیمری ارزان، در دسترس و تجدیدپذیر است که پایداری گرمایی کافی و کمترین تداخل با خواص جریان را فراهم می‌کند. گریفین^(۱) در سال ۱۹۷۳ میلادی استفاده از نشاسته خالص به عنوان افزودنی مؤثر برای تخریب پذیر کردن پلی اتیلن را مطرح کرد [۵]. فرآورده‌های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته در کاربردهای گوناگونی به کار می‌روند. بنابراین، بررسی خواص رئولوژیکی آنها، اطمینان از جایگزینی آنها با پلاستیک‌های گرمانرم زیست تخریب ناپذیر را فراهم می‌کند.

پژوهش‌ها نشان می‌دهد که نشاسته رفتار فرایندی پیچیده‌ای دارد که به طور عمده به دلیل واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی چندگانه، مانند ژلاتینه شدن، تخریب، ذوب و بلوری شدن است [۶]. پلی اتیلن می‌تواند فرایندپذیری گرمایی آن را زمانی که در معرض اثرهای برشی بالاست، بهبود دهد. اما پلی اتیلن و نشاسته به دلیل اختلاف در قطبیت امتزاج ناپذیر هستند، زیرا نشاسته آب‌دوست است درحالی که پلی اتیلن آبگریز می‌باشد. این ناسازگاری ترمودینامیکی اغلب به کارایی ضعیف آمیخته‌های آنها منجر می‌شود. به دلیل چسبندگی بین سطحی ضعیف دو فاز، نشاسته تمایل به کلوخه شدن و ایجاد مناطق تمرکز تنش دارد که منجر به تضعیف خواص مکانیکی پلی اتیلن می‌شود. برای بهبود سازگاری آنها و افزایش چسبندگی بین سطحی فازها اصلاح نشاسته یا پلی اتیلن مورد توجه واقع شده است [۷-۹].

راه حل دیگر، نرم کردن یا ژلاتینه کردن نشاسته است. استفاده از نرم کننده^(۲) باعث تولید ماده‌ای با خواص بهتر نسبت به نشاسته خالص در کاربردهای گوناگون می‌شود. نشاسته اصلاح شده، به عنوان نشاسته گرمانرم (TPS)^(۳) شناخته می‌شود.

دانه‌های نشاسته پس از جذب نرم کننده، از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل خود، متورم می‌شوند اما ساختار بلورینی خود را حفظ می‌کنند. زمانی که این دانه‌های متورم شده گرم می‌شوند، ساختار نیمه بلوری آنها از بین رفته و پیوندهای هیدروژنی جدید بین نرم کننده و نشاسته تشکیل می‌شود [۱۰].

گلیسیرول متداول‌ترین نرم کننده‌ای است که برای بهبود پراکنش ذره‌های نشاسته در ماتریس پلی اتیلن به کار رفته است. با این وجود، به دلیل اینکه هیچ برهمکنشی بین پلی اتیلن و گلیسیرول وجود ندارد، گلیسیرول نمی‌تواند به تنهایی خواص بین سطحی نشاسته و پلی اتیلن را بهبود دهد. چسبندگی بین سطحی فازها می‌تواند با افزودن یک سازگارکننده افزایش یابد. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که استفاده از پلیمرهای حاوی گروه‌های واکنش پذیر (مثلاً مالئیک انیدرید) به عنوان سازگارکننده مؤثرترین روش برای کاهش تنش بین سطحی و افزایش چسبندگی بین پلی اتیلن و نشاسته می‌باشد [۱۱، ۱۲]. مشخص شده که گروه‌های انیدرید موجود در سازگار کننده می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل نشاسته برهمکنش داشته و پیوند شیمیایی به وجود آورند که باعث بهبود پراکنش نشاسته و افزایش چسبندگی بین سطحی فازها و در نتیجه تقویت خواص مکانیکی آمیخته‌ها شود [۱۳، ۱۴].

در این پژوهش، آمیخته‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم حاوی درصد‌های گوناگون نشاسته گرمانرم با و بدون سازگارکننده، با استفاده از اکسترودر تک مارپیچه تهیه شد. خواص مکانیکی و جریان آمیخته‌ها به صورت تابعی از مقدار نشاسته گرمانرم اندازه گیری شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز برای بررسی شکل شناسی سطح نمونه‌ها و کمک به ارزیابی نتیجه‌های ویژگی‌های مکانیکی مورد استفاده قرار گرفت. بنابراین، هدف از این مقاله، بررسی اثر PE-g-MA بر شکل شناسی، خواص مکانیکی و رفتار جریان آمیخته‌های تهیه شده می‌باشد.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش از پلی اتیلن سبک با شاخص جریان مذاب ۰.۹۲۳ g/cm^۳ و چگالی (۲/۱۶ kg و ۱۹۰°C) ۴/۷ g/10 min تولید شده در شرکت پلیمر آریاساسول عسلویه و نشاسته ذرت

(۱) Griffin

(۳) Thermoplastic starch

(۲) Plasticizer

از ناحیه تغذیه تا قالب) تنظیم شد. سازگار کننده در همه نمونه‌ها به مقدار ۳٪ وزنی بر اساس وزن کل آمیخته پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم مورد استفاده قرار گرفت. ترکیب‌های گوناگون دوباره تحت فرایند اکستروژن قرار گرفتند تا یکنواختی در آنها ایجاد شود. مخلوط‌ها سپس در حمام آب سرد شده و به صورت دانه‌های ریز خرد شدند.

برای انجام آزمون‌های گوناگون، ورقه‌هایی با ضخامت ۲mm با استفاده از پرس داغ تهیه شد. روش تهیه شامل پیش گرمایش در دمای ۱۵۰°C به مدت ۶ دقیقه بدون اعمال فشار بود تا جریان گرمایی یکنواختی در آمیخته‌ها به دست آید و سپس با اعمال فشار ۱۰۰ bar به مدت ۳ دقیقه در همان دما فشرده شدند. سرانجام، همه ورقه‌ها با نرخ ۲۵ °C/min تا دمای محیط سرد شدند.

مطالعه شکل شناسی سطح نمونه‌ها

شکل شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت که در ولتاژ ۱۴ KV کار می‌کند. قبل از آزمون، سطح نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشش داده شد تا از تخلیه بار ساکن و وضوح ضعیف در طی آزمون جلوگیری شود. تصویرهای SEM در بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر برای بررسی تغییر سطح نمونه‌ها و نحوه پراکنش ذره‌های نشاسته در پلی اتیلن گرفته شدند.

اندازه گیری ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌ها

استحکام کششی نهایی، ازدیاد طول در نقطه شکست و مدول یانگ نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D ۶۳۸-۰۳ و با استفاده از دستگاه کشش سنج مجهز به سل بار ۱۰ kN و سامانه اکتساب داده‌ها اندازه‌گیری شدند. نمونه‌های دمبلی شکل با ضخامت ۲mm از ورقه‌های قالب‌گیری شده به روش فشاری بریده شد و با سرعت کشش ۲۰ mm/min در دمای اتاق تحت آزمون کشش قرار گرفتند. برای هر نوع آمیخته، ۵ نمونه تحت کشش قرار گرفت و مقادیرهای متوسط آنها گزارش شد.

آزمون مقاومت ضربه نسبی نیز مطابق با استاندارد ASTM D ۲۵۶-۰۴ و با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری مقاومت ضربه بر روی نمونه‌های شکاف دار انجام گرفت. برای هر ترکیب ۶ نمونه اندازه‌گیری انجام شد و مقادیرهای متوسط آنها گزارش شد.

فرآورده‌ی شرکت گلوکوزان قزوین استفاده شد. گلیسیرول به عنوان نرم کننده تهیه شده از شرکت Hansa آلمان و پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید (PE-g-MA) (۲٪ وزنی) تهیه شده در آزمایشگاه، نیز به عنوان سازگار کننده مورد استفاده قرار گرفتند.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، مخلوط کن داخلی هکه^(۱) (مدل System ۹۰) برای تهیه نشاسته گرمانرم، اکسترودر تک ماریچچه Brabender برای تهیه آمیخته‌ها، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مدل AIS-2100 برای بررسی شکل شناسی سطح نمونه‌ها، دستگاه کشش سنج (مدل ۱۴۴۶-۶۰ Zwick) برای اندازه‌گیری خواص کششی نمونه‌ها، دستگاه اندازه‌گیری مقاومت ضربه آیزود (مدل ۵۱۰۲ Zwick)، دستگاه اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب (مدل ۴۱۰۰ Zwick) برای تعیین مقدار شاخص جریان مذاب (MFI)، رئومتر صفحه موازی (مدل Anton Paar MCR300) برای اندازه‌گیری گرانیروی ظاهری و همچنین دستگاه پرس برای تهیه نمونه از آمیخته‌های تهیه شده مورد استفاده قرار گرفتند.

روش آزمایش

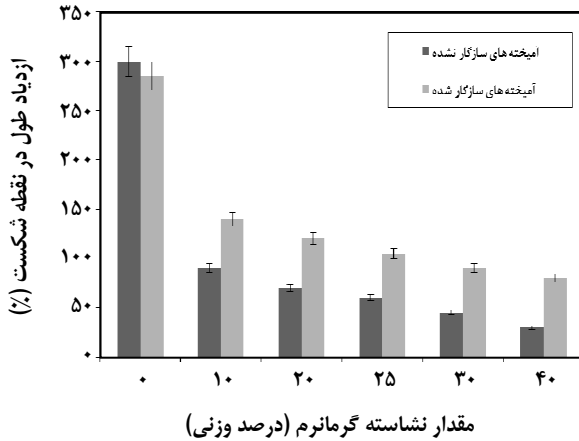
تهیه نشاسته گرمانرم

قبل از تهیه، نشاسته ذرت به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰°C در آون خلأ قرار داده شد تا رطوبت آن کاهش یابد. نشاسته گرمانرم از پیش اختلاط نشاسته ذرت با ۳۵٪ وزنی گلیسیرول در دمای اتاق به دست آمد. مخلوط تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت باقی ماند تا دانه‌های نشاسته متورم شوند. دانه‌های متورم شده سپس با استفاده از مخلوط کن داخلی با حجم ۳۰۰mL و تیغه بنوری در دمای ۱۴۰°C و سرعت ۶۰ rpm به مدت ۸ دقیقه به صورت مذاب مخلوط شدند. مخلوط تهیه شده سپس از محفظه دستگاه خارج شده و تا دمای اتاق سرد شد.

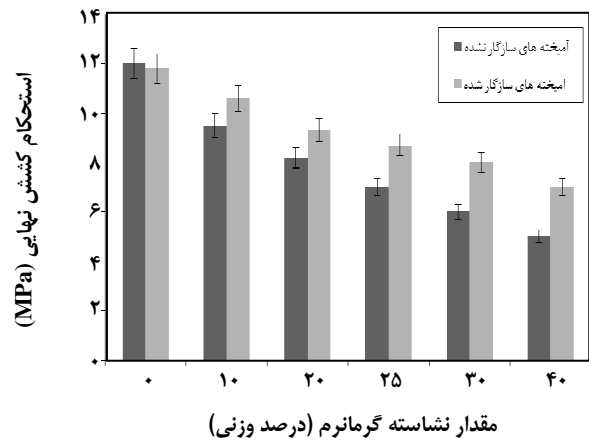
تهیه آمیخته‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم

آمیخته‌هایی از پلی اتیلن سبک و نسبت‌های گوناگون ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰٪ وزنی نشاسته گرمانرم در یک اکسترودر تک ماریچچه با قطر ۱۹ mm و نسبت L/D برابر ۴۰/۱ به صورت مذاب تهیه شدند. سرعت ماریچچه اکسترودر ۶۰rpm و بازه‌ی دمایی در طول محفظه اکسترودر به صورت ۱۸۰، ۱۹۰، ۱۸۵ و ۱۹۰°C

(۱) Haake



شکل ۲- اثر مقدار نشاسته بر ازدیاد طول تا شکست آمیخته‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم.



شکل ۱- اثر مقدار نشاسته بر استحکام کششی نهایی آمیخته‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم.

اندازه گیری ویژگی‌های جریان آمیخته‌ها

ویژگی‌های جریان نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب (MFI) در دمای 190°C و تحت بار 2.16 kg و رئومتر صفحه موازی انجام گرفت. معادله پاورلا، $\tau = k(\dot{\gamma})^n$ برای به دست آوردن داده‌های گرانیوی ذاتی بر حسب نرخ برشی به کار رفت $[\eta = k(\dot{\gamma})^{n-1}]$. پارامترهای k و n به ترتیب شاخص پایداری و توان پاورلا هستند. این معادله، رفتار بسیاری از پلیمرها در بازه‌ی تنش برشی و نرخ برشی مناسب را توجیه می‌کند. اندازه‌گیری مقدار شاخص جریان مذاب آمیخته‌ها مطابق با استاندارد ASTM D1238 در دمای 190°C و تحت بار 2.16 kg انجام گرفت. مطابق با این روش دانه‌های خرد شده از هر نمونه به درون محفظه دستگاه ریخته شد و بیستون به همراه بار مناسب بر روی محفظه قرار گرفتند. مقدار ماده مذابی که پس از ۱۰ دقیقه از روزنه دستگاه خارج شد، به عنوان شاخص جریان مذاب گزارش شد. از رئومتر صفحه موازی نیز برای اندازه‌گیری گرانیوی ظاهری نمونه‌ها استفاده شد. ورقه‌هایی با اندازه‌های $3 \times 3\text{ cm}^2$ از هر نمونه بریده شد و بر روی صفحه قرار گرفت. در دمای 190°C و بازه‌ی نرخ برش 0.05 تا 100 s^{-1} ، گرانیوی ظاهری از روی صفحه نمایشگر دستگاه خوانده شد.

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های مکانیکی

شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب تغییر استحکام کششی نهایی و

ازدیاد طول تا نقطه شکست آمیخته‌های سازگار شده و سازگار نشده را بر حسب مقدار نشاسته گرمانرم نشان می‌دهند. همان‌گونه که دیده می‌شود، کاهش پیوسته‌ای در استحکام کششی نهایی و ازدیاد طول تا نقطه شکست همه آمیخته‌ها با افزایش مقدار نشاسته وجود دارد.

جدول ۱ نیز تغییر در مدول یانگ این آمیخته‌ها با افزایش مقدار نشاسته را نشان می‌دهد. مدول یانگ از شیب ناحیه خطی منحنی تنش - کرنش نمونه‌ها به دست آمد. کاهش در مدول نمونه‌ها با افزایش مقدار نشاسته دید شد. این روند کاهش در مورد آمیخته‌های بدون سازگارکننده چشمگیرتر است.

در آمیخته‌های سازگار نشده کاهش ویژگی‌های کششی از نبود سازگاری ذاتی بین نشاسته و پلی اتیلن ناشی می‌شود. به دلیل اختلاف قطبیت نشاسته و پلی اتیلن، ذره‌های نشاسته درون آمیخته‌ها تمایل به تجمع کردن و ایجاد مناطق تمرکز تنش دارند که باعث ایجاد ریزترک‌ها^(۱) می‌شوند. این مسئله با افزایش مقدار نشاسته تشدید می‌شود. ناسازگاری ذاتی همچنین منجر به افزایش تنش بین سطحی و کاهش چسبندگی بین دو فاز می‌شود [۱۵].

دلیل دیگر آن است که نشاسته گرمانرم به دلیل استحکام کششی، ازدیاد طول در شکست و مدول یانگ بسیار کم (به ترتیب در حدود 1.44 MPa ، 40% و 50 MPa) نقش کمی در تغییر ویژگی‌های کششی آمیخته‌ها دارد [۱۵]. گلیسیرویل موجود در نشاسته گرمانرم نیز می‌تواند باعث کاهش استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست آمیخته‌ها شود که در مقایسه با نقش تجمع ذره‌ها اثر کمتری بر روی ویژگی‌های کششی آمیخته‌ها دارد.

(۱) Micro-crack

جدول ۱- تغییر مدول یانگ و مقاومت ضربه نسبی آمیخته‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با افزایش مقدار نشاسته.

مقدار نشاسته (درصد وزنی)		آمیخته‌های سازگار شده		آمیخته‌های سازگار نشده	
مدول یانگ (MPa)	مقاومت ضربه نسبی	مدول یانگ (MPa)	مقاومت ضربه نسبی	مدول یانگ (MPa)	مقاومت ضربه نسبی
۰	1.00 ± 0.01 *	250 ± 5.1	1.00 ± 0.01 *	245 ± 5.1	1.00 ± 0.01
۱۰	0.70 ± 0.01	231 ± 5.1	0.70 ± 0.01	200 ± 4.8	0.60 ± 0.01
۲۰	0.60 ± 0.01	214 ± 4.8	0.60 ± 0.01	170 ± 4.5	0.55 ± 0.01
۳۰	0.50 ± 0.01	185 ± 4.5	0.50 ± 0.01	140 ± 4.2	0.45 ± 0.01
۴۰	0.45 ± 0.01	160 ± 4.5	0.45 ± 0.01	110 ± 4.2	0.40 ± 0.01

* مقدار مقاومت به ضربه برای نمونه های شاهد $10 kJ/m^2$ است.

دارند، با افزودن سازگار کننده، ویژگی‌های مکانیکی آمیخته‌ها افزایش پیدا کرده است [۱۷].

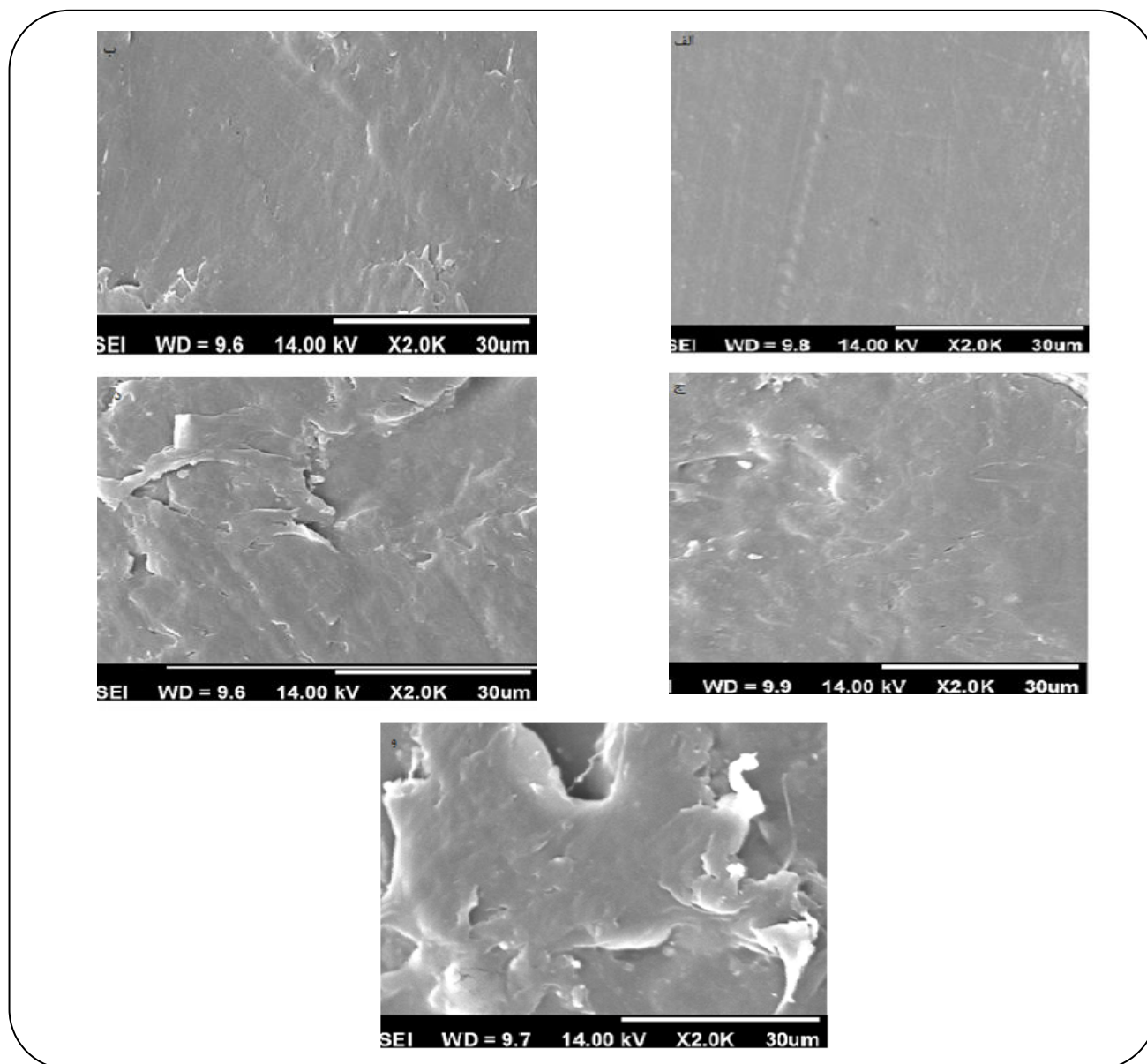
مطالعه شکل شناسی سطح

در آمیخته‌های پلیمری، مطالعه شکل شناسی فرآورده‌ی نهایی ضروری است چرا که از میان ویژگی‌ها آنها، ویژگی‌های مکانیکی را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. در اغلب موارد، جزء بزرگتر ماتریس را تشکیل می‌دهد، درحالی که جزء کوچکتر فاز پراکنده را می‌سازد. برای آمیخته‌های پلی اتیلن - نشاسته، پلی اتیلن ماتریس است درحالی که نشاسته فاز پراکنده را تشکیل می‌دهد. شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب، تصویرهای شکل شناسی سطح آمیخته‌های سازگار نشده و آمیخته‌های دارای سازگارکننده در مقایسه با نمونه شاهد را با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰ برابر نشان می‌دهد. همان‌گونه که از این شکل‌ها دیده می‌شود، با افزایش مقدار نشاسته در آمیخته‌ها، یکنواختی ذره‌ها کاهش پیدا کرده است و در آمیخته‌های با مقدارهای بالاتر نشاسته چشمگیرتر است.

در آمیخته‌های بدون سازگارکننده، به علت عدم سازگاری ذاتی بین پلی اتیلن و نشاسته، کاهش پراکندگی ذره‌های نشاسته در ماتریس پلی اتیلن و تجمع آنها و نیز کاهش چسبندگی بین سطحی دو فاز رخ می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش مقدار نشاسته گرمانرم تجمع ذره‌های نشاسته در ماتریس پلی اتیلن افزایش یافته است. این تصویرها اثبات می‌کنند که چرا ویژگی‌های مکانیکی آمیخته‌ها با افزایش مقدار نشاسته کاهش یافته است. تجمع ذره‌ها مانند مناطق تمرکز تنش عمل می‌کنند و شروع و انتشار ترک‌ها را آسان‌تر می‌کنند. در این نمونه‌ها

اثر افزایش مقدار نشاسته بر روی استحکام ضربه نسبی آمیخته‌های پلی اتیلن - نشاسته نیز در جدول ۱ نشان داده شده است. پلی اتیلن سبک پلیمری با مقاومت به ضربه به نسبت بالا ($>10 kJ/m^2$) می‌باشد اما همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزایش مقدار نشاسته، مقاومت ضربه نسبی آن کاهش می‌یابد، به طوری که روند این کاهش خطی است. همان‌گونه که در مورد ویژگی‌های کششی گفته شد به دلیل ناسازگاری دو فاز، تجمع ذره‌های نشاسته و در نتیجه ایجاد نقاط تمرکز تنش، مقاومت ضربه نسبی آمیخته‌های سازگار نشده کاهش یافته است. با افزایش مقدار نشاسته، اندازه ذره‌ها بزرگتر شده و تمرکز تنش بین فازها نیز تشدید می‌شود [۱۵]. هر چند که گلیسیرول موجود در آمیخته‌ها به دلیل افزایش تحرک مولکولی می‌تواند باعث کاهش نیافتن مقاومت به ضربه نمونه‌ها شود اما نقش آن در مقابل اثر مخرب تجمع ذره‌ها ناچیز است. در این مورد نیز آمیخته‌های سازگار شده ویژگی‌های بالاتری نشان دادند.

همان‌گونه که عنوان شد، توزیع خوب ذره‌های فاز پراکنده در ماتریس و چسبندگی بین سطحی بالا برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌ها لازم است [۱۶]. در مقایسه آمیخته‌های سازگار شده با آمیخته‌های بدون سازگارکننده، افزودن PE-g-MA به طور چشمگیری پراکنش ذره‌های نشاسته، چسبندگی بین سطحی دو فاز و در نتیجه ویژگی‌های مکانیکی آمیخته‌ها را بهبود داده است. علت آن، حضور ماکرومولکول‌های شاخه‌ای می‌باشد که از واکنش شیمیایی بین گروه‌های انیدرید در PE-g-MA و گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های نشاسته به وجود آمده‌اند. از آنجا که این ماکرومولکول‌ها در مقایسه با انواع خطی خود ویژگی‌های بالاتری

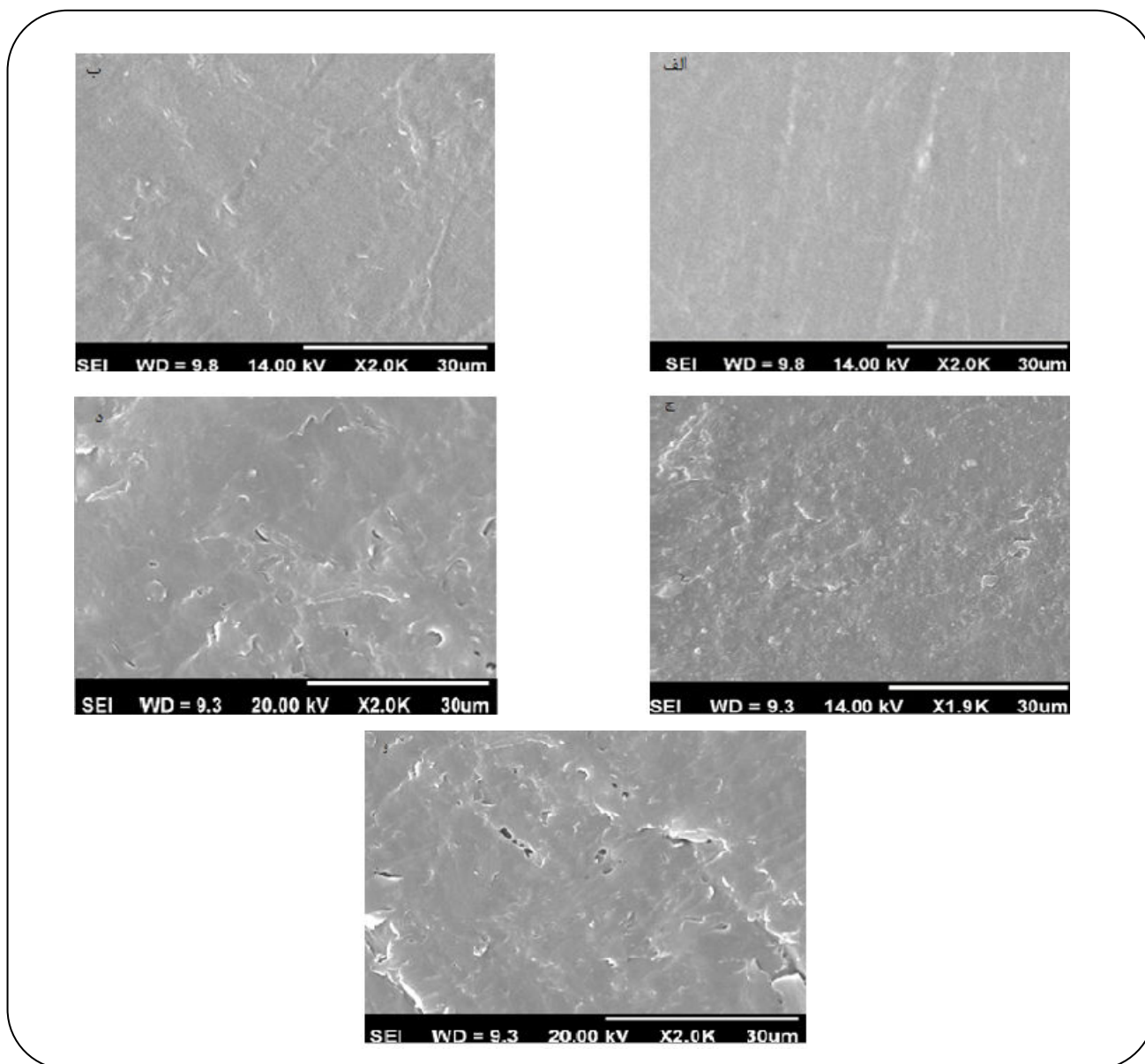


شکل ۳- تصویرهای SEM آمیخته‌های سازگار نشده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر: الف) نمونه شاهد (پلی اتیلن خالص)، ب) نمونه دارای ۱۰٪ نشاسته، ج) نمونه دارای ۲۰٪ نشاسته، د) نمونه دارای ۳۰٪ نشاسته، و) نمونه دارای ۴۰٪ نشاسته.

بهتر از نمونه‌های فاقد سازگارکننده بوده است. ماکرومولکول‌های شاخه‌ای ایجاد شده از واکنش گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و گروه‌های انیدرید موجود در سازگارکننده با قرار گرفتن در سطح مشترک آمیخته‌ها، تنش بین سطحی آنها را کاهش داده و باعث بهبود پراکنش ذره‌ها و نیز چسبندگی بین سطحی فازها شده است [۱۹]. این مسئله بهبود ویژگی مکانیکی آمیخته‌های سازگار شده در مقایسه با آمیخته‌های بدون سازگار کننده را نیز توجیه می‌کند.

چسبندگی بین سطحی بین نشاسته و پلی اتیلن آن قدر ضعیف است که می‌تواند نواحی تمرکز تنش ایجاد کند. همچنین، در این نوع آمیخته‌ها تنش بین سطحی بین فازها بالاست که منجر به جدایی فازی در حالت مذاب می‌شود [۱۸].

در مورد آمیخته‌های سازگار شده همان گونه که از شکل ۴ دیده می‌شود، با افزودن سازگارکننده اندازه ذره‌های نشاسته گرمانرم یا تجمع آنها در مقایسه با نمونه‌های بدون سازگارکننده کاهش می‌یابد. پراکنش ذره‌های نشاسته در این نمونه‌ها

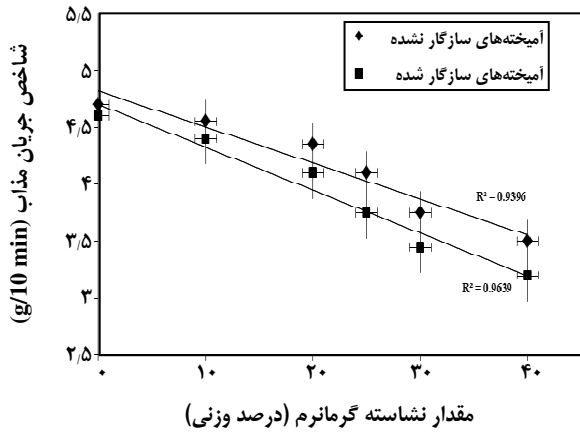


شکل ۴- تصویرهای SEM آمیخته‌های سازگار شده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر: (الف) نمونه شاهد (پلی اتیلن دارای ۳٪ سازگارکننده PE-g-MA)، (ب) نمونه دارای ۱۰٪ نشاسته، (ج) نمونه دارای ۲۰٪ نشاسته، (د) نمونه دارای ۳۰٪ نشاسته، (و) نمونه دارای ۴۰٪ نشاسته.

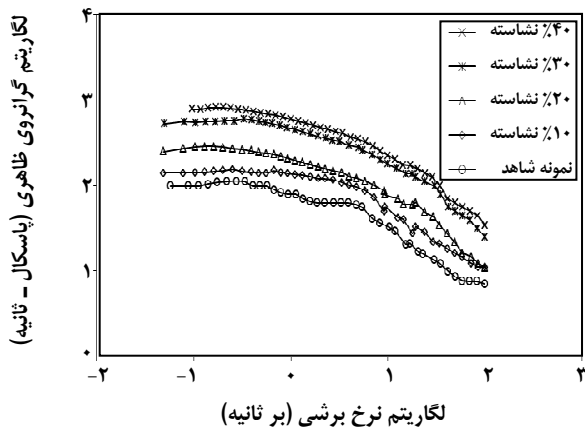
بررسی رفتار جریان

باعث پایداری LDPE می‌شوند. این اثر با افزایش مقدار نشاسته تشدید می‌شود. در فرایند اکستروژن و به دلیل کمبود اکسیژن ماکرورادیکال‌هایی ایجاد می‌شوند که موجب شبکه‌ای شدن LDPE و در نتیجه کاهش MFI آمیخته‌ها می‌گردند [۱۴]. اما از سوی دیگر، حضور گلیسیرول در نشاسته گرمانرم نیز می‌تواند به عنوان یک نرم کننده، جریان مذاب در اکسترودر را آسان کرده و باعث شود نرخ کاهش MFI آمیخته‌ها کاهش یابد.

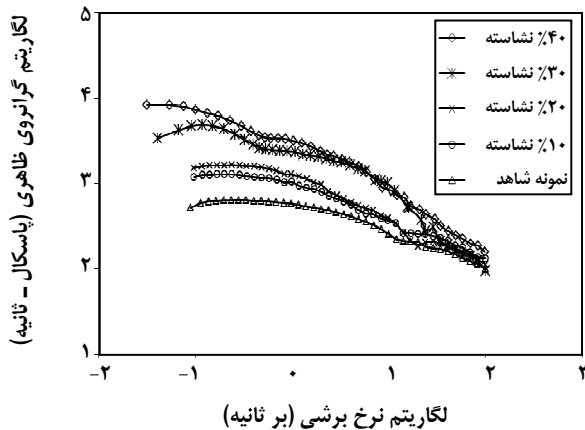
تغییر در مقدارهای MFI آمیخته‌های سازگار نشده و آمیخته‌های دارای سازگار کننده پلی اتیلن - نشاسته گرمانرم با افزایش مقدار نشاسته در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزایش مقدار نشاسته، MFI آمیخته‌ها کاهش می‌یابد. کاهش در مقدارهای MFI همه نمونه‌ها با افزایش مقدار نشاسته، رابطه‌ای خطی دارد. اعتقاد بر این است که ذره‌های نشاسته با کاهش MFI



شکل ۵ - شاخص جریان مذاب آمیکته‌های سازگار شده و سازگار نشده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم بر حسب مقدار نشاسته.



شکل ۶ - تغییر گرانیوی ظاهری آمیکته‌های سازگار نشده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم بر حسب نرخ برشی.



شکل ۷ - تغییر گرانیوی ظاهری آمیکته‌های سازگار شده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم بر حسب نرخ برشی.

در نمونه‌های سازگار شده رفتار متفاوتی دیده شده است. استفاده از سازگار کننده در آمیکته‌ها، به دلیل برهمکنش قوی و واکنش شیمیایی بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و گروه‌های انیدرید در سازگار کننده، باعث تشکیل شبکه‌ای می‌شود [۲۰] که افزایش گرانیوی و در نتیجه کاهش MFI آمیکته‌ها را موجب می‌شود. بنابراین، آمیکته‌های سازگار شده در مقایسه با آمیکته‌های بدون سازگار کننده، MFI کمتری دارند.

گرانیوی ظاهری بر حسب نرخ برشی برای آمیکته‌های سازگار شده و سازگار نشده به صورت منحنی لگاریتمی به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش نرخ برشی از ۰/۱ تا 100 s^{-1} ، گرانیوی ظاهری همه نمونه‌ها کاهش می‌یابد. افزایش گرانیوی ظاهری در نرخ برشی ثابت با افزایش مقدار نشاسته نیز دیده می‌شود. در مقایسه با نمونه شاهد، گرانیوی ظاهری آمیکته‌ها با افزایش مقدار نشاسته افزایش می‌یابد. این نمودارها همچنین نشان می‌دهند که در بازه‌ی نرخ برشی بررسی شده، گرانیوی ظاهری پلی اتیلن کمتر از آمیکته‌هاست.

اعتقاد بر این است که ذره‌های نشاسته پراکنده شده در ماتریس پلی اتیلن، اثر سفت‌کنندگی^(۱) بر روی جریان مذاب دارد و با افزایش مقدار آن، گرانیوی ظاهری آمیکته‌ها افزایش می‌یابد. ساختارهای شیمیایی (شاخه‌ای و خطی) و فیزیکی (بلوری) نشاسته ذرت به صورت ذره‌های جامد متورم شده در ماتریس پلی اتیلن، در طول مخلوط‌سازی مذاب توجیه‌کننده این اثر می‌باشد [۲۱].

گلیسیرول موجود در نشاسته گرمانرم نیز می‌تواند گرانیوی ظاهری آمیکته‌ها را تحت تأثیر قرار دهد. گلیسیرول می‌تواند به‌عنوان افزایش دهنده تحرک زنجیرها عمل کند و به دلیل داشتن توانایی برای کاهش پیوند هیدروژنی درونی بین زنجیرهای پلیمر و افزایش حجم آزاد، باعث کاهش گرانیوی شود. در نرخ برشی بالا تخریب نشاسته نیز رخ می‌دهد که باعث کاهش گرانیوی ظاهری آمیکته‌ها می‌شود. مستعد بودن نشاسته به تخریب برشی به شدت متأثر از ساختار شاخه‌ای آمیلوپکتین است که ۷۰٪ نشاسته ذرت را تشکیل می‌دهد.

در آمیکته‌های سازگار نشده، به دلیل برهمکنش ناچیز نشاسته و پلی اتیلن، تحرک مولکولی پلی اتیلن در لایه‌های مرزی بیشتر است. اما وجود برهمکنش‌های قوی بین آنها در اثر استفاده از سازگار کننده، تحرک پلی اتیلن را کاهش داده و منجر

(۱) Stiffening

جدول ۲- شاخص پایداری (k) و توان پاورلا (n) برای آمیخته‌های سازگار شده و سازگار نشده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم.

آمیخته‌های سازگار نشده		آمیخته‌های سازگار شده		مقدار نشاسته (درصد وزنی)
k	n	k	n	
۴۷۵	۰٫۷۲۹	۵۴۶	۰٫۶۷۴	۰
۸۱۵	۰٫۶۴۳	۱۲۵۳	۰٫۶۴۳	۱۰
۹۷۰	۰٫۵۷۲	۱۴۵۹	۰٫۵۴۶	۲۰
۱۴۰۶	۰٫۵۷۰	۱۹۱۴	۰٫۴۸۰	۳۰
۱۹۳۶	۰٫۴۹۰	۲۹۳۱	۰٫۴۶۵	۴۰

به خوبی می‌تواند تمام ویژگی‌های جریان آمیخته‌های پلی اتیلن - نشاسته را منعکس کند [۲۳].

نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر افزودن سازگار کننده بر ویژگی مکانیکی، شکل شناسی و رفتار جریان آمیخته‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم مورد مطالعه قرار گرفت. آمیخته‌های پلی اتیلن - نشاسته امتزاج ناپذیر بوده و مالئیک انیدرید پیوند خورده بر روی پلی اتیلن، PE-g-MA، برای بهبود سازگاری آنها استفاده شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار نشاسته گرمانرم، ویژگی مکانیکی افت می‌کنند اما با افزودن سازگار کننده به میزان چشمگیری بهبود می‌یابند. تصویرهای SEM سطح آمیخته‌ها نیز پراکندگی بهتر ذره‌های نشاسته در پلی اتیلن با افزودن سازگار کننده را نشان داده است. افزون بر این، نتیجه‌های آزمون‌های رئولوژیکی نشان می‌دهد که آمیخته‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم رفتار شبه پلاستیک داشته و با افزایش مقدار نشاسته گرمانرم، شاخص جریان مذاب (MFI) نمونه‌ها کاهش و در نتیجه گرانیوی ظاهری آنها افزایش می‌یابد. همچنین حضور سازگار کننده به افزایش گرانیوی ظاهری آمیخته‌ها منجر شده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۹/۲۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۹/۱۱

به افزایش گرانیوی آمیخته‌ها می‌شود. به عبارت دیگر، سازگار کننده، آمیخته را در برابر جریان پذیری بسیار مقاوم می‌کند و نشان می‌دهد که با اصلاح بین سطحی فازها، برهمکنش‌هایی ایجاد شده است [۲۲]. از این رو، آمیخته‌های سازگار شده در مقایسه با نمونه‌های بدون سازگار کننده، گرانیوی بیشتری از خود نشان می‌دهند. گروه‌های انیدرید موجود در سازگار کننده در اثر واکنش با گروه‌های هیدروکسیل موجود در نشاسته اتصال‌های عرضی به وجود آورده و شبکه‌ای را تشکیل می‌دهند که موجب افزایش گرانیوی ظاهری آمیخته‌ها می‌شود.

آمیخته‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم رفتار پاورلا نشان می‌دهند. مقدارهای n و k معادله پاورلا برای آمیخته‌های سازگار شده و سازگار نشده در دمای ۱۹۰°C در جدول ۲ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود مقدارهای n برای همه آمیخته‌ها کوچکتر از واحد می‌باشد که نشان دهنده رفتار شبه پلاستیک بودن آنهاست [۲۲]. همچنین با افزایش مقدار نشاسته، مقدار k افزایش یافته است که به تغییرهای گرانیوی مربوط است. در مورد پلیمرهای بر پایه نشاسته، رفتار آمیخته‌های پلیمری در ناحیه تغییر شکل‌های بالا (در شرایط فرایندی واقعی) از نقطه نظر عملی بسیار مورد توجه است. از آنجا که تنش تسلیم در این ناحیه‌ها، به ویژه در مقدارهای کم نشاسته می‌تواند ناچیز در نظر گرفته شود، معادله پاورلا که در این پژوهش به کار رفته،

مراجع

- [1] Gupta A., Sharma M., Formulation and Characterization of Biodegradable Packaging Film Derived from Potato Starch & LDPE Grafted with Maleic Anhydride-LDPE Composition, *J. Polym. Environ.*, **18**, p.484 (2010).

- [2] Prachayawarakorn J., Sangnitdej P., Boonpasith P., Properties of Thermoplastic Rice Starch Composites Reinforced by Cotton Fiber or Low-Density Polyethylene, *Carbohydr. Polym.*, **81**, p. 425 (2010).
- [3] Elanmugilan M., Sreekumar P.A., Singha N.K., Al-Harhi M.A., De. S.K., Natural Weather, Soil Burial and Sea Water Ageing of Low-Density Polyethylene: Effect of Starch/Linear Low-Density Polyethylene Masterbatch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, p. 449 (2013).
- [4] Liu X., Yu L., Xie F., Petinakis E., Sangwan P., Shen S., Dean K., New Evidences of Accelerating Degradation of Polyethylene by Starch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, pp.2282 (2013).
- [5] Griffin G.J.L., Starch Polymer Blends, *Polym. Degrad. Stab.*, **45**, p. 241 (1994).
- [6] Liu X., Xie F., Yu L., Chen L., Li L., Thermal Processing of Starch-Based Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, p. 1348 (2009).
- [7] Girija B.G., Sailaja R.R.N., Low-Density Polyethylene/Plasticized Tapioca Starch Blends with the Low-Density Polyethylene Functionalized with Maleate Ester: Mechanical and Thermal Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, p. 1109 (2006.)
- [8] Fang J.M., Fowler P.A., Tomkinson J., Hill C.A.S., The Preparation and Characterisation of a Series of Chemically Modified Potato Starches, *Carbohydr. Polym.*, **47**, p. 245 (2002).
- [9] Yoo S.I., Lee T.Y., Yoon J.S., Lee I.M., Kim M.N., Lee H.S., Interfacial Adhesion Reaction of Polyethylene and Starch Blends Using Maleated Polyethylene Reactive Compatibilizer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, p. 767 (2002).
- [10] Cerclé C., Sarazin P., Favis B.D., High Performance Polyethylene/Thermoplastic Starch Blends Through Controlled Emulsification Phenomena, *Carbohydr. Polym.*, **92**, p. 138 (2013).
- [11] Matzinos P., Bikiaris D., Kokkou S., Panayiotou C., Processing and Characterization of LDPE/Starch Products, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, p. 2548 (2001).
- [12] Gupta A., Sharma M., Characterization of Biodegradable Packaging Films Derived from Potato Starch and LDPE Grafted with Maleic Anhydride-LDPE Composition. Part-II, *J. Polym. Environ.*, **18**, p. 492 (2010).
- [13] Sailaja R.R.N., Chanda M., Use of maleic Anhydride-Grafted Polyethylene as Compatibilizer for HDPE-Tapioca Starch Blends: Effects on Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, p. 863 (2001).
- [14] Sabetzadeh M., Bagheri R., Masoomi M., Effect of Corn Starch Content in Thermoplastic Starch/Low-Density Polyethylene Blends on Their Mechanical and Flow Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, p. E63 (2012).
- [15] Majid R.A., Ismail H., Taib R.M., Effects of PE-g-MA on Tensile Properties, Morphology and Water Absorption of LDPE/Thermoplastic Sago Starch Blends, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **48**, p. 919 (2009).
- [16] Bikiaris D., C. Panayiotou C., LDPE/Starch Blends Compatibilized with PE-g-MA Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, p. 1503 (1998).

- [17] Liu W., Wang Y.J., Sun Z., Effects of Polyethylene-Grafted Maleic Anhydride (PE-g-MA) on Thermal Properties, Morphology, and Tensile Properties of Low-Density Polyethylene (LDPE) and Corn Starch Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, p. 2904 (2003).
- [18] Sailaja R.N.N., Chanda M., Use of Maleic Anhydride-Grafted Polyethylene as Compatibilizer for Polyethylene-Starch Blends: Effects on Mechanical Properties, *J. Polym. Mater.*, **17**, p. 165 (2000).
- [19] Wang Y.J., Liu W., Sun Z., Effects of Glycerol and PE-g-MA on Morphology, Thermal and Tensile Properties of LDPE and Rice Starch Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, p. 344 (2004).
- [20] Jang B.C., Huh S.Y., Jang J.G., Bae Y.C., Mechanical Properties and Morphology of the Modified HDPE/Starch Reactive Blend, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, pp.3313 (2001).
- [21] Chandra R., Rustgi R., Biodegradation of Maleated Linear Low-Density Polyethylene and Starch Blends, *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, pp.185 (1997).
- [22] Iza M., Bousmina M., Jérôme R., Rheology of Compatibilized Immiscible Viscoelastic Polymer Blends, *Rheo. Acta.*, **40**, pp.10 (2001).
- [23] Bagheri R., Effect of Processing on the Melt Degradation of Starch-Filled Ppolypropylene, *Polym. Int.*, **48**, pp.1257 (1999).