

## بررسی اختلاط، شکل شناسی و خواص مکانیکی آمیزه‌های پلی اتیلن - نشاسته - پلی کاپرولاکتون

### Investigation of Mixing, Morphology and Mechanical Properties of Polyethylene/Starch/Polycaprolactone Compounds

محسن محمدی، مهدی باریکانی\*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی یورتان، الیاف و نانو پلیمرها،

صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۳/۱۰/۳۰، پذیرش: ۸۴/۲/۱۸

#### چکیده

در این پژوهش، ابتدا پلی کاپرولاکتون منتهی به دی ایزوسیانات (پیش پلیمر) تهیه و با روش طیف سنجی FTIR انجام واکنش تأیید شد. سپس، دو گروه آمیزه‌های پلی اتیلن - نشاسته (گروه ۱) و آمیزه‌های پلی اتیلن - نشاسته - پلی کاپرولاکتون پیش پلیمر (گروه ۲) تهیه شدند. با بررسی اختلاط آمیزه‌ها مشخص شد که گشتاور اختلاط آمیزه‌ها بعد از افزودن پلی کاپرولاکتون پیش پلیمر کاهش می‌یابد. همچنین، با افزایش مقدار نشاسته، گشتاور و گشتاور کلی نیز کاهش می‌یابد و دمای نهایی مذاب نیز به بیشتر از دمای تنظیم شده افزایش می‌یابد. پراکنش ذرات پودر نشاسته و پلی کاپرولاکتون منتهی به ایزوسیانات درون ماتریس پلی اتیلن، شکل شناسی و مقدار چسبندگی بین سطحی فازها با روش میکروسکوپ الکترون پویشی مطالعه شد. با بررسی خواص مکانیکی آمیزه‌ها مشاهده شد که با افزودن نشاسته به پلی اتیلن، استحکام کششی و کرنش در شکست کاهش می‌یابد. اما، در آمیزه‌های دارای پلی کاپرولاکتون منتهی به دی ایزوسیانات، درصد کرنش در شکست بیشتر از آمیزه‌های گروه ۱ بوده، استحکام کششی آنها نیز تا ۲۰ درصد مؤلفه زیست تخریب پذیر بیشتر است.

#### واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن، نشاسته،  
پلی کاپرولاکتون،  
اختلاط، شکل شناسی

#### مقدمه

ظروف بسته بندی مواد غذایی حاصل می‌شوند. پلیمرهای تولیدی مانند پلی اتیلن و پلی استیرن در معرض اکسیژن و پرتو فرابنفش تخریب می‌شوند [۱]. به هر حال، فرایند تخریب پلی اتیلن بسیار آهسته است. روشهای متنوعی برای تهیه پلیمرهای تجزیه پذیر در نظر گرفته

افزایش مشکلات زیست محیطی با تجمع و انباشته شدن ضایعات پلاستیک، گرایشها را به سمت توسعه پلیمرهای تجزیه پذیر معطوف کرده است. اکثر ضایعات پلاستیکی از مواد بسته بندی نظیر کیسه‌های زباله، فیلمهای کشاورزی، کیسه‌های کود و مواد شیمیایی و

#### Key Words

polyethylene, starch,  
polycaprolactone,  
mixing, morphology

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار: m.barikani@ippi.ac.ir

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، نشاسته ذرت استفاده شده در تهیه آمیزه‌ها از شرکت برهان پویا شیمی دارای ۸ درصد وزنی رطوبت، پلی‌کاپرولاکتون با جرم مولکولی  $2000 \text{ g/mol}$ ، عدد هیدروکسی  $56/1$  و با نام Capa ۲۲۵ از شرکت Introx Chemicals، هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) از شرکت مرک، پلی‌اتیلن سبک (LDPE) با نام تجاری Poliran LF۰۲۰۰، چگالی  $0.92 \text{ g/cm}^3$  و شاخص جریان مذاب  $1.0 \text{ g/10min}$  از ۱۷۸-۲/۲ از شرکت پتروشیمی بندر امام تهیه شد.

### دستگاهها

در این پژوهش، مخلوط کن داخلی هکه (reomixer) مدل ۹۰ System برای اختلاط و تهیه آمیزه‌ها، میکروسکوپ الکترون پوششی کمبریج مدل ۳۶۰ S برای بررسی شکل شناسی آمیزه‌ها، دستگاه Auto Sputter Coater مدل E ۵۲۰۰ برای پوشش دهی آمیزه‌ها، دستگاه اینسترون مدل ۶۰۲۵ FTIR برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها و دستگاه طیف سنج بروکر برای برداشت طیف از نمونه‌ها بکار گرفته شد.

### روشها

#### تهیه پیش پلیمر پلی‌کاپرولاکتون (PCL-NCO)

پلی‌کاپرولاکتون منتهی به دی‌ایزوسیانات (PCL-NCO) از واکنش پلی‌کاپرولاکتون با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، به روش توده (bulk) تهیه شد. بدین ترتیب که ابتدا مقدار مشخصی پلی‌کاپرولاکتون درون راکتوری سه دهانه مجهز به چگالنده و همزن منتقل شد و راکتور درون حمام روغن حرارت داده شد. پس از ذوب شدن پلی‌کاپرولاکتون، حین همزدن مذاب، HDI با نسبت مولی ۱:۲ (PCL:HDI) به آن اضافه شد. واکنش در جو نیتروژن و دمای  $90^\circ\text{C}$  ادامه یافت. پیش از واکنش، پلی‌کاپرولاکتون به مدت ۲۴ h در دمای  $80^\circ\text{C}$  در آون خلأ خشک شد. واکنش، ۴ h بعد از افزایش HDI به پلی‌کاپرولاکتون متوقف شد. سپس، پیش پلیمر بدست آمده به درون ظرف کاملاً در بسته منتقل شد تا در معرض رطوبت هوا قرار نگیرد و در جای سرد و خنک نگهداری شد.

#### آمیزه سازی

برای تهیه آمیزه پلی‌اتیلن با نشاسته و پلی‌کاپرولاکتون از مخلوط کن داخلی هکه با تیغه‌های بنبوری و بخش اختلاطی با حجم ۶۰ mL استفاده شد. روش کار بدین ترتیب بود که ابتدا پلی‌اتیلن وارد محفظه

شده است. یکی از این روشها تهیه آمیزه‌های پلیمری بر پایه نشاسته برای تولید پلاستیکهای تجزیه پذیر به وسیله میکروارگانوسمهاست. زیرا، نشاسته هم ارزان و در دسترس و هم ماده‌ای طبیعی تجزیه پذیر است. به هر حال به دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی ضعیف و پایداری ابعادی کم، نشاسته برای مصارف زیادی به عنوان پلاستیکی مناسب نیست [۱-۳]. برخی تلاشها برای ساخت کامپوزیتهای پلی‌کاپرولاکتون (PCL)/ نشاسته به وسیله آمیزه سازی نشاسته با پلی‌کاپرولاکتون انجام شده است [۴]. پلی‌کاپرولاکتون پلی‌استر آلیفاتیک غیر سمی است که سازگاری، نفوذ پذیری و قابلیت آمیزه شدن را با پلیمرهای مختلف دارد.

روش دیگر تهیه پلاستیکهای تجزیه پذیر با استفاده از نشاسته به عنوان پرکننده قابل تجزیه و ارزان، آمیختن آن با پلیمرهای تولیدی است [۵-۷]. افزودن نشاسته به پلاستیکها معمولاً خواص مکانیکی آنها را کاهش می‌دهد. بنابراین، توسعه روشهای بهبود خواص مکانیکی پلاستیکهای پر شده با نشاسته، ضروری است. یکی از این روشها به منظور افزایش و بهبود چسبندگی فازها (نشاسته و پلی‌اتیلن) جایگزینی گروههای هیدروکسیل و آلدوست نشاسته با گروههای آگریز (اصلاح شیمیایی نشاسته) است. گزارشهایی مبنی بر ساخت فیلمی با استحکام مکانیکی بهبود یافته و زیست تخریب پذیر با استفاده از پلی‌اولفین، اسید چرب، استراسید چرب و نشاسته‌های اصلاح شده به وسیله سیلیکون ارائه شده است [۸].

پژوهشهایی نیز روی فیلمهای پلی‌اتیلن سبک خطی پر شده با نشاسته شبکه‌ای شده [۹]، بررسی خواص مکانیکی فیلمهای محتوی مخلوط فتالات نشاسته و پلی‌اتیلن [۱۰] و آمیزه‌های استرهای چرب نشاسته و پلی‌اتیلن [۱۱] انجام شده است.

روش دیگر افزایش سازگاری در آمیزه‌های پلی‌اتیلن - نشاسته استفاده از گروههای دارای سازگارکننده است که قابلیت تشکیل پیوندهای هیدروژنی یا پیوندهای شیمیایی را با گروههای هیدروکسیل نشاسته دارند. کاپلیمر اتیلن - آکریلیک اسید (EAA) به دلیل پیوندهای هیدروژنی که می‌تواند با گروههای هیدروکسیل نشاسته تشکیل دهد، نمونه‌ای از این مواد است [۱۲، ۱۳].

بتازگی مشخص شده است که کاپلیمر پلی‌اتیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید (PE-g-MA) سازگارکننده بسیار مؤثری در آمیزه‌های پلی‌اتیلن - نشاسته است [۱۴-۱۷]. در این مقاله آمیزه‌های پلی‌اتیلن دارای نشاسته و پلی‌کاپرولاکتون (منتهی به دی‌ایزوسیانات) با درصدهای مختلف نشاسته تهیه و خواص نمونه‌های بدست آمده بررسی شده است.

پوشش تفلونی پوشیده شده‌اند تا ورقها براحتی از قالب جدا شوند.

### بررسی شکل شناسی

از میکروسکوپ الکترون پویشی در 20 kV برای مشاهده شکل شناسی آمیزه‌ها استفاده شد. نمونه‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شدند و پیش از مشاهده، سطوح شکست با لایه نازکی از طلا (با ضخامت 100 nm) به مدت 140 s پوشش داده شدند.

### آزمون خواص مکانیکی

خواص مکانیکی به کمک دستگاه آزمون کشش مطابق استاندارد ASTM D 638 اندازه‌گیری شد. دملهای مخصوص آزمایش کشش با استفاده از پانچ بریده شدند. پنج نمونه از هر ترکیب تهیه و با سرعت 50 mm/min در دمای محیط کشیده شد. مقادیر متوسط درصد کرنش در شکست و استحکام کششی گزارش شد.

### طیف سنجی FTIR

طیف FTIR نمونه‌ها به وسیله دستگاه طیف سنج FTIR برداشت شد.

### نتایج و بحث

پیش پلیمر پلی‌کاپرولاکتون منتهی به ایزوسیانات (PCL-NCO) به وسیله واکنش پلیمر شدن توده بین پلی‌کاپرولاکتون (دیول) با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) در دمای 90°C به مدت 4 h تهیه شد. این واکنش در طرح 1 نشان داده شده است.

در طیف FTIR پلی‌کاپرولاکتون، پیک قوی گروه هیدروکسیل در اطراف  $3440 \text{ cm}^{-1}$  و پیک باریک و تیز مربوط به گروه‌های استری داخل زنجیر در  $1724 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود (شکل 1). از واکنش پلی‌کاپرولاکتون با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، پیک تیز جدیدی در  $2270 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده وجود گروه‌های NCO است.

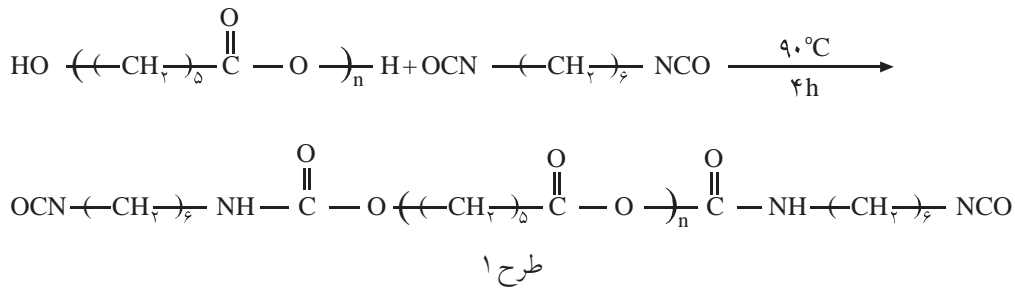
دستگاه گردید، بعد از ذوب شدن پلی‌اتیلن بتدریج پودر نشاسته به آن اضافه شد. بعد از اختلاط کامل پلی‌اتیلن و نشاسته، پلی‌کاپرولاکتون منتهی به گروه‌های دی‌ایزوسیانات به مخلوط اضافه شد. آمیزه‌سازی در دمای 140°C، دور 180 rpm و به مدت 45 min انجام شد. آمیزه‌های پلی‌اتیلن - نشاسته که برای مقایسه خواص استفاده می‌شوند نیز به روش مشابه تهیه شدند. اما، زمان فرایند 15 min تنظیم شد و پلی‌کاپرولاکتون منتهی به ایزوسیانات نیز به آنها اضافه نشد. دستگاه هکه مقادیر گشتاور، گشتاور کلی و دما را برحسب زمان، گزارش و نمودار آنها را رسم می‌کند. پیش از انجام اختلاط، نشاسته درون آون خلأ و دمای 90°C به مدت 48 h خشک شد. آمیزه‌های پلی‌اتیلنی تهیه شده محتوی 10، 20، 30 و 40 درصد وزنی مؤلفه زیست تخریب پذیر بودند. مؤلفه زیست تخریب پذیر می‌تواند فقط نشاسته یا نشاسته و پیش پلیمر پلی‌کاپرولاکتون (منتهی به NCO) باشد. دو گروه آمیزه تهیه شد. در گروه 1، مؤلفه زیست تخریب پذیر فقط نشاسته و در گروه 2، مؤلفه زیست تخریب پذیر نشاسته و پلی‌کاپرولاکتون منتهی به NCO بود. در گروه 2، مقدار پلی‌کاپرولاکتون منتهی به NCO موجود در نمونه‌ها، مقداری ثابت و همواره برابر 4/5 درصد وزنی است و بقیه مؤلفه زیست تخریب پذیر موجود در آمیزه را نشاسته تشکیل می‌دهد. در جدول 1 فرمولبندی آمیزه‌ها در گروه‌های 1 و 2 آمده است.

### قابلیت‌گیری

آمیزه‌ها با استفاده از قالبهای صفحه‌ای با ابعاد  $18 \times 18 \text{ cm}^2$  به کمک پرس هیدرولیک در گرما، قابلیت‌گیری فشاری شده، به شکل ورقهایی به ضخامت 1 mm تهیه شدند. سپس، صفحات پرس تا دمای 170°C گرم شد. ابتدا صفحات قالب را درون پرس هیدرولیک قرار داده تا بدون اعمال فشار به مدت 3 min پیش گرم شوند و جریان گرما در صفحات فلزی یکنواخت شود. بعد از قرار دادن آمیزه‌ها درون قالب طی مدت 3 min فشار را به 20 MPa رسانده، اجازه داده می‌شود تا 3 min در این فشار بماند. سپس، ورقهای بدست آمده بعد از خنک شدن تا دمای 60°C، از قالب جدا می‌شوند. صفحات زیر و روی قالب به وسیله

جدول 1 فرمولبندی آمیزه‌های تهیه شده.

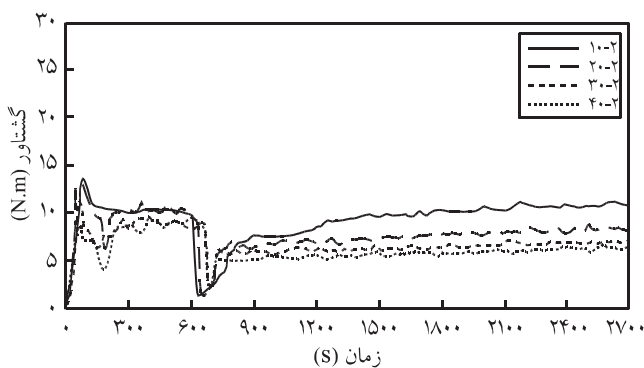
گروه 2				گروه 1				کد آمیزه
40-2	30-2	20-2	10-2	40-1	30-1	20-1	10-1	
60	70	80	90	60	70	80	90	پلی‌اتیلن
35/5	25/5	15/5	5/5	40	30	20	10	نشاسته
4/5	4/5	4/5	4/5	-	-	-	-	پیش پلیمر بر پایه پلی‌کاپرولاکتون



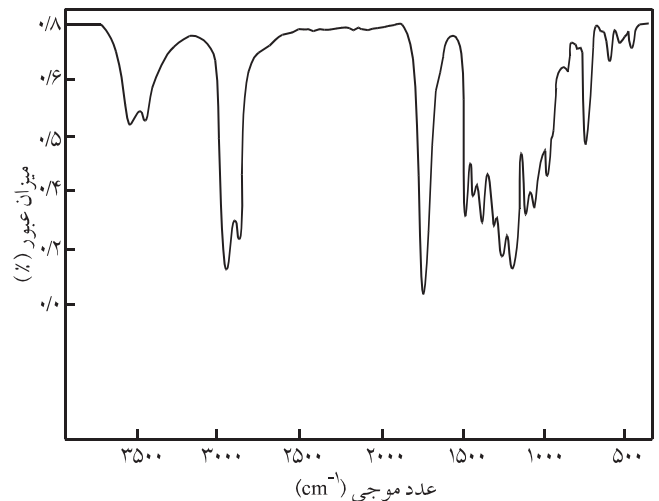
منتهی به دی ایزوسیانات و نشاسته نیز پیک مربوط به گروه‌های هیدروکسیل نشاسته مشاهده نمی‌شود. در واقع با قرار گرفتن گروه‌های NCO در دو انتهای زنجیر پلی کاپرولاکتون به جای گروه‌های هیدروکسیل آن، پلیمر بدست آمده مستعد واکنش با گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح دانه‌های نشاسته است. از آنجا که پلی کاپرولاکتون در پیکربندی زنجیر خود بخش‌های هیدروکربنی  $\text{CH}_2$  دارد، ماده‌ای آبریز است. بنابراین، در حالت پیوند خوردن پلی کاپرولاکتون با سطح نشاسته، آبدوستی سطح نشاسته حاصل کمتر و آبریزی آن افزایش می‌یابد.

### بررسی اختلاط آمیزه

خواص مربوط به اختلاط نشاسته با پلی اتیلن به وسیله دستگاه هک مطالعه شد. اندازه‌گیری‌های مربوط به گشتاور و دما و گشتاور کلی آمیزه‌های گروه ۲ (یعنی ۲-۱۰، ۲-۲۰، ۲-۳۰ و ۲-۴۰) در شکل‌های ۳ تا ۵ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود بعد از افزودن پلی اتیلن به درون محفظه دستگاه بعد از مدتی، پلی اتیلن ذوب می‌شود که این انتقال حالت پلی اتیلن از جامد به مذاب به شکل پیکی در منحنی گشتاور - زمان قابل مشاهده است. سپس، پودر نشاسته به مذاب اضافه و مدتی به مخلوط فرصت داده می‌شود (حدود ۱۰ min) تا به اختلاط مناسب برسد.

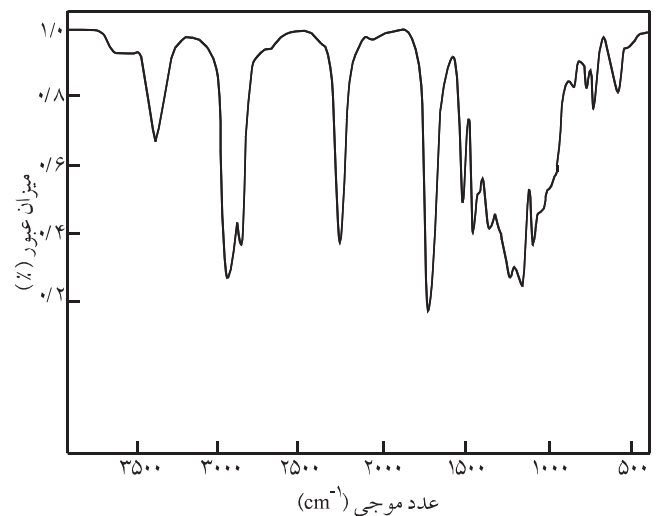


شکل ۳ منحنی گشتاور - زمان آمیزه‌های گروه ۲.



شکل ۱ طیف FTIR پلی کاپرولاکتون.

همچنین، در ۱۵۲۴ و  $3387 \text{ cm}^{-1}$  پیکهای جذبی مشاهده می‌شود که مربوط به شکل‌گیری پیوندهای NH حاصل از واکنش دیول و دی ایزوسیانات است، در طیف FTIR محصول واکنش پلی کاپرولاکتون



شکل ۲ طیف FTIR پلی کاپرولاکتون منتهی به دی ایزوسیانات.

مذاب نفوذ می کند و پخش می شود.

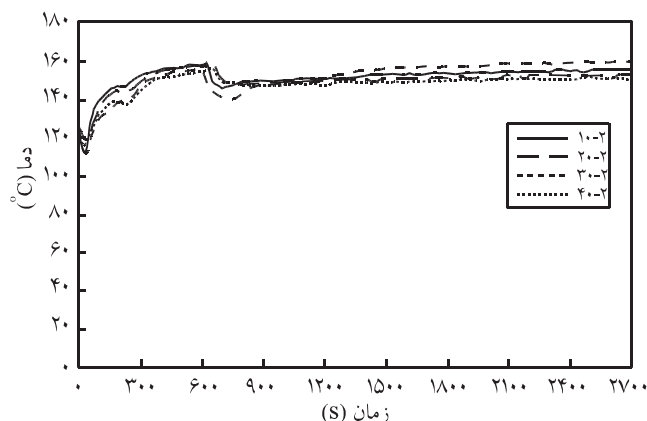
حین مخلوط شدن، بعضی از زنجیرهای PCL-NCO که شناس تماس با سطح دانه‌های نشاسته را دارند، روی سطح نشاسته قرار گرفته، با اعمال گرما و گذشت زمان، گروه NCO موجود در انتهای PCL-NCO با گروه هیدروکسیل سطح نشاسته واکنش می دهد. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود تا پایان اختلاط، در اثر ریز و پخش شدن پلی کاپرولاکتون درون ماتریس پلی اتیلن و نیز واکنش بعضی از زنجیرهای آن با سطح نشاسته، گشتاور با شیب خیلی اندک و بطور بسیار تدریجی رو به افزایش است تا به مقادیر تعادلی برسد.

از آنجا که پلی کاپرولاکتون پیش پلیمری دارای وزن مولکولی و گرانی بسیار کمی است، بعد از افزودن آن به مذاب پلی اتیلن گرانی آمیزه حاصل کمتر خواهد شد. بنابراین، گرانی آمیزه پلی اتیلن - نشاسته نسبت به آمیزه پلی اتیلن - نشاسته - پلی کاپرولاکتون بیشتر است و در نتیجه گشتاور قبل از اضافه کردن پیش پلیمر بیشتر از گشتاور بعد از افزودن پیش پلیمر به مذاب است.

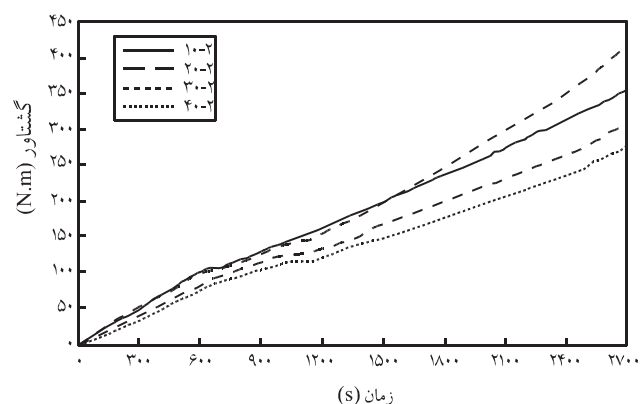
در واقع با استفاده از داده‌های گشتاور می توان از افزایش یا کاهش گرانی آمیزه بعد از اضافه کردن هر جزء اطلاع حاصل کرد و چگونگی تغییر گشتاور اختلاط را در هر مرحله مشاهده کرد. همچنین، شدت اختلاط مواد و اینکه فازها چقدر می توانند در هم نفوذ کنند و پراکنش بهتری داشته باشند، قابل بررسی است. هموار شدن منحنی گشتاور (ناحیه plateau) بیانگر حالت اختلاط است که بعد از گذشت مدت زمان مناسب برای تثبیت و یکنواخت شدن اختلاط، پراکنش و اختلاط خوبی بدست می آید.

در نهایت، نتایج اختلاطی خوب بعد از مدت زمانی مناسب، در خواص مکانیکی یکنواخت آمیزه‌های حاصل (که در بخشهای بعد بحث شده است) مؤثر است که شکل شناسی آمیزه‌ها، پراکنش و اختلاط مناسب را تأیید می کند.

سطح زیر منحنی گشتاور-زمان بیانگر گشتاور کلی است و با مقدار انرژی مصرفی برای فرورش مواد ارتباط مستقیم دارد [۱۴]. بنابراین، با گشتاور بیشتر یا زمان طولانی تر برای رسیدن به گشتاور ثابت، مقدار گشتاور کلی و در نتیجه انرژی مصرفی اختلاط بیشتر می شود. در نمونه‌های با درصد نشاسته بیشتر، ارتفاع پیک ذوب کمتر می شود و گشتاور نهایی نیز به مقادیر کمتری کاهش می یابد. بنابراین، با کاهش گشتاور نهایی، سطح زیر منحنی نمودارهای گشتاور - زمان نیز کاهش یافته و گشتاور کلی (و مقدار انرژی مصرفی) کمتر می شود. در جدول ۲ مقادیر گشتاور، گشتاور کلی اختلاط و دمای نهایی مذاب برای آمیزه‌های گروه ۲ آمده است.



شکل ۴ نمودار تغییر دمای مذاب آمیزه‌های گروه ۲ نسبت به زمان.



شکل ۵ منحنی گشتاور کلی آمیزه‌های گروه ۲ نسبت به زمان.

اگر گشتاور آمیزه‌های گروه ۲ بررسی شود (تا دقیقه ۱۰ یعنی تا مرحله‌ای که فقط مذاب پلی اتیلن و نشاسته در محفظه در حال اختلاط است و هنوز پلی کاپرولاکتون منتهی به NCO به آنها اضافه نشده است) در شکل ۳ مشاهده می شود که با افزایش درصد نشاسته در آمیزه‌ها، گشتاور کاهش می یابد. این موضوع به این دلیل است که وقتی مقدار نشاسته در آمیزه‌ها زیاد می شود به عبارتی مقدار پلی اتیلن در آمیزه‌ها کم می شود گرانی آمیزه‌ها کمتر شده، بنابراین گشتاور مصرفی دستگاه برای اختلاط کاهش می یابد.

بعد از این زمان PCL-NCO وارد محفظه دستگاه هک می شود و چون این پلی کاپرولاکتون دارای دمای ذوب و گرانی بسیار کمی است، به سرعت ذوب شده، باعث کاهش ناگهانی گشتاور به علت سرخوردن مذاب روی تیغه‌های چرخنده می شود. اما، در همین لحظه دوباره گشتاور بطور ناگهانی افزایش یافته، به تعادل می رسد. از این زمان به بعد PCL-NCO (پلی کاپرولاکتون) بتدریج درون ماتریس پلی اتیلن

جدول ۲ مقادیر گشتاور، گشتاور کلی و دمای نهایی آمیزه‌های گروه ۲.

کد آمیزه	گشتاور نهایی (Nm)	گشتاور کلی (Nm.min)	دمای نهایی (°C)
۱۰-۲	۱۱	۳۹۷	۱۶۰
۲۰-۲	۸۳	۳۵۶	۱۵۶
۳۰-۲	۶/۹	۳۰۷	۱۵۴
۴۰-۲	۶/۳	۲۷۷	۱۵۱

دمای مذاب محفظه اختلاط در  $140^{\circ}\text{C}$  تنظیم شد. ولی، به دلیل اثر اصطکاک ایجاد شده در طول اختلاط، گرما اندوزی (heat build-up) بوجود می‌آید و دمای مذاب آمیزه‌های پلی اتیلن - نشاسته قبل از افزودن پلی کاپرولاکتون به  $156-159^{\circ}\text{C}$  و پس از افزودن پلی کاپرولاکتون به  $151-160^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد. با بررسی دمای نهایی مذاب آمیزه‌های گروه ۲، مشخص می‌شود که با افزایش مقدار نشاسته، دمای نهایی کاهش می‌یابد، زیرا مقدار پلی اتیلن از آمیزه ۲-۱۰ تا ۲-۴۰ کاهش می‌یابد، بنابراین، گرانی کمی می‌شود و به دنبال آن اصطکاک بین مواد و مولکولها کمتر شده، دمای مذاب کاهش می‌یابد (جدول ۲).

برای آمیزه‌های گروه ۱ نیز با افزایش مقدار نشاسته گشتاور نهایی (که به تعادل رسیده است) کاهش یافته، بنابراین گشتاور کلی نیز کم می‌شود و به علت وجود اصطکاک حین اختلاط، دمای نهایی مذاب نیز به بیشتر از دمای تنظیم شده ( $140^{\circ}\text{C}$ ) مخلوط کن می‌رسد.

### شکل شناسی آمیزه‌ها

مطالعه شکل شناسی محصول نهایی در آمیزه‌های پلیمری، به دلیل وابستگی اکثر خواص به ویژه خواص مکانیکی به آن، ضروری است. در آمیزه‌های گروه ۱ که فقط پلی اتیلن و نشاسته دارند، مشاهده می‌شود در سطح شکست این آمیزه‌ها، دانه‌های نشاسته که در ماتریس پلی اتیلن پخش شده‌اند، بخوبی قابل تشخیص‌اند (شکل ۶). اندازه این دانه‌ها بطور متوسط  $20-15\text{ m}$  است و بعد از شکست سطح مقطع، حفره‌هایی مشاهده می‌شود که مربوط به جدا شدن دانه‌های نشاسته‌ای است که بطور آزاد و بدون برهمکنشی با ماتریس پلی اتیلن در آن جای گرفته‌اند و به راحتی از ماتریس پلی اتیلن جدا می‌شوند. این واقعیت با وجود پراکنش خوب، باعث جدایی فازهای پلی اتیلن و نشاسته می‌شود که در نتیجه منجر به تضعیف خواص کششی در این آمیزه‌ها می‌شود. شایان ذکر است که چسبندگی بین پلی اتیلن و دانه‌های نشاسته بسیار ضعیف است و دو پلیمر کاملاً ناسازگارند. کشش بین سطحی بسیار زیاد منجر

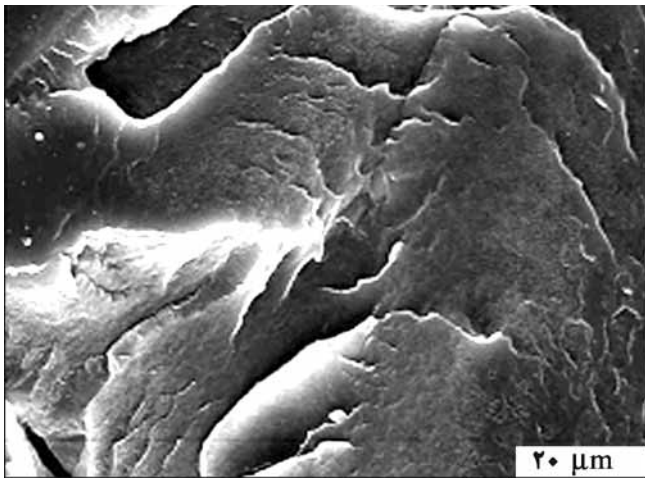
به جدایی فاز دو پلیمر می‌شود. ماتریس پلی اتیلن، سطح آبدوست نشاسته را بخوبی دربر نمی‌گیرد، زیرا پلی اتیلن آبگریز است و این اختلاف در آبدوستی و آبگریزی این دو پلیمر باعث چسبندگی بین سطحی ضعیف آنها می‌شود.

در آمیزه‌های گروه ۲، با افزودن پلی کاپرولاکتون پیش پلیمر به آمیزه پلی اتیلن - نشاسته، مخلوط کاملاً یکنواختی بدست می‌آید و ذرات نشاسته بخوبی درون ماتریس پخش می‌شوند. زنجیره‌هایی از پلی کاپرولاکتون که شانس واکنش با سطح نشاسته را دارند با پوشش دادن سطح این ذرات باعث کاهش آبدوستی نشاسته می‌شوند. همچنین، بعضی از زنجیره‌های پلی کاپرولاکتونی پیوند خورده می‌توانند به درون ماتریس پلی اتیلن نفوذ کنند و گیرهای بین مولکولی (intermolecular locking) ایجاد کنند که نتیجه آن کاهش در کشش بین سطحی دو پلیمر و توزیع بهتر ذرات در آمیزه‌های گروه ۲ است (شکل ۷). بخشی از پلی کاپرولاکتونهاى منتهی به دی ایزوسیانات که موفق به واکنش با سطح نشاسته نشده‌اند، به شکل ذرات کاملاً ریز در ماتریس پلی اتیلن نفوذ کرده، در آن پخش می‌شوند. همچنین، ذرات نشاسته پیوند خورده با زنجیره‌های پلی کاپرولاکتون، تمایل کمتری به تجمع ذرات در کنار هم دارند، پس پراکنش نیز بهتر می‌شود.

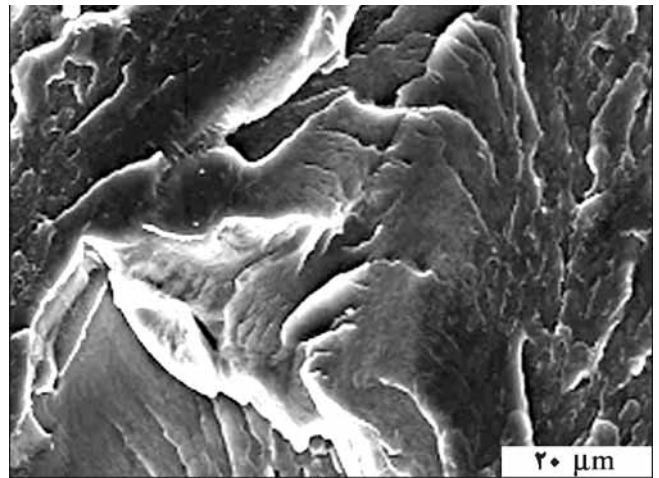
در آمیزه‌های گروه ۲، با افزایش مقدار نشاسته (ضمن ثابت بودن مقدار پلی کاپرولاکتون منتهی به NCO در همه آمیزه‌ها) به علت افزایش تعداد ذرات نشاسته در ماتریس پلی اتیلن، احتمال واکنش گروه‌های واکنشگر PCL-NCO، با آنها بیشتر است.

### خواص مکانیکی

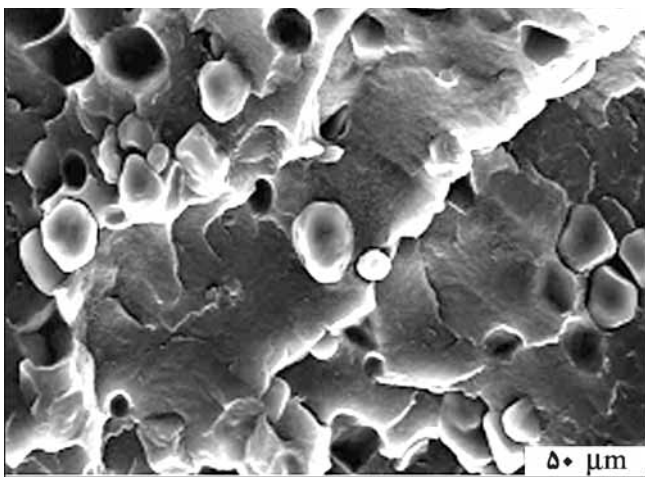
استحکام کششی آمیزه‌های گروه ۱ و ۲ در شکل ۸ آورده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود که در آمیزه‌های گروه ۱ با افزایش مؤلفه زیست تخریب پذیر (نشاسته) استحکام کششی کاهش می‌یابد و همچنین کرنش در شکست آمیزه‌های گروه ۱ با افزایش مؤلفه زیست تخریب پذیر نیز کاهش می‌یابد (شکل ۹). دلیل موضوع این است که چون ذرات نشاسته آبدوست هستند، وقتی در ماتریس پلی اتیلن آبگریز جای می‌گیرند، نمی‌توانند بخوبی به ماتریس بچسبند، بنابراین در بین دو فاز سطح مشترک ضعیفی تشکیل می‌شود که وقتی ماده در تنش قرار می‌گیرد، در اطراف ذرات پراکنده، تمرکز تنش بسیار زیادی ایجاد می‌شود و ماده نمی‌تواند به اندازه کافی تحمل کشیده شدن را داشته باشد، پس طول منطقه کشش سرد (cold drawing) کمتر می‌شود. چون پلی اتیلن ماده‌ای کاملاً چقرمه است و در مقایسه با نشاسته که ماده‌ای شکننده است، پس آمیختن نشاسته با پلی اتیلن، همان‌طور که انتظار



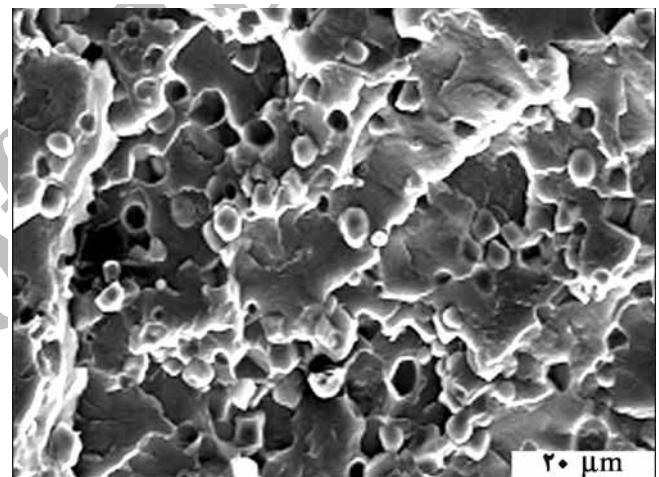
(ب)



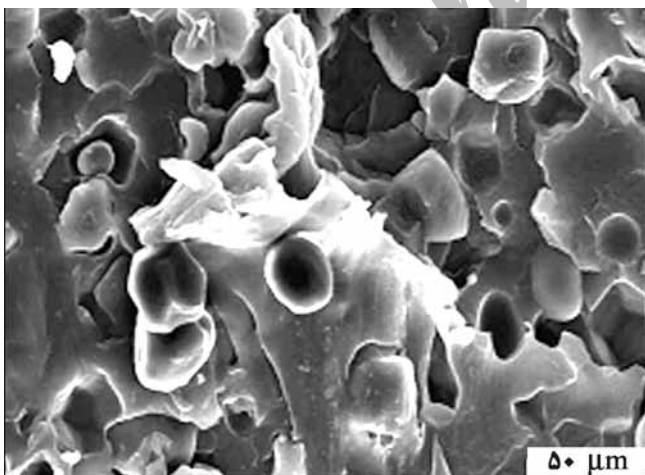
(الف)



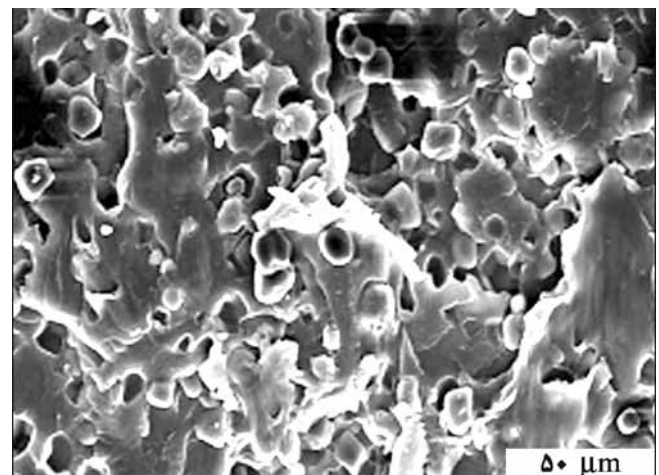
(د)



(ج)

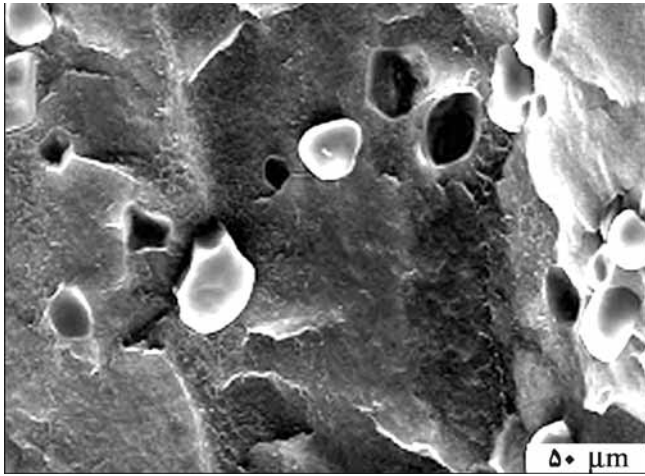


(ه)

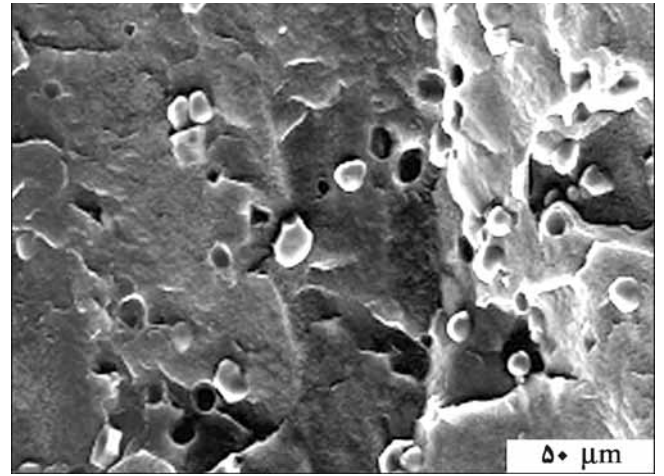


(و)

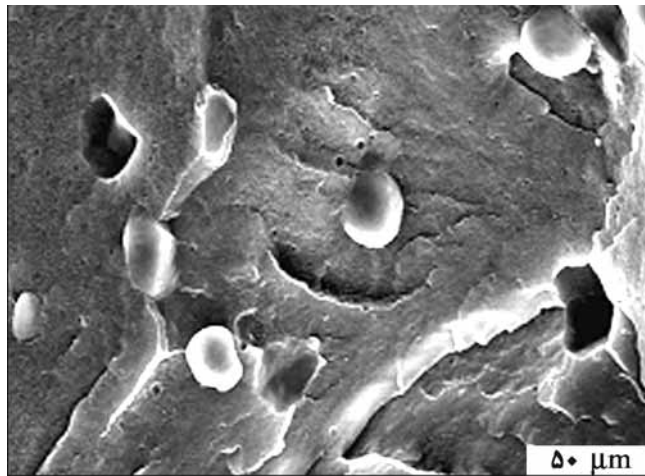
شکل ۶ تصاویر SEM پلی اتیلن و آمیزه‌های مختلف تهیه شده: پلی اتیلن (الف) بزرگنمایی ۵۰۰ و (ب) بزرگنمایی ۱۰۰۰، آمیزه ۸۰/۲۰ از پلی اتیلن و نشاسته (ج) بزرگنمایی ۵۰۰ و (د) بزرگنمایی ۱۰۰۰ و آمیزه ۷۰/۳۰ از پلی اتیلن و نشاسته (و) بزرگنمایی ۵۰۰ و (ه) بزرگنمایی ۱۰۰۰.



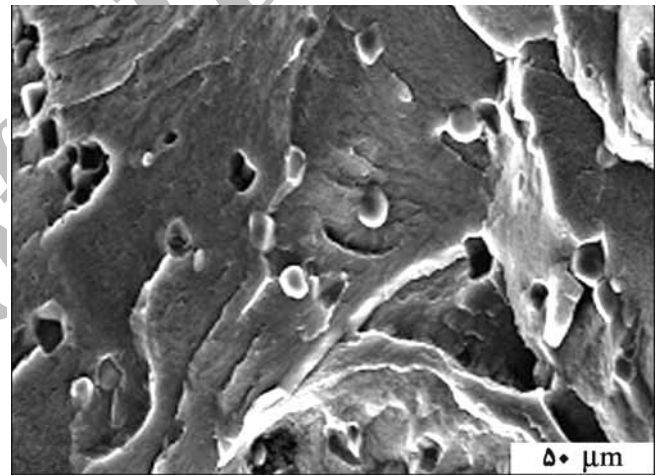
(ب)



(الف)

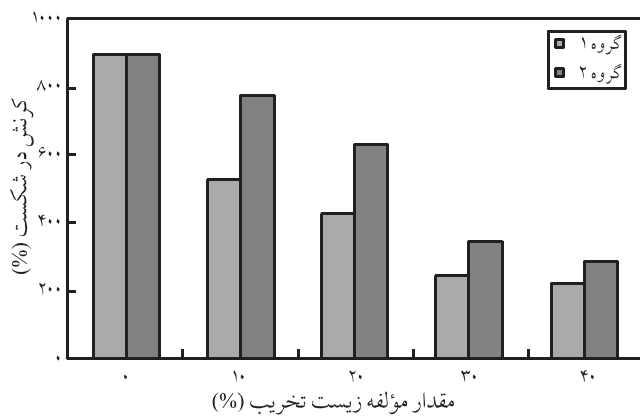


(د)

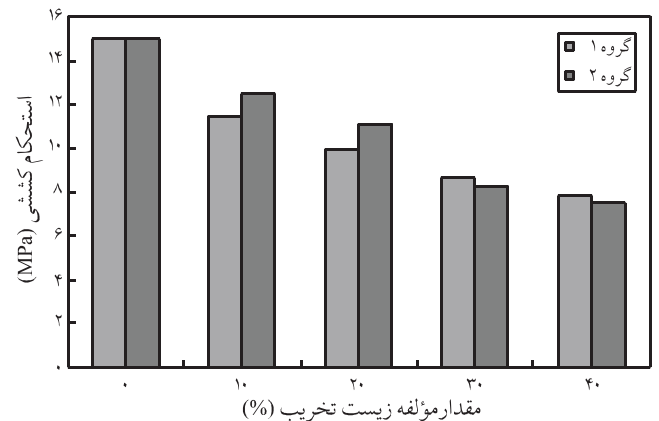


(ج)

شکل ۷ تصاویر SEM آمیزه های مختلف تهیه شده: آمیزه ۹۰/۱۰ از پلی اتیلن و نشاسته (الف) بزرگنمایی ۵۰۰ و (ب) بزرگنمایی ۱۰۰۰ و آمیزه ۹۰/۵/۵/۴/۵ (ج) بزرگنمایی ۵۰۰ و (د) بزرگنمایی ۱۰۰۰.



شکل ۹ درصد کرنش در شکست آمیزه ها برحسب مقدار مؤلفه زیست تخریب پذیر.



شکل ۸ استحکام کششی آمیزه ها برحسب مقدار مؤلفه زیست تخریب پذیر.



روند دیگر قابل ملاحظه این است که در گروه ۲ نیز با افزایش مؤلفه زیست تخریب پذیر به علت جایگزینی بخشی از پلی اتیلن با مؤلفه‌های زیست تخریب پذیر، خواص کششی کاهش می‌یابد. بطور کلی وجود کاپرولاکتون پیش پلیمر در سیستم باعث می‌شود که حین کشیده شدن، ساز و کار شکست طوری پیش برود که ترکهای ریز تشکیل شده با سرعت کمتری رشد کنند، پس آمیزه‌ها در کرنش بیشتری (در مقایسه با گروه ۱) می‌شکنند.

### نتیجه گیری

با هدف تهیه پلی اتیلن زیست تخریب پذیر، آمیزه‌های پلی اتیلن - نشاسته (گروه ۱) تهیه شد، در گروه دیگری (گروه ۲) از آمیزه‌ها بخشی از مقدار نشاسته با پلی کاپرولاکتون منتهی به دی ایزوسیانات جایگزین شد. پلی کاپرولاکتون پیش پلیمر از واکنش پلی کاپرولاکتون دیول و هگزامتیلن دی ایزوسیانات تهیه و با طیف سنجی FTIR این واکنش تأیید شد. با بررسی فرایند اختلاط آمیزه‌ها مشخص شد که گشتاور اختلاط آمیزه‌ها بعد از افزودن پلی کاپرولاکتون به مخلوط کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار نشاسته، گشتاور نهایی و گشتاور کلی کمتر می‌شود و دمای نهایی مذاب همه آمیزه‌ها بیشتر از دمای تنظیم شده است.

شکل شناسی سطح شکست آمیزه‌ها نشان می‌دهد که ذرات ریز نشاسته درون ماتریس پلی اتیلن کاملاً پخش می‌شوند و با توجه به عدم سازگاری نشاسته و پلی اتیلن، حین شکست، دانه‌های نشاسته از ماتریس جدا شده، به شکل حفراتی در ماتریس اثر بجای می‌گذارند. یعنی شکست در سطح مشترک ضعیف دو فاز اتفاق می‌افتد و آمیزه‌هایی که دارای پلی کاپرولاکتون پیش پلیمر هستند به علت پیوند خوردن بعضی از دانه‌های نشاسته با پیش پلیمر، ناصاف و آگریز می‌شوند و تمایل آنها به پلی اتیلن بیشتر شده، توزیع آنها بهتر می‌شود.

نتایج آزمونهای خواص کششی نشان می‌دهد که با افزودن نشاسته به پلی اتیلن، استحکام کششی و درصد کرنش در شکست کاهش می‌یابد. اما، جایگزینی درصدی از مقدار نشاسته با پلی کاپرولاکتون پیش پلیمر درصد کرنش در شکست آمیزه‌ها بهبود یافته، استحکام کششی تا آمیزه‌های دارای ۲۰ درصد مؤلفه زیست تخریب پذیر نیز بهبود می‌یابد.

### مراجع

1. Albertson A.C., Barenstedt C., Karlsson S. and Lindberg T., Degradation Product Pattern and Morphology Changes as Means to Differentiate Abiotically and Biotically Aged Degrad-

می رود باعث شکنندگی آمیزه می‌شود، زیرا چسبندگی این ذرات پودری با پلی اتیلن بسیار کم است و هیچ پلی بین دو فاز وجود ندارد که تنش اعمالی را از پلی اتیلن به نشاسته انتقال دهد. پس، به علت تمرکز زیاد تنش در سطح ذرات پودر نشاسته، نمونه‌ها به افزایش تنش حساس می‌شوند و در تنشهای کمتری نسبت به پلی اتیلن می‌شکنند و درصد کرنش در شکست کاهش می‌یابد.

در شکلهای ۸ و ۹ استحکام کششی و درصد کرنش در شکست آمیزه‌های گروه ۲ نیز نشان داده شده است. با مقایسه خواص گروههای ۱ و ۲ مشاهده می‌شود که وجود پلی کاپرولاکتون پیش پلیمر خواص را بهبود داده است. همان طور که ذکر شد، بعضی از زنجیرهای پلی کاپرولاکتون روی سطح نشاسته پیوند می‌خورند و بدین ترتیب آگریزی نشاسته افزایش یافته، تمایل آن به پلی اتیلن نسبت به قبل بیشتر می‌شود، پس درون ماتریس پلی اتیلن بهتر جای می‌گیرد و نیز چون سطح دانه‌های نشاسته صاف است، پیوستگی این دانه‌ها به ماتریس پلی اتیلن قوی نیست. همچنین، عدم چسبندگی در سطح مشترک دو فاز، باعث ایجاد نقص شده، دلیل اصلی وقوع شکست زودرس در تنش و کرنش کمتر است. اما، وقتی سطح نشاسته با ورود پلی کاپرولاکتون کمی زیر و ناصاف شده و نیز زنجیرهای پلی کاپرولاکتون سطح آن به درون زنجیر ماتریس پلی اتیلن نفوذ کند، گره خوردگیهایی ایجاد کرده، گیرهای بین مولکولی را باعث می‌شود و بدین ترتیب کشش بین سطحی دو فاز نشاسته و پلی اتیلن کم شده، فصل مشترک قویتری ایجاد می‌شود که باعث انتقال تنش از ماتریس به ذرات نشاسته می‌شود. ممکن است بخشی از پلی کاپرولاکتون منتهی به دی ایزوسیانات شانس واکنش با سطح نشاسته را نداشته باشد، این بخش از پیش پلیمر درون ماتریس پلی اتیلن پخش و ریز می‌شوند و به داخل آن نفوذ کرده، در آن جای می‌گیرند و هنگام کشش باعث لغزش بیشتر زنجیرها روی هم می‌شوند. استحکام کششی آمیزه‌های گروه ۲ در ۳۰ و ۴۰ درصد مؤلفه زیست تخریب پذیر نسبت به گروه ۱ اندکی کاهش یافته ولی، درصد کرنش در شکست افزایش یافته است، یعنی در کل ماده نرمتر شده است. همچنین، علت افزایش درصد کرنش در شکست آمیزه‌های گروه ۲ نسبت به آمیزه‌های گروه ۱ این است که زنجیرها می‌توانند لغزش داشته باشند و قبل از شکست، اتلاف انرژی داشته، بیشتر کشیده شوند و در کرنشهای بیشتری پاره شوند.

able Polyethylene, *Polymer*, **36**, 3075-3083, 1995.

2. Villar M.A., Thomas E.L. and Armstrong R.C., Rheological Properties of Thermoplastic Starch and Starch/Poly (ethylene-

- co-vinyl alcohol) Blends, *Polymer*, **36**, 1869-1876, 1995.
3. Vaidya V.R. and Bhattacharya M., Properties of Blends of Starch and Synthetic Polymers Containing Anhydride Groups, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 617-628, 1994.
  4. Koenig M.F. and Huang S.J., Biodegradable Blends and Composites of Polycaprolactone and Starch Derivatives, *Polymer*, **36**, 1877-1882, 1995.
  5. Lawrence S.S.T. , Wali P.S. and Willet J. L., Starch-Filled Ternary Polymer Composites. I: Dynamic Mechanical Properties, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1250-1260, 2003.
  6. Raj B. and Sankar U.K., Low Density Polyethylene/Starch Blend Films for Food Packaging Applications, *Adva. Polym. Technol.*, **23**, 32-45, 2004.
  7. Rodriguez-Gonzalez F. J., Ramsay B. A. and Favis B. D., High Performance LDPE/Thermoplastic Starch Blends: a Sustainable Alternative to Pure Polyethylene, *Polymer*, **44**, 1517-1528, 2003.
  8. Griffin G.J.L., Synthetic Resin Sheet Material, *US Pat.* 4,021,388, 1977.
  9. Kim M. and Lee S., Characterization of Crosslinked Potato Starch and Starch Filled Linear Low Density Polyethylene Films, *Carbohydrate Polym.*, **50**, 331-337, 2002.
  10. Thakore I.M. and Desai S., Sarawade B.O. and Devi S., Studies on Biodegradability, Morphology and Thermomechanical Properties of LDPE/Modified Starch Blends, *Eur. Polym. J.*, **37**, 151-160, 2001.
  11. Bikiaris D., Aburte J., Alric I., Borredon E., Botev M., Betchev C. and Panayiotou C., Mechanical Properties and Biodegradation of LDPE Blends with Fatty-Acid Esters of Amylase and Starch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1089-1100, 1999.
  12. Shorgen R.L., Greene R.V. and Wu Y.V., Complex of Starch Polysaccharides and Poly (ethylene-co-acrylic acid): Structure and Stability in Solution, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1701-1709, 1991.
  13. Fanta G.F., Swanson C.L. and Doan W.M., Complexing between Starch and Poly (ethylene-co-acrylic acid): a Comparison of Starch Varieties and Complexing Condition, *Carbohydrate Polym.*, **17**, 51-58, 1992.
  14. Chandra R. and Rustgi R., Biodegradation of Maleated Linear Low-density Polyethylene and Starch Blends, *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 185-202, 1997.
  15. Wang L.W. Sun Y.J.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**, 2904-2911, 2003.
  16. Matzinos P., Bikiaris D., Kokkou S. and Panayiotou C., Processing and Characterization of LDPE/Starch Product, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2548-2557, 2001.
  17. Yoo I.K., 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**, 767-776, 2002.

Arch