

The Interdependence of Biodegradability, Morphology and Mechanical Properties in Polyolefin Elastomer/Starch Blends

Mehdi Haji Bagherian¹, Mohammad Karabi^{1*}, Foroud Abbassi-Sourki¹,
and Hamed Azizi²

1. Department of Rubber, 2. Department of Plastics; Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 11 July 2017, accepted: 5 February 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Biodegradable polymer blends in comparison to petroleum-based polymers consume less energy in the production process, and do not produce environmental pollution due to their renewable sources. One of these biodegradable blends is polyolefin elastomer/starch (POE/S) blend. In this study, the effect of composition ratio of polyolefin elastomer/starch on properties such as mechanical, morphology, rheology and biodegradability properties of the blend were investigated. Because of non-polar microstructures of POE and polar starch, a polyolefin elastomer/maleic anhydride copolymer (POE-g-MAH) was used to improve their compatibility.

Methods: Blends of polyolefin elastomer and starch were prepared in presence of POE-g-MAH as synthetic compatibilizer with a Brabender internal mixer. The concentration of POE-g-MAH was fixed at 10 wt% and the content of starch in both binary and ternary blends was varied between 0 wt% and 55 wt%.

Findings: The results showed changes in the tensile, hardness, SEM micrographs, and void increasing after exposing the blends to fungi for three months at room temperature. To examine the compatibility of the blends, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used. The observations of the scanning electron micrographs of polymer blends showed that by increasing the amount of starch from 15 to 55 wt%, the size of the dispersion phase increased; though it was reduced by adding 10 wt% of POE-g-MAH in the polymer blends. The rheology tests were carried out using rheometrics mechanical spectrometry (RMS) and the results indicated an increase in the complex viscosity, loss modulus and storage modulus after the addition of the compatibilizer into the blend. By adding starch to POE in the blend, the tensile strength and elongation-at-break decreased. The comparison between the blends with and without compatibilizer showed higher tensile strength and elongation-at-break for the blends with compatibilizer. The biodegradation experiments for the blend with 15 wt% of starch showed that the degradation of blend composition was negligible, but with higher starch content, the degradation rate increased and the blend with compatibilizer showed less degradation than the blend without compatibilizer.

Keywords:

polyolefin elastomer,
starch,
compatibilizer,
morphology,
biodegradability

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.karabi@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Haji Bagherian M., Karabi M., Abbassi-Sourki F., and Azizi H., The Interdependence of Biodegradability, Morphology and Mechanical Properties in Polyolefin Elastomer/Starch Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 69-79, 2018.

ارتباط زیست تخریب پذیری با شکل شناسی و خواص مکانیکی آمیخته‌های پلی اولفین الاستومر - نشاسته

مهدی حاجی باقریان^۱، محمد کرابی^{۱*}، فرود عباسی سورکی^۲، حامد عزیزی^۱

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵؛

۱- گروه لاستیک، ۲- گروه پلاستیک

دریافت: ۱۳۹۶/۴/۲۰، پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۱۶

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و یکم، شماره ۱،

صفحه ۷۹-۶۹، ۱۳۹۷

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1554

چکیده

در این مطالعه، اثر وجود نشاسته بر خواص پلی اولفین الاستومر (POE) بررسی شد. بدین منظور، برای تهیه آمیخته‌های پلی اولفین الاستومر-نشاسته (POE/S) از روش اختلاط مذاب بهره گرفته شد. آمیخته‌ها با مخلوطکن داخلی آزمایشگاهی تهیه شدند. برای بررسی نقش نشاسته در خواص این آمیخته‌ها از مقادیر وزنی متفاوت نشاسته ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵٪ استفاده شد. در ادامه خواص مکانیکی، شکل شناسی و زیست تخریب پذیری آمیخته‌ها ارزیابی شد. با توجه به اختلاف ساختاری POE که غیرقطبی است و نشاسته که ساختار شیمیایی قطبی دارد، از کولیمر پلی اولفین الاستومر-مالئیک انیدرید (POE-g-MAH) برای بهبود سازگاری استفاده شد. بررسی سازگاری آمیخته با آزمون طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) انجام شد. با افزایش مقدار نشاسته در آمیزه، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، افزایش اندازه فاز پراکنده را نشان داد که پس از افزودن POE-g-MAH به دلیل سازگاری بیشتر فازها، اندازه فاز نشاسته کاهش یافت. نتایج آزمون رئولوژی بیانگر افزایش گرانروی مختلط، مدول اتلاف و مدول ذخیره پس از افزودن سازگارکننده به آمیخته بود. استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی با افزودن نشاسته، کاهش یافت. مقایسه نمونه‌های با و بدون سازگارکننده نشان داد، نمونه‌های دارای سازگارکننده استحکام کششی بیشتر و ازدیاد طول تا پارگی کمتری نسبت به نمونه‌های بدون سازگارکننده دارند. نتایج زیست تخریب پذیری نیز نشان داد، در آمیخته‌های دارای ۱۵٪ وزنی نشاسته مقدار تخریب آمیخته بسیار اندک است و با افزایش مقدار نشاسته، مقدار تخریب افزایش می‌یابد و نمونه‌های دارای سازگارکننده دچار تخریب کمتری می‌شوند.

واژه‌های کلیدی

پلی اولفین الاستومر،
نشاسته،
سازگارکننده،
شکل شناسی،
زیست تخریب پذیری

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.karabi@ippi.ac.ir

مقدمه

الاستومرهای گرمانرم دارای خواص مواد گرمانرم و لاستیکها هستند. TPEها از مهم ترین مواد مصرفی در زمینه های مختلف از جمله قطعه های خودرو، سیم و کابل، الیاف و چسبهاست. در الاستومرهای گرمانرم مزایای فرایند پذیری (استفاده از قالب گیری تزریقی، اکستروژن و قالب گیری دمشی) و پتانسیل بازیافت گرمانرمها با انعطاف پذیری و مدول کم الاستومرها ترکیب می شود [۱،۲].

به طور کلی، TPEها متشکل از یک فاز سخت و یک فاز نرم هستند. واکنش زنجیرها در فاز سخت محدود می شود، زیرا دمای واکنش فاز سخت بیشتر از دمای انتقال شیشه ای و دمای ذوب است، در حالی که فاز نرم شامل اجزایی است که دمای واکنش کمتر از دمای انتقال شیشه ای و دمای ذوب دارند [۳].

الاستومرهای پلی اولفینی گروه نسبتاً جدیدی از پلیمرها هستند که با پیشرفت های اخیر در کاتالیزورهای متالوسن مصرفی در پلیمر شدن ظهور پیدا کرده اند. پلی اولفین الاستومر (POE) به عنوان یکی از پلیمرهای سنتزی که رشد سریعی داشته است، می تواند جایگزین مناسبی برای تعدادی از پلیمرهای متداول از جمله لاستیک های اتیل پروپیلن (EPR یا EPDM)، اتیلن وینیل استات (EVA)، کوپلیمرهای با قطعه های استیرن (SBC) و پلی وینیل کلرید (PVC) باشد. الاستومرهای پلی اولفین با اغلب مواد اولفینی سازگار بوده و بهبود دهنده استحکام ضربه ای پلاستیکها هستند. همچنین، قابلیت های منحصر به فردی را در آمیخته های پلیمری ایجاد می کنند. این الاستومرها افزون بر اینکه گرمانرم هستند، قابلیت پخت دارند. دارای شکل خاص و منحصر به فرد در توزیع کومونومر هستند که به توزیع وزن مولکولی باریک منجر می شود. اختلاط سریع و پراکنش خیلی خوب نیز از سایر ویژگی های POE است [۴-۶].

در کمتر از یک دهه، الاستومرهای پلی اولفینی توانستند به عنوان ماده پیشرو در کاربردهای قطعه های خارجی و داخلی خودرو (اساساً با بهبود استحکام ضربه ای PP)، سیم و کابل، قطعه های اکستروژن شده و تزریقی، تولید فیلم های پلاستیکی، محصولات پزشکی، چسبها، کفش و اسفنجها مطرح شوند [۶،۷].

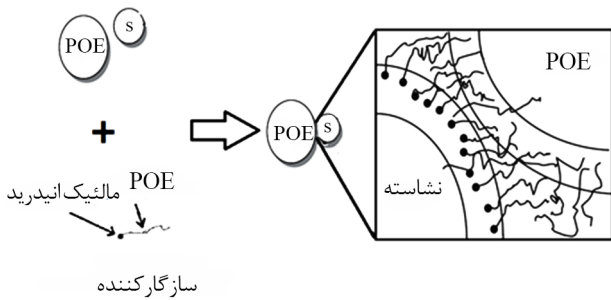
POE استفاده شده در این پژوهش، پلی اولفین الاستومر با نام تجاری TAFMER DF740 بود که الاستومری با پایه پلی اتیلن و پلی پروپیلن است. بنابراین، انعطاف پذیری و استحکام ضربه ای خوبی دارد که آمیخته سازی آن با ترکیب درصدهای مختلف از نشاسته را امکان پذیر می سازد. نشاسته پلیمر طبیعی است که داشتن ویژگی هایی همچون قیمت کم، تولید و دسترسی آسان، تجدید پذیری و زیست تخریب پذیری باعث می شود تا از ترکیب نشاسته با سایر

پلیمرها، مواد زیست تخریب پذیر تشکیل شود. همچنین، به طور طبیعی در محیط های مختلف آبی و خاکی تجزیه پذیر است. در مراجع به سازوکارهای زیست تخریب پذیری آمیخته های پلیمر با نشاسته اشاره شده است که اغلب با تولید کربن دی اکسید و شرکت در فوتوستنتز گیاهان، این آمیخته ها دوباره وارد چرخه طبیعت می شوند [۸-۱۲]. سیب زمینی، گندم، جو و ذرت منابع نشاسته هستند که نشاسته در بافت های گیاهی این منابع به حالت دانه های جدا از هم یا گرانول وجود دارد [۱۳-۱۵]. این گرانولها شکل های متفاوت کروی، بیضوی یا چندوجهی دارند که بزرگ ترین آنها به سیب زمینی مربوط است. نشاسته پلیمری از مولکول های گلوکوز تشکیل شده که دارای دو نوع مولکول پلیمری با نام های آمیلوز و آمیلوپکتین است. سهم آمیلوپکتین در نشاسته حدود ۷۵-۸۰٪ است [۱۶-۱۹]. اگرچه برخی مولکول های آمیلوز کمی شاخه ای هستند، ولی به طور عمده خطی و فاقد شاخه اند. در حالی که آمیلوپکتین ساختار شاخه ای متشکل از زنجیرهای کوتاه متصل به زنجیرهای کوتاه و خطی دیگر است. اندازه و ساختارهای مولکولی متفاوت، نسبت های آمیلوز-آمیلوپکتین مختلف و معماری گرانولی متفاوت به خواص منحصر به فردی در هر نوع از نشاسته ها منجر می شود [۲۰].

در سال های اخیر، به دلیل توسعه پلیمرهای زیست تخریب پذیر با هزینه نسبتاً کم و خواص خوب، ترکیب پلیمر با پرکننده های آلی مانند نشاسته پژوهش های زیادی را به خود اختصاص داده است. با وجود این، ترکیب نشاسته با پلیمرهای آب گریز به دلیل چسبندگی بین سطحی ضعیف، موجب تولید آمیخته هایی با خواص مکانیکی ضعیف می شود. برای برطرف کردن این مشکل از سازگارکننده هایی مانند اتیلن وینیل استات، پلی وینیل الکل، پلی وینیل بوتیرات، پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید و پلی پروپیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید استفاده می شود [۴-۶].

Fu و همکاران از کوپلیمر پیوندی POE با مالئیک انیدرید به عنوان سازگارکننده استفاده کردند. آزمون FTIR تشکیل گروه استر کربونیل را تأیید کرد و نیز خواص مکانیکی و شکل شناسی نمونه های دارای سازگارکننده بهبود یافت [۴]. Wu و همکاران از کوپلیمر پیوندی POE با آکرلیک اسید به عنوان سازگارکننده استفاده کردند که نتایج مشابهی با پژوهش Fu و همکاران مشاهده شد و تفاوت آنها فقط در روش تهیه کوپلیمر بود [۶].

روش هایی مانند اکستروژن و ریخته گری فیلم که برای فراورش مواد برپایه نشاسته استفاده می شوند، شبیه فرایندهایی است که برای فراورش پلاستیک های برپایه نفت به کار می روند. کنترل فراورش نشاسته نسبت به پلیمرهای رایج پیچیده تر و مشکل تر است که دلایل



شکل ۱- برهم کنش بین سطحی POE و نشاسته با وجود سازگار کننده [۴].

استفاده شد. در ادامه، خواص زیست تخریب پذیری، شکل شناسی، مکانیکی و رئولوژی ارزیابی شد. افزون بر این، در سایر مراجع به طور معمول از گلیسرول به عنوان نرم کننده در فرمول بندی POE/S استفاده شده است، اما در کار پژوهشی حاضر از این نرم کننده استفاده نشده است. زیرا، وجود نرم کننده گلیسرول در آمیخته امکان بروز پدیده سرخوردگی (slip) را در مطالعه رئولوژی با RMS افزایش می دهد.

تجربی

مواد

پلی اولفین الاستومر نوع TAFMER DF740 با چگالی 0.87 g/cm^3 از شرکت Mitsui Chemicals و نشاسته سیب زمینی دارای $11/23\%$ رطوبت با چگالی $1/5 \text{ g/cm}^3$ از شرکت فرانسه سپهرگیتی همدان تهیه شد. مالئیک انیدرید استفاده شده با نام تجاری ME 8.00408.1000، خلوص 99% و چگالی $1/48 \text{ g/cm}^3$ از شرکت Merck آلمان تهیه شد. آغازگر واکنش برای تهیه کوپلیمر POE-g-MAH، دی کومیل پروکسید با نام تجاری Luperox بود. لجن فعال به کار رفته برای انجام آزمون زیست تخریب پذیری از شرکت شیر پاستوریزه پگاه خریداری شد.

دستگاهها و روشها

تهیه نمونهها

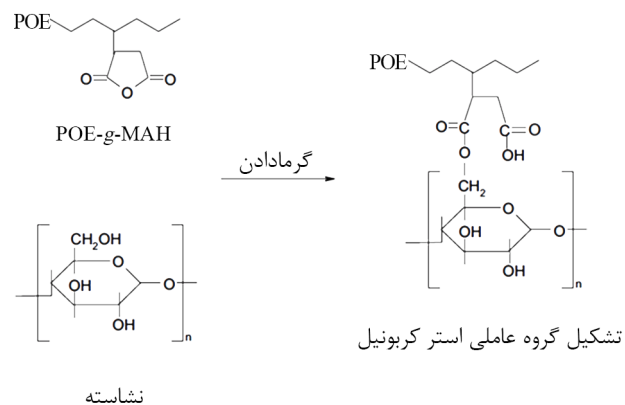
تهیه آمیخته و کوپلیمر پیوندی از پلی اولفین الاستومر و مالئیک انیدرید با مخلوطکن داخلی از نوع Berabendar، 55 mL با درصد پرشدگی $0/8$ انجام شد. برای تهیه کوپلیمر از مقدار $97/9\%$ وزنی POE، $0/1\%$ وزنی DCP و 2% وزنی مالئیک انیدرید استفاده و درصد

آن عبارت از ویژگی های فراورش نامطلوب به عنوان نتیجه ای از انتقال فاز یکنواخت، گرانیوی زیاد، تبخیر آب و رطوبت زدایی سریع است. با وجود این، با توسعه فرمول بندی و شرایط فراورش مناسب بر بسیاری از این چالش ها می توان غلبه کرد. توسعه فرمول بندی شامل نکات زیر می شود:

- افزودن نرم کننده های مناسب؛
- افزودن روان کننده های مناسب؛
- استفاده از نشاسته اصلاح شده که در آن گروه های هیدروکسیل با گروه های استر و اتر جایگزین شده اند؛
- آمیخته کاری نشاسته با پلیمر آب گریز مانند پلی لاکتیک اسید (PLA)، پلی کاپرولاکتون (PCL) یا سلولوز در مجاورت سازگار کننده مناسب؛
- استفاده از کوپلیمرها مانند کوپلیمر پیوندی نشاسته با PLA و کوپلیمر پیوندی نشاسته با PCL و
- آمیخته سازی نشاسته با نانوذرات خاک رس برای تشکیل نانوکامپوزیت ها [۲۱].

طرح ۱ تشکیل گروه عاملی استر کربونیل از واکنش بین گروه انیدرید سازگار کننده و گروه هیدروکسیل نشاسته و **شکل ۱** نمایی از برهم کنش بین سطحی POE و نشاسته را در مجاورت سازگار کننده نشان می دهد [۴].

برای انجام آزمون زیست تخریب پذیری Shang و همکاران، نمونه های آزمون را به مدت ۲۸ روز داخل لجن فعال قرار دادند. نتایج به شکل کاهش استحکام کششی، افزایش کاهش وزن با ازدیاد درصد نشاسته و ایجاد حفره ها در ریزنگارها گزارش شد [۸]. در این مطالعه، آمیخته هایی از نشاسته و POE به روش اختلاط مذاب تهیه شد. برای بهبود سازگاری از سازگار کننده POE-g-MAH



طرح ۱- واکنش بین گروه انیدرید POE-g-MAH و گروه هیدروکسیل نشاسته [۴].

ASTM D-624 با سرعت کشش 50 mm/min در دمای محیط اندازه گیری شد. برای هر ترکیب درصد، پنج نمونه آزموده شدند. میانگین نتایج مربوط به استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول گزارش شد. همچنین، از دستگاه Zwick 3100 مدل Zwick به روش استاندارد ASTM D2240 برای اندازه گیری سختی استفاده شد.

شکل شناسی

برای مطالعه ریزساختار، ابتدا نمونه ها درون نیتروژن مایع شکسته شدند. در مرحله بعد برای جلوگیری از بار الکتریکی القایی، نمونه ها با طلا پوشش داده شدند. در نهایت، شکل شناسی فازها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی Vega II XMU ساخت شرکت Tescan جمهوری چک با ولتاژ 20 kV مطالعه و بررسی شد.

رئولوژی

آزمون رئولوژی با دستگاه Anton Paar مدل MCR300 ساخت اتریش در دمای 120°C و محدوده بسامد 0.1-600 rad/s انجام شد.

زیست تخریب پذیری

برای بررسی زیست تخریب پذیری آمیخته ها از محیط لجن فعال طبق استاندارد ASTM D5271-02 استفاده شد. آمیخته ها طی دو ماه در محیط لجن فعال قرار داده شدند و خواص مکانیکی و شکل شناسی آن ها پیش و پس از لجن فعال بررسی و مقایسه شد.

نتایج و بحث

بررسی تشکیل سازگار کننده

همان طور که **طرح ۱** نشان می دهد، گروه های هیدروکسیل روی زنجیر نشاسته با گروه های انیدرید وارد واکنش می شوند. بدین ترتیب، حلقه در اثر فشار مالیک 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. **شکل ۲** طیف های FTIR مربوط به P 100 و POE-g-MAH را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، طیف P 100 و POE-g-MAH تقریباً با هم مشابه هستند، به جز اینکه در طیف POE-g-MAH پیک جدیدی در $1710/88 \text{ cm}^{-1}$ وجود دارد. پیک مزبور بیانگر این است که مالیک انیدرید از راه پیوند کووالانسی به زنجیر POE متصل شده است که نشانگر تشکیل گروه عاملی استر کربونیل است [۴].

پیوند خوردگی آمیخته برابر 0/8 اندازه گیری شد. سرعت ماریچ 60 rpm، دما 150°C و زمان اختلاط 6 min بود. در این آمیخته ها از مقادیر وزنی متفاوت نشاسته شامل 15، 25، 35، 45 و 55٪ و نیز از مقدار ثابت 10٪ وزنی سازگار کننده POE-g-MAH طبق مراجع 4 و 5 استفاده شد.

برای رطوبت گیری نمونه ها، تمام اجزا شامل POE و POE-g-MAH حداقل 3 h در دمای 40°C و نشاسته به مدت 24 h در دمای 100°C، پیش از اختلاط داخل گرم خانه قرار داده شدند. پس از تهیه آمیخته، با استفاده از دستگاه پرس هیدرولیک، آمیخته به صفحه هایی با ضخامت 1 mm پرس شد. برای پرس کردن، ابتدا آمیخته در دمای 120°C و فشار 10 kg/cm² به مدت 3 min پیش گرمایش و سپس در دمای 120°C، فشار 25 kg/cm² به مدت 1 min گرم شد. در انتها نمونه در فشار 25 kg/cm² تا دمای محیط سرد شد. **جدول ۱** فرمول بندی آمیخته ها را بر حسب درصد وزنی نشان می دهد.

طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

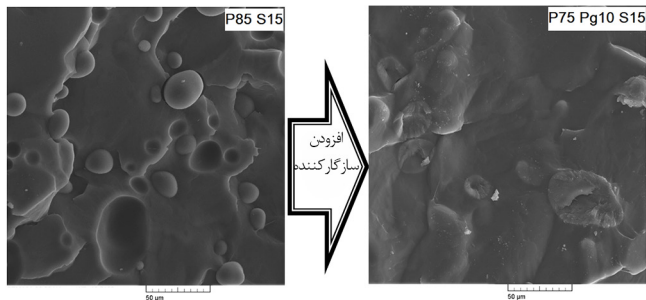
برای شناسایی گروه های عاملی آمیخته از دستگاه FTIR مدل EQUI-NOX55 ساخت شرکت Bruker آلمان مجهز به قطعه ATR استفاده شد. طیف سنجی زیرقرمز در محدوده عدد موجی 4000-400 cm⁻¹ انجام شد.

خواص مکانیکی

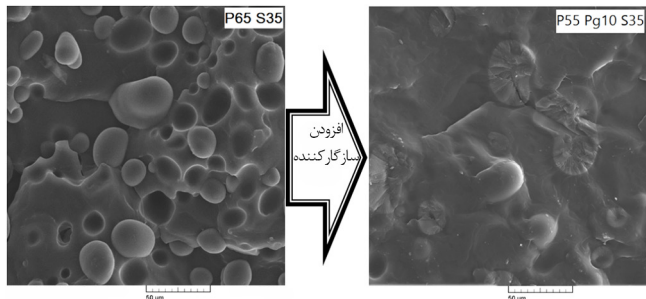
خواص کششی نمونه ها با دستگاه Hiwa مدل 200 بر اساس استاندارد

جدول ۱- فرمول بندی آمیخته های تهیه شده (بر حسب درصد وزنی).

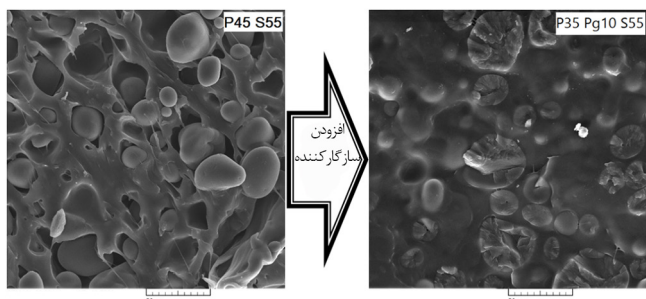
کد نمونه ها	POE	نشاسته	POE-g-MAH
P100	100	0	0
P85 S15	85	15	0
P75 S25	75	25	0
P65 S35	65	35	0
P55 S45	55	45	0
P45 S55	45	55	0
P75 Pg10 S15	75	15	10
P65 Pg10 S25	65	25	10
P55 Pg10 S35	55	35	10
P45 Pg10 S45	45	45	10
P35 Pg10 S55	35	55	10



(الف)



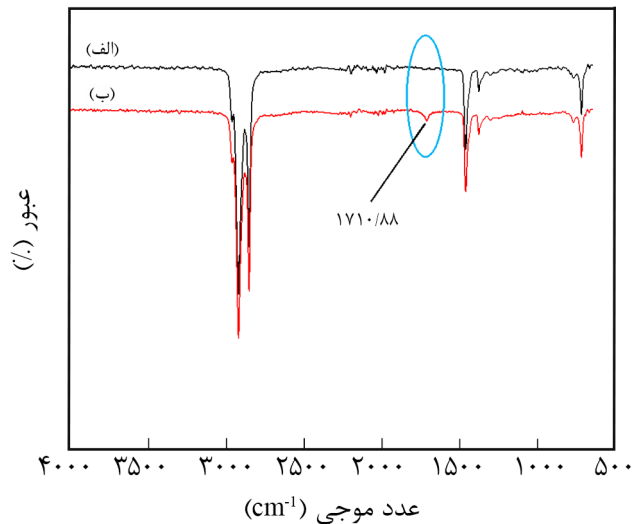
(ب)



(ج)

شکل ۳- ریزنگارهای SEM آمیخته های دارای مقادیر مختلف نشاسته: (الف) ۱۵٪، (ب) ۳۵٪ و (ج) ۵۵٪.

دارای لجن فعال قرار داده شدند. پس از دوره های زمانی مشخص، از هر نمونه سه قطعه برداشته و با آب مقطر شسته شدند. شکل ۴ ریزنگارهای SEM نمونه ها را نشان می دهد. شکل های سمت راست ریزنگارهای آمیخته های قرار گرفته در محیط لجن فعال است. همان طور که در تصاویر مشاهده می شود، در ریزنگار POE خام هیچ اثری از تخریب مثل حفره پیدا نمی شود که به دلیل نبود نشاسته در آن است. با افزایش درصد نشاسته، مقدار تخریب نیز افزایش می یابد که در نمونه های فاقد سازگار کننده این مقدار تخریب بیشتر است. زیرا، سازوکار تخریب براساس حمله میکروارگانیسم ها به نشاسته است که هر چقدر میکروارگانیسم ها به نشاسته دسترسی آسان تری داشته باشند، مقدار تخریب بیشتری رخ می دهد. در نتیجه،



شکل ۲- طیف FTIR: (الف) P100 و (ب) POE-g-MAH.

اثر سازگار کننده بر شکل شناسی

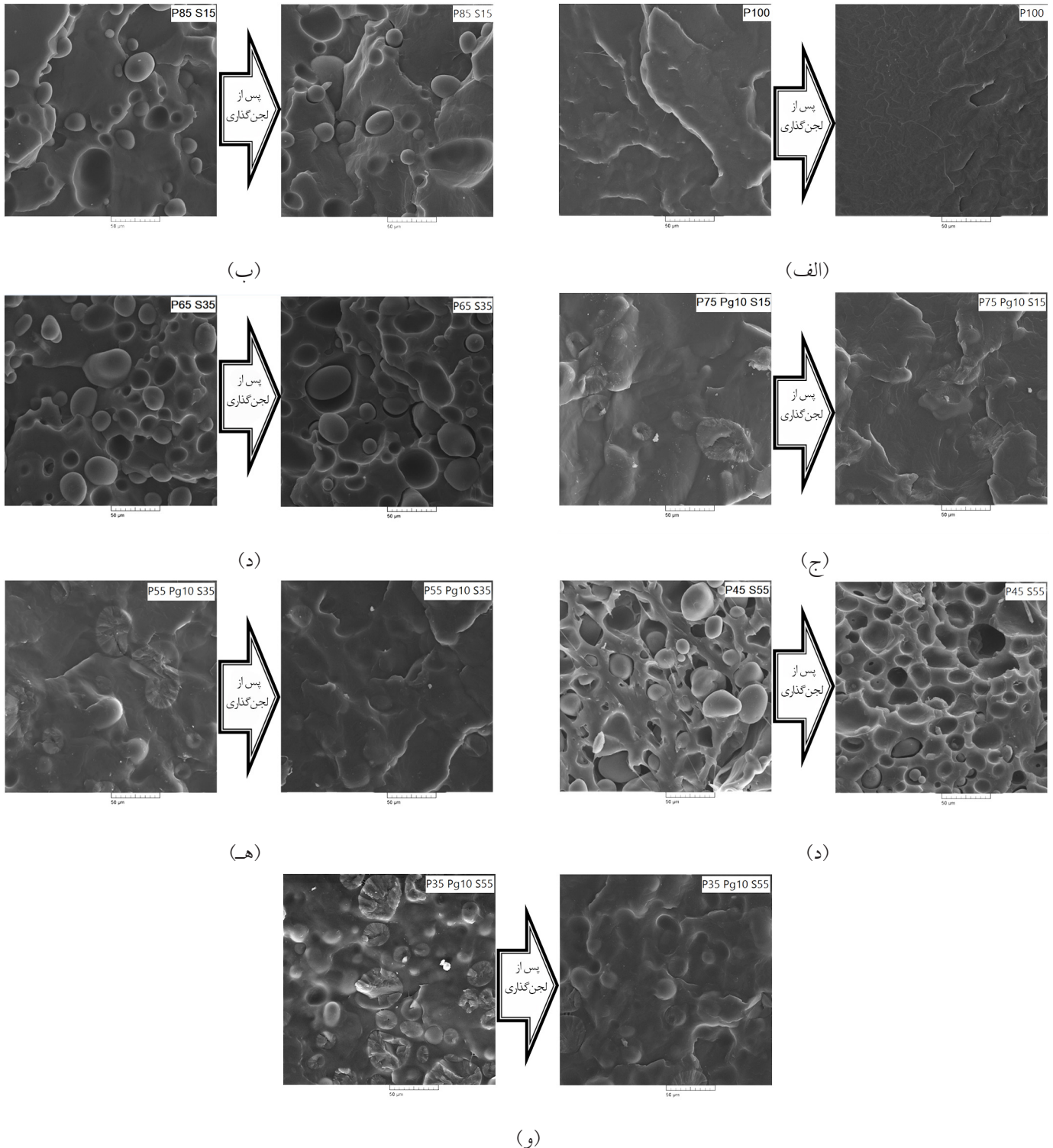
به دلیل اینکه POE غیر قطبی و نشاسته قطبی است، برای بهبود سازگاری از کوپلیمر پلی اولفین الاستومر-مالیک انیدرید (POE-g-MAH) استفاده می شود. با افزایش مقدار نشاسته، اندازه فاز نشاسته افزایش و با افزودن POE-g-MAH اندازه آن کاهش می یابد. دلیل این موضوع، تشکیل گروه عاملی استر کربونیل از واکنش بین گروه انیدرید سازگار کننده و گروه هیدروکسیل نشاسته است [۴].

شکل ۳ ریزنگارهای به دست آمده از SEM نمونه ها را نشان می دهد. شکل های سمت چپ ریزنگارهای آمیخته های بدون سازگار کننده و شکل های سمت راست ریزنگارهای آمیخته های دارای سازگار کننده است. POE با ساختاری غیر قطبی و آب گریز، جزء ماتریس آمیخته است. در مقابل، نشاسته جزء پراکنده آمیخته، قطبی و آب دوست است. بنابراین، برهم کنش ناچیز است و جدایی فاز رخ می دهد. استفاده از سازگار کننده باعث کاهش تنش بین سطحی و افزایش چسبندگی می شود که باعث کاهش بخش های جدایی فاز نشاسته و در نتیجه کاهش حفره می شود [۴].

نقاط بیضی شکل موجود در تصاویر مربوط به فاز نشاسته است. همان طور که مشاهده می شود، این اشکال در تصاویر سمت راست کمتر قابل مشاهده است. زیرا با افزودن سازگار کننده، اختلاط نشاسته با POE بهتر می شود و آمیخته نسبتاً یکنواختی به دست می آید.

اثر زیست تخریب پذیری آمیخته ها در محیط لجن فعال بر شکل شناسی و کاهش وزن نمونه ها

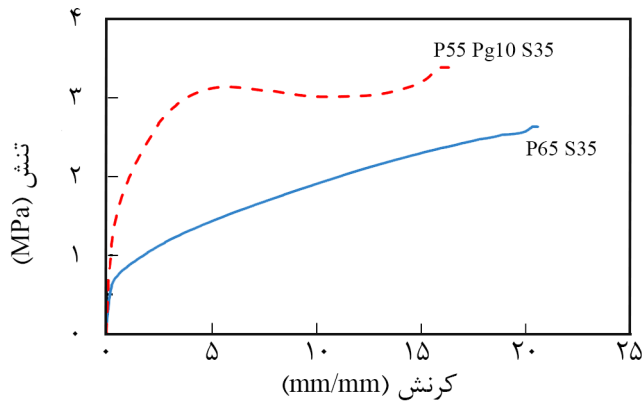
برای بررسی زیست تخریب پذیری آمیخته ها، نمونه ها داخل آکواریوم



شکل ۴- ریزنگارهای SEM: (الف) POE خام و آمیخته دارای ۱۵٪ نشاسته (ب) بدون سازگارکننده، (ج) با سازگارکننده و آمیخته دارای ۵۵٪ نشاسته (د) بدون سازگارکننده و (ه) با سازگارکننده.

دارای ۱۵٪ وزنی نشاسته کمی حفره روی سطح نمونه یافت می شود که به دلیل دسترسی محدود میکروارگانیسم ها به نشاسته است. برای آمیخته های دارای ۳۵ و ۵۵٪ نشاسته تعداد و اندازه حفره ها بیشتر

در آمیخته های بدون سازگارکننده مقدار تخریب بیشتر است و در آمیخته های دارای سازگارکننده به دلیل چسبندگی نسبتاً قوی بین POE و نشاسته، مقدار تخریب کمتری اتفاق می افتد. برای آمیخته های



شکل ۶- نمودار تنش- کرنش نمونه های دارای ۳۵٪ وزنی نشاسته.

سازگارکننده بیشتر بوده که دلیل آن به چسبندگی ضعیف بین دو فاز مربوط است. عامل تعیین کننده و مؤثر در ازدیاد استحکام کششی آمیخته، چسبندگی قوی بین دو فاز است. چسبندگی ضعیف بین دو فاز موجب عدم انتقال تنش مؤثر در فصل مشترک فازها می شود. در نتیجه، این ناحیه به عنوان نقطه ضعیفی از آمیخته نقش مؤثری در استحکام کششی ایفا می کند. سازگارکننده با کوچک کردن اندازه فاز ذرات پراکنده، موجب بهبود چسبندگی و در نتیجه افزایش استحکام کششی می شود.

ازدیاد طول تا پارگی نیز با افزایش نشاسته کاهش می یابد که دلیل آن چسبندگی ضعیف بین دو فاز است. مقادیر ازدیاد طول تا پارگی برای آمیخته های دارای ۳۵ و ۵۵٪ وزنی نشاسته که دارای سازگارکننده هستند، از آمیخته های بدون سازگارکننده کمتر است. دلیل این موضوع نزدیک شدن رفتار آمیخته از حالت لاستیکی به حالت پلاستیکی با افزودن سازگارکننده است. در نتیجه، آمیخته های دارای سازگارکننده مقادیر استحکام کششی بیشتر و ازدیاد طول تا پارگی کمتری دارند.

سختی آمیخته ها با افزودن نشاسته افزایش می یابد که دلیل آن سخت و صلب شدن آمیخته است. با افزودن نشاسته، تحرک مولکولی آمیخته کاهش می یابد. بنابراین، از انعطاف پذیری آمیخته کاسته می شود، زیرا نشاسته ماده ترد و شکننده تری نسبت به POE است. از این رو اضافه کردن آن باعث کاهش چقرمگی و افزایش صلبیت می شود. Fu و همکاران و Shang و همکاران نیز در پژوهش های خود به نتایج مشابهی دست یافتند [۴، ۵].

اثر زیست تخریب پذیری بر خواص مکانیکی

همان طور که انتظار می رفت، POE خام دچار تغییر چندانی در خواص کششی نشد و خواص آن تقریباً ثابت باقی ماند. مقدار استحکام

می شود که نشانگر زیست تخریب پذیری بهتر این آمیخته ها است. Ya و همکاران گزارش کردند، در سطح POE هیچ اثری از تخریب مانند حفره مشاهده نمی شود. در نمونه های دارای ۱۰٪ وزنی نشاسته تعداد کمی از حفره ها روی سطح نمونه یافت می شود که به دلیل دسترسی محدود لجن فعال به نشاسته است. با افزایش درصد نشاسته تعداد و اندازه حفره ها بیشتر شده و ترک ها مشاهده می شوند که نشانگر تخریب آسان تر نمونه های دارای مقدار بیشتر نشاسته، است [۸].

درصد کاهش وزن نمونه ها در شکل ۵ قابل مشاهده است. نمونه های دارای نشاسته کمتر، دچار تخریب کمتری می شوند، در نتیجه کاهش وزن کمتری را نشان می دهند. با افزایش درصد نشاسته مقدار تخریب و کاهش وزن افزایش می یابد که دلیل آن سهولت دستیابی میکروارگانسیم ها به نشاسته است. درصد کاهش وزن نمونه ها (w) از معادله تعیین می شود:

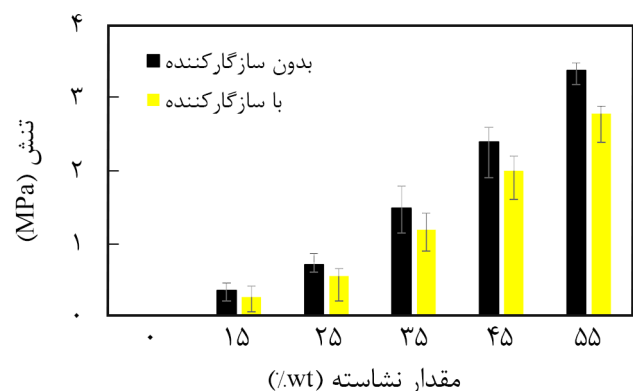
$$w(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

در این معادله، W_0 و W_1 به ترتیب وزن نمونه پیش و پس از قراردادن در لجن فعال است [۵].

اثر سازگارکننده بر خواص مکانیکی

رفتار تنش-کرنش آمیخته ها نشان می دهد، با افزودن سازگارکننده رفتار آن ها از حالت لاستیکی فاصله گرفته و به رفتار پلاستیکی نزدیک می شود تا جایی که در نمونه دارای ۳۵٪ وزنی نشاسته، همان طور که شکل ۶ نشان می دهد، تنش تسلیم و ناحیه گردن دهی در نمونه دارای سازگارکننده تا حدودی مشاهده می شود.

خواص کششی به دست آمده از آزمون کشش در شکل ۷ آمده است. همان طور که شکل ۷-الف نشان می دهد، با افزودن نشاسته استحکام کششی کاهش می یابد. اما این کاهش در آمیخته های بدون



شکل ۷- درصد کاهش وزن نمونه ها.

آمیخته های دارای ۱۵٪ نشاسته مقدار ازدیاد طول تا پارگی کاهش یافت. اما، برای آمیخته های دارای ۵۵٪ نشاسته مقدار ازدیاد طول تا پارگی افزایش یافت. دلیل این موضوع ساختار شبکه ای نشاسته است که شبکه ای شدن نشاسته پس از قرار گرفتن آمیخته در لجن فعال اتفاق می افتد. زیرا در آمیخته دارای مقدار نشاسته بیشتر، جذب آب بیشتر است و مولکول های آب به عنوان نرم کننده عمل می کنند و به افزایش ازدیاد طول تا پارگی منجر می شوند. مقدار سختی آمیخته ها نیز پس از قرار گرفتن در محیط لجن فعال کاهش یافت که دلیل آن تخریب نسبی نشاسته ها به وسیله میکروارگانیسم های موجود در لجن فعال است [۸].

اثر سازگار کننده بر خواص رئولوژی

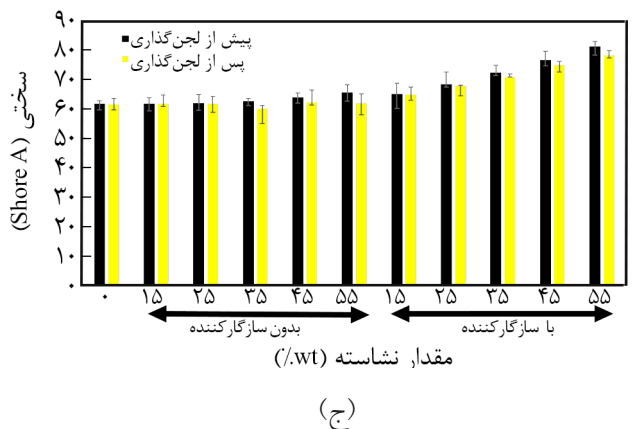
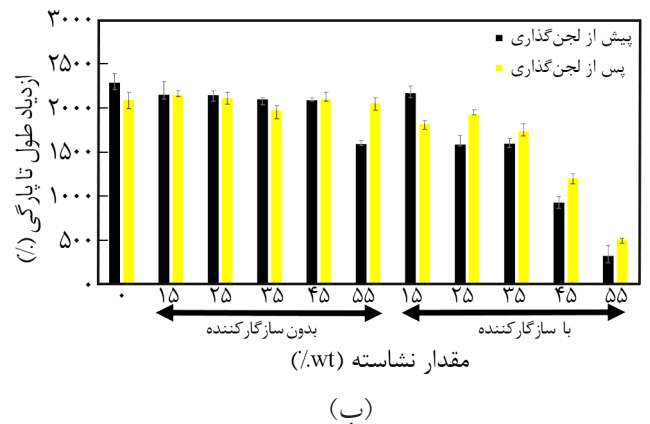
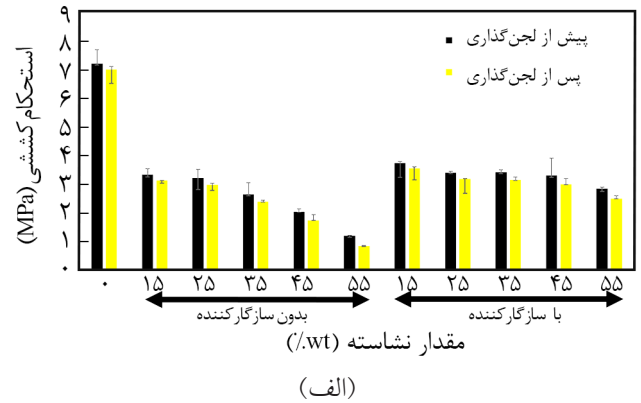
شکل ۸، مدول های ذخیره و اتلاف و گرانروی مختلط برای POE خام، آمیخته های P75 S25 و P65 Pg10 S25 را در دمای ۱۲۰°C و محدوده بسامد ۰/۰۱-۶۰۰ rad/s نشان می دهد. مدول ذخیره و مدول اتلاف برای POE خام از دو آمیخته دیگر بیشتر است، ولی گرانروی مختلط برای P65 Pg10 S25 بیش از دو آمیخته دیگر است. در آمیخته P75 S25 به دلیل افزودن نشاسته این مقادیر کاهش می یابند که در آمیخته P65 Pg10 S25 به دلیل افزودن سازگار کننده این دو مدول افزایش می یابند.

مدول ذخیره آمیخته ها در شکل ۸-الف نشان داده شده است. Shang و همکاران دلایل بیشتر بودن مدول ذخیره آمیخته P65 Pg10 S25 نسبت به آمیخته P75 S25 را نقش سازگار کننده در کاهش اندازه فاز پراکنده، باریک کردن توزیع اندازه ذرات و سهم مدول ذخیره آمیخته به دلیل برهم کنش های سازگار کننده با سایر اجزا در فصل مشترک عنوان کردند [۵].

مدول اتلاف آمیخته ها در شکل ۸-ب نشان داده شده است. آمیخته P65 Pg10 S25 به دلیل وجود سازگار کننده کشسانی کمتری نسبت به آمیخته P75 S25 دارد و در نتیجه مدول اتلاف بیشتری دارد. گرانروی مختلط آمیخته ها در شکل ۸-ج نشان داده شده است. گرانروی مختلط با معادله (۲) بیان می شود:

$$\mu^* = \left[\left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

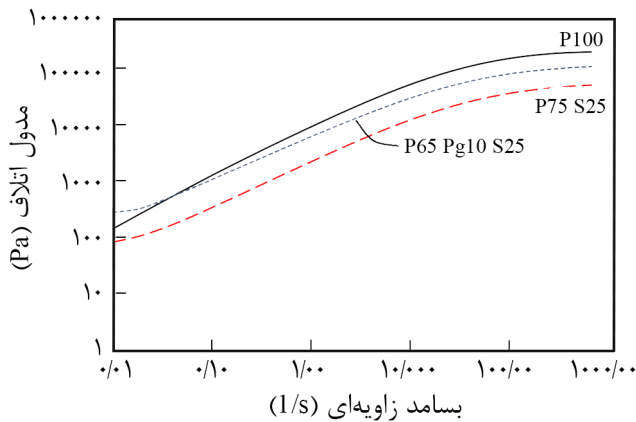
در این معادله، η^* نمایانگر گرانروی مختلط (Pa.s) و G' و G'' به ترتیب نمایانگر مدول ذخیره و اتلاف (Pa) و ω بسامد (۱/s) است. بیشتر بودن گرانروی مختلط آمیخته P65 Pg10 S25 به دلیل اثر سازگاری کوپلیمر است که موجب کوچک تر شدن اندازه فاز پراکنده می شود. همچنین، آمیخته P65 Pg10 S25 کاهش نسبتاً تیزی



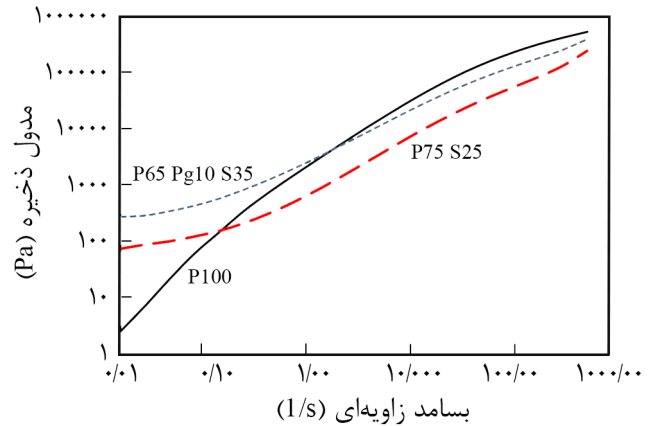
شکل ۷- مقایسه خواص کششی آمیخته ها: (الف) استحکام کششی، (ب) ازدیاد طول تا پارگی و (ج) سختی.

کششی تمام آمیخته ها پس از قرار گرفتن در محیط لجن فعال کاهش یافت که در آمیخته دارای ۵۵٪ نشاسته، مقدار کاهش بیشتری مشاهده شد. زیرا، در این آمیخته مقدار تخریب نشاسته ها به وسیله لجن فعال بیشتر است. بنابراین، آمیخته مزبور دارای حفره های بیشتری است که این حفره ها به عنوان نقاط تمرکز تنش عمل می کنند و موجب پاره شدن نمونه از آن نقطه می شود.

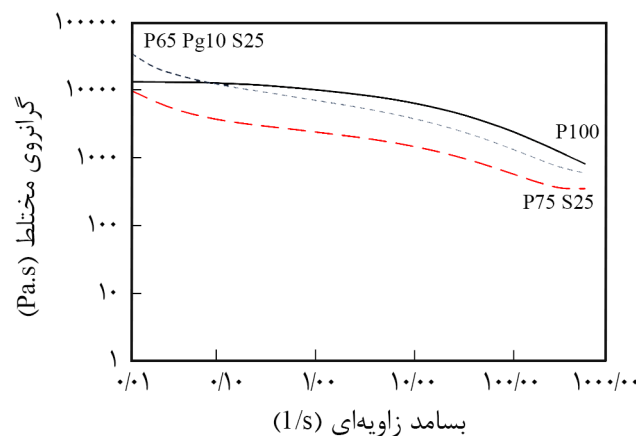
ازدیاد طول تا پارگی برای POE خام تقریباً ثابت باقی ماند. در



(ب)



(الف)



(پ)

شکل ۸- (الف) مدول ذخیره آمیخته ها، (ب) مدول اتلاف آمیخته ها و (ج) گرانروی مختلط آمیخته ها.

شد. بررسی شکل شناسی نشان داد، شکل شناسی قطره-ماتریس در آمیخته های بدون سازگارکننده حاکم است که با افزودن سازگارکننده، شکل شناسی به هم پیوسته قابل مشاهده است. همچنین، افزایش درصد نشاسته موجب کلوخه شدن و تجمع نشاسته و افزایش اندازه فاز این نواحی شد که با افزودن سازگارکننده اندازه این فاز کاهش یافت. آزمون رئولوژی نشان داد، با افزودن سازگارکننده، مدول ذخیره و اتلاف و گرانروی مختلط افزایش یافتند. با افزایش درصد نشاسته، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی کاهش و با افزودن سازگارکننده، استحکام کششی افزایش و ازدیاد طول تا پارگی کاهش یافت که به تغییر رفتار از حالت لاستیکی به پلاستیکی مربوط است. آزمون زیست تخریب پذیری نشان داد، تخریب در آمیخته دارای ۱۵٪ نشاسته بسیار کم است و با افزایش درصد نشاسته مقدار تخریب افزایش می یابد.

در گرانروی مختلط دارد که دلیل آن تولید میسل در فاز پیوسته داخلی است که اثر نرم کنندگی روی گرانروی دارد. تولید میسل به دلیل تشکیل درشت مولکول شاخه ای و شبکه ای از واکنش بین گروه هیدروکسیل نشاسته و گروه انیدرید مالئیک انیدرید است که سازگارکننده تمایل به تشکیل میسل دارد [۵].

نتیجه گیری

در این پژوهش، سازگارسازی POE با نشاسته به کمک سازگارکننده POE-g-MAH، درون مخلوط کن داخلی انجام شد. آمیخته هایی از POE و نشاسته (۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵٪ وزنی) در دو حالت بدون سازگارکننده و با آن به روش اختلاط مذاب تهیه و خواص مکانیکی، شکل شناسی، رئولوژی و زیست تخریب پذیری این آمیخته ها بررسی

مراجع

1. Leone G., Mauri M., Pierro I., Ricci G., and Canetti M., *Polyolefin Thermoplastic Elastomers from 1-Octene Chain-Walking Polymerization*, Elsevier, Amsterdam, 37-44, 2016.
2. Drobny J.G., *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, William Andrew, Elsevier, Amsterdam, 191-198, 2007.
3. Ahn Y., Ahn J.W., and Han C., Effects of Polyolefin Elastomer on Physico-Mechanical and Thermal Properties of HDPE/CaCO₃/LDPE-g-MA/POE Composites, *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 1531-1540, 2017.
4. Fu X., Chen X., Wen R., He X., Shang X., and Liao Z., Polyethylene-Octene Elastomer/Starch Blends: Miscibility, Morphology and Mechanical Properties, *J. Polym. Res.*, **14**, 297-304, 2007.
5. Shang X.Y., Fu X., Yang L.S., Chen X.D., and Zhang M., Influence of Compatibilizer on Morphology and Dynamic Rheological Behavior of Polyethylene-Octene Elastomer/Starch Blends, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **57**, 362-373, 2008.
6. Wu C.S. and Liao H.T., Influence of a Compatibilizer on the Properties of Polyethylene-Octene Elastomer/Starch Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1792-1798, 2002.
7. Kim J., An H., Kim K., and Jeong W., Composites of Polyolefin Elastomer Reinforced with Short Carbon Fiber and Its Copolymerization Conditions, *Fibers Polym.*, **14**, 2128-2134, 2013.
8. Shang X.Y., Fu X., Chen X.D., and Yang L.S., Biodegradation of Blends of Polyethylene-Octene Elastomer with Starches by Fungi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 3574-3584, 2009.
9. Jane J., Starch Properties, Modifications, and Applications, *J. Macromol. Sci. Part A*, **32**, 751-757, 1995.
10. Martin C. and Smith AM., Starch Biosynthesis, *Plant Cell*, **7**, 971-985, 1995.
11. De Baere H., Starch Policy in the European Community, *Starch-Stärke*, **51**, 189-193, 1999.
12. Dintcheva N. and Stability F., Durability of a Starch-Based Biodegradable Polymer, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 630-634, 2007.
13. Thompson D., On the Non-Random Nature of Amylopectin Branching, *Earbohydr. Polym.*, **43**, 223-239, 2000.
14. Swinkels J.J.M., Composition and Properties of Commercial Native Starches, *Starch-Stärke*, **37**, 1-5, 1985.
15. Halley P.J. and Avérous L., *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications*, Elsevier, Amsterdam, 3-10, 2014.
16. Blanshard J.M.V., The Starch Granule, Structure and Function: A Physicochemical Approach, *Starch: Properties and Potential*, Galliard T. (Ed.), John Wiley and Sons, New York, 1987.
17. Buléon A., Colonna P., and Planchot V., Starch Granules: Structure and Biosynthesis, *Int. J. Biol. Macromol.*, **23**, 85-112, 1998.
18. Zobel H.F., Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance, *Starch-Stärke*, **40**, 1-7, 1988.
19. Fang Q., Preparation and Characterization of Biodegradable Copolyester-Starch Based Foams, *Bioresout. Technol.*, **78**, 115-122, 2001.
20. BeMiller J.N. and Whistler R.L., *Starch: Chemistry and Technology*, London-New York, Academic, 153-178, 2009.
21. Bertolini A., *Starches: Characterization, Properties, and Applications*, CRC, London-New York, 103-123, 2010.