

بررسی تخریب نوری - زیستی فیلمهای پلی اتیلنی پر شده با نشاسته در شرایط جوی تهران

Investigation of Photo-biodegradation of Starch-filled Polyethylene Films
under the Environmental Conditions of Tehran

فرانک نعیمیان*، فرح خویلو، نسرین شیخ، اعظم اخوان، سرور حسن پور، مصطفی سهراب پور

تهران، سازمان انرژی اتمی ایران، مرکز تابش گاما، صندوق پستی ۱۱۳۶۵/۳۴۸۶

دریافت: ۸۴/۱۰/۵، پذیرش: ۸۵/۴/۱۴

چکیده

هدف از این پژوهش، ساخت فیلمهای پلیمری زیست تخریب پذیر برای مصارف بسته بندی، از نظر کاهش آلودگیهای محیطی ناشی از ضایعات پلاستیکی است. در این پژوهش، تخریب فیلمهای پلیمری در شرایط آب و هوایی تهران بررسی شده است. پلیمر مورد بررسی پلی اتیلن سبک است که با دو درصد متفاوت نشاسته گندم، مالئیک انیدرید، گلیسیرول و سامانه اکسیایار دارای اولئیک اسید، بنزوئیل پروکسید و آهن (III) استئارات فرایند شده است. برای این منظور دو پیمانیه اصلی از مواد یاد شده به وسیله مخلوط کن دو غلتکی در 190°C تهیه شد. سپس، پیمانیه های اصلی با پلی اتیلن تجاری مخلوط شده، آمیخته های ۱ و ۲ با مقادیر ۱/۲ و ۶/۴ درصد نشاسته آماده شدند. از پلی اتیلن تجاری (به عنوان کنترل) و آمیخته های ۱ و ۲ به کمک قالبگیری فشاری در 130°C فیلم تهیه شد. در مرحله بعدی فیلمهای ساخته شده در معرض شرایط جوی، دفن در خاک و ترکیب شرایط جوی - خاک قرار گرفتند. آثار تخریبی ناشی از قرارگیری فیلمها در این سه محیط با اندازه گیری مقاومت کششی، از دیاد طول تا پارگی، شاخص کربونیل، جذب آب و کاهش وزن و مشاهدات میکروسکوپی بررسی شده است. بررسیهای میکروبی به وسیله نحوه رشد قارچ *Penicillium Asymmetrica*، به عنوان گونه غالب موجود در خاک مورد استفاده، روی فیلمهای کنترل و نمونه ارزیابی شد. نتایج نشان می دهد که بکار بردن این سامانه اکسیایار همراه با ۶/۴ درصد نشاسته گندم در شرایط ترکیبی جوی - خاک سرعت تخریب فیلمهای ساخته شده از پلی اتیلن سبک تجاری را به نحوی مطلوب افزایش می دهد.

واژه های کلیدی

تخریب نوری - زیستی،
پلی اتیلن پر شده با نشاسته،
شرایط جوی، دفن در خاک،
بررسی میکروبی

مقدمه

باعث تخریب پلیمرها می شوند. بنابراین، به طور معمول در فرمولبندی ساخت پلیمرها از مواد پایدارکننده نسبت به دما و نور استفاده می شود. حال وقتی این پلیمرها برای مصارفی مانند ظروف یکبار مصرف و پوششهای بسته بندی بکار گرفته می شوند، پس از مدت

یکی از مشکلات جوامع امروزی با توجه به رشد روز افزون جمعیت و گسترش صنایع پلیمری، به ویژه صنایع بسته بندی، افزایش زباله های جامد پلاستیکی است. از آنجا که هنگام ساخت پلیمرهای تجاری مواد اکسید شده ای بوجود می آیند که در موقع مصرف

Key Words

photo-biodegradation,
starch-filled polyethylene,
environmental conditions, soil burial,
microbial investigation

با نشاسته همچنان ادامه دارد. افزودن ترکیبات خود اکسنده نظیر روغنهای سیر نشده نیز راهکار دیگری است [۱۲].

در این پژوهش، با توجه به کارهای قبلی انجام شده، ساخت آمیخته‌های پلی اتیلنی به وسیله ترکیبی از افزودنیهای مؤثر مثل فعال کننده‌های نوری، روغنهای سیر نشده، ترکیبات فلزی واسطه و نشاسته گندم انجام شده است. از آنجا که کاهش بیش از حد خواص کششی فیلمهای پلی اتیلنی با افزایش درصد نشاسته مصرفی به اثبات رسیده است، در این پژوهش صرفاً از مقدار کم نشاسته (۱/۲ و ۶/۴ درصد) استفاده شده است. همچنین، رفتار تخریب پذیری این آمیخته‌ها در شرایط جوی تهران، دفن در زیر خاک، ترکیب شرایط جوی و دفن در زیر خاک و آزمون تسریعی قرارگیری در محیط میکروبی بررسی و با پلی اتیلن خالص مقایسه شده است. قرارگیری نمونه‌ها در شرایط ترکیبی جوی - خاک به منظور شبیه سازی با شرایط کاربرد کیسه‌های پلی اتیلنی است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی اتیلن سبک با شاخص جریان مذاب $0.75 \text{ g}/10 \text{ min}$ (190°C و $2/16 \text{ kg}$) و چگالی $0.918 \text{ g}/\text{cm}^3$ تولید شده در پتروشیمی بندرامام و نشاسته گندم محصول شرکت آرد، نشاسته و گلوکوز یاسوج استفاده شده است. نشاسته تهیه شده قبل از اختلاط خشک شد و رطوبت آن به ۳ درصد کاهش یافت. آهن (III) استنارات به عنوان عامل اکسنده، با افزودن آهن (III) کلرید به استناریک اسید در 80°C تهیه شد. مالئیک انیدرید به عنوان عامل اتصال، بنزوئیل پروکسید به عنوان شروع کننده رادیکالی، گلیسیرویل به عنوان نرم کننده، اولئیک اسید به عنوان کاتالیزور اسید لوئیس تهیه شده از شرکت Merck آلمان و استون صنعتی به عنوان عامل خیس کننده بکار گرفته شد.

دستگاهها

در این پژوهش، مخلوط کن دوغلتکی، پرس مدل Collin، طیف سنج زیر قرمز Bruker مدل ۴۵-IFS، میکروسکوپ الکترونی Philips مدل XL ۳۰ و دستگاه کشش Zwick مدل ۱۴۲۵ بکار گرفته شد.

روشها

تهیه آمیخته

با انتخاب دو درصد متفاوت از نشاسته (۷ و ۳۷ درصد) پیمانه‌های اصلی ۱ و ۲ تهیه شدند. برای این منظور نشاسته، مالئیک انیدرید، اولئیک اسید،

کوتاهی وارد چرخه زباله شهری شده و به علت داشتن مواد پایدار کننده مدت زمان زیادی طول می کشد تا از بین بروند [۱-۳].

رفتار ایده‌آل برای پلیمر تخریب پذیر تجاری بدین شکل است که محصول باید در ابتدا محکم، بادوام و منعطف باشد تا بتواند تنشهای وارد شده در شرایط کار را تحمل کند. در مرحله دوم باید بعد از دور ریختن در شرایط محیطی تجزیه فیزیکی شده، از نظر شیمیایی تبدیل به کربوکسیلیک اسید، الکل، آلدهید یا هیدروکسی اسیدها شود که به طور معمول در طبیعت یافت می شوند. در مرحله سوم، پلیمر به وسیله ریز موجودات زنده محیطی تبدیل به زیست توده (biomass)، کربن دیوکسید و آب شده، چرخه زیستی کامل می شود [۴].

تاکنون روشهای مختلفی برای تخریب پذیر کردن پلاستیکها بکار گرفته شده است. برای اولین بار در اوایل دهه ۱۹۷۰ از نشاسته به عنوان پرکننده برای پلی اتیلن به منظور افزایش زیست تخریب پذیری محصولات ساخته شده از این پلیمر استفاده شد [۵]. در سال ۱۹۷۹ برای افزایش سرعت تخریب پذیری پلی اتیلن در برابر نور خورشید، روش پیوندزنی مونومرهای کتونی روی زنجیر پلیمر بکار گرفته شد. به دلیل ساختار شیمیایی مولکولهای پلی اتیلن، تعداد کمی از پلیمرها برای پیوندزنی با پلی اتیلن سازگاری نشان می دهند. ولی، پیوندزنی مونومرهای کتونی با پلی اتیلن از سازگاری خوبی برخوردار است [۶].

پژوهشگرانی در سال ۱۹۹۶ نشان دادند که سامانه اکسایار (prooxidant) دارای پلی اتیلن، کوپلیمر استیرن - بوتادی ان و منگنزاستارات به همراه نشاسته ذرت، پلی اتیلن را نسبت به تخریب گرمایی و نوری حساستر می کند [۷]. پژوهشهای زیادی اثر سامانه‌های اکسایار دارای ترکیبات فلزی واسطه مثل منگنزاستارات را بر تسریع تخریب پلی اتیلن نشان می دهند [۸،۹]. اکسایارها، رادیکالهای آزادی تولید می کنند که با حمله به ساختار مولکولی زنجیرهای پلی اتیلن منجر به واکنشهای خود اکسایشی می شوند. شکست زنجیر ترجیحاً در پیوندهای ضعیف مثل پیوندهای سیر نشده روی می دهد. با انتخاب سامانه اکسایار مناسب می توان وزن مولکولی را چنان به سرعت کاهش داد تا برای زیست تخریب پذیر شدن مناسب باشد.

در سالهای بعد افزودن مواد پرکننده مثل نشاسته نیز برای زیست تخریب پذیر کردن پلیمرها در غلظتهای مختلف و در ترکیب با سامانه‌های اکسایار متفاوت بررسی شد [۱۰، ۱۱].

زمانی که محصول ساخته شده از پلیمر پر شده با نشاسته پس از مصرف دور ریخته می شود، در چرخه زباله شهری، نشاسته موجود در پلیمر به عنوان منبع غذایی مورد استفاده باکتریها، قارچها، مخمرها و آنزیمها قرار گرفته، در نتیجه منجر به خرد شدن پلیمر و محوشدن شکل اولیه آن می شود. اما، هنوز پلیمرهای خرد شده وزن مولکولی زیادی دارند. پژوهشها برای بهبود کارایی تخریب پذیری در سامانه‌های پر شده

تخریب زیستی مورد استفاده قرار گرفت. بررسی میکروبی مطابق استانداردهای ASTM G ۲۲-۷۶ و D ۵۲۴۷-۹۲ انجام شد.

روشهای اندازه گیری

طیف سنجی FTIR

تغییرات ایجاد شده در ساختار شیمیایی پلیمر و تشکیل گروههای اکسیژن دار در فواصل زمانی معین، با قراردادی نمونه ها در شرایط مختلف به وسیله طیف سنج زیرقرمز اندازه گیری شد. تغییرات کربونیل با بررسی تغییرات جذب در ناحیه 1716 cm^{-1} مطالعه شد. برای کاهش خطای ناشی از ضخامت نمونه پیک 1895 cm^{-1} مربوط به جذب پیوند CH به عنوان پیک مرجع انتخاب و مقدار جذب هر گروه با تقسیم عدد جذب آن گروه به عدد 1895 cm^{-1} معین شد.

آزمون کشش

خواص کششی نمونه ها مطابق استاندارد ASTM D ۸۸۲-۹۵a به وسیله دستگاه کشش با سرعت کشش 50 mm/min در دمای محیط اندازه گیری شد، تا درصد ازدیاد طول تا پارگی و مقاومت کششی نمونه ها در شرایط مختلف تخریب بررسی شود.

مقدار جذب آب

از هر فرمولبندی سه نمونه در گرمخانه خلأ به مدت ۶ h در دمای 50°C قرار داده شد. پس از سرد شدن در خشکانه، نمونه ها توزین شده، در ظرف محتوی آب مقطر در دمای 23°C قرار گرفتند. نمونه ها به طور هفتگی به مدت ۴ هفته از آب خارج شده، پس از حذف آب سطحی آنها با پارچه، توزین و مجدداً در آب قرار گرفتند. مقدار جذب آب نمونه ها با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\text{درصد جذب آب} = [(W_w - W_0)/W_0] \times 100 \quad (1)$$

در این معادله W_0 وزن نمونه خشک و W_w وزن نمونه پس از جذب آب است.

کاهش وزن نمونه های خارج شده از خاک

نمونه هایی که به طور ماهانه از خاک برداشته شدند، پس از شستشو توزین شده، سپس مقدار کاهش وزن نمونه ها محاسبه شد.

مشاهده ساختار میکروسکوپی نمونه ها

به منظور بررسی ساختار میکروسکوپی، سطح نمونه های فیلم اولیه،

بنزوئیل پروکسید، گلیسرول و آهن (III) استئارات هر یک با غلظتی کمتر از ۲ درصد به وسیله استون (به مقدار تجربی) مخلوط شده، سپس دانه های پلی اتیلن حین همزدن به این محلول آغشته شدند. این دانه های آغشته به کمک مخلوط کن دو غلتکی در 190°C فرایند شده، با آسیاب به ذرات کوچک ($0/5 \text{ cm}$) تبدیل شدند. پیمانه های اصلی به مدت ۲۴ h در گرمخانه خلأ با دمای 80°C خشک شدند، سپس به نسبت ۱۷ درصد با پلی اتیلن پودر شده به شکل خشک مخلوط شدند تا آمیخته های ۱ و ۲ با مقادیر ۱/۲ و ۶/۴ درصد نشاسته تهیه شوند.

تهیه فیلم

فیلمهایی به ضخامت $0/17 \text{ mm}$ از پلی اتیلن خالص و هر یک از آمیخته های ۱ و ۲ به وسیله دستگاه پرس در دمای 130°C تهیه، سپس در آب سرد خنک شدند. از فیلمهای بدست آمده نوارهایی به ابعاد $15 \times 70 \text{ mm}^2$ بریده شده، در محیطهای تخریب مختلف قرار گرفتند.

قراردهی نمونه ها در محیطهای تخریب

قراردهی در معرض شرایط جوی

در این آزمون نمونه ها از ماه اسفند تا مرداد، به مدت ۵ ماه، در معرض تابش نور آفتاب تهران به سمت جنوب، در زاویه 45° قرار گرفتند.

قراردهی در زیر خاک

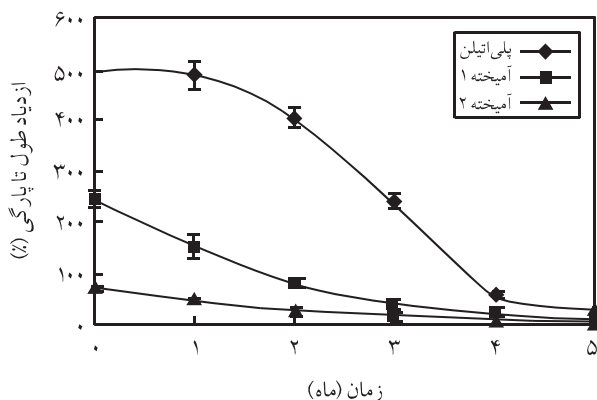
تعداد دیگری از نمونه ها پس از توزین به شکل افقی در زیر خاک قرار داده شدند. خاک مورد استفاده خاک باغچه بوده، ارتفاع خاک در روی نمونه ها و زیر آنها به ترتیب ۱۰ و ۵ cm بوده است. شایان ذکر است که خاک باغچه محتوی نمونه ها در جعبه هایی در محیط آزمایشگاه نگهداری شدند. تغییر وزن نمونه ها ماهانه به مدت ۳ ماه بررسی شد. برای این منظور نمونه ها پس از شستشو با آب مقطر، برای ۲۴ h در گرمخانه با دمای 50°C خشک شده، پس از به تعادل رسیدن به مدت ۲۴ h در خشکانه (desicator)، توزین شدند.

قراردهی در شرایط جوی - خاک

نمونه ها به مدت یک ماه در معرض تابش نور آفتاب و پس از توزین برای ۳ ماه در زیر خاک قرار داده شدند. شرایط قرارگیری در خاک و توزین نمونه ها به روش یاد شده انجام شد.

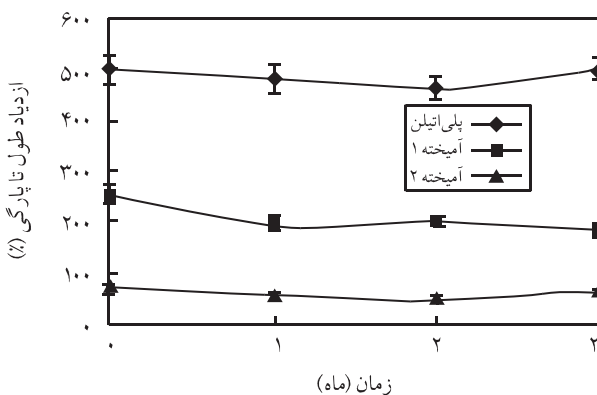
قراردهی در شرایط میکروبی

در شمارش میکروبی خاک، فارچ *Penicillium Asymmetrica* به عنوان جنس و گونه غالب شناسایی و جداسازی شد و در آزمون



شکل ۱ تغییر درصد ازدیاد طول تا پارگی پلی اتیلن و آمیخته های نشاسته دار در شرایط جوی.

دفن آنها در خاک، به دلیل وقوع واکنشهای نور اکسایشی نتایج متفاوتی بدست می آید که در جدول ۱ ملاحظه می شود. در این جدول تغییر درصد ازدیاد طول تا پارگی و مقاومت کششی نمونه های پلی اتیلن خالص و آمیخته های ۱ و ۲ در شرایط جوی، دفن در خاک و جوی - خاک با یکدیگر مقایسه شده اند. همان طور که مشاهده می شود با وجود کم بودن مقادیر نشاسته، خواص مکانیکی پلی اتیلن دارای نشاسته تفاوت محسوسی با پلی اتیلن خالص دارد. افزودن شروع کننده هایی مثل آهن (III) استنارات و بنزوئیل پروکسید برای افزایش تخریب پذیری پلی اتیلن، منجر به تخریب حین فرایندهای اختلاط و تولید فیلم پلیمری شده، باعث کاهش خواص مکانیکی نسبت به پلی اتیلن خالص می شود. افزایش تغییر خواص کششی برای نمونه های قرار داده شده در شرایط جوی - خاک نیز به خوبی در این جدول نمایان است. همان طور که نتایج نشان می دهند در شرایط دفن در خاک با گذشت زمان در مورد هر آمیخته تغییرات خواص محسوس نیست. ولی، با افزایش مقدار نشاسته



شکل ۲ تغییرات درصد ازدیاد طول تا پارگی پلی اتیلن و آمیخته های نشاسته دار در شرایط دفن در خاک.

نمونه های خارج شده از خاک و نمونه های بررسی میکروبی با لایه ای از طلا پوشش داده شد، سپس به وسیله میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه ها تصویربرداری شد.

بررسی تجزیه زیستی به وسیله ریزموجودات هوایی

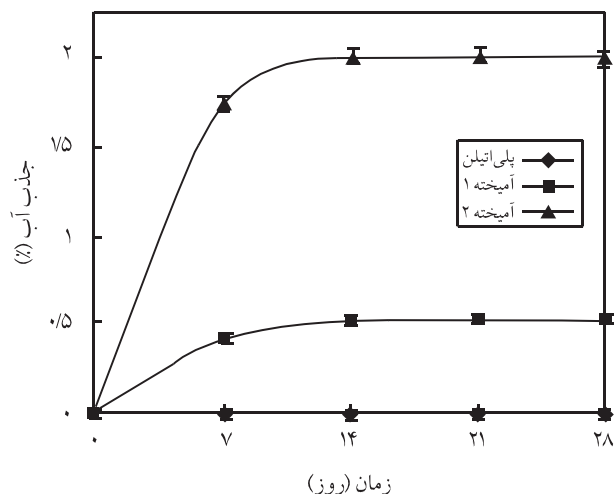
فیلمهایی از پلی اتیلن و آمیخته ۲ برای این آزمون در نظر گرفته شدند. قارچ *Penicillium Asymetrica* در محیط کشت SDA (Sabouraud Dextrose) به مدت ۷۲ h در ۳۰°C داخل گرمخانه گذاشته و به منظور هاگ دار شدن (spore) به مدت ۲۰ روز در دمای محیط نگهداری شد، سپس از هاگ قارچ به مقدار مساوی در محیط هر نمونه تلقیح شد. در مرحله قرار گرفتن در گرمخانه از انکوباتور تکان دهنده در دمای ۳۰°C با تکان دهنده اریتالی با دور ۱۲۵ rpm استفاده شد. پس از ۱۷ روز نمونه قارچی رشد کرده در محیط کشت شد و نتایج ثبت شد. سپس، نمونه ها از محیط کشت قارچ خارج و به مدت ۳۰ min در اتانول ۷۰ درصد غوطه ور شدند. هر نمونه درون ظرف استریل با وزن معلوم قرار گرفته، پس از ۷۲ h با اطمینان از خشک بودن آنها، توزین شد.

نتایج و بحث

بررسی خواص کششی

شکل های ۱ و ۲ تغییر درصد ازدیاد طول تا پارگی نمونه های پلی اتیلن خالص و آمیخته های ۱ و ۲ را با افزایش زمان به ترتیب در شرایط جوی و دفن در خاک نشان می دهند. همان طور که مشاهده می شود در شکل ۱ درصد ازدیاد طول نمونه ها با افزایش زمان قرار گرفتن در شرایط جوی کاهش می یابد. در حالی که در شرایط دفن در خاک (شکل ۲) تغییرات محسوس وجود ندارد. این مسأله می تواند به علت فقدان نور و اکسیژن در زیر خاک و در نتیجه کمتر بودن واکنشهای اکسایش باشد [۱۳]. همچنین، کم بودن مقدار نشاسته در این آمیخته ها ممکن است علت این رفتار در زیر خاک باشد [۱۴].

در شکل های یاد شده ملاحظه می شود با افزودن نشاسته به پلی اتیلن، مقدار اولیه درصد ازدیاد طول تا پارگی یعنی قبل از قرار گرفتن در معرض شرایط جوی کاهش قابل ملاحظه ای یافته است که ناشی از ناسازگاری ذاتی نشاسته و پلی اتیلن در اثر تفاوت آبدوستی - آبگریزی است [۱۵]. کاهش ازدیاد طول تا پارگی با افزایش مقدار نشاسته در فرمولبندی بیشتر آشکار می شود. به عبارت دیگر، ذرات نشاسته قابلیت کشش همزمان و هماهنگ با زمینه پلی اتیلنی را ندارد، در نتیجه کرنش کمتری برای کاهش مقاومت کششی نمونه های نشاسته دار لازم است. با قرار دادن نمونه ها به مدت یک ماه در معرض شرایط جوی و سپس



شکل ۳ درصد جذب آب پلی اتیلن و نمونه های دارای نشاسته نسبت به زمان قرارگیری در آب.

مشاهده می شود نتایج FTIR نیز تمامی نتایج خواص کششی را تأیید می کند. ملاحظه می شود که در اینجا نیز حساستر شدن نمونه به تخریب در شرایط جوی - خاک نسبت به شرایط دفن در خاک کاملاً مشهود است و با افزایش درصد نشاسته این اثر بیشتر می شود.

آزمون کاهش وزن

در این پژوهش، اندازه گیری درصد کاهش وزن در شرایط خاک و جوی

کاهش خواص کششی مشاهده می شود که این کاهش در مورد درصد ازدیاد طول تا پارگی بهتر مشهود است. همچنین، مشاهده می شود که در شرایط جوی - خاک سرعت تغییرات خواص مقاداری بین شرایط جوی و شرایط دفن در خاک است.

آزمون جذب آب

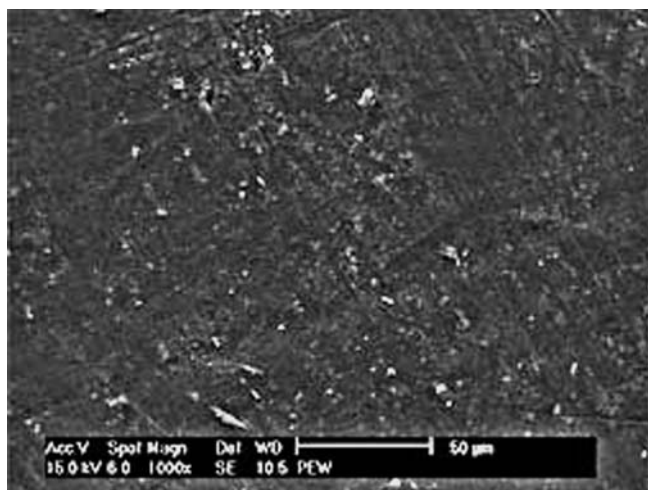
درصد جذب آب فیلمهای نشاسته دار و پلی اتیلن (شاهد) طی ۲۸ روز در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که انتظار می رود با افزایش مقدار نشاسته مصرفی، درصد جذب آب نیز افزایش می یابد. این در حالی است که نمونه شاهد، هیچ جذب آبی را نشان نمی دهد. همچنین، مشاهده می شود که در هفته اول نمونه ها بیشترین مقدار آب را جذب کرده اند. نکته قابل توجه در اینجا مقدار آب جذب شده است که تأییدی بر پیوند خوردن نشاسته از طریق مالئیک انیدرید به پلی اتیلن است. اگر نشاسته به زمینه پلیمری پیوند نخورده باشد مقدار جذب آب برای این مقدار نشاسته، در اولین روزها به بیش از ۲۰ درصد می رسد [۱۶]. در حالی که نتایج این آزمون در پژوهش حاضر مقدار ۱/۶ درصد جذب آب را نشان می دهد.

بررسی آزمون طیف سنجی FTIR

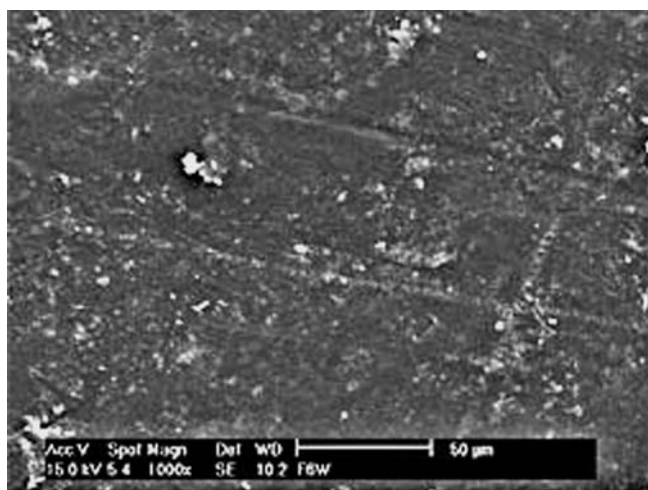
جدول ۲ تغییرات شاخص کربونیل (A_{1716}/A_{1895}) را برای نمونه ها در شرایط جوی، دفن در خاک و جوی - خاک نشان می دهد. همان طور که

جدول ۱ تغییرات خواص کششی پلی اتیلن و نمونه های دارای نشاسته در شرایط متفاوت تخریب.

نمونه	زمان (ماه)	شرایط جوی		شرایط دفن در خاک		شرایط جوی - خاک	
		ازدیاد طول تا پارگی (%)	مقاومت کششی (N/mm ²)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	مقاومت کششی (N/mm ²)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	مقاومت کششی (N/mm ²)
پلی اتیلن	۰	۴۹۳	۱۱/۸۳	۴۹۳	۱۱/۸۳	۴۵۳	۱۱
	۱	۴۸۷/۵	۱۲/۹۷	۴۸۳	۱۱/۷۶	۴۹۳	۱۱
	۲	۴۰۸	۱۰/۳۱	۴۶۰	۱۱/۸۶	۳۸۰	۹
	۳	۲۴۳	۸/۴۳	۴۲۶	۱۱/۶۱	۳۶۹	۱۰
آمیخته ۱	۰	۲۴۴	۸/۹۹	۲۴۴	۸/۹۹	۵۰	۸
	۱	۱۵۰	۸/۶۴	۱۹۹	۹/۰۲	۵۱	۸/۵
	۲	۸۴	۷/۸	۱۹۸/۵	۹/۰۱	۵۱	۸/۵
	۳	۳۳	۷/۸۷	۱۸۰	۹/۱۵	۴۵	۸
آمیخته ۲	۰	۷۲/۵	۸/۵۶	۷۲/۵	۸/۵۶	۲۲	۷
	۱	۴۷	۸/۱۱	۵۵/۵	۸/۲۲	۲۲	۶
	۲	۲۷/۵	۶/۷۵	۴۷/۶	۸/۲۵	۱۹	۷
	۳	۲۰	۶/۲۴	۶۳/۲	۸/۳	۲۱	۷



(الف)



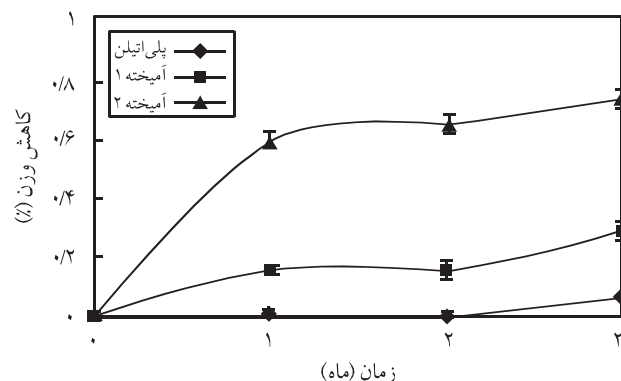
(ب)

شکل ۵ تصاویر SEM: (الف) پلی اتیلن پس از قرارگیری در آب داغ با بزرگنمایی ۱۰۰۰ و (ب) آمیخته ۲ پس از قرارگیری در آب داغ با بزرگنمایی ۱۰۰۰.

همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود در فیلمهای تهیه شده از آمیخته های ۱ و ۲ نسبت به نمونه شاهد مقداری تغییر وزن وجود دارد که با افزایش مقدار نشاسته مصرفی درصد کاهش وزن افزایش می یابد. کم بودن سرعت تغییرات همان طور که بیان شد به علت کم بودن غلظت نشاسته در آمیخته هاست.

بررسی مشاهدات میکروسکوپی

شکلهای ۵ (الف) و ۵ (ب) به ترتیب تصاویر SEM مربوط به سطوح نمونه های پلی اتیلن و آمیخته ۲ را نشان می دهند که به مدت ۲۴ h در آب داغ (۸۰°C) قرار داده شده اند. یکسان بودن تصاویر تأییدی بر پیوند

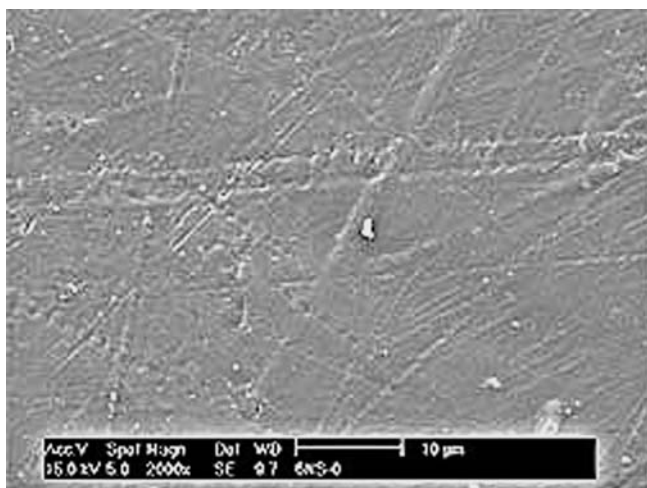


شکل ۴ درصد کاهش وزن پلی اتیلن و نمونه های دارای نشاسته در شرایط جوی-خاک.

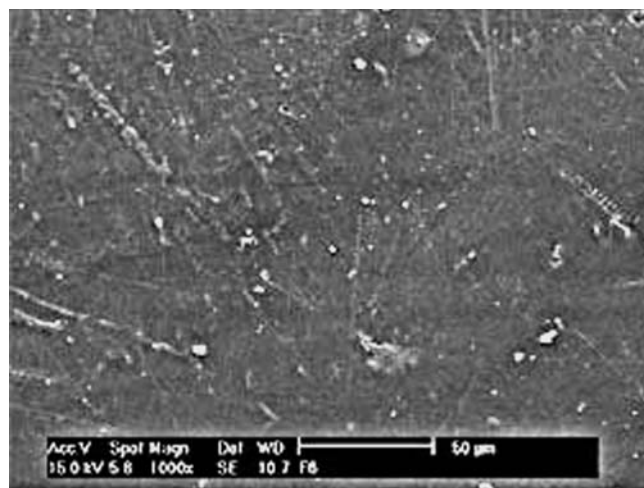
- خاک نشان می دهد که در شرایط خاک تغییرات وزن نامحسوس است و در شرایط جوی - خاک تغییرات وزن مطابق شکل ۴ است. پژوهشگران برای نشاسته آستانه تراوشی (percolation threshold) تعریف کرده اند که طبق آن اگر غلظت نشاسته در نمونه ای کمتر از حدود ۳۰ درصد حجمی باشد، حساسیت نمونه به تخریب زیستی کم خواهد بود. مشابه چنین نتایجی نیز برای مخلوط پلی اتیلن - نشاسته دفن شده در خاک بدست آمده است [۱۶]. بنابراین، نتایج بدست آمده در این مورد قابل انتظار است. در مورد نمونه های قرار گرفته در شرایط جوی - خاک

جدول ۲ تغییرات شاخص کربونیل نمونه ها در شرایط متفاوت تخریب.

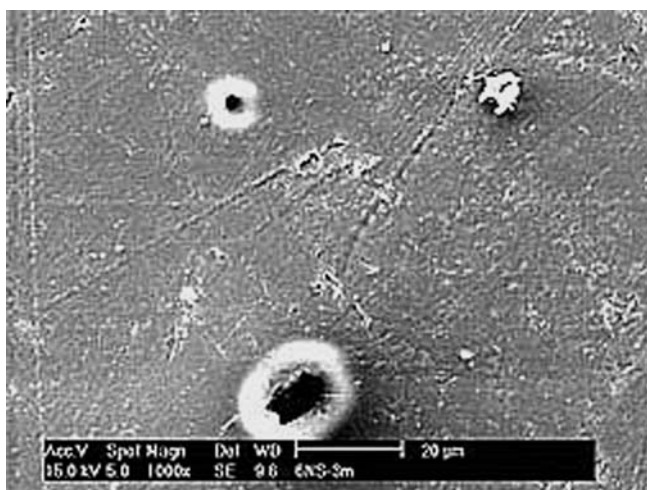
نمونه	زمان (ماه)	شرایط جوی	شرایط دفن در خاک	شرایط جوی - خاک
پلی اتیلن	۰	۰/۵۵	۰/۵۵	۲/۵
	۱	۰/۶۵	۰/۶۳	۱/۹
	۲	۱/۲۶	۰/۵۶	۲/۵
	۳	۳/۹۲	۰/۶۲	۲/۵
آمیخته ۱	۰	۱/۱۹	۱/۱۹	۴/۳
	۱	۱/۳۴	۱/۰۸	۴/۱
	۲	۲/۰۳	۱/۰۸	۵/۶
	۳	۵/۶	۱/۱	۴/۹
آمیخته ۲	۰	۱/۳۸	۱/۳۸	۵/۳
	۱	۲/۹۱	۱/۱۵	۴/۸
	۲	۳/۴	۱/۱	۵/۹
	۳	۶/۵۵	۱/۴۳	۶



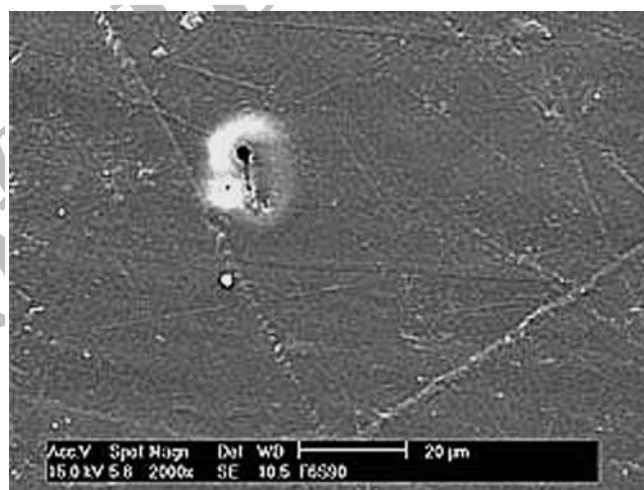
(الف)



(الف)



(ب)



(ب)

شکل ۷ تصاویر SEM آمیخته ۲: (الف) پس از یک ماه قرارگیری در شرایط جوی با بزرگنمایی ۲۰۰۰ و (ب) پس از یک ماه قرارگیری در شرایط جوی و سه ماه دفن در خاک با بزرگنمایی ۱۰۰۰.

شکل ۶ تصاویر SEM آمیخته ۲: (الف) قبل از دفن در خاک با بزرگنمایی ۲۰۰۰ و (ب) پس از سه ماه دفن در خاک با بزرگنمایی ۲۰۰۰.

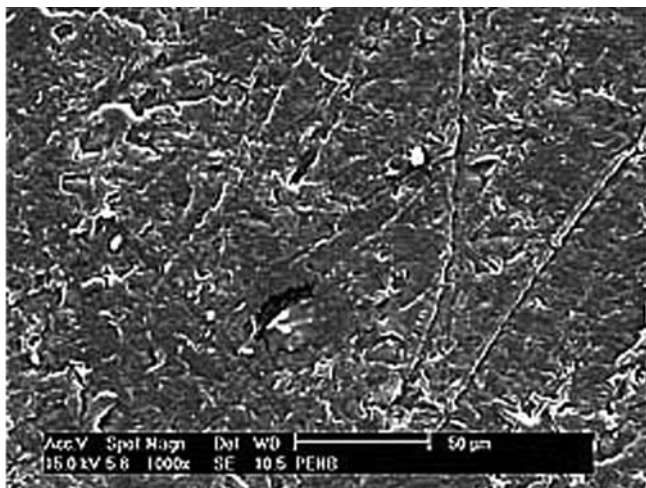
خواص نمونه‌ها مشاهده می‌شود. ملاحظه می‌شود که قرار گرفتن نمونه‌ها در شرایط جوی قبل از دفن در خاک و نیز افزایش درصد نشاسته تخریب فیلم را افزایش می‌دهد.

بررسی میکروبی

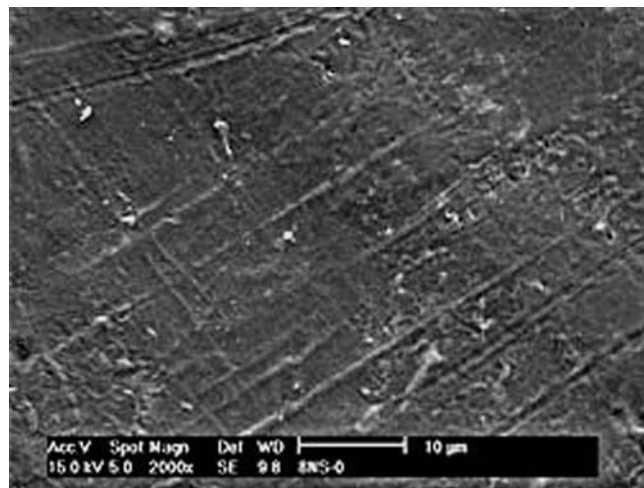
شکل‌های ۹ (الف) و ۹ (ب) اثر آزمون میکروبی را بر نمونه‌های پلی اتیلن و آمیخته ۲ نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود محیط میکروبی روی فیلم پلی اتیلنی نیز آثاری بر جای گذاشته است، ولی در آمیخته ۲ که دارای نشاسته و سامانه اکسایار است خوردگی‌هایی در سطح فیلم مشاهده

شیمیایی نشاسته از طریق مالئیک انیدرید به زمینه پلیمری است. زیرا، در غیر این حالت با این روش حفره‌های ناشی از حل شدن ذرات نشاسته در آب داغ روی سطح نمونه مشاهده می‌شد [۱۷]. نتایج بدست آمده از این تصاویر با نتایج آزمون جذب آب مطابقت دارد.

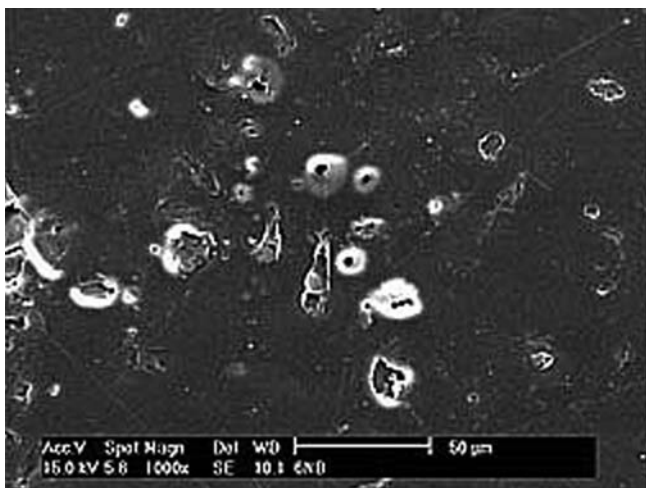
شکل ۶ (ب) در مقایسه با ۶ (الف) خوردگی جزئی را در آمیخته ۲ پس از سه ماه قرار گرفتن در خاک نشان می‌دهد. از مقایسه شکل‌های ۶ (ب)، ۷ (ب) و ۸ (ب) با ۶ (الف)، ۷ (الف) و ۸ (الف) اثر دفن در خاک، از مقایسه شکل ۶ (ب) با ۷ (ب) اثر قرار گرفتن در شرایط جوی قبل از دفن در خاک و از مقایسه شکل‌های ۷ (ب) با ۸ (ب) اثر افزایش درصد نشاسته بر



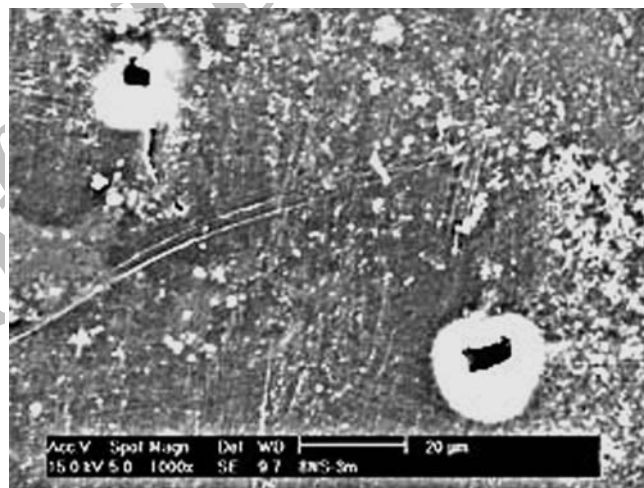
(الف)



(الف)



(ب)



(ب)

شکل ۹ تصاویر SEM: (الف) نمونه پلی اتیلن پس از یک ماه قرارگیری در شرایط جوی و انجام آزمون میکروبی با بزرگنمایی ۱۰۰۰ و (ب) آمیخته ۲ پس از یک ماه قرارگیری در شرایط جوی و انجام آزمون میکروبی با بزرگنمایی ۱۰۰۰.

حساس کردن فیلم پلی اتیلنی را در شرایط جوی تهران همراه با عدم کاهش بیش از حد خواص کششی فیلم تأمین می کند. آزمونهای انجام شده نشان می دهد که با وجود کم بودن مقدار نشاسته مصرفی، که صرفاً به علت عدم کاهش خواص کششی انتخاب شد، وجود عوامل موجود در سامانه اکسایار بکار رفته در ساخت فیلمهای پلی اتیلنی حساس به شرایط زیست - محیطی شهر تهران مؤثر واقع شده اند. نتایج آزمونهای کشش، طیف سنجی زیرقرمز، جذب آب، کاهش وزن، میکروسکوپی الکترونی و نیز آزمون میکروبی همگی مؤید این مطلب است که افزایش غلظت نشاسته با کاهش خواص کششی و افزایش زیست تخریب پذیری

شکل ۸ تصاویر SEM آمیخته ۱: (الف) پس از یک ماه قرارگیری در شرایط جوی با بزرگنمایی ۲۰۰۰ و (ب) پس از یک ماه قرارگیری در شرایط جوی و سه ماه دفن در خاک با بزرگنمایی ۱۰۰۰.

می شود که نشان دهنده حساس شدن نمونه نسبت به محیط میکروبی است. نتایج اندازه گیریهای وزن به دلیل کم بودن مقدار نشاسته در آمیخته، جزئی بوده، قابل گزارش نیست. بدیهی است با افزایش درصد نشاسته در آمیخته اختلاف وزن نیز محسوس تر خواهد بود.

نتیجه گیری

نتایج نشان می دهد که آمیخته ساخته شده در این پژوهش مشتمل بر پلی اتیلن سبک تجاری، نشاسته گندم و سامانه اکسایار پیشنهادی، هدف

شدن فیلم پلی اتیلنی ارائه می شود.

قدردانی

بدین وسیله از مسئول محترم گروه میکروبیولوژی مرکز تابش گاما، خانم بت عیشو برای انجام آزمونهای میکروبی و آقای حمید حسین زاده برای همکاریهای فنی تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- Zuchowska D., Steller R. and Meissner W., Structure and Properties of Degradable Polyolefin-starch Blends, *Polym. Degrad. Stab.*, **60**, 471-480, 1998.
- Scott G., Green Polymers, *Polym. Degrad. Stab.*, **68**, 1-7, 2000.
- Albertsson A., Barenstedt C. and Karlsson S., Susceptibility of Enhanced Environmentally Degradable Polyethylene to Thermal and Photo-oxidation, *Polym. Degrad. Stab.*, **37**, 163-171, 1992.
- Scott G., *Polymers and the Environment*, Royal Soc. Chem., UK, 98, 1999.
- Griffin G.J.L., *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, Griffin G.J.L. (Ed.), 1st ed., Blackie Academic and Professional, London, Chap. 3, 1994.
- Guillet J.E., Photodegradable Polymer Compositions Blends of Polymers with Ketone-containing Block or Graft Copolymers, *US Pat. 4,176,145*, 1979.
- Erlandsson B., Karlsson S. and Albertsson A.C., The Mode of Action of Corn-starch and a Pro-oxidant System in LDPE: Influence of Thermo-oxidation and UV-Irradiation on the Molecular Weight Changes, *Polym. Degrad. Stab.*, **55**, 237-245, 1997.
- Khabbaz F. and Albertsson A.C., Rapid Test Methods for Analyzing Degradable Polyolefins with a Pro-oxidant System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2309-2316, 2001.
- Jakubowicz I., Evaluation of Degradability of Biodegradable Polyethylene (PE), *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 39-43, 2002.
- Griffin G.J.L. and Hashemi S.A., Starch as a Filler in HDPE, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **1**, 45-54, 1992.
- Jane J.-L., Schwabacher A.W., Ramrattan S.N. and Moore J.A., Biodegradable Starch Plastics Incorporating Modified Polyethylene, *US Pat. 5,115,000*, 1992.
- Allen N.S. and Edge M., *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*, 2nd ed., New York, Elsevier, 1992 (Translated by Assempour H., Persian, 159, Amir Kabir University of Technology, 2003).
- Geizerstein H., Syracuse J. and Kostyniak P., Degradation of Starch Modified Polyethylene Bags in a Compost Field Study, *Polym. Degrad. Stab.*, **39**, 251-259, 1993.
- Kiatkamjornwong S., Thakeow P. and Sonsuk M., Chemical Modification of Cassava Starch for Degradable Polyethylene Sheets, *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, 363-375, 2001.
- Raghavan D. and Emekalan A., Characterization of Starch/ Polyethylene and Starch/ Polyethylene/Polylactic acid Composites, *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 509-517, 2001.
- Chandra R. and Rustgi R., Biodegradation of Maleated Linear Low Density Polyethylene and Starch Blends, *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 185-202, 1997.
- Bikiaris D., Prinios J., Koutsopoulos K., Vouroutzis N., Pavlidou E., Frangis N. and Panayiotou C., LDPE/Plasticized Starch Blends Containing PE-g-MA Copolymer as Compatibilizer, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 287-291, 1998.