فیلم های بر پایه آمیزه‌های پلی اتیلن کم چگال/ بره موم : ویژگی‌های مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری

بی بی مرضیه رضوی‌زاده*+، راضیه نیازمند
مؤسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، صندوق پستی ۹۱۸۹۵/۱۵۷/۳۵۶، مشهد، ایران

چکیده: در مطالعه حاضر، ویژگی‌های زیست‌تخریب‌پذیری و مکانیکی فیلم‌های پلی‌اتیلنی کم چگال (LDPE) آمیخته با بره‌موم بررسی شد. برای این منظور، بره‌موم خام پودر شد و در نسبت‌های متفاوت بره‌موم به LDPE (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، و ۲۰ درصد وزنی) به ماتریس پلیمر افزوده شد و فیلم‌ها به روش اکستروژن تهیه شدند. ویژگی‌های فیلم‌های به‌دست آمده با استفاده از آزمون‌های مکانیکی (کششی)، و زیست‌تخریب‌پذیری در خاک تعیین شدند. مطالعه ساختار میکروسکوپی فیلم‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان نشری (FESEM) انجام شد. تصویرهای FESEM بیانگر آن بود که سطح فیلم‌های دارای بره‌موم نسبت به شاهد به صورت ناحیه‌های جزیره‌ای مانند متورم شده و بره‌موم شیارهایی را در سطح فیلم ایجاد کرده است و این ویژگی، با افزایش مقدار بره‌موم در ماتریس پلیمر گسترش می‌یابد. ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها نشان داد که افزودن بره‌موم به فیلم LDPE باعث کاهش مقاومت کششی و نیز ازدیاد نسبی طول تا پارگی فیلم ها به ترتیب از ۱۶/۵۲۶۲ و ۱/۰۰ درصد برای فیلم شاهد به ۹/۷۷۹۴ و ۰/۸۴ درصد برای فیلم LDPE دارای ۲۰ درصد بره‌موم کاهش یافت. همچنین روند زیست‌تخریب‌پذیری در خاک در مدت زمان ۱۵۰ روز با افزایش غلظت بره‌موم در آمیزه پلیمری با سرعت بیش‌تری نسبت به فیلم شاهد همراه بود و بیشینه زیست‌تخریب‌پذیری درخاک به مقدار ۵/۲ درصد برای فیلم دارای ۲۰ درصد بره‌موم رسید. ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها پس از طی ۱۵۰ روز قرارگیری در خاک، برای هر یک از فیلم‌های دارای بره‌موم نسبت به پیش از قرارگیری آن‌ها در خاک کاهش یافته بود.

واژه‌های کلیدی: بره موم، پلی اتیلن کم چگال، اکستروژن، زیست‌تخریب‌پذیری، فیلم آمیخته

KEYWORDS: *Propolis; Low-density polyethylene; Extrusion; Biodegradability; Blended film*

مقدمه

امروزه ازدیاد و انباشته شدن مواد پلاستیکی زیست تخریب ناپذیر، مخرب اکوسیستم زمین و تهدیدی برای محیط زیست هستند [۱]. اگر چه پلیمرهای مصنوعی مبتنی بر پتروشیمی به طور گسترده‌ای در انواع مواد بسته‌بندی مورد استفاده قرارمی‌گیرند، ولی آن‌ها به دلیل زیست تخریب‌پذیر نبودن، منبع اصلی پسماندها پس از استفاده می‌باشند. با افزایش تقاضای مصرف‌کنندگان برای غذاهای با کیفیت بالا و وجود نگرانی‌ها در مورد منابع طبیعی محدود و محیط زیست، استفاده از منابع تجدیدپذیر یا زیست تخریب‌پذیر برای تولید مواد بسته-بندی خوراکی که می‌تواند کیفیت فراورده را حفظ و مشکل‌های مربوط به دفع زباله را رفع کند، مورد بررسی قرار می گیرد [۲]. در طول چند دهه اخیر و با توجه به مسئله‌های زیست‌محیطی، صنایع پلاستیک به‌ویژه صنایع بسته‌بندی تخریب‌پذیر (تجزیه‌پذیر) شده‌اند. همچنین

*عهده دار مکاتبات
+E-mail: m.razavizadeh@rifst.ac.ir ; bmrz110@gmail.com

امروزه گرایش به سمت تولید پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر فعال با افزودن موادی مانند ترکیب‌های ضدقارچی، آنتی‌اکسیدان‌ها، ضدمیکروب‌ها، رنگ‌ها، گیرنده‌های اکسیژن یا کربن دی‌اکسید و غیره وجود دارد [۲].

پلی‌اتیلن به عنوان یک پلاستیک پر مصرف در صنایع بسته‌بندی می‌باشد. فیلم های پلی‌اتیلنی کم‌چگال[۱] از سال ۱۹۴۰ میلادی به بعد گسترش یافتند. امروزه استفاده از چند لایه ها به ویژه فیلم پلی‌اتیلنی رواج پیدا کرده و کاربرد و کارایی این مواد بیش‌تر شده است. از فیلم‌های پلی‌اتیلنی کم‌چگال در تولید ظروف پلاستیکی سبک و هم چنین کیسه‌های پلاستیکی استفاده می‌شود. این پلیمر زیست‌تخریب‌ناپذیر است و با توجه به سهم بالای مصرف آن در صنایع بسته‌بندی بیش‌ترین آلودگی زیست‌محیطی نیز ناشی از مصرف پلی‌اتیلن در این صنعت می‌باشد [۱]. به منظور رفع این مشکل پژوهشی در زمینه استفاده از مواد طبیعی و یا پلیمرهای زیستی در ساختار فیلم‌های پلی‌اتیلنی انجام شده است. از جمله می‌توان به تهیه آمیزه‌های LDPE با نشاسته برنج و سیب زمینی [۳]، فیلم‌های LDPE با سه افزودنی زیست‌تخریب‌پذیر تجاری مَتِر ـ بی[۲]، کورنپلاست[۳] و بیوافکت[۴] [۴]، آمیزه‌های اکسترودشده LDPE با نشاسته گندم و اتیلن اکریلیک اسید یا پلی کاپرولاکتون[۵]، فیلم‌های اکسترود شده LDPE با اپی‌گالوکاتکین گالات[۵] و رزین چسبنده[۶] [۶] فیلم‌های ضدمیکروبی فعال بر پایه LDPE، خاک رس اصلاح شده مونتموریلونیت[۷] و کارواکرول (به عنوان مدل اسانس روغنی) [۷] برای کاربردهای بسته‌بندی ضدمیکروبی مواد غذایی اشاره کرد.

بره موم[۸] ماده‌ای است رزینی و چسبنده و شبیه موم که از تولیدهای زنبور عسل است. حالت آن خمیری‌شکل و چسبناک با بوی مطبوع که رنگ آن از سبز تا قهوه‌ای تیره متغیر است. نقطه ذوب بره‌موم حدود ۸۰ درجه سلسیوس است و در اتیلیک الکل، استن و بنزن حل می‌شود و الکل می‌تواند مواد قابل حل آن را جدا نماید. بره موم دارای حدود ۵۰ درصد صمغ یا رزین گیاهان، ۳۰ درصد موم، ۱۰ درصد اسیدهای چرب ضروری، ۵ درصد گرده گل و ۵ درصد دیگر آن از ترکیب‌های آلی، ویتامین‌ها و عناصر معدنی مانند نقره، سدیم، جیوه، مس، منگنز، آهن، کلسیم، وانادیم و سیلیس است. مقدار و نوع ترکیب‌ها بره‌موم بسته به مکان و زمان جمع‌آوری و روش تولید آن متفاوت است [۸].

استفاده از بره‌موم در صنایع گوناگون داروسازی و بهداشتی در بیش‌تر کشورها توسعه یافته و رواج دارد. بره‌موم در قالب قرص‌های مکیدنی برای درمان گلودرد و نیز تنتور برای درمان بریدگی‌ها، زخم‌های دهان و خارش پوست استفاده می‌شود. هم چنین فعالیت‌های آنتی‌اکسیدانی، ضدمیکروبی و ضدقارچی بره‌موم فرصت‌هایی را در فناوری مواد غذایی ایجاد می‌کند [۱۲-۹].

در سال‌های اخیر پژوهش‌های بسیاری بر روی استفاده از بره موم در ماتریس پلیمری صورت گرفته است. به عنوان نمونه، *پستور*[۹] *و همکاران* (۲۰۱۰ میلادی) فیلم‌های خوراکی بر پایه هیدروکسی پروپیل متیل سلولز و غلظت‌های گوناگون عصاره الکلی بره‌موم را تهیه کردند [۱۳]. فیلم‌های خشک از لحاظ ویژگی‌های نوری، مکانیکی و جلوگیری از عبورپذیری آب در رطوبت‌های گوناگون موردارزیابی قرار گرفتند. *کیم*[۱۰] *و همکاران* (۲۰۱۴میلادی) نانو الیاف کامپوزیتی پلی یوراتان/ بره‌موم را با هدف کاربرد در مصرف‌های پزشکی به روش الکتروریسی تهیه کردند و جزئیات ساختاری آن‌ها را به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی[۱۱]، طیف‌سنجی تبدیل فوریه ـ فروسرخ[۱۲]، آنالیز جرم‌سنجی گرمایی[۱۳]، و ویژگی‌های مکانیکی و اندازه‌گیری زاویه تماس آب مورد بررسی قرار دادند [۱۴]. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که مقدارهای کم بره‌موم در ماتریس، ویژگی‌های آب‌دوستی و قدرت مکانیکی غشای لیف را افزایش می‌دهد. همچنین، این الیاف خاصیت ضدمیکروبی نیز از خود بروز دادند. *اسماعیل*[۱۴] *و همکاران* (۲۰۱۷ میلادی) با هدف توسعه و شناسایی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر از ترکیب کیتوزان با عصاره بره‌موم برای افزایش ویژگی‌های عملکردی و کاربرد بالقوه به عنوان بسته بندی فعال موادغذایی استفاده کردند [۱۵].

(۱) Low Density Polyethylene (LDPE)
(۲) Mater-Bi
(۳) Cornplast
(۴) Bioefect
(۵) Epigallocatechin gallate
(۶) Adhesive resin
(۷) Montmorillonite (MMT)
(۸) Propolis
(۹) Pastor
(۱۰) Kim
(۱۱) Scanning Electron Microscope (SEM)
(۱۲) Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT_IR)
(۱۳) Thermal Gravimetry Analysis (TGA)
(۱۴) Ismail

اگرچه در منابع علمی و مقاله‌ها به استفاده از بره‌موم در بسترهای پلیمری با هدف‌های کاربردی متفاوت پرداخته شده است، ولی آنچه کم‌تر به آن توجه شده است عبارت از این موضوع است که آمیخته شدن بره‌موم با پلیمرهای سنتزی از جمله LDPE، تا چه حدودی می‌تواند بر ویژگی‌های مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری پلیمر مرکب به دست آمده اثرگذار باشد؟ بر همین اساس، هدف از این پژوهش، تهیه فیلم آمیخته از بره‌موم و پلی اتیلن LDPE به روش اکستروژن فیلم دمشی و بررسی تأثیر افزودن بره‌موم در بستر فیلم پلیمری LDPE بر ویژگی‌های مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری و ریخت شناسی فیلم‌ها است.

بخش تجربی

مواد اولیه

پلی‌اتیلن کم چگال (با درجه 2004TX00، چگالی ۰/۹۲۱ گرم بر میلی‌لیتر، شاخص مذاب ۴/۷ گرم بر ۱۰ دقیقه)ویژه بسته‌بندی مواد غذایی از شرکت پتروشیمی لاله در ایران خریداری شد. بره‌موم (رطوبت نسبی ۲/۴ درصد، محتوی موم ۳۶/۳ درصد و نقطه ذوب حدود ۷۰ درجه سلسیوس) از اطراف مشهد (شرکت تعاونی زنبورداران خراسان رضوی) تهیه شد.

نمونه‌سازی

نخست بره موم با ازت مایع منجمد شد و سپس با استفاده از آسیاب برقی (مدل T8300، توس شکن خراسان، ایران) خرد شد. پودر به دست آمده از الک با مش ۴۰ عبور داده شد و در ظرف‌های شیشه‌ای کدر در دمای ۴ درجه سلسیوس (یخچال) تا زمان تهیه فیلم‌ها نگهداری شد [۱۶].

برای تهیه فیلم‌های پلی‌اتیلنی دارای بره موم، پودر بره موم با پلیمر پلی اتیلن به نسبت ۸۰ به ۲۰ (پلی‌اتیلن به بره‌موم) در آمیزه‌ساز داخلی[۱] (برابندر[۲]، مدل PL 2200، آلمان) در دمای ۱۲۵ درجه سلسیوس و با سرعت چرخش ۶۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه آمیخته شد. آمیزه‌های به‌دست آمده با آسیاب غلتکی[۳] (مدل HC-2، آلمان) به صورت گرانول تبدیل شدند. گرانول‌ها در نسبت‌های گوناگونی به پلی‌اتیلن در دستگاه اکسترودر دوپیچی همسوگرد (برابندر ، مدل PL 2200، آلمان) افزوده شدند به طوری که نسبت‌های بره موم به پلی‌اتیلن در فیلم پایانی (۲۰ ، ۱۵، ۱۰، ۵، ۰) درصد وزنی بود. عملیات اکسترود و تهیه فیلم‌ها درشرایط دمای ۱۳۰–۱۱۰ درجه سلسیوس با سرعت خوراک‌دهی ۵۰ دور در دقیقه و سرعت اکسترود ۳۸ دور در دقیقه و تنظیم ضخامت روی عدد ۴ با دای ورقه ای انجام شد.

آزمون گرما وزن‌سنجی

آزمون گرما وزن‌سنجی برای ارزیابی تخریب گرمایی و کاهش جرم نمونه‌ها به صورت تابعی از دما بر اساس استاندارد ASTM E1131-14 با استفاده از دستگاه TGA (متلر تولدو[۴]، مدل TGA1 سوئیس) انجام شد [۱۷]. آزمون با ۵ میلی‌گرم از فیلم در بازه دمایی ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس با سرعت افزایش دمای ۱ درجه در دقیقه و در شرایط دمای محیط ۲۵ درجه سلسیوس و جو گاز نیتروژن انجام شد.

آزمون ویژگی‌های مکانیکی

تعیین ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها با استفاده از دستگاه (استیبل میکرو سیستم[۵]، مدل TA-XT Plus، انگلستان) بر اساس استاندارد ASTM- D882-01 انجام شد. بدین منظور فیلم های پلی اتیلنی با اندازه‌های ۷۰ میلی‌متر × ۱۰ میلی‌متر بریده شدند. سرعت آزمون بر روی ۱ میلی‌متر در ثانیه و فاصله دو فک بر روی ۵۰ میلی‌متر تنظیم شد و داده‌ها به کمک رایانه ثبت شد. از داده های به‌دست آمده، منحنی‌های تنش ـ کرنش رسم شد و ویژگی‌های کششی فیلم‌ها شامل مقاومت کششی و ازدیاد طول تا پارگی گزارش شدند.

تصویربرداری میکروسکوپی الکترونی روبشی از فیلم ها

برای تهیه تصویرهای میکروسکوپ الکترونی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان نشری[۶] (تسکن[۷]، مدل MIRA3، جمهوری چک) استفاده شد. برای این منظور نخست قطعه ای از فیلم به اندازه‌های حدود ۱ سانتی‌متر × ۱ سانتی‌متر بریده شد و روی نمونه ها پوششی از طلا به میزان حدود ۱۵ نانومتر داده شد و سپس با دستگاه نامبرده شده تصویر برداری انجام شد [۱۸].

(۱) Internal Mixer
(۲) Brabender
(۳) Roller mill
(۴) Mettler Toledo
(۵) Stable Micro system
(۶) Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)
(۷) TESCAN

آزمون زیست‌تخریب‌پذیری در خاک

بررسی ویژگی‌های زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌ها در خاک بر اساس استاندارد شماره AATCC Soil burial 30-2004 RA31 انجام شد [۱۹]. به این منظور نمونه‌های فیلم با اندازه‌های ۱۵ میلی‌متر × ۱۰۰ میلی‌متر بریده شدند و سپس وزن شدند. خاک مورد نظر (با pH در بازه‌ی ۷–۸ و رطوبت حدود ۴۰–۳۰ درصد) در ظرفی مناسب ریخته شد و فیلم‌ها در بستر خاکی در عمق ۱۳ سانتی‌متر به طور افقی روی ۱۰ سانتی خاک و با کم‌ترین فاصله ۳ سانتی‌متر از یک‌دیگر قرار داده شدند. رطوبت خاک (حدود ۴۰ درصد) با افشاندن تدریجی آب کنترل می شد. دمای اطراف نمونه نیز حدود ۱ ±۲۷ درجه سلسیوس ثابت نگه‌داشته شد. فیلم‌ها هر ۳۰ روز یک‌بار به مدت ۵ ماه بررسی می‌شدند. در ارزیابی‌های بعدی نخست فیلم‌ها به آرامی از محیط خاک برداشته می‌شدند. پس از شست وشوی کامل آن ها با آب، با دستمال خشک شده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۰ درجه سلسیوس در آون قرار داده می‌شدند. پس از بیرون آوردن آن‌ها از آون، در دمای محیط سرد شده و توزین می‌شدند. شایان ذکر است که پس از ۱۵۰ روز آزمون ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها و بررسی ریزساختار آنها با تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز صورت گرفت [۲].

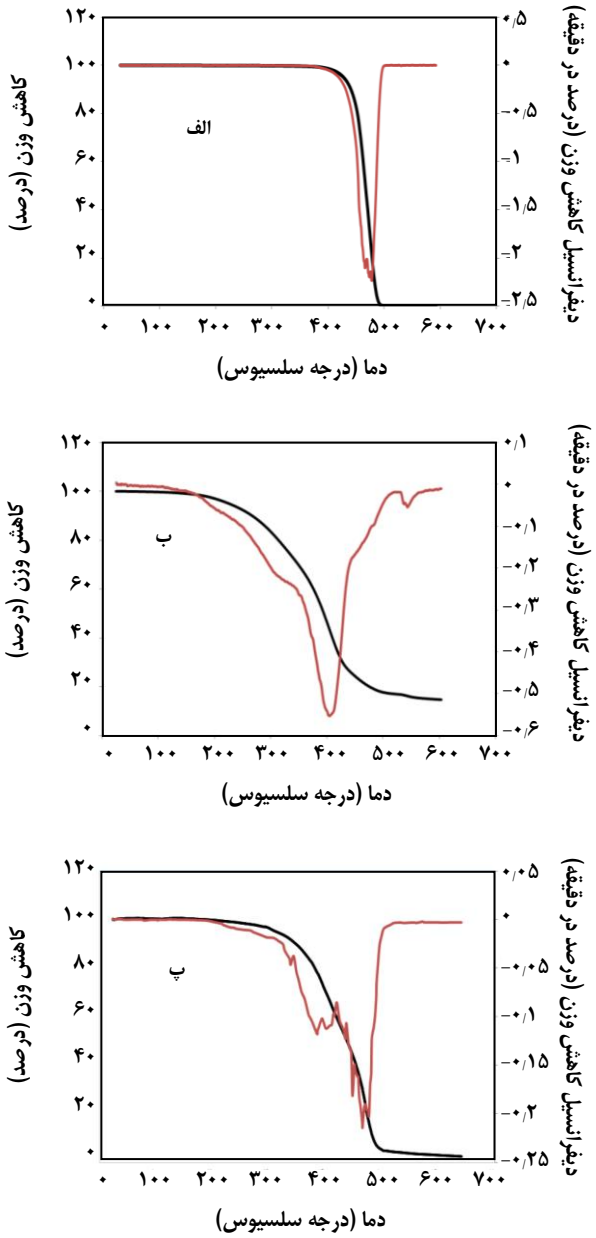
آنالیز آماری نتیجه‌ها

تجزیه وتحلیل داده‌ها بر اساس طرح به طور کامل تصادفی ساده و با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب[۱] نسخه ۴. ۲. ۱۶ انجام شد. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون توکی در سطح اطمینان ۹۵ درصد، ($P< ۰/۰۵$) انجام شد. نمودارها با استفاده از نرم‌افزار اکسل نسخه ۲۰۱۰ رسم شد. همه آزمون‌ها در سه تکرار انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

رفتار گرمایی فیلم‌های پلی‌اتیلنی

گرما وزن سنجی، روشی ساده است که اساس آن بر اندازه‌گیری وزن نمونه در هنگام گرمایش استوار است. این روش زمانی که ماده طی گرمایش، تجزیه شود و یا با محیط گازی اطراف خود واکنش دهد، اطلاعات مفیدی را ارایه خواهد کرد [۲۰]. دمای تخریب برەموم، فیلم پلی‌اتیلن و نیز آمیزه فیلم پلی‌اتیلنی دارای ۲۰٪ برەموم به روش وزن‌سنجی گرمایی اندازه‌گیری شد. شکل ۱ نمودار دمانگاشت این نمونه‌ها را در بازه دمایی ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس



شکل ۱ـ دمانگاشت TGA (الف) فیلم LDPE، (ب) برەموم، و (پ) فیلم LDPE آمیخته با برەموم (۲۰ درصد وزنی/وزنی).

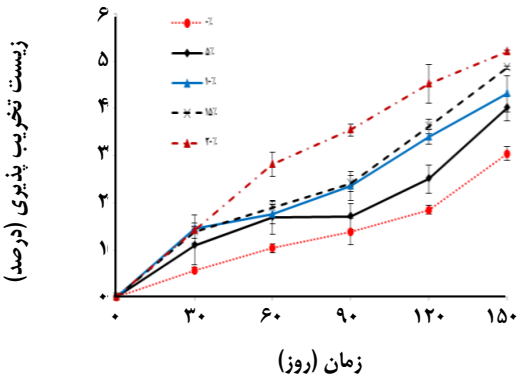
نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۱– الف دیده می‌شود دمای شروع تخریب پلیمر پلی‌اتیلن در بازه‌ی ۴۵۰ درجه سلسیوس است در حالی‌که دمای شروع تخریب برەموم دمای ۲۲۵ درجه سلسیوس می‌باشد (شکل ۱–ب). هم‌چنین، نتیجه‌های گرما وزن‌سنجی فیلم پلی‌اتیلنی دارای ۲۰ درصد برەموم (شکل ۱– پ) نشان‌دهنده

(۱) Minitab

این مطلب است که شروع تخریب گرمایی پلیمر آمیخته شده با بره‌موم نیز همانند پلی‌اتیلن و بره‌موم بعد از ۲۰۰ درجه سلسیوس صورت گرفته است و در حدود ۵۰۰ درجه سلسیوس تخریب به تقریب کامل می‌شود. نمودار رفتار گرمایی فیلم مخلوط بیانگر آن است که آمیخته‌شدن بره‌موم و پلی‌اتیلن سبب بیش‌تر شدن پایداری گرمایی فیلم آمیزه این دو نسبت به بره‌موم شده است در حالی که نسبت به فیلم شاهد LDPE پایداری گرمایی کاهش یافته است [۲۰].

زیست‌تخریب‌پذیری در خاک

زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌ها در خاک بر اساس تغییر در اندازه جرم آن‌ها در طی مدت زمان ۱۵۰ روز بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از این آزمون در طی ۱۵۰ روز نشان می‌دهد که روند زیست‌تخریب‌پذیری در خاک برای فیلم‌های دارای بره موم نسبت به فیلم شاهد سریع‌تر هستند (شکل ۲). نتیجه‌های این آزمون بیانگر آن است که زیست‌تخریب‌پذیری پس از ۱۵۰ روز در فیلم شاهد کم‌ترین بوده و تنها به ۲٪ می رسد در حالی‌که برای فیلم دارای ۲۰ درصد بره‌موم زیست‌تخریب‌پذیری در خاک به بیشنه ۵/۲ درصد می‌رسد. همچنین، در شکل ۲ دیده می‌شود که زیست‌تخریب‌پذیری در فیلم‌های دارای غلظت‌های گوناگون بره موم در ۳۰ روز اول تفاوت معنی‌داری نسبت به یک‌دیگر ندارند. اما از ماه دوم (۶۰ روز) به بعد در فیلم‌های دارای ۱۰ درصد بره‌موم و بیش‌تر نسبت به فیلم شاهد روند زیست‌تخریب‌پذیری معنی‌دار می‌شود. زیست‌تخریب‌پذیری در فیلم دارای ۲۰ درصد بره‌موم نسبت به فیلم‌های با غلظت‌های کم‌تر بره موم بعد از ۳۰ روز نیز تفاوت معنی‌دار نشان می‌دهد. در حالی‌که فیلم‌های دارای بره‌موم با غلظت‌های ۱۵ و ۱۰ درصد نسبت به یک‌دیگر از زمان ۱۲۰ روز به بعد معنی‌دار می‌شود. به نظر می‌رسد که اگرچه بره‌موم ماده زیست‌فعال می‌باشد ولی قادر به ایجاد برهم‌کنش‌های قوی با LDPE نبوده و نتوانسته در ساختار زنجیری پلیمر از هم‌گسستگی کافی ایجاد نماید و درنتیجه پس از ۱۵۰ روز مقدار زیست‌تخریب‌پذیری تنها کمی به بیش از ۵ درصد می‌رسد. زیست‌تخریب‌پذیری کم فیلم‌های دارای بره‌موم شاید به دلیل ماهیت مومی بره‌موم می‌باشد که کم‌تر تحت تأثیر رطوبت محیط و جذب آب از محیط قرارمی‌گیرد و همین امر سبب دوام فیلم ها و تخریب‌پذیری کم‌تر آن‌ها می‌شود [۲۸]. عامل دیگری که احتمال داده می شود که بر زیست‌تخریب‌پذیری در خاک فیلم‌های دارای بره‌موم مؤثر باشد اثر ضدمیکروبی بره‌موم است که ویژگی



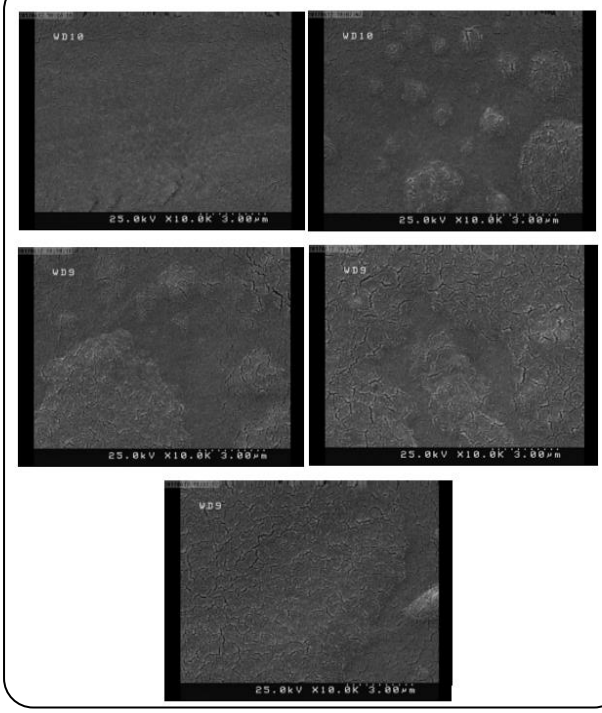
شکل ۲ـ زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌های LDPE دارای غلظت‌های گوناگون بره‌موم در مدت زمان قرارگیری در خاک.

ضدمیکروبی یا بازدارندگی دربرابر ریزموجودات[۱] دارد [۹،۱۲،۲۱،۲۲] و بنابراین می‌تواند بر فعالیت ریزموجودهای خاک اثرگذار باشد و تأثیر ریزموجودها را بر زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌ها کاهش دهد [۲۳]. به‌طورکلی داده‌های به‌دست‌آمده از زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌های پلی‌اتیلنی دارای بره‌موم در خاک بیانگر این مطلب است که هر چند که این اثر با بیش‌تر شدن غلظت بره‌موم در بستر پلیمری افزایش می‌یابد، ولی آمیختن بره‌موم با پلی‌اتیلن در قالب فیلم‌های اکسترودی دمشی بر زیست‌تخریب‌پذیری این فیلم‌ها در خاک تأثیر کمی دارد (حدود ۵ درصد). بنابراین، برای بهبود زیست‌تخریب‌پذیری این فیلم ها در خاک شاید استفاده از یک ترکیب دیگر و یا سازگارکننده مناسب باشد و از این‌رو، بررسی‌های بیش‌تری در این زمینه لازم است که انجام شود [۲۶-۲،۱۸،۲۴].

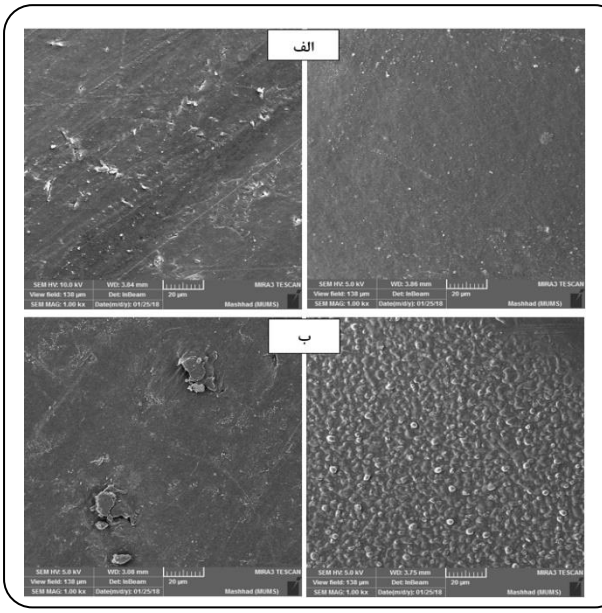
مطالعه ریزساختار

تصویرهای FESEM به دست آمده از فیلم‌های پلی‌اتیلنی در شکل ۳ نشان داده شده است. تصویرهای به‌دست آمده بیانگر آن است که ساختار پلیمر پلی اتیلن دارای بره‌موم به طور فیزیکی تحت تأثیر قرار گرفته است و سطح فیلم‌های دارای بره‌موم نسبت به شاهد به صورت ناحیه‌های جزیره‌ای مانند متورم شده و بره‌موم در ساختار فیلم ایجاد شکاف کرده است. همچنین دیده می‌شود که افزایش بره‌موم در ترکیب فیلم سبب گسترش شکاف‌ها و پهن شدن حالت تورم شده است. وجود این شکاف‌ها و تورم در ساختار فیلم می‌تواند سبب از هم گسیختگی ساختار پلیمر شود و بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها اثرگذار باشد [۲۷].

(۱) Micro-organisms



شکل ۳ـ تصویرهای FESEM از فیلم‌های LDPE آمیخته با برەموم دارای غلظت‌های گوناگون برەموم الف) صفردرصد؛ ب) ۵ درصد؛ پ) ۱۰ درصد؛ ت) ۱۵ درصد و ث) ۲۰ درصد (وزنی/وزنی) (مقیاس کلیه تصویرهای ۳ میکرومتر است).



شکل ۴ـ تصویرهای FESEM (الف) فیلم‌های LDPE و (ب) فیلم‌های آمیخته LDPE با برەموم (۲۰ درصد وزنی/وزنی) در زمان صفر (راست) و پس از ۱۵۰ روز زیست تخریب‌پذیری در خاک (چپ)، (مقیاس کلیه تصویرهای ۲۰ میکرومتر است).

در شکل ۴ تصویرهای FESEM از فیلم‌های پلی‌اتیلنی شاهد و نیز دارای ۲۰ درصد برەموم پیش و پس از زیست‌تخریب‌پذیری نشان‌دهنده تغییرهایی در سطوح فیلم‌ها بعد از ۱۵۰ روز می باشد. در فیلم دارای ۲۰ درصد نسبت به فیلم شاهد شکاف‌ها و حفره‌های ایجاد شده عمیق‌تر می‌باشند. وجود شکاف‌ها و روزنه‌ها به دلیل افزایش فاصله میان زنجیرهای پلی‌اتیلنی در مجاورت برەموم است که مکان مناسب را برای نفوذ و حمله باکتری‌ها و ریزجانداران موجود در خاک به ساختار متراکم فیلم دارای برەموم فراهم کرده است [۲،۱۳]. از این‌رو انتظار می‌رود که سرعت زیست‌تخریب‌پذیری در فیلم دارای برەموم نسبت به فیلم شاهد بیش‌تر باشد و همان‌گونه که از شکل ۳ نیز نتیجه گرفته شد این تغییرها در فیلم دارای ۲۰ درصد برەموم بیش‌ترین بود.

ویژگی‌های مکانیکی

از عامل‌های تعیین‌کننده ویژگی‌های استحکام کششی فیلم‌های پلیمری، نوع پلیمر و دیگر مواد به‌کاررفته در ماتریس آن می‌باشد [۱۳]. بر اساس داده‌های به‌دست آمده از آزمون مکانیکی، منحنی‌های تنش ـ کرنش رسم شد و از روی این منحنی‌ها ویژگی‌های کششی فیلم‌های پلی‌اتیلنی دارای مقدارهای گوناگون برەموم تعیین شد.

ویژگی‌های استحکام کششی شامل ازدیاد نسبی طول تا نقطه پارگی، مقاومت کششی و مدول الاستیک نسبی برای فیلم‌های پلی‌اتیلنی دارای برەموم نسبت به فیلم شاهد (پلی‌اتیلنی بدون برەموم) در جدول ۱ درج شده است. نتیجه‌های تجزیه آماری نشان داد که ازدیاد نسبی طول تا پارگی با افزودن مقدار برەموم از ۵ تا ۲۰ درصد به ماتریس پلیمر در مقایسه با نمونه شاهد کاهش می‌یابد. این تغییرها برای فیلم‌های دارای غلظت‌های ۱۰درصد بره موم و یا بیش‌تر معنی‌دار است ($P<0/05$). در حالی‌که بین فیلم‌های دارای مقدارهای گوناگون برەموم با یک‌دیگر این کمیت اختلاف معنی‌داری نشان نداد.

همچنین نتیجه‌های آماری بیانگر آن بود که پس از طی ۱۵۰ روز زیست‌تخریب‌پذیری، ازدیاد طول تا پارگی برای هر یک از فیلم‌های دارای برەموم نسبت به قبل از قرارگیری آن‌ها در خاک کاهش یافته است ولی این تغییرها به لحاظ آماری معنی‌دار نیستند. در همین رابطه *باغی‌نی‌ریزی* و *توانایی* (۱۳۹۵) نتیجه‌های همانندی گزارش کرده‌اند [۲].

مقاومت کششی تا پارگی برای فیلم‌های پلی‌اتیلنی دارای برەموم نیز پیش و پس از زیست‌تخریب‌پذیری مقایسه شده‌اند. از داده‌ها این چنین استنباط می‌شود که مقاومت کششی فیلم‌های پلی‌اتیلنی دارای برەموم در پیش و پس از ۱۵۰ روز دفن فیلم‌ها در خاک نسبت به فیلم شاهد کاهش می‌یابد. این تغییرها برای

جدول ۱ـ ویژگی‌های استحکام کششی فیلم‌های پلی‌اتیلنی دارای غلظت‌های گوناگون بره‌موم پیش و پس از ۱۵۰ روز زیست‌تخریب‌پذیری در خاک (میانگین± انحراف معیار).

غلظت بره موم به پلیمر (٪ وزنی/وزنی)		ازدیاد نسبی طول تا پارگی	مقاومت کششی در نقطه پارگی (مگاپاسکال)	مدول الاستیک نسبی
۰	پیش	^{a*}۰/۰ ± ۱/۰۰	^{a}۲/۲۳۸۷ ± ۱۶/۵۲۶۲	^{ab}۰/۲۹۸ ± ۱/۰۰
	پس	^{a} ۰/۰ ± ۱/۰۰	^{ab}۰/۳۲۴۳ ± ۱۴/۰۱۷۳	^{ab}۰/۱۲۲ ± ۱/۰۰
۵	پیش	^{ab}۰/۱۰۰ ± ۰/۹۷۱	^{abc}۱/۳۵۸۰ ± ۱۲/۲۰۹۸	^{ab}۰/۲۷۸ ± ۱/۰۵۰
	پس	^{abc}۰/۰۳۸ ± ۰/۹۳۱	^{bc}۰/۷۱۲۹ ± ۱۰/۵۸۵۲	^{ab}۰/۰۲۰ ± ۰/۸۴۱
۱۰	پیش	^{abc}۰/۰۴۹ ± ۰/۸۹۷	^{bc}۳/۷۳۴۶ ± ۱۰/۸۴۶۳	^{ab}۰/۲۷۳ ± ۱/۰۶۳
	پس	^{c}۰/۰۲۳ ± ۰/۸۱۹	^{bc}۰/۳۰۸۷ ± ۹/۶۹۱۶	^{ab}۰/۲۷۲ ± ۰/۹۴۹
۱۵	پیش	^{bc}۰/۰۵۹ ± ۰/۸۴۴	^{bc}۰/۸۶۷۸ ± ۱۰/۷۴۵۵	^{ab}۰/۰۹۸ ± ۱/۰۱۷
	پس	^{c}۰/۰۵۶ ± ۰/۸۰۶	^{c}۰/۲۹۹۴ ± ۹/۴۴۲۵	^{ab}۰/۳۷۶ ± ۰/۹۱۹
۲۰	پیش	^{bc}۰/۰۶۰ ± ۰/۸۴۰	^{bc}۰/۹۱۳۱ ± ۹/۷۷۹۴	^{ab}۰/۲۱۶ ± ۰/۸۸۳
	پس	^{c}۰/۰۲۵ ± ۰/۷۹۲	^{c}۰/۳۵۹۷ ± ۸/۲۵۴۰	^{b}۰/۲۰۸ ± ۰/۶۳۷

*حروف متفاوت در هر ستون بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار بر اساس آزمون توکی در سطح ۵ درصد می‌باشد ($P<0/05$).

فیلم‌های دارای ۱۰ درصد بره‌موم و بیش‌تر نسبت به فیلم شاهد پیش از زیست‌تخریب‌پذیری معنی‌دار است. حال آن‌که پس از ۱۵۰ روز زیست‌تخریب‌پذیری، کاهش مقاومت کششی تنها در فیلم‌های دارای غلظت‌های ۱۵ و ۲۰ درصد بره موم نسبت به فیلم شاهد معنی‌دار می‌باشند. از سوی دیگر، آنالیز آماری بیانگر آن بود که پس از ۱۵۰ روز زیست‌تخریب‌پذیری، مقاومت کششی هر یک از فیلم‌های پلیمری نسبت به زمان پیش از آن کاهش یافته است ولی این تغییرها به لحاظ آماری معنی‌دار نمی‌باشد. کاهش مقاومت کششی و نیز کاهش ازدیاد طول فیلم‌ها با افزایش غلظت بره‌موم در ماتریس پلیمر را شاید ب‌توان به قرار گرفتن ذره‌های غیر پلیمری بره موم در ساختار پلیمر و از هم گسیختگی ساختار آن و نیز نبود برهم‌کنش بین زنجیرهای پلیمر با بره‌موم نسبت داد. این اثر در فیلم دارای ۲۰ درصد بره موم به روشنی مشهودتر است [۲۹].

بر اساس داده‌های جدول ۱، مدول الاستیک نسبی هر یک از فیلم‌ها بعد از ۱۵۰ روز دفن آن‌ها در خاک نسبت به زمان پیش از دفن کاهش یافته است. هرچند که این تغییرها به لحاظ آماری معنی‌دار نبودند. همچنین، تغییرها مدول الاستیک فیلم‌ها با افزایش غلظت بره‌موم روند مشخصی نداشت و نیز بر اساس آنالیز آماری، تفاوت معنی‌داری بین این تغییرها دیده نشد.

نتیجه‌گیری

ویژگی‌های مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌های LDPE آمیخته شده با بره‌موم به روش اکستروژن بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد پس از ۱۵۰ روز، بیشینه زیست‌تخریب‌زیستی در فیلم دارای ۲۰ درصد بره‌موم (حدود ۵ درصد) به‌دست آمد. افزودن بره‌موم به فیلم‌های پلی‌اتیلنی باعث کاهش مقاومت کششی و ازدیاد طول تا پارگی فیلم‌ها پیش و پس از طی ۱۵۰ روز زیست‌تخریب‌پذیری شد. بررسی ریزساختار فیلم‌ها نشان داد که افزایش مقدار بره‌موم در ترکیب فیلم سبب گسترش شکاف‌ها و پهن شدن حالت تورم می‌شود. به نظر می‌رسد که بره موم در آمیزه پلیمری پلی‌اتیلن با آن به عنوان نرم‌کننده عمل نموده و گره خوردگی بین زنجیرها را کاهش داده است.

با توجه به این‌که یافته‌های این پژوهش نشان داد که افزودن بره‌موم به تنهایی به بستر پلیمر LDPE، تأثیر کمی بر زیست‌تخریب‌پذیرشدن فیلم‌های پلی‌اتیلنی در خاک دارد، بنابراین، برای بهبود زیست‌تخریب‌پذیری این فیلم‌ها در خاک شاید استفاده از یک ترکیب دیگر مانند پلیمر زیستی و یا سازگارکننده می‌تواند مناسب باشد و درنتیجه پژوهش‌های بیش‌تری برای تعیین نوع سازگار کننده یا انتخاب پلیمرزیستی نیاز است.

قدردانی

نویسندگان از صندوق حمایت از پژوهشگران ـ معاونت علمی ریاست جمهوری برای حمایت‌های مالی این پروژه تشکر می‌کنند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۳۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۹

مراجع

[1] Tokiwa Y., Calabia B.P., Ugwu C.U., Aiba S., Biodegradability of Plastics, *International Journal of Molecular Sciences*, **10**: 3722-3742 (2009).

[2] باغی نیریزی ا.، توانایی م.، مطالعه زیست تخریب پذیری فیلم آمیخته پلی اتیلن پرچگالی و پرک ظروف یک بار مصرف پلی لاکتیک اسید، *نشریه علوم و تکنولوژی پلیمر*، (۱)**۳۱**: ۲۷ تا ۴۳

[3] Arvanitoyannis I., Biliaderis C.G., Ogawa H., Kawasaki N., Biodegradable Films Made from Low-Density Polyethylene (LDPE), Rice Starch and Potato Starch for Food Packaging Applications: Part 1, *Carbohydrate Polymers* **36**: 89-104 (1998).

[4] Contat- Rodrigo L., Ribes Greus A., Biodegradation Studies of LDPE Filled with Biodegradable Additives: Morphological Changes, *Journal of Applied Polymer Science*, **83**: 1683-1691 (2002).

[5] Arvanitoyannis I., Psomiadou E., Biliaderis C. G., Ogawa H., Kawasaki N., Nakayama A. Biodegradable Films Made from Low-Density Polyethylene (LDPE), Ethylene Acrylic Acid (EAA), PolyCaprolactone (PCL) and Wheat Starch for Food Packaging Applications: Part 3. *Starch - Stärke*, **49**: 306-322 (1997).

[6] Moreno-Vásquez M., Plascencia-Jatomea M., Ocaño-Higuera V., J Castillo-Yáñez F., Rodríguez-Félix F., Rosas-Burgos E., Graciano-Verdugo A., Engineering and Antibacterial Properties of Low-Density Polyethylene Films with Incorporated Epigallocatechin Gallate, *Journal of Plastic Film & Sheeting*,Vol. 0: 413-417 (2017).

[7] Shemesh R., Krepker M., Goldman D., Danin-Poleg Y., Kashi Y., Nitzan N., Vaxman A., Segal E., Antibacterial and Antifungal LDPE Films for Active Packaging, *Polymers for Advanced Technologies*, **26**, 110-116 (2015).

[8] Bankova V.S., Castro S.L.d., Marcucci M.C., Propolis: Recent Advances in Chemistry and Plant Origin, *Apidologie*, **31**: 3-15 (2000).

[9] Khayyal M.T., El-Ghazaly M.A., El-Khatib A.S., Hatem A.M., De Vries P.J.F., El-Shafei S., Khattab M.M., A Clinical Pharmacological Study of the Potential Beneficial Effects of a Propolis Food Product as an Adjuvant in Asthmatic Patients, *Fundamental & Clinical Pharmacology*, **17**: 93-102 (2003).

[10] Jafarzadeh Kashi T.S., Kerman R.K., Erfan. M., Vahid Dastjerdi, E., Rezaei, Y., Tabatabaei F.S. Evaluating the In-vitro Ashahintibacterial Effect of Iranian Propolis on Oral Microorganisms. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research* **10**, 363-368 (2011).

[11] Scazzocchio F., D'Auria F.D., Alessandrini D., Pantanella F., Multifactorial Aspects of Antimicrobial Activity of Propolis. *Microbiological Research*, **161**: 327-333 (2006).

[12] Pavilonis A., Baranauskas A., Puidokaite L., Mazeliene Z., Savickas A., Radziūnas R., Antimicrobial Activity of Soft and Purified Propolis Extracts. *Medicina*, 44(12), 977-983 (2008).

[13] Pastor C., Sánchez-González L., Cháfer M., Chiralt A., González-Martínez C., Physical and Antifungal Properties of Hydroxypropylmethylcellulose Based Films Containing Propolis as Affected By Moisture Content, *Carbohydrate Polymers*, **82**: 1174-1183 (2010).

[14] Kim, J.I., Pant, H.R., Sim, H.J., Lee, K.M., Kim, C.S. Electrospun Propolis/Polyurethane Composite Nanofibers for Biomedical Applications. *Materials Science and Engineering: C* **44**: 52-57 (2014).

[15] Ismail, M.I., Roslan, A., Saari, N.S., Hashim, K.H., Kalamullah, M.R. Ethanolic Extract of Propolis for Biodegradable Films Packaging Enhanced with Chitosan. *AIP Conference Proceedings* **1885**: 020231 (2017).

[16] Popova M., Silici, S., Kaftanoglu, O., Bankova, V. Antibacterial Activity of Turkish Propolis and Its Qualitative and Quantitative Chemical Composition. *Phytomedicine* **12**, 221-228 (2005).

[17] Contat-Rodrigo L., Ribes-Greus, A., Imrie, C.T. Thermal Analysis of high-density Polyethylene and low-density polyethylene with enhanced biodegradability. Applied Polymer Science, **86**: 764-772 (2014).

[18] Rahimi Bandarabadi S., Ehsani Namin P., Ghasemi I., Hamed A., Karabi M. Compatibility, Morphology, Mechanical Properties and Biodegradability of Poly(styrene-ethylene-propylenestyrene)/ Modified Thermoplastic Starch Blends. *Ulūm va Tiknuluzhī-i Pulīmir* **29**: 311-321 (2016).

[19] AATCC Test Method 30-2004, Assessment on Textile Materials: Mildew and Rot Resistance of Textile Materials Antifungal Activity. (2004).

[20] Coats, A.W., Redfern, J.P. Thermogravimetric Analysis. A Review. *Analyst* **88**: 906-924 (1963).

[21] Grange, J.M., Davey, R. W. Antibacterial Properties of Propolis (Bee Glue). *Journal of the Royal Society of Medicine* **83:** 159-160 (1990).

[22] Kumazawa, S., Hamasaka, T., Nakayama, T. Antioxidant Activity of Propolis of Various Geographic Origins. *Food Chemistry* **84**, 329-339 (2004).

[23] Malinconico, M. "Soil Degradable Bioplastics for a Sustainable Modern Agriculture" Springer Pozzuoli, Italy; (2017).

[24] Hatefi M., M.S., Nouhi A., Rafiee Tabatabaee R. Survey of Antimutagenic Effects of Ethanolic Extract of propolis by Salmonella Typhimurium/Microsome. *Journal of Arak University of Medical Sciences* **11**, 102-110 (2008).

[۲۵] ثابت زاده, مریم؛ باقری, روح اله؛ معصومی, محمود. تهیه و بررسی ویژگی های آمیخته های پلی اتیلن سبک ـ نشاسته گرمانرم؛ قسمت اول: اثر سازگارکننده ی PE-g-MA بر خواص مکانیکی و رفتار جریان. *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران* **۳۲(۴):** ۵۹ تا ۶۹ (۱۳۹۲).

[۲۶] ثابت زاده, مریم؛ باقری, روح اله؛ معصومی, محمود؛ رنجبر, مصطفی. تهیه و بررسی ویژگی های آمیخته های پلی اتیلن سبک ـ نشاسته گرمانرم؛ قسمت دوم: رفتار جذب آب. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران **۳۲(۳):** ۲۵ تا ۳۰ (۱۳۹۲).

[27] 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. *Journal of Applied Polymer Science* **88**, 2904-2911 (2003).