

Compatibility, Morphology, Mechanical Properties and Biodegradability of Poly(styrene-ethylene-propylene-styrene)/Modified Thermoplastic Starch Blends

Saaïd Rahimi Bandarabadi¹, Parvin Ehsani Namin², Ismail Ghasemi^{1*},
Hamed Azizi¹, and Mohammad Karabi¹

1. Department of Plastics, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
2. Department of Chemistry, Tehran North Unit, Islamic Azad University, P.O. Box: 19585-936, Tehran, Iran

Received: 1 January 2016, accepted: 22 May 2016

ABSTRACT

The effect of modified starch on the properties of poly(styrene-ethylene-propylene-styrene) tri-block copolymer was studied. Chemical treatment of starch with maleic anhydride was accomplished in an internal mixer in the presence of glycerol. The reaction was confirmed using Fourier infrared spectroscopy (FTIR) and titration. The blend samples containing 10, 20, 30 and 50 wt% were obtained by melt blending and their mechanical, morphological and dynamic-mechanical properties were studied. Scanning electron microscopy (SEM) images displayed droplet-matrix morphology and with increases in modified starch up to 50 wt% some partial co-continuous morphology was also observed. With increase of modified starch in the compound, the size of dispersed phase increased. DMTA results revealed that the partial compatibility was obtained because of slight difference between glass transition temperatures of two phases in the presence of modified starch. The peak of modified starch shifted to higher values and the differences between the two peaks decreased, indicating partial compatibility. Mechanical properties including tensile, elongation-at-break and modulus were also determined and the results showed that the mechanical properties of the sample were higher than those of neat TPS because of the higher compatibility. Tensile strength was decreased with increase in modified starch content due to the absence of strong interfacial adhesion. Moduli of the samples were increased with increase in modified starch content due to higher stiffness of starch. Biodegradability of the samples was evaluated by weight loss percentage using compost test. A rapid degradation was observed in the first 45 days and with increase of the modified starch content the degree of degradation was increased.

Keywords:

modified starch,
SEPS/starch blend,
biodegradability,
compatibility,
morphology

(*To whom correspondence should be addressed.
E-mail: i.ghasemi@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Rahimi Bandarabadi S., Ehsani Namin P., Ghasemi I., Azizi H., and Karabi M., Compatibility, Morphology, Mechanical Properties and Biodegradability of Poly(styrene-ethylene-propylene-styrene)/Modified Thermoplastic Starch Blends. *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 29, 311-321, 2016.

سازگاری، شکل‌شناسی، خواص مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری آمیخته‌های پلی(استیرن-اتیلن-پروپیلن-استیرن) - نشاسته گرمانرم اصلاح شده

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۴،
صفحه ۳۲۱-۳۱۱، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

سعید رحیمی بندرآبادی^۱، پروین احسانی نمین^۲، اسماعیل قاسمی^{۳*}، حامد عزیزی^۱، محمد کرابی^۱

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شمال، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۹۳۶-۱۹۵۸۵

دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۱۱، پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۲

چکیده

در این مطالعه، اثر وجود نشاسته اصلاح شده بر خواص کوپلیمر سه‌قطعه‌ای پلی(استیرن اتیلن- پروپیلن-استیرن) (SEPS) بررسی شد. عمل‌آوری شیمیایی نشاسته با مالئیک انیدرید درون مخلوط‌کن داخلی در دمای 125°C در مجاورت گلیسرین و حین ساخت نشاسته گرمانرم (TPS) انجام شد. انجام اصلاح شیمیایی با آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری و تیتراژ تأیید شد. آمیخته‌هایی از نشاسته گرمانرم اصلاح شده (MTPS) با مقادیر ۳۰، ۲۰، ۱۰ و ۵۰٪ wt و SEPS (SEPS/MTPS) به روش اختلاط مذاب تهیه و خواص مکانیکی، شکل‌شناسی و زیست‌تخریب‌پذیری این آمیخته‌ها بررسی شد. مشاهدات میکروسکوپی الکترونی نشان داد، شکل‌شناسی غالب پخش ذرات نشاسته اصلاح شده در ماتریس پلیمری است. با افزایش مقدار نشاسته اصلاح شده، اندازه فاز پراکنده افزایش یافت، به نحوی که در مقدار ۵۰٪ wt نشاسته شکل‌شناسی به هم پیوسته نیز مشاهده شد. آزمون دینامیکی-مکانیکی نشان داد، پیک‌های منحنی اتلاف به هم نزدیک شده‌اند و سازگاری نسبی از دو فاز به علت اصلاح نشاسته با مالئیک انیدرید حاصل شده است. با افزایش MTPS به SEPS در آمیخته‌ها، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی کاهش و مدول یانگ افزایش یافت. مقایسه خواص مکانیکی آمیخته‌های SEPS/MTPS با SEPS/TPS نشان داد، استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول یانگ در آمیخته‌های SEPS/MTPS بیشتر از SEPS/TPS است. نتایج زیست‌تخریب‌پذیری نشان داد، در ۴۵ روز اول سرعت تخریب بسیار زیاد است. در آمیخته حاوی ۱۰٪ wt از نشاسته اصلاح شده مقدار تخریب آمیخته بسیار اندک و با افزایش مقدار MTPS تخریب آمیخته‌ها به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. به طوری که در آمیخته حاوی ۵۰٪ wt از SEPS پس از گذشت ۴۵ روز حدود ۴۷٪ از نمونه تخریب شد.

واژه‌های کلیدی

نشاسته اصلاح شده،
آمیخته پلی‌استیرن-اتیلن-
پروپیلن-استیرن / نشاسته،
زیست‌تخریب‌پذیری،
سازگاری،
شکل‌شناسی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

تجدیدپذیری منابع تولید نشاسته، دسترسی آسان، سهولت تولید، قیمت کم و تجزیه کامل طی فرایند کمپوست باعث شده است که در سال های اخیر تولید و استفاده از زیست پلیمرهای نشاسته ای به عنوان جایگزینی برای پلیمرهای سنتزی حاصل از مشتقات نفتی بسیار مورد توجه قرار گیرد. نشاسته در محیط های مختلف آبی و خاکی کاملاً زیست تخریب پذیر است و از تجزیه طبیعی نشاسته، آب و کربن دی اکسید تولید می شود. بنابراین، نشاسته نه تنها آلودگی زیست محیطی برجای نمی گذارد، بلکه با تولید کربن دی اکسید می تواند دوباره وارد چرخه طبیعت شود و در فتوسنتز گیاهان شرکت کند [۱-۳].

نشاسته در بافت های گیاهی (گندم، جو، ذرت و سیب زمینی) به شکل دانه های جدا از هم یا گرانول وجود دارد که قطر آن ها از ۲ تا ۱۰۰ μm متغیر است [۴،۵]. خواص این گرانول ها در گیاهان مختلف متفاوت است. این گرانول ها از لحاظ شکل ممکن است، کروی، بیضی یا چندوجهی باشند. بزرگ ترین گرانول ها مربوط به سیب زمینی و کوچک ترین آن ها مربوط به برنج است. نشاسته پلیمری متشکل از مولکول های گلوکوز بوده و از دو نوع مولکول پلیمری تشکیل شده است، پلیمر خطی و فاقد شاخه موسوم به آمیلوز و پلیمر دارای شاخه موسوم به آمیلوپکتین. معمولاً حدود ۷۵-۸۰٪ نشاسته را آمیلوپکتین و بقیه آن را آمیلوز تشکیل می دهد [۶-۹].

در صنایع پلیمری نشاسته را معمولاً در ترکیب با سایر پلیمرها استفاده می کنند. به دلیل تخریب این ماده پیش از ذوب و نرم شدن استفاده مستقیم و به تنهایی از نشاسته در دستگاه های مرسوم صنایع پلیمری مقدور نیست. برای بهبود جریان پذیری در دستگاه های فرایند، معمولاً نشاسته با نرم کننده ای مانند گلیسرول ترکیب می شود و به کمک گرما و اعمال برش پیوندهای قوی هیدروژنی بین مولکول های نشاسته از بین می رود [۱۰-۱۳]. ماده حاصل به نشاسته گرمانرم موسوم است که جریان پذیری خوبی دارد و به راحتی با سایر پلیمرها مخلوط می شود. به طور کلی می توان گفت، اگر نشاسته به شکل گرمانرم با سایر پلیمرها آمیخته سازی شود، به شکل آلیاژ در نظر گرفته شده و اگر به شکل خام به پلیمر دیگر اضافه شود، نقش پرکننده و تقویت کننده را دارد.

از مهم ترین چالش هایی که در تهیه آمیخته های پایه نشاسته وجود دارد، ناسازگاری با اکثر پلیمرهای سنتزی است، به نحوی که اختلاط ساده نشاسته گرمانرم با آن ها به تولید آمیخته ای با خواص مکانیکی ضعیف منجر می شود. استفاده از سازگار کننده هایی مانند پلی وینیل الکل، اتیلن وینیل استات، پلی وینیل بوتیرات، پلی اتیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید و پلی پروپیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید در آمیخته های حاوی نشاسته گزارش شده است [۱۴-۱۷]. مرتضوی و همکاران [۱۲]

از پلی اتیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید، به عنوان سازگارکننده در آمیخته نشاسته با پلی اتیلن کم چگالی استفاده کردند. نتایج آن ها نشان داد، خواص مکانیکی با وجود این سازگارکننده تقویت شد.

دیدگاه دیگر برای افزایش سازگاری در آمیخته سازی نشاسته با سایر پلیمرها، اصلاح شیمیایی آن است. انجام این اصلاحات حین تولید نشاسته گرمانرم با عملیات اکستروژن نیز میسر است. نشان دادن گروه هایی نظیر اپوکسی، لاکتون های حلقوی، کربوکسیلیک اسید، استری کردن (با آلکیل هالیدها و وینیل استرها) و انیدریدهای حلقوی و غیر حلقوی گزارش شده است. در تمام این موارد ساختار نشاسته و قطبیت آن به نحوی تحت تأثیر قرار می گیرد تا بتواند با پلیمر مدنظر آمیخته شود [۲۰-۱۸].

Raquez و همکاران، پژوهشی را در زمینه اصلاح نشاسته با مالئیک انیدرید به عنوان عامل استری در اکسترودرهای واکنشی برای بهبود فرایندپذیری و واکنش پذیری نشاسته انجام دادند. آن ها عوامل فیزیکی-شیمیایی نشاسته اصلاح شده را بررسی کردند. نتایج مطالعات آن ها نشان داد، افزایش مالئیک انیدرید سبب کاهش گرانشی نشاسته می شود، زیرا گروه های اسیدی روی بدنه سبب تجزیه نشاسته و کاهش وزن مولکولی آن می شود. همچنین، این محیط اسیدی به زل شدن نشاسته نیز کمک می کند. آن ها با استفاده از پراش پرتو X نشان دادند، ساختار گرانولی نشاسته ذرت طبیعی در نشاسته اصلاح شده با مالئیک انیدرید طی فرایند اکستروژن واکنشی شکست کاملی را متحمل می شود. آن ها بازده واکنش را ۹۵-۹۰٪ و درجه استخلاف را در محدوده ۰/۰۳-۰/۰۵ گزارش کردند [۱۹].

امروزه زیادهای حاصل از پلیمرهای سنتزی و آلودگی زیست محیطی فراوان آن ها باعث شده تا توجه زیاد پژوهشگران را به خود اختصاص دهد. از این پلیمرهای سنتزی پلی (استیرن-اتیلن-پروپیلن-استیرن) (SEPS) است که کاربردهای زیادی دارد و تاکنون مطالعات زیادی در زمینه زیست تخریب پذیری این پلیمر انجام نشده است. در این مطالعه، آمیخته هایی از نشاسته گرمانرم و SEPS، به روش اختلاط مذاب تهیه شد. برای تهیه این آمیخته ها، ابتدا نشاسته با واکنشگر مالئیک انیدرید اصلاح شد و سپس نشاسته اصلاح شده (MTPS) در تهیه این آمیخته ها به کار گرفته شد. در ادامه، خواص مکانیکی، شکل شناسی و زیست تخریب پذیری آمیخته های SEPS/MTPS بررسی شد.

تجربی

مواد

پلی استیرن-اتیلن-پروپیلن-استیرن حاوی مقدار ۷٪ وزنی استیرن با چگالی ۰/۹ g/cm³ از شرکت Kraton و نشاسته ذرت طبیعی حاوی

جدول ۱- فرمول بندی آمیخته ها.

TPS (wt./)	MTPS (wt./)	SEPS (wt./)	کد نمونه ها
۰	۰	۱۰۰	SEPS
۰	۱۰	۹۰	SEPS/۱۰/MTPS
۰	۳۰	۷۰	SEPS/۳۰/MTPS
۰	۴۰	۶۰	SEPS/۴۰/MTPS
۰	۵۰	۵۰	SEPS/۵۰/MTPS
۱۰	۰	۹۰	SEPS/۱۰/TPS
۳۰	۰	۷۰	SEPS/۳۰/TPS
۴۰	۰	۶۰	SEPS/۴۰/TPS
۵۰	۰	۵۰	SEPS/۵۰/TPS

روش تیتراژ برای گروه های کربوکسیل اندازه گیری شد. ابتدا در محلولی از ایزوپروپیل الکل و کلریدریک اسید به کمک همزدن پراکنده شد. سپس، با استفاده از صافی شیشه ای صاف شده و باقی مانده آن با ایزوپروپیل الکل شسته شد. نشاسته دوباره در آب مقطر پراکنده شد و پس از آن در حمام بخار آب گرما داده شد. در نهایت، محلول نشاسته با سدیم هیدروکسید تیتراژ شد و درجه استخلاف از معادله (۱) محاسبه شد [۱۷]:

$$DS = \frac{0.162 \times (A \times N)W}{1 - [0.101 \times (A \times N)W]} \quad (1)$$

در این معادله A، N و W به ترتیب حجم تیتراژ کردن از محلول سدیم هیدروکسید (mL)، نرمالیتته محلول سدیم هیدروکسید و وزن خشک MTPS است.

از دستگاه FTIR مدل Bruker-IFS48 برای شناسایی گروه های عاملی نشاسته اصلاح شده استفاده شد. روش نمونه سازی برای این دستگاه ها بدین ترتیب است که مقدار کمی از نمونه روی قرص KBr پخش می شود. سپس، قرص داخل دستگاه قرار می گیرد و طیف مربوط ثبت می شود. طیف بینی زیرقرمز با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} و شرایط ۳۲ روبش در دقیقه در محدوده عدد موجی دستگاه یعنی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد.

خواص مکانیکی نمونه ها با دستگاه Instron مدل ۶۰۲۵ براساس استاندارد ASTM D-638 نوع II و با سرعت کشش 50 mm/min در دمای محیط اندازه گیری شد. برای هر ترکیب درصد، پنج نمونه آزموده شدند. نتایج مربوط به مقادیر کرنش شکست، استحکام شکست و مدول، به شکل میانگین گزارش شد. گفتنی است، پیش

۱۲٪ وزنی رطوبت با چگالی $1/3 \text{ g/cm}^3$ از شرکت گلوکوزان ایران تهیه شد. گلیسرول خوراکی با وزن مولکولی $92/1 \text{ g/mol}$ ، چگالی $1/26 \text{ g/cm}^3$ و رطوبت کمتر از ۲٪ وزنی از آزمایشگاه دکتر مجلی بود و به عنوان نرم کننده نشاسته برای تولید نشاسته گرمانرم استفاده شد. مالئیک انیدرید استفاده شده با نام تجاری ME 8.00408.1000، خلوص ۹۹٪ و چگالی $1/48 \text{ g/cm}^3$ از شرکت Merck آلمان تهیه شد. برای تعیین درجه استخلاف واکنش نشاسته با مالئیک انیدرید از کلریدریک اسید، ایزوپروپیل الکل و سدیم هیدروکسید با خلوص ۹۹٪ از شرکت Daejung کره جنوبی استفاده شد.

دستگاه ها و روش ها

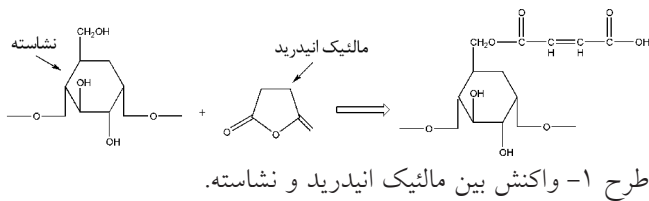
نمونه سازی

آمیخته ها طی فرایند اختلاط مذاب در مخلوط کن داخلی نوع Haake SYS 90 ساخت آمریکا تهیه شدند. حجم این مخلوط کن داخلی حدود ۷۰ mL و درصد پرشدگی آن برای همه نمونه ها ۰/۸ در نظر گرفته شد.

آماده سازی آمیخته ها طی دو مرحله انجام شد. بدین ترتیب که در مرحله اول فرایند تهیه نشاسته گرمانرم و مالئیک دار کردن آن انجام شد. در این مرحله، نشاسته ذرت طبیعی، گلیسرول و مالئیک انیدرید با نسبت وزنی ۲:۱۸:۸۰ به روش دستی با هم مخلوط شدند. پس از اختلاط خشک، این مواد به درون محفظه مخلوط کن داخلی با دمای 120°C و دور چرخانه 40 rpm تغذیه شدند و به مدت ۱۰ min اختلاط ادامه یافت. آماده سازی نشاسته گرمانرم خالص نیز در شرایط فرایندی مشابه با تولید MTPS و با نسبت وزنی نشاسته به گلیسرول ۱۸:۸۲ انجام شد. در مرحله دوم، ابتدا SEPS در دمای 160°C و دور چرخانه 40 rpm به مدت ۴ min درون مخلوط کن داخلی قرار گرفت تا به طور کامل ذوب شود. در این زمان، آمیخته به دست آمده در مرحله اول با ترکیب درصد های مختلف (مطابق جدول ۱) به آن اضافه شد و به مدت ۴ min دیگر اختلاط ادامه یافت. گفتنی است، تمام مواد استفاده شده برای تهیه آمیخته ها پیش از انجام عملیات اختلاط و برای جلوگیری از جذب رطوبت، به مدت ۲۴ h در دمای 80°C درون گرم خانه خلأ خشک شدند. شکل دهی نمونه ها برای آزمون های مختلف با استفاده از دستگاه پرس گرم ساخت شرکت تیوسکی ژاپن در دمای 180°C و فشار 150 kg/cm^2 انجام شد.

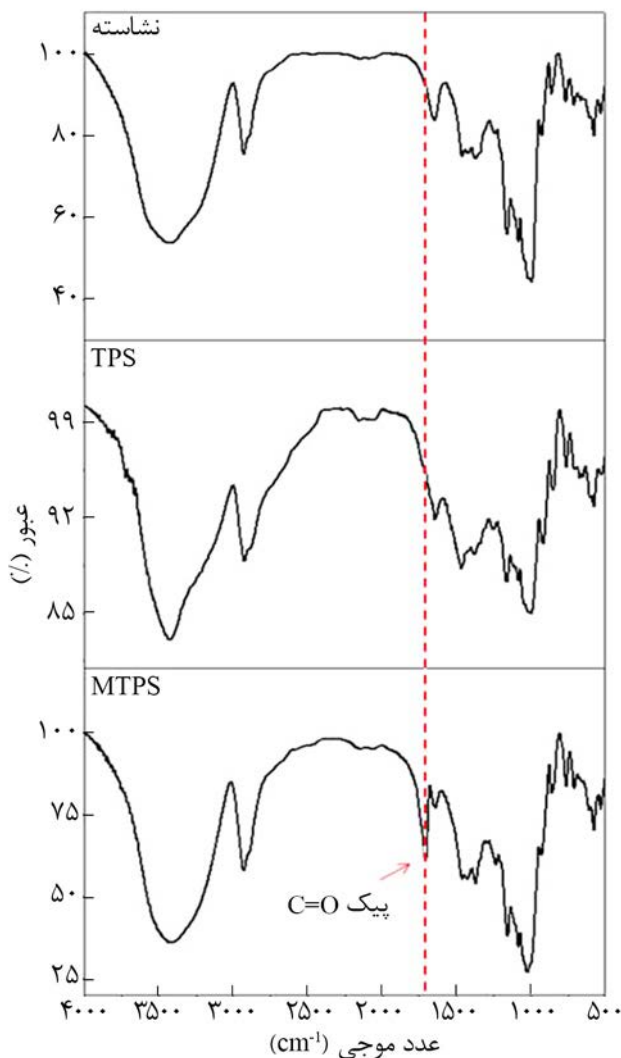
شناسایی

درجه استخلاف مالئیک انیدرید (DS) که برابر با متوسط تعداد گروه های استخلاف شده بر واحد انیدروگلوکوز است، در نشاسته به



انیدرید واکنش نداده و گلیسرول اضافی به کمک سوکسله به مدت سه روز در استون از نمونه های MTPS خارج شد.

شکل ۱ طیف های FTIR نشاسته، MTPS و TPS را نشان می دهد. برای نشاسته سه پیک شاخص در 1023 ، 1083 و 1156 cm^{-1} مشاهده شد. این پیک ها به پیوند کششی C-O نسبت داده شد. پیک شاخص دیگری نیز در 1640 cm^{-1} دیده می شود که حاکی از وجود آب در نشاسته است. پیک در 2926 cm^{-1} مشخصه ای از حالت کششی C-H حلقه است. پیک بسیار پهنی در $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد که



شکل ۱- طیف FTIR نشاسته، TPS و MTPS.

از هر آزمون نمونه ها به مدت ۱۲ h درون گرم خانه با دمای 80°C نگهداری شدند.

برای مطالعه شکل شناسی، ابتدا نمونه ها درون نیتروژن مایع شکسته شدند. سپس برای استخراج فاز MTPS، سطح شکست نمونه ها به مدت ۴ h در حلال کلریدریک اسید قرار گرفت. پس از آن، سطح نمونه ها درون گرم خانه خشک شد. در مرحله بعد برای جلوگیری از بار الکتریکی القایی، نمونه های عاری از فاز MTPS با طلا پوشش داده شدند. در نهایت، شکل شناسی فازها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی VegaII XMU ساخت شرکت Tescan جمهوری چک با ولتاژ 20 kV مطالعه و بررسی شد.

از دستگاه DMTA مدل Tritec 2000 DMA برای بررسی انواع انتقالات رخ داده در نمونه ها (به ویژه دمای انتقال شیشه ای) استفاده شد. این آزمون طبق استاندارد ASTM E1640-04 برای بررسی امتزاج پذیری آمیخته ها انجام شد. نمونه های بررسی شده به شکل مکعب مستطیل با ابعاد $2 \times 3 \times 10 \text{ mm}$ تهیه شدند و در حالت خمشی تنش سینوسی با بسامد ۱ Hz در محدوده دمای 100°C تا $200^\circ\text{C}+$ قرار گرفتند.

برای بررسی زیست تخریب پذیری آمیخته ها از محیط لجن فعال طبق استاندارد ASTM D5271-02 استفاده شد. لجن فعال از شرکت شیر پگاه تهیه شد. آمیخته ها طی مدت ۲ ماه در محیط لجن فعال قرار گرفت و در فواصل زمانی مشخص کاهش وزن آمیخته ها با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد:

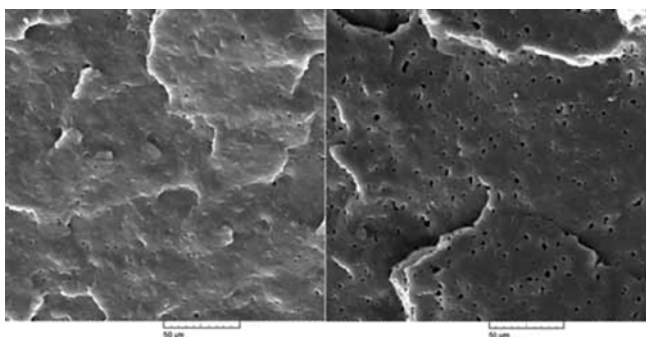
$$\text{درصد کاهش وزن} (\%) = [(M_0 - M_t) / M_0] \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، M_0 وزن اولیه نمونه و M_t وزن آن پس از تخریب است.

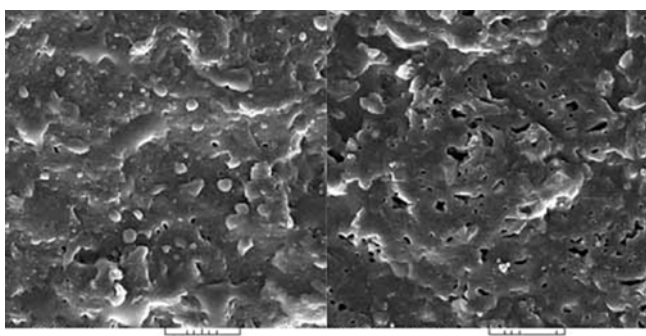
نتایج و بحث

بررسی واکنش اصلاح نشاسته

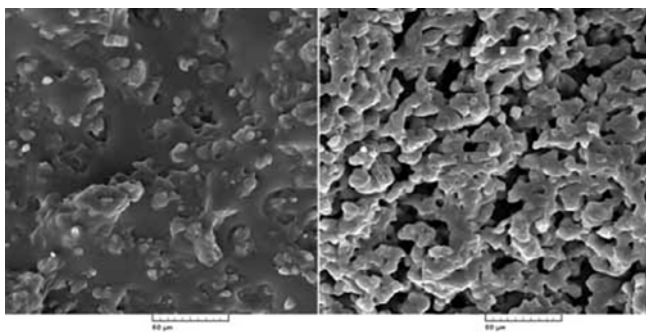
طرح ۱ واکنش احتمالی اصلاح نشاسته با مالئیک انیدرید را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، گروه های هیدروکسیل روی زنجیر نشاسته با مالئیک انیدرید وارد واکنش می شوند. در نتیجه حمله گروه های هیدروکسیل نشاسته به مالئیک انیدرید، حلقه در اثر فشار مالئیک انیدرید باز شده و گروه های عاملی کربونیل و کربوکسیلیک اسید روی زنجیر نشاسته تشکیل می شوند. برای اثبات انجام این واکنش از FTIR استفاده شد. پیش از طیف سنجی FTIR ابتدا مالئیک



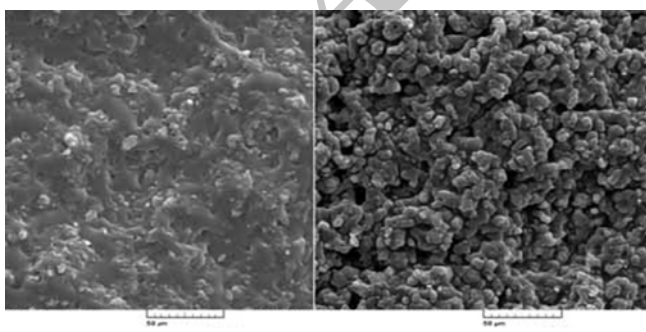
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

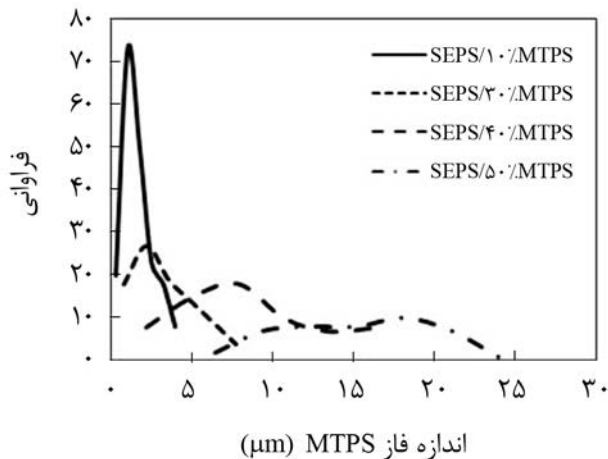
شکل ۲- ریزنگارهای SEM: (الف) MTPS/10%/SEPS، (ب) MTPS/30%/SEPS، (ج) MTPS/40%/SEPS و (د) MTPS/50%/SEPS.

نتیجه پیوندهای کششی درون مولکولی و بین مولکولی گروه های هیدروکسیل نشاسته است [۱۹]. همان طور که ملاحظه می شود، طیف نشاسته و TPS تقریباً با هم مشابه هستند، به جز اینکه در طیف MTPS استخراج شده پیک کششی گروه کربونیل در 1707 cm^{-1} وجود دارد. پیک مزبور بیانگر این است که مالئیک انیدرید از راه پیوند کووالانسی به زنجیر نشاسته متصل شده است. از سوی دیگر، در MTPS هیچ پیکی مطابق با گروه های عاملی کربونیل انیدرید در ناحیه حدود 1717 cm^{-1} ظاهر نشده است. این موضوع نشان می دهد، حلقه مالئیک انیدرید به طور کامل باز شده و با نشاسته واکنش داده است. مشابه تشکیل این پیوند و اثر آن در طیف زیرقرمز Raquez نیز گزارش شده است [۱۹].

از راه های اثبات اصلاح شیمیایی نشاسته به وسیله مالئیک انیدرید، اندازه گیری گروه های عاملی کربوکسیلیک اسید ایجاد شده روی زنجیر نشاسته به روش تیتراژ است. با استفاده از روش تیتراژ درجه استخلاف اندازه گیری شد و درجه زیاد استخلاف ۰/۰۷۶ در نبود کاتالیزور به دست آمد. این استخلاف در مقایسه با سایر گزارش های منتشر شده مقدار زیادی است [۱۹]. علت دستیابی به این مقدار اصلاح، به دمای زیاد واکنش برمی گردد. استفاده از دمای زیاد سبب می شود، از تعداد پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده به وسیله گروه های هیدروکسیل نشاسته کاسته شود. در نتیجه گروه های هیدروکسیل آزادی بیشتری برای واکنش با مالئیک انیدرید دارند. به عبارت دیگر، کاهش پیوندهای هیدروژنی دلیلی برای سهولت واکنش اصلاح نشاسته به وسیله مالئیک انیدرید است و در نتیجه موجب دستیابی به مقدار درجه استخلاف زیاد شد.

شکل شناسی

شکل ۲ ریزنگارهای به دست آمده از SEM را برای نمونه ها نشان می دهد. شکل های سمت چپ ریزنگارهای آمیخته ها بدون خارج کردن فاز MTPS و سمت راست ریزنگارهای آمیخته ها با خارج کردن فاز MTPS از فاز SEPS را نشان می دهد. بزرگنمایی عکس ها ۵۰۰۰ برابر است. حفره های سیاه رنگ موجود در تصاویر سمت راست مربوط به فاز MTPS هستند که با حلال کلریدریک اسید استخراج شده اند. برای آمیخته های با درصد وزنی کم MTPS (۱۰٪wt MTPS) شکل شناسی قطره-ماتریس مشاهده می شود. در ترکیبات غنی از SEPS، فاز MTPS در ماتریس SEPS پراکنده شده است. با افزایش مقدار MTPS در آمیخته ها قطره ها کشیده تر شده اند تا اینکه در آمیخته MTPS/50%/SEPS به نظر می رسد، شکل شناسی غالب، شکل شناسی به هم پیوسته است که در آن هر دو جزء پیوسته



شکل ۳- توزیع اندازه فاز MTPS.

جزء صد در صد با هم سازگارند.

- دو جزء سازگاری نسبی با هم دارند که در این حالت در منحنی اتلاف دو پیک (یا دو T_g از منحنی مدول ذخیره) مشاهده می شود که بسته به مقدار امتزاج پذیری دو جزء در یکدیگر، پیکها به سمت هم جابه جا می شوند. هر چه پیکها بیشتر به سمت یکدیگر نزدیک شوند، نشان دهنده سازگاری بیشتر است.

- دو جزء کاملاً امتزاج ناپذیرند که در این حالت دو پیک دقیقاً در محل هر یک از اجزا دیده می شود. در این حالت گفته می شود، دو جزء با یکدیگر ناسازگارند.

شکل ۴ تغییرات مدول ذخیره و اتلاف را در آزمون DMTA برای SEPS، SEPS/50%/TPS و SEPS/50%/MTPS نشان می دهد. همانطور که از شکل ۴-الف مشخص است، SEPS به علت داشتن ساختار دوفازی، دو پیک اتلاف دارد. اولین پیک در دمای 50°C - همراه با کاهش درخورد توجه مدول نمایان می شود. این پیک مربوط به جزء الاستومری نمونه یعنی اتیلن-پروپیلن است. دومین پیک در دمای 100°C و همراه با کاهش ناچیز مدول رخ می دهد که نشان دهنده T_g فاز پلی استیرن این الاستومر گرمانرم است. علت کاهش مدول ناچیز در دمای 100°C مقدار کم پلی استیرن (7%/wt) در نمونه SEPS استفاده شده در این پژوهش است. در شکل ۴-ب پیک اتلاف مشاهده شده در دمای 50°C - مربوط به T_g جزء اتیلن-پروپیلن آمیخته است و پیک دیگری در دمای حدود 80°C مشاهده می شود که مربوط به T_g آمیلوپکتین نشاسته است. علت نبود پیک در دمای 100°C مربوط به فاز پلی استیرن را می توان هم پوشانی این پیک با پیک نشاسته بیان کرد. در شکل ۴-ج کاهش مدول در نزدیکی دمای 60°C مشاهده می شود که دمای انتقال شیشه ای نشاسته

دیده می شوند. با ازدیاد مقدار MTPS، اندازه حفره ها افزایش می یابند. این موضوع می تواند به علت تجمع حفره ها با افزایش تعداد آن ها و ناشی از ازدیاد مقدار MTPS باشد.

میانگین اندازه حفره نمونه ها در جدول ۲ آمده است. D_w و D_n به ترتیب متوسط عددی و متوسط وزنی اندازه حفره ها، N تعداد حفره ها و D اندازه قطر هر حفره است. در شکل ۳ توزیع اندازه فازی MTPS در SEPS برای آمیخته هایی با 10، 30، 40 و 50٪ وزنی MTPS نشان داده شده است. برای مقایسه بهتر این اندازه ها نمونه های حاوی نشاسته اصلاح نشده نیز آورده شده است که بیانگر ذرات درشت تر در این آمیخته ها است. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش درصد وزنی MTPS توزیع اندازه فازی پهن تر می شود. افزایش اندازه فازها و پهن شدن توزیع اندازه فازی MTPS، چسبندگی بین سطحی ضعیف آمیخته های SEPS/MTPS را نشان می دهد و این تأییدی بر ناسازگاری دو پلیمر است. در آمیخته SEPS/50%/MTPS تعیین اندازه واقعی MTPS کمی دشوار است. زیرا شکل شناسی به هم پیوسته، شکل شناسی غالب است.

آزمون دینامیکی-مکانیکی

آزمون DMTA پاسخ ماده ای مشخص در برابر تنش های نوسانی (کشش-پیچش) را به شکل تابعی از دما به دست می آورد. از کاربردهای این آزمون اندازه گیری دمای انتقال شیشه ای (T_g) است. اطلاعات حاصل از این آزمون می تواند در بررسی امتزاج پذیری آمیزه های تهیه شده استفاده شود. حالت های مختلفی که در بررسی امتزاج پذیری به وسیله DMTA ممکن است پیش بیاید، سه حالت زیر است:

- دو جزء کاملاً امتزاج پذیر باشند که در این حالت فقط یک پیک در منحنی اتلاف (یا یک T_g از منحنی مدول ذخیره) مشاهده می شود و بسته به مقدار اجزای آمیخته بین دو جزء است. در این حالت، دو

جدول ۲- اندازه متوسط حفره های MTPS در آمیخته های SEPS/MTPS.

نمونه	D_n (μm)	D_w (μm)
SEPS/10%/MTPS	$1/77 \pm 0/16$	2/54
SEPS/30%/MTPS	$4/45 \pm 0/49$	7/24
SEPS/40%/MTPS	$9/34 \pm 1/32$	16/58
SEPS/50%/MTPS	$15/21 \pm 1/95$	18/58
TPS/10%/SEPS	$2/33 \pm 0/09$	3/65
TPS/30%/SEPS	$7/41 \pm 0/27$	11/25
TPS/40%/SEPS	$16/46 \pm 0/9$	27/44

را نشان می‌دهد. اصلاح نشاسته با قراردادن گروه‌های مالیک انیدرید بر زنجیر نشاسته سبب کاهش دمای انتقال شیشه‌ای نشاسته در آمیخته SEPS/۵۰٪/TPS شده است که این موضوع بیانگر افزایش امتزاج‌پذیری دو فاز در اثر اصلاح نشاسته است. به دلیل اصلاح فاز نشاسته و ایجاد سازگاری نسبی با SEPS، دمای انتقال شیشه‌ای SEPS تغییری نکرده است. این روند کم و بیش در سایر نمونه‌ها نیز مشاهده شد و مقدار دمای انتقال شیشه‌ای نشاسته اصلاح شده در همان حدود 60°C با سایر مقادیر مشاهده شد. نظرهای متفاوتی در این باره وجود دارد، بعضی از پژوهشگران تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای را نشانه سازگاری نسبی می‌دانند و بعضی دیگر فقط آن را به عنوان تغییرات در نظر می‌گیرند [۲۱].

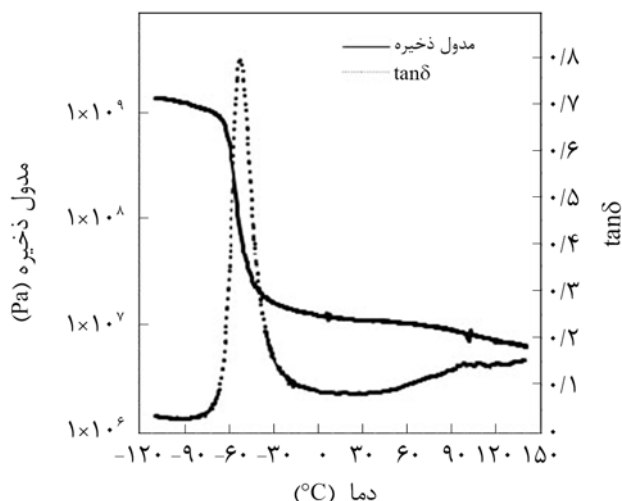
خواص مکانیکی

مقادیر خواص کششی به دست آمده از آزمون کشش در **جدول ۳** آمده است. این خواص به وسیله عواملی از جمله خواص اجزای آمیخته، شکل‌شناسی فازها و چسبندگی بین‌فازی کنترل می‌شود. دو عامل شکل‌شناسی و چسبندگی فازی از نظر انتقال تنش داخل آمیخته اهمیت دارد. رفتار تنش-کرنش آمیخته‌ها نشان داد، با افزایش درصد MTPS در آمیخته‌ها رفتار آنها از حالت لاستیکی فاصله گرفته و به رفتار پلاستیک‌های گرمانرم نزدیک می‌شود تا جایی که در آمیخته SEPS/۵۰٪/MTPS، تنش تسلیم و ناحیه گردن‌دهی تا حدودی مشاهده شد.

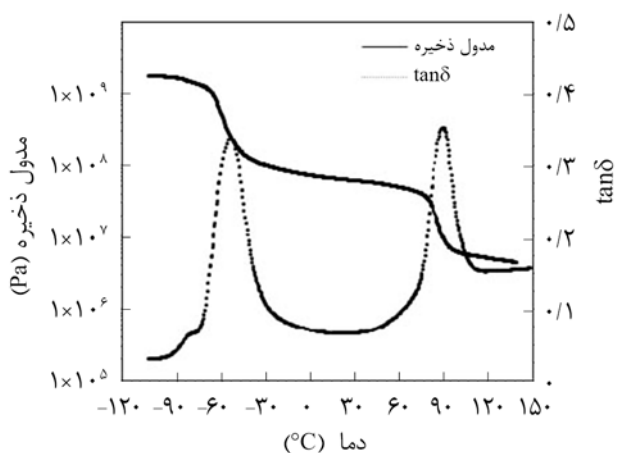
همان‌طور که از جدول ۳ مشخص است، با افزودن نشاسته اصلاح شده به پلیمر خالص مقدار استحکام کششی کم می‌شود که می‌تواند به چسبندگی ضعیف بین این دو فاز مربوط باشد. عامل معین‌کننده و مؤثر در ازدیاد استحکام کششی آمیخته چسبندگی قوی بین دو فاز است. چسبندگی ضعیف بین فازها سبب عدم انتقال تنش مؤثر در فصل مشترک فازها می‌شود و در نتیجه این ناحیه به عنوان نقطه

جدول ۳- خواص کششی نمونه‌ها.

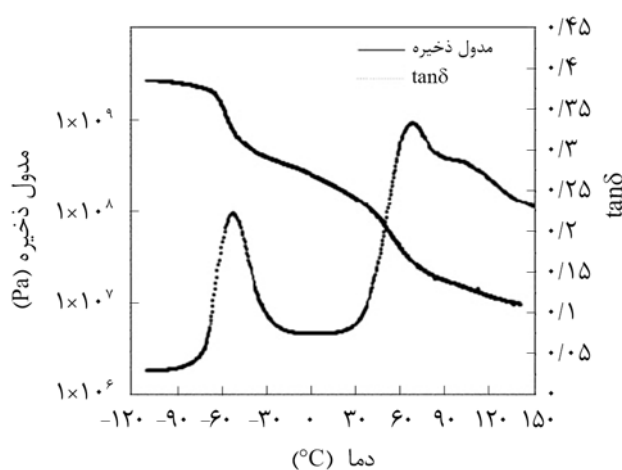
نمونه	استحکام کششی (MPa)	تنش در شکست (%)	مدول کششی (MPa)
SEPS	$9/94 \pm 0/8$	570 ± 41	$6/03 \pm 0/4$
SEPS/۱۰٪/MTPS	$9/16 \pm 1/3$	551 ± 36	$7/21 \pm 0/6$
SEPS/۳۰٪/MTPS	$6/06 \pm 0/6$	487 ± 18	$11/04 \pm 1/4$
SEPS/۴۰٪/MTPS	$4/88 \pm 0/4$	391 ± 28	$13/83 \pm 3/4$
SEPS/۵۰٪/MTPS	$3/08 \pm 0/4$	264 ± 23	$32/94 \pm 2/9$



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴- منحنی تغییرات مدول ذخیره نمونه‌های: (الف) SEPS، (ب) SEPS/۵۰٪/TPS و (ج) SEPS/۵۰٪/MTPS با دما.

جدول ۴- درصد کاهش وزن آمیخته‌ها پس از هر دوره زمانی مشخص در آزمون زیست تخریب پذیری در لجن فعال.

نمونه	دو هفته اول	دو هفته دوم	دو هفته سوم	دو هفته چهارم
SEPS/۱۰٪/MTPS	۰/۱۵	۰/۳۲	۰/۴۶	۰/۵۴
SEPS/۳۰٪/MTPS	۱۴/۳۸	۲۱/۰۸	۲۳/۴۴	۲۴/۶۸
SEPS/۴۰٪/MTPS	۲۲/۹۶	۳۰/۷۱	۳۲/۸۴	۳۶/۶۱
SEPS/۵۰٪/MTPS	۲۸/۹۴	۴۱/۸۴	۴۷/۴۳	۴۹/۵۱

هر نمونه سه قطعه برداشته شد و پس از شست و شو با آب مقطر، داخل گرم‌خانه با دمای 70°C به مدت ۱۲ h گذاشته شدند. درصد کاهش وزن نمونه‌ها پس از هر دوره زمانی در جدول ۴ آمده است. مقدار تخریب در آمیخته SEPS/۱۰٪/MTPS بسیار اندک است. اما در آمیخته‌های با مقدار MTPS بیش از ۳۰٪ وزنی به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است، به طوری که در آمیخته با ۵۰٪ وزنی MTPS پس از گذشت ۴۵ روز حدود ۴۷٪ از نمونه تخریب شد. با توجه به نتایج، در آمیخته SEPS/۱۰٪/MTPS به علت مقدار کم نشاسته اصلاح شده، بخش‌های نشاسته به وسیله SEPS پوشیده شد. این موضوع سبب شد تا بخش‌های کمی از MTPS در دسترس ریزموجودات در لجن فعال قرار گرفته و مقدار تخریب این آمیخته کم شد. در آمیخته‌های با مقدار MTPS بیش از ۳۰٪ وزنی بخش‌های بیشتری از MTPS در معرض حمله ریزموجودات قرار گرفت و سبب افزایش مقدار تخریب شد. همان‌طور که از نتایج جدول ۴ مشخص است، سرعت تخریب نمونه‌ها طی ۴۵ روز اولیه بسیار زیاد است و پس از آن کاهش می‌یابد. در روزهای اولیه قرار گرفتن نمونه‌ها در لجن فعال به علت وجود بخش‌های زیادی از MTPS سرعت تخریب زیاد است و با کمتر شدن این بخش‌ها با گذشت زمان از سرعت تخریب کم می‌شود. هر چه کاهش وزن نمونه بیشتر باشد، نشان‌دهنده تخریب بیشتر نمونه به وسیله لجن فعال است. در این پژوهش، نمونه ۵۰٪ وزنی نشاسته بیشترین مقدار تخریب را نسبت به سایر آمیخته‌ها نشان داد. مقدار کاهش وزن آمیخته SEPS/۵۰٪/MTPS پس از آزمون لجن فعال ۴۹/۵۱٪ حاصل شد که نشان‌دهنده تخریب کامل نشاسته پس از ۶۰ روز است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، اصلاح شیمیایی نشاسته به وسیله واکنشگر مالئیک انیدرید درون مخلوط‌کن داخلی در دمای 125°C در حالت مذاب انجام شد. آمیخته‌هایی از نشاسته گرم‌مانرم اصلاح شده (۱۰، ۲۰، ۳۰ و

ضعیفی از آمیخته نقش مؤثری در کاهش استحکام کششی ایفا می‌کند. در آمیخته با ۱۰ wt٪ MTPS استحکام کششی نسبت به SEPS کاهش کمی نشان داده است و از ۹/۹۴ MPa به ۹/۱۶ MPa رسیده است. با افزایش بیشتر MTPS در آمیخته کاهش شایان توجهی در استحکام کششی مشاهده می‌شود. به دلیل ناسازگاری بین فاز ماتریس و فاز پراکنده و چسبندگی ضعیف آن‌ها با اضافه کردن MTPS به SEPS، استحکام کششی کاهش می‌یابد. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، ریزنگارهای آمیخته‌ها نشان داد، MTPS در آمیخته SEPS/۱۰٪/MTPS پخش مناسب‌تری نسبت به سایر آمیخته‌ها دارد. این پخش مناسب سبب می‌شود، استحکام کششی با اضافه کردن ۱۰٪ وزنی از MTPS کاهش شدیدی پیدا نکند. با افزایش بیشتر MTPS در آمیخته به دلیل خوشه‌ای شدن و تجمع بخش‌های MTPS کاهش شدیدی در استحکام کششی مشاهده شد.

مدول یانگ از شیب ناحیه خطی منحنی‌های تنش- کرنش به دست آمد. همان‌طور که از **جدول ۳** مشخص است، مقادیر مدول یانگ با افزایش درصد وزنی نشاسته (جزء سخت) افزایش می‌یابد. در واقع نشاسته به‌عنوان پرکننده صلب باعث افزایش مدول آمیخته‌ها می‌شود. در آمیخته با ۵۰ wt٪ نشاسته اصلاح شده افزایش شدیدی در مدول یانگ رخ داده است. می‌توان گفت، در این ترکیب درصد به علت مقدار زیاد نشاسته ماهیت آمیخته از حالت لاستیکی به پلاستیک گرم‌مانرم در حال تغییر است.

اضافه کردن MTPS به آمیخته ازدیاد طول تا پارگی را کاهش می‌دهد. در آمیخته‌های پلیمری به‌طور کلی اضافه کردن جزء امتزاج‌ناپذیر به ماتریس چقرمه ازدیاد طول تا پارگی را کاهش می‌دهد. همچنین، با توجه به اینکه نشاسته ماده ترد و شکننده‌تری نسبت به SEPS است، اضافه کردن آن باعث کاهش چقرمگی آمیخته‌ها نسبت به SEPS خالص شد.

بررسی زیست تخریب پذیری آمیخته‌ها در محیط لجن فعال

برای بررسی زیست تخریب پذیری آمیخته‌ها، نمونه‌ها داخل آکواریوم حاوی لجن فعال قرار گرفتند. پس از دوره‌های زمانی مشخص، از

SEPS/۵۰٪/MTPS کاهش مدول حدود دمای 60°C اتفاق افتاد که دمای انتقال شیشه‌ای نشاسته را نشان می‌دهد. با افزایش MTPS به SEPS در آمیخته‌ها، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی کاهش و مدول یانگ افزایش یافت. در آمیخته SEPS/۵۰٪/MTPS افزایش محسوس در مدول یانگ مشاهده شد که می‌توان این رفتار را به ایجاد شکل‌شناسی هم‌پیوسته در این آمیخته نسبت داد.

آزمون زیست‌تخریب‌پذیری نشان داد، در ۴۵ روز اول سرعت تخریب آمیخته‌ها بسیار زیاد است. در آمیخته SEPS/۱۰٪/MTPS مقدار تخریب آمیخته بسیار اندک بود. اما، در آمیخته‌هایی با مقدار MTPS بیش از ۳۰٪ وزنی مقدار تخریب آمیخته‌ها به‌طور قابل توجهی افزایش یافت، به‌طوری که در آمیخته SEPS/۵۰٪/MTPS پس از گذشت ۴۵ روز حدود ۴۷٪ از نمونه تخریب شد.

مراجع

- Martin C. and Smith A.M., Starch Biosynthesis, *The Plant Cell*, **7**, 971-979, 1995.
- De Baere H., Starch Policy in the European Community, *Starch-Stärke*, **51**, 189-193, 1999.
- Dintcheva N.T. and La Mantia F., Durability of a Starch-Based Biodegradable Polymer, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 630-634, 2007.
- Thompson D., On the Non-Random Nature of Amylopectin Branching, *Carbohydr. Polym.*, **43**, 223-239, 2000.
- Swinkels J., Composition and Properties of Commercial Native Starches, *Starch-Stärke*, **37**, 1-5, 2006.
- Blanshard J., The Starch Granule, Structure and Function: A Physico-chemical Approach, *Critical Reports on Applied Chemistry*, **13**, 16-54, 1989.
- Zobel H., Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance, *Starch-Stärke*, **40**, 1-7, 2006.
- Buléon A., Colonna P., Planchot V., and Ball S., Starch Granules: Structure and Biosynthesis, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **23**, 85-112, 1998.
- Fang Q. and Hanna M.A., Preparation and Characterization of Biodegradable Copolyester-Starch Based Foams, *Bioresource Technol.*, **78**, 115-122, 2001.
- Mortazavi S., Ghasemi I., and Oromiyeh A.R., Effect of Phase Inversion on the Physical and Mechanical Properties of Low Density Polyethylene/Thermoplastic Starch, *Polym. Test.*, **32**, 482-491, 2013.
- Mortazavi S., Ghasemi I., and Oromiyeh A.R., Morphological and Rheological Properties of (Low-Density Polyethylene)/Thermoplastic Starch Blend: Investigation of the Role of High Elastic Network, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **20**, 250-258, 2014.
- Mortazavi S., Ghasemi I., Oromiyeh A.R., Prediction of Tensile Modulus of Nanocomposites Based on Polymeric Blends, *Iran. Polym. J.*, **22**, 437-445, 2013.
- Garcia M.A., Martino M.N., and Zaritzky N.E., Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films, *Starch-Stärke*, **52**, 118-124, 2000.
- Rosa D., Guedes C.G.F., and Carvalho C., Processing and Thermal, Mechanical and Morphological Characterization of Post-Consumer Polyolefins/Thermoplastic Starch Blends, *J. Mater. Sci.*, **42**, 551-557, 2007.
- Feuilloy P., Cesar G., Benguigui L., Grohens Y., Pillin I., Bewa H., Lefaux S., and Jamal M., Degradation of Polyethylene Designed for Agricultural Purposes, *J. Polym. Environ.*, **13**, 349-355, 2005.
- Mali S., Karam L.B., Ramos L.P., and Grossmann M.V.E., Relationships Among the Composition and Physicochemical

- Properties of Starches with the Characteristics of Their Films, *J. Agricult. Food Chem.*, **52**, 7720-7725, 2004.
17. Raquez J.M., Nabar Y., Narayan R., and Dubois P., In Situ Compatibilization of Maleated Thermoplastic Starch/Polyester Melt-Blends by Reactive Extrusion, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1747-1754, 2008.
18. Divers T., Pillin I., Feller J.F., Levesque G., and Grohens Y., Starch Modification, Destructuration and Hydrolysis during O-Formylation, *Starch-Stärke*, **56**, 389-398, 2004.
19. Raquez S.F., Mujyambere J.M.V., and Liu M., Synthesis of Carboxymethyl Starch with High Degree of Substitution by a Modified Dry Process, *Adv. Mater. Res.*, **233**, 306-310, 2011.
20. Mormann W. and Al-Higari M., Acylation of Starch with Vinyl Acetate in Water, *Starch-Stärke*, **56**, 118-121, 2004.
21. Kalogeras I.M. and Brostow W., Glass Transition Temperatures in Binary Polymer Blends, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 80-95, 2009.

Archive of SID