

پلیمریزاسیون پیوندی متیل متاکریلات بر سطح نشاسته ذرت در محیط آبی برای تهیه یک زیست پلاستیک فرایند پذیر

امین میرزائی، نسرین اعتصامی*⁺، روح اله باقری

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، صندوق پستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱، اصفهان، ایران

چکیده: در این پژوهش پیوند زنی متیل متاکریلات بر سطح نشاسته در یک سامانه پلیمریزاسیون دوغابی به منظور تهیه یک زیست پلاستیک، مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفته است. تأثیر عامل‌هایی مانند دمای پلیمریزاسیون، درصد وزنی مونومر متیل متاکریلات و نیز درصد وزنی آغازگر بر درصد پیوند زنی مورد مطالعه قرار گرفت و بیشترین درصد پیوند زنی (۳۴٪) در شرایط بهینه دما (۷۵ °C)، درصد وزنی مونومر به نشاسته (۸۰٪) و درصد وزنی آغازگر به نشاسته (۲/۵٪) به دست آمد. نتیجه‌های پیوند زنی نشان می‌دهد با افزایش دما تا دمای بهینه، درصد تبدیل کل، درصد پیوند زنی و درصد هموپلیمر افزایش می‌یابند و پس از دمای بهینه تنها درصد هموپلیمر روند افزایشی دارد. نتیجه‌های بررسی پارامتر درصد وزنی مونومر نشان می‌دهد تا درصد وزنی بهینه پارامترهای پیوند زنی افزایش می‌یابد و پس از آن درصد پیوند زنی کاهش، درصد هموپلیمر افزایش و درصد تبدیل به تقریب ثابت می‌ماند. نتیجه‌های بررسی پارامتر درصد وزنی آغازگر روند همانندی با نتیجه‌های پارامتر درصد وزنی مونومر نشان داد، اما درصد تبدیل کل در این حالت پس از نقطه بهینه همچنان روند افزایشی دارد. با استفاده از پرتو سنجی فروسرخ انتقال فوری و بررسی تصویرهای SEM، پس از استخراج هموپلیمر از کوپلیمر به دست آمده، مشخص می‌شود که پلی (متیل متاکریلات) بر سطح نشاسته پیوند زده شده است. نتیجه‌های تصویرهای SEM نشان می‌دهد ریخت شناسی گرانول‌های نشاسته خالص پس از پیوند زنی به طور کامل تغییر کرده است و ساختار کروی شکل آن به طور کامل تخریب شده است. همچنین برای بررسی فرایند پذیری کوپلیمر، از آزمون MFI استفاده شد و دیده شد با افزایش درصد پیوند زنی، شاخص جریان مذاب کوپلیمر افزایش می‌یابد؛ در نتیجه فرایند پذیری بهبود می‌یابد.

واژه‌های کلیدی پلیمریزاسیون پیوندی؛ نشاسته ذرت؛ متیل متاکریلات؛ فرایند پذیری؛ پرتو سنجی فروسرخ انتقال فوری.

KEYWORDS: Graft polymerization; Starch; Methyl Methacrylate; Process ability; FT-IR.

مقدمه

در محیط‌زیست از پلیمرها وجود دارد و روزبه‌روز بر مشکل‌های زیست‌محیطی می‌افزاید. به همین دلیل پژوهش‌های زیادی صورت گرفت تا بتوان پلیمرها را تخریب پذیر کرد. یکی از پیشنهادها

یکی از مشکل‌هایی که در صنعت پلیمر وجود دارد این است که پلیمرها اغلب در محیط‌زیست به کندی تخریب می‌شوند و حتی می‌توان گفت که تخریب نمی‌شوند. به همین دلیل زباله‌های فراوانی

+E-mail: netesami@cc.iut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

سنتز کردند و دیدند با استری کردن نشاسته در مخلوطکن داخلی، فرایند پذیری نشاسته افزایش می‌یابد.

پژوهشگران بسیاری روش پیوند زدن پلیمر به سطح نشاسته را با پلیمریزاسیون پیوندی رادیکال آزاد گزارش کردند [۱۳ - ۸]. واکنش پیوندزنی زمانی آغاز می‌شود که رادیکال‌های آزاد ایجاد شده روی سطح نشاسته با مونومر وینیلی واکنش دهد. این روش برای بهبود سازگاری بین نشاسته آب‌دوست و ماتریس پلیمری آب‌گریز مناسب می‌باشد. پلیمر پیوند زده شده می‌تواند بلورینگی نشاسته را کاهش دهد. چندین روش برای ایجاد این رادیکال‌های آزاد وجود دارد، که به‌طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شود: ۱ - آغاز با پرتودهی، ۲ - آغاز شیمیایی.

باوجود بازده پیوندزنی زیاد در روش پرتودهی و ویژگی‌های خوب کوپلیمر پیوندی به‌دست آمده، اما پرتودهی یک روش گران و خطرناک می‌باشد و ایمنی کنترل تجهیزات و فرآورده‌ها از جمله مهم‌ترین مسائل این روش است. شیخ و همکاران [۱۴] پیوندزنی مونومر استایرن بر سطح نشاسته با استفاده از پرتو گاما مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها به درصد پیوندزنی ۲۵۲٪ در نسبت ۱/۳ نشاسته به مونومر دست یافتند. روش شیمیایی به دلیل ایمن و بی‌خطر بودن و همچنین به‌صرفه بودن مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. پیوندزنی مونومرهای وینیلی بر سطح نشاسته با انواع گوناگون آغازگرهای رادیکالی (مانند سرب آمونیم نیترات، بنزوئیل پراکسید، پتاسیم پرمنگنات و...) گزارش شده است [۱۷ - ۱۵]. چو^(۱) و همکاران [۱۸] پیوندزنی مونومر متیل متاکریلات بر سطح نشاسته را با پلیمریزاسیون تعلیقی مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش اثر زمان، مقدار آغازگر، مقدار امولسیفایر و مقدار عامل انتقال زنجیر بررسی شده و در بهترین شرایط بیش‌ترین درصد پیوند زنی ۲۴٪ به‌دست آمده است. تقی زاده و مهرداد [۱۹] سینتیک پیوندزنی آکرلیک اسید و اتیل متا اکریلات بر سطح نشاسته را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها اثر شرایط فرایندی واکنش بر درصد پیوندزنی و سرعت پیوندزنی مورد بررسی قرار دادند و انرژی فعال‌سازی کلی برای پیوندزنی آکرلیک اسید و اتیل متا اکریلات، به ترتیب در بازه‌ی دمایی ۴۰-۲۰ و ۴۵-۲۵ درجه سلسیوس، ۳۶/۲۵ kJ/mol و ۱۱/۸۸ به دست آوردند. پیم پن^(۲) [۲۰] و همکاران به بررسی پیوندزنی متیل متاکریلات بر سطح نشاسته کاساوا در محیط آبی با استفاده از آغازگر بنزوئیل پراکسید پرداختند. آن‌ها اثر مقدار نشاسته،

استفاده از پلیمرهای طبیعی مانند نشاسته در مصرف‌های عمومی می‌باشد تا مشکل‌های زیست‌محیطی کم‌تری داشته باشد و به‌سرعت تجزیه شود. پلیمرهای تخریب پذیر از منابع تجدید پذیر به دلیل غیر آلاینده‌گی و دوستدار محیط‌زیست بودن به‌شدت مورد توجه پژوهشگران می‌باشند.

۷۵٪ از مواد آلی در زمین به‌صورت پلی‌ساکارید وجود دارد [۱] و یکی از مهم‌ترین پلی‌ساکاریدها نشاسته می‌باشد. در میان پلیمرها با منابع طبیعی، نشاسته به دلیل فراوانی، تجدید پذیری، ارزان و به‌طور کامل تخریب‌پذیر بودن، بهترین گزینه برای پژوهشگران می‌باشد. نشاسته را می‌توان در ذرت، سیب‌زمینی، گندم، برنج، کاساوا و ... یافت. در جهان بیش‌تر از نشاسته استخراج شده ذرت استفاده می‌شود اما دیگر نوع‌های نشاسته مانند کاساوا، سیب‌زمینی و گندم نیز به مقدار بسیار زیادی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴ - ۲]. واحد سازنده‌ی نشاسته گلوکز می‌باشد. نشاسته از دو واحد ساختاری آمیلوز و آمیلوپکتین تشکیل می‌شود. آمیلوز به‌صورت خطی است و رفتار ترموپلاستیک دارد و آمیلوپکتین به‌صورت شاخه‌ای است و رفتار بلوری دارد. وجود گروه‌های هیدروکسیل فراوان نشاسته، سبب به وجود آمدن پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی بین زنجیره‌های نشاسته می‌شود. اما نشاسته خالص و بدون اصلاح، به دلیل ویژگی‌های فیزیکی ضعیف، آب‌دوستی زیاد، رفتار بلوری زیاد و دمای تجزیه کم، برای بیش‌تر کاربردها مناسب نیست. مسئله‌ای که وجود دارد این است که نشاسته بسیار شکننده است و فرایند پذیری بسیار کمی دارد. به همین دلیل پژوهش‌هایی صورت گرفت تا نقاط ضعف مربوط به فرایند کردن نشاسته اصلاح شود و بتوان به‌راحتی از نشاسته در مصرف‌های عمومی استفاده کرد و قابلیت فرایند پذیری داشته باشد. یکی از این روش‌ها تهیه ترموپلاستیک نشاسته با استفاده از نرم‌کننده‌ها می‌باشد. ترموپلاستیک نشاسته با استفاده از نرم‌کننده‌هایی مانند گلیسرول، گلیکول، سیتریک اسید، فرمامید و استامید تهیه می‌شوند [۵]. اگرچه با افزودن نرم‌کننده ویژگی‌های فرایند پذیری بهبود می‌یابد اما ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌های نشاسته/ پلیمر آب‌گریز افزایش نمی‌یابد. برای رفع این نقص، ترموپلاستیک نشاسته را با پلیمرهای سنتزی مانند پلی‌اتیلن مخلوط می‌کنند تا یک آمیزه تخریب پذیر به دست آید [۶]. روش دیگر اصلاح نشاسته، استری کردن نشاسته می‌باشد. میرزائی و همکاران [۷] با استفاده از مالئیک انیدرید، نشاسته استری شده را

(۱) Cho

(۲) Pimpan

مدل Philips XI30 ساخت شرکت Philips هلند برای بررسی مورفولوژی سطح نشاسته پیوند زده شده و دیدن پیوندزنی بر سطح نشاسته استفاده شد. دستگاه MFI مدل TZ4ST ساخت شرکت سنچس بسپار نوین برای اندازه گیری میزان جریان پذیری فرآورده‌ی به دست آمده طبق استاندارد ASTM D1238-4 برای پلی (متیل متاکریلات) مورد استفاده قرار گرفت.

روش تهیه نمونه‌ها

واکنش پیوندزنی در یک راکتور شیشه‌ای چهار دهانه مجهز به کندانسور، همزن مکانیکی و ورودی گاز نیتروژن انجام شد. به منظور حذف اکسیژن از محیط واکنش از جریان نیتروژن در طول مدت واکنش استفاده شد. از همزن مکانیکی با دور ۳۵۰ rpm برای مخلوط سازی و از حمام آب برای ثابت نگه داشتن دمای مخلوط واکنش استفاده شد. ابتدا مقدار ۵ گرم نشاسته ذرت خشک به راکتور دارای آب مقطر افزوده شد تا دوغاب نشاسته به دست آید. سپس به مدت ۳۰ دقیقه و در دمای ۸۵ درجه سلسیوس دوغاب به دست آمده هم زده شد تا نشاسته ژل شده به دست آید. پس از آن آغازگر و مونومر را به سامانه افزوده و اجازه داده شد تا واکنش به مدت ۳ ساعت انجام شود. پس از پایان واکنش فرآورده را با متانول رسوب داده و رسوب با صافی جدا شد. سپس رسوب جدا شده در آون خلأ در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک می‌شود.

هموپلیمر متیل متاکریلات به دست آمده در طول واکنش پیوندزنی را می‌توان با روش استخراج سوکسوله از پلیمر پیوند زده شده جدا کرد. استون به عنوان حلال مورد استفاده قرار می‌گیرد و هر استخراج به مدت ۲۴ ساعت انجام می‌شود. پس از آن کوپلیمر استخراج شده به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک می‌شود.

برای هر نمونه، درصد پیوند زنی، درصد تبدیل مونومر و درصد هموپلیمر بر اساس رابطه‌های زیر به دست آمد:

$$(1) \quad (\%G) = \frac{W_p - W_1}{W_1} \times 100$$

درصد پیوند زنی

$$(2) \quad (\%TC) = \frac{W_f - W_1}{W_f} \times 100$$

درصد تبدیل کل

$$(3) \quad (\%H) = \frac{W_p - W_f}{W_f} \times 100$$

درصد هموپلیمر

مونومر و آغازگر را بر درصد پیوندزنی مورد بررسی قراردادند و در شرایط بهینه به ۳۷/۲٪ پیوند زنی دست یافتند. لی^(۱) و همکاران [۲۱] به بررسی و مشخصه یابی کوپلیمر نشاسته/ پلی (متیل متاکریلات) سنتز شده در محیط آبی با استفاده از آغازگر آمونیوم سریم نترات پرداختند. در این پژوهش اثر نسبت مونومر به نشاسته بر درصد پیوند زنی و اثر درصد پیوند زنی بر تجزیه گرمایی، رفتار بلوری و مورفولوژی مورد بررسی قرار گرفت. در بهترین شرایط بیشترین درصد پیوند زنی در نسبت مونومر به نشاسته ۷ به ۳، ۱۱۰٪ به دست آمد. چو^(۲) و همکاران [۲۲] پیوندزنی مونومر بوتیل اکریلات بر سطح نشاسته را با تابش دهی فراصوت و بدون تابش دهی مورد بررسی قراردادند. آن‌ها از پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر استفاده کردند و اثر پارامترهای دما، زمان و مقدار آغازگر بر درصد پیوند زنی مورد بررسی قراردادند. بیشترین درصد پیوندزنی با پرتو دهی فراصوت ۴۸٪ و بدون پرتو دهی ۱۱٪ گزارش شده است.

در این پژوهش، پلیمریزاسیون پیوندی متیل متاکریلات در یک محیط آبی و به روش دوغابی و رادیکال آزاد با استفاده از آغازگر پتاسیم پرسولفات تهیه شده و اثر هر یک از پارامترهای دما، درصد وزنی مونومر و درصد وزنی آغازگر بر درصد پیوندزنی مورد بررسی تجربی قرار می‌گیرد. در مطالعه‌های پیشین انجام شده بر روی کوپلیمرهای پیوندی ویژگی‌های فرایند پذیری فرآورده‌ی به دست آمده کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در نتیجه در این پژوهش با استفاده از آزمون MFI شاخص جریان مذاب و فرایند پذیری فرآورده‌های به دست آمده در شرایط گوناگون و با درصد پیوندزنی گوناگون مورد بررسی قرار می‌گیرد.

تجربی

مواد

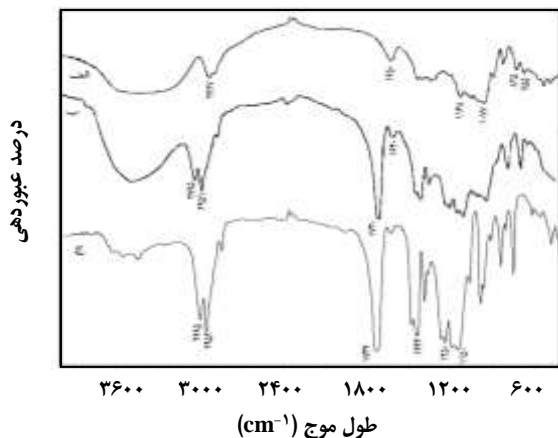
نشاسته ذرت از شرکت گلوکزان قزوین تهیه شد. مونومر متیل متاکریلات و پتاسیم پرسولفات (شرکت Merck) خریداری شد. استون و اتانول با خلوص ۹۹/۹٪ تهیه شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش از دستگاه FT-IR مدل Tensor 27 ساخت شرکت Bruker آمریکا برای پرتو سنجی فروسرخ انتقال فوریه در بازه‌ی طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. دستگاه SEM

(۱) Li

(۲) Chu



شکل ۱- نمودار FT-IR (الف) نشاسته ذرت، (ب) نشاسته پیوند زده شده با پلی متیل متاکریلات، (ج) پلی متیل متاکریلات.

به ارتعاش‌های کششی C-O-C، پیک جذب 1444 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش‌های پیوند C-H گروه‌های CH_3 ، پیک‌های جذب 2952 cm^{-1} و 2915 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-H گروه‌های CH_2 و CH_3 و 1734 cm^{-1} که مربوط به گروه C=O می‌باشد.

برای بررسی و دیدن پیوندزنی بر سطح نشاسته از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. شکل ۲ تصویرهای SEM نشاسته خالص و نشاسته پیوند زده شده پس از استخراج را نشان می‌دهد. گرانول نشاسته خالص به صورت کروی یا چندوجهی است و سطح آن بسیار صاف می‌باشد (شکل ۲ الف، ب). اندازه ذره‌های نشاسته ذرت در حدود $5-15\text{ }\mu\text{m}$ می‌باشد. شکل ۲ (ج، د) نشاسته پیوند زده شده با پلی (متیل متاکریلات) را پس از استخراج در دو بزرگنمایی نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود ساختار گرانول نشاسته به طور کامل تغییر کرده و سطح نشاسته بسیار ناهموار شده است. علت این تغییرها را می‌توان به ژل شدن نشاسته و پیوندزنی پلی (متیل متاکریلات) که سبب از بین رفتن ساختار گرانولی نشاسته و زبر شدن سطح آن می‌شود، نسبت داد. در شکل ۲ (ج، د) به روشنی پیوند خوردن پلی (متیل متاکریلات) بر سطح نشاسته مشاهده می‌شود.

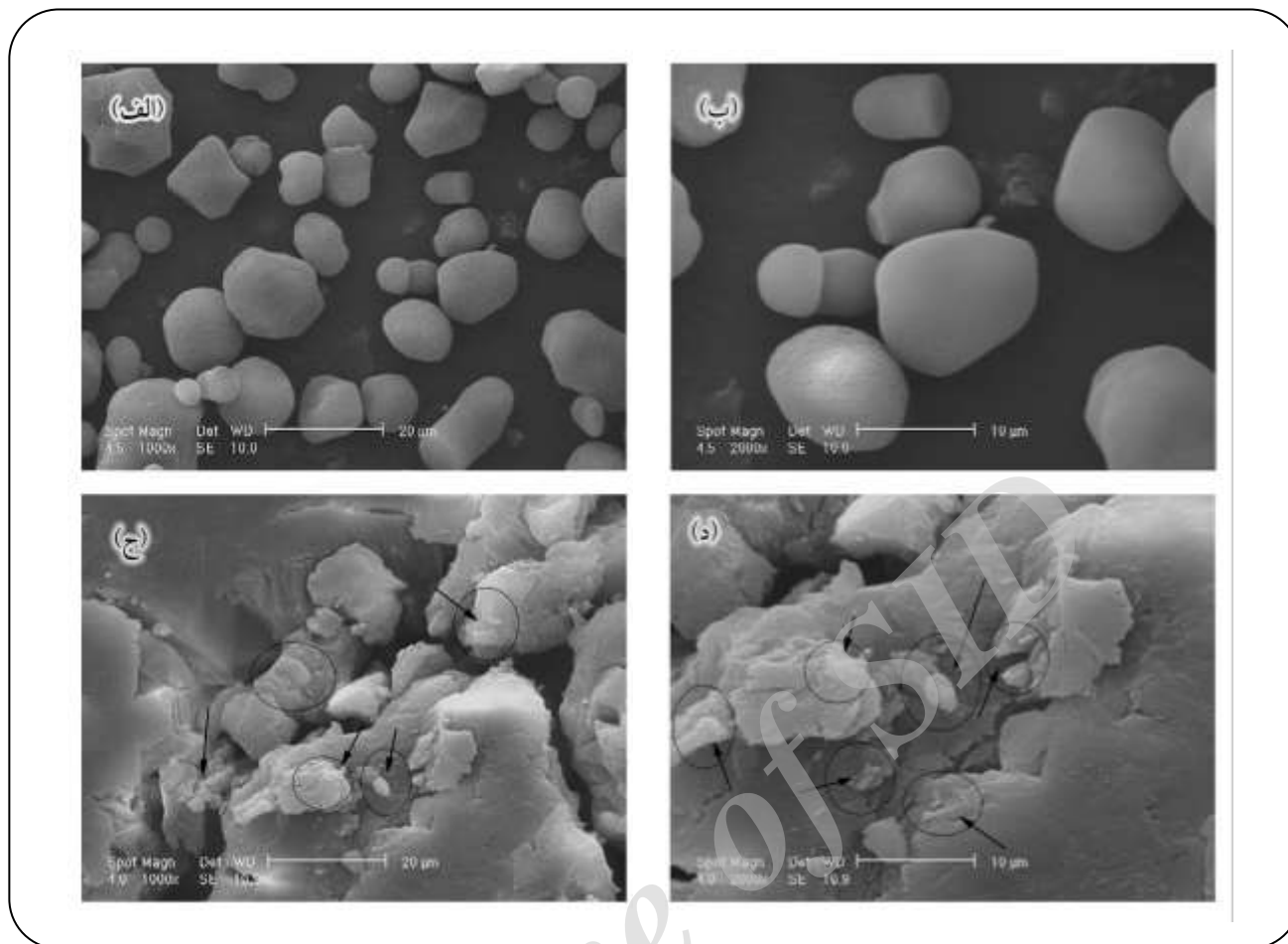
اثر دمای واکنش بر میزان پیوندزنی

برای بررسی اثر دما بر کاپلیمریزاسیون پیوندی مونومر متیل متاکریلات بر سطح نشاسته و با استفاده از آغازگر پتاسیم پرسولفات واکنش در 5 دما بین 45 تا $85\text{ }^\circ\text{C}$ انجام شد

که W_1 وزن نشاسته، W_2 وزن کاپلیمر پس از استخراج سوکسوله، W_3 وزن مونومر و W_4 وزن کاپلیمر پیوند زده شده به همراه هموپلیمر ایجاد شده در فرآورده‌ی واکنش می‌باشد. برای محاسبه پارامترهای فوق ابتدا هر نمونه سه بار سنتز شده، و سپس میانگین و خطای داده‌ها به دست آمد، و با توجه به مقدارهای به دست آمده منحنی و میله‌های خطا در نمودارها رسم شده است.

نتیجه‌ها و بحث

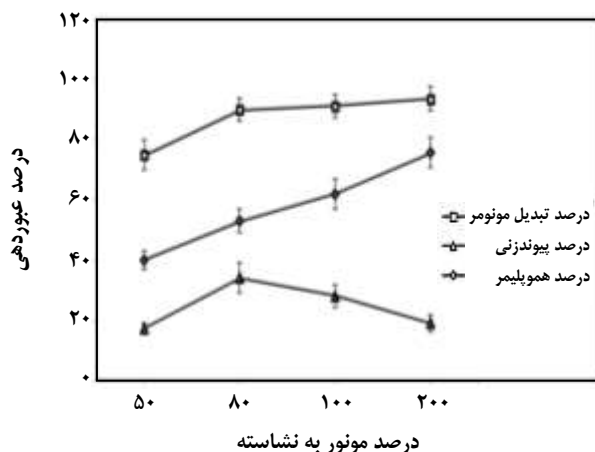
به منظور اطمینان از پیوند خوردن پلی (متیل متاکریلات) بر روی نشاسته آزمون‌های FT-IR و SEM انجام شد. طیف‌های به دست آمده از طیف‌سنجی FT-IR نمونه‌های نشاسته، نشاسته پیوند زده شده با پلی (متیل متاکریلات) و هموپلیمر متیل متاکریلات به ترتیب در شکل ۱ (نمودارهای الف، ب و ج) نشان داده شده است. نمودار الف پیک‌های نشاسته خالص را نشان می‌دهد. پیک مشاهده شده در 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی گروه OH می‌باشد. پیک‌های 998 cm^{-1} ، 1077 و 1148 مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه C-O، پیک‌های 825 و 755 cm^{-1} مربوط به CH گروه‌های CH_2CH_3 و پیک 2927 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-H گروه HOCH_2 می‌باشد. پیک دیده شده در 1077 cm^{-1} و 1148 می‌تواند مربوط به حرکت‌های ارتعاشی پیوند C-O در حلقه انیدرید گلوکزی نیز باشد که حضور آن در همه‌ی شکل‌ها بیانگر این موضوع می‌باشد که طی واکنش‌های جانبی این حلقه‌ی انیدرید گلوکزی باز نشده است. پیک پهن $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل موجود در زنجیره نشاسته و پیوندهای هیدروژنی گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد که نوسان‌های پیچیده ناشی از OH آزاد و پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی ناشی از آن‌ها می‌باشد. در مورد نشاسته پیوند زده شده با متیل متاکریلات (نمودار ب) افزون بر پیک‌های نشاسته، یک پیک در 1730 نشان می‌دهد که مربوط به پیوند C=O گروه کربونیل می‌باشد. با توجه به این که هموپلیمر در فرایند استخراج از کاپلیمر جدا شده است، در نتیجه پیک 1730 cm^{-1} مربوط به پلی (متیل متاکریلات) پیوند زده شده بر روی سطح نشاسته می‌باشد و دلیل روشنی بر پیوند خوردن پلی (متیل متاکریلات) بر روی نشاسته است. پیک‌های جذب هموپلیمر متیل متاکریلات (نمودار ج)، عبارت‌اند از پیک‌های جذب 1250 و 1150 cm^{-1} که مربوط



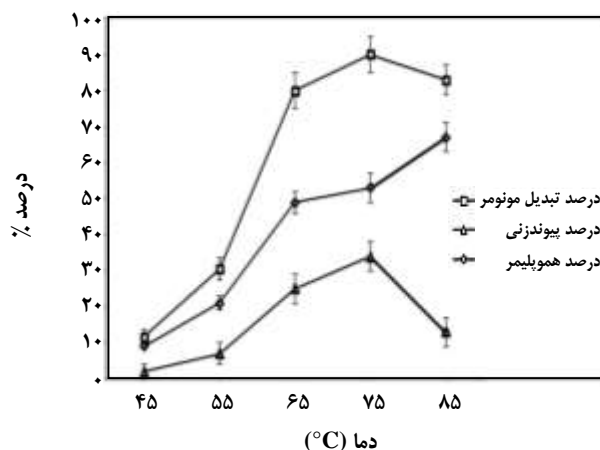
شکل ۲- تصاویرهای SEM: الف، ب) نشاسته خالص در دو بزرگنمایی، ج، د) نشاسته پیوندزنی شده با پلی (متیل متاکریلات) در دو بزرگنمایی.

در دماهای بالا تجزیه آغازگر با سرعت بیش‌تری انجام می‌شود، از آنجا که غلظت رادیکال‌های آزاد در محیط بسیار زیاد است احتمال برخورد این رادیکال‌ها با مونومرها بیش‌تر شده و در نتیجه میزان هموپلیمر افزایش می‌یابد. همچنین یکی از ویژگی‌های مونومر متیل متاکریلات، ژل شدن در درصد تبدیل‌های بالا است که این پدیده سبب می‌شود که نرخ اختتام زنجیره نسبت به نرخ رشد زنجیره به شدت کاهش یابد و در نتیجه سبب افزایش میزان هموپلیمر در محیط می‌شود. از سویی افزایش غلظت رادیکال‌ها در محیط، امکان برخورد رادیکال‌ها با یکدیگر و اختتام واکنش را بیش‌تر می‌کند، که در نتیجه درصد تبدیل مونومر کاهش می‌یابد. از آنجایی که واکنش پیوندزنی با واکنش هموپلیمریزاسیون در دسترسی به مونومر در رقابت هستند، با افزایش سرعت رشد هموپلیمریزاسیون، درصد پیوند زنی کاهش می‌یابد. مشابه این نتیجه‌ها با استفاده از مونومرهای وینیلی دیگر گزارش شده است [۱۲، ۱۳، ۲۲].

و نتیجه‌های آن در شکل ۳ نشان داده شده است. در این مجموعه آزمایش‌ها با مقادیر ۵ گرم نشاسته ذرت، نسبت وزنی مونومر و آغازگر نسبت به نشاسته به ترتیب ۸۰٪ و ۲/۵٪ انجام شده است و تنها پارامتر دما تغییر کرده است. دمای بهینه برای پیوند زنی 75°C به دست آمد. در دماهای پایین به دلیل تجزیه آرام آغازگر و کم بودن غلظت رادیکال‌های اولیه، احتمال ایجاد رادیکال بر سطح نشاسته کاهش می‌یابد، و در نتیجه میزان پیوندزنی بسیار پایین است. همچنین میزان درصد تبدیل مونومر به پلیمر نیز به دلیلی که گفته شد پایین است. با افزایش دما، درصد تجزیه آغازگر بیش‌تر شده و غلظت رادیکال اولیه برای واکنش افزایش می‌یابد، در نتیجه درصد تبدیل کل و درصد پیوندزنی افزایش پیدا می‌کند و در دمای 75°C به بیش‌ترین مقدار می‌رسد. اما با افزایش دما و رسیدن به 85°C ، درصد تبدیل و درصد پیوند زنی کاهش می‌یابد، اما درصد هموپلیمر همچنان روند افزایشی دارد.



شکل ۴- اثر نسبت وزنی مونومر بر پارامترهای پیوند زنی (نسبت وزنی آغازگر به نشاسته ۲/۵٪، دما ۷۵ °C، زمان واکنش ۳ ساعت).



شکل ۳- نمودار تغییر پارامترهای پیوند زنی برحسب دما (وزن نشاسته ذرت ۵ گرم، نسبت وزنی مونومر و آغازگر به ترتیب ۸۰٪ و ۲/۵٪ وزن نشاسته، زمان واکنش ۳ ساعت).

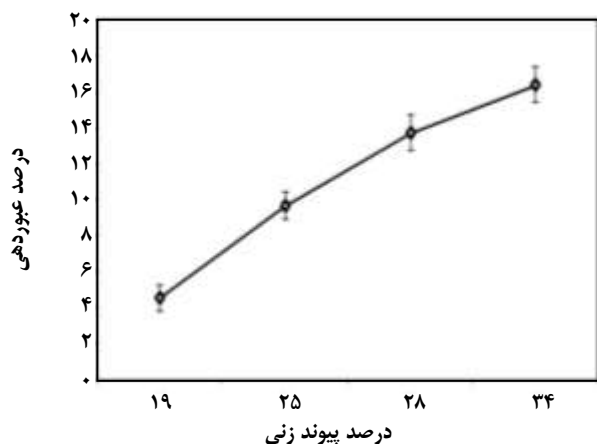
نگه داشته شد. در نسبت ۱/۲۵٪ وزنی به دلیل اینکه تعداد رادیکال‌های موجود در محیط واکنش کم است، درصد تبدیل کل پایین می‌باشد. با افزایش مقدار آغازگر به ۲/۵٪ وزنی، هر سه پارامتر درصد پیوندزنی، درصد تبدیل کل و درصد هموپلیمر افزایش می‌یابد. در حالت ۵٪ وزنی، درصد پیوندزنی کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل تعداد زیاد رادیکال‌های آزاد تشکیل شده می‌باشد که سبب افزایش احتمال اختتام رادیکال‌های ایجاد شده در سطح نشاسته می‌شود. همچنین دلیل دیگری که می‌توان به کاهش درصد پیوندزنی با افزایش مقدار آغازگر نسبت داد افزایش شکل‌گیری هموپلیمر در محیط واکنش می‌باشد که با واکنش پیوندزنی از لحاظ دسترسی به مونومر در رقابت می‌باشند. روند مشابه با استفاده از آغازگر پتاسیم پرسولفات به‌عنوان آغازگر ردوکس و آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرو نیتریل گزارش شده است [۱۱، ۲۴]. به دنبال افزایش رادیکال‌های آزاد، احتمال برخورد با مونومرها نیز افزایش می‌یابد که باعث بالا رفتن درصد هموپلیمر می‌شود. در این مجموعه آزمایش‌ها هرچند احتمال برخورد رادیکال‌های آزاد به یکدیگر با افزایش مقدار آغازگر، افزایش می‌یابد، اما به دلیل این که سرعت تجزیه آغازگر ثابت می‌باشد (دما ثابت) و فقط مقدار آغازگر افزایش پیدا کرده است، در نتیجه در طول واکنش به‌اندازه کافی رادیکال‌های آزاد وجود دارد تا با مونومرهای باقی‌مانده واکنش دهند و سرانجام درصد تبدیل مونومر با افزایش مقدار آغازگر افزایش می‌یابد.

اثر مقدار مونومر بر روی میزان پیوندزنی

برای بررسی اثر نسبت وزنی مونومر بر پلیمریزاسیون پیوندی، واکنش در نسبت‌های گوناگون مونومر/ نشاسته (۵۰٪ - ۲۰۰٪) انجام شد و نتیجه‌های به دست آمده از پیوند زنی در شکل ۴ نشان داده شده است. در این حالت نسبت وزنی بهینه در ۸۰٪ به دست آمد. در مقدارهای کم مونومر به دلیل آن که مونومرهای کم‌تری در دسترس رادیکال‌های اولیه و ماکرو رادیکال‌های تشکیل شده قرار می‌گیرد، در نتیجه درصد تبدیل و درصد پیوندزنی و درصد هموپلیمر کم می‌باشد. با افزایش نسبت مونومر، امکان برخورد مونومرها با رادیکال‌های اولیه به یک حالت بهینه می‌رسد و در نتیجه درصد تبدیل با افزایش نسبت مونومر تغییرهای بسیار کمی دارد. همچنین به دلیل محدود بودن سایت‌های پیوندزنی روی سطح نشاسته و اینکه احتمال برخورد مونومرها با رادیکال‌های آزاد موجود در محیط با افزایش نسبت مونومر بیشتر از برخورد آن‌ها با رادیکال‌های ایجاد شده بر سطح نشاسته است، درصد هموپلیمر افزایش و درصد پیوند زنی کاهش می‌یابد. این روند همچنین زمانی که از آغازگر سیریم آمونیوم نترات استفاده شده، گزارش شده است [۲۳].

اثر مقدار آغازگر بر میزان پیوندزنی

شکل ۵ اثر مقدار آغازگر بر پلیمریزاسیون پیوندی را نشان می‌دهد. در این مرحله نسبت وزنی آغازگر به نشاسته به ترتیب ۱/۲۵٪، ۲/۵٪ و ۵٪ انتخاب شد و دیگر عامل‌ها ثابت

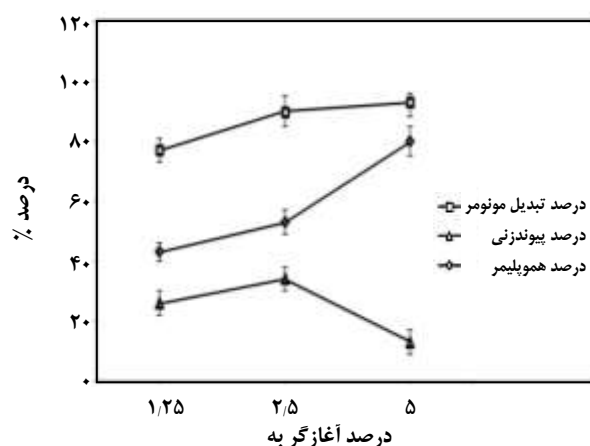


شکل ۶ - تغییرهای شاخص جریان مذاب (MFI) برحسب درصد پیوند زنی کوپلیمر متیل متاکریلات - نشاسته.

این امر نشان می‌دهد که می‌توان با پیوند زنی مونومر متیل متاکریلات بر روی ساختار نشاسته پلاستیکی بر پایه پلیمرهای طبیعی و زیست سازگار تهیه کرد که قابلیت شکل‌دهی و فرایند پذیری پیدا کند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای تهیه یک زیست پلاستیک سازگار با محیط‌زیست و فرایند پذیری مناسب از روش پیوند زنی مونومر متیل متاکریلات بر نشاسته ذرت استفاده شد. مونومر متیل متاکریلات در محیط آبی به کمک آغازگر پتاسیم پرسولفات بر سطح نشاسته پیوند زده شد. با انجام آزمون پرتو سنجی فروسرخ انتقال فوریه نمونه‌ها پس از استخراج هموپلیمر و دیدن پیک 1730 cm^{-1} ، پیوند زنی مونومر متیل متاکریلات بر سطح نشاسته به اثبات رسید. بررسی تصاویر SEM، پیوند زنی مونومر متیل متاکریلات بر سطح نشاسته و تغییر ساختار گرانول نشاسته را نشان می‌دهد. اثر عامل‌هایی همچون دمای واکنش، نسبت مونومر به نشاسته و میزان آغازگر بر درصد تبدیل واکنش، درصد پیوند زنی و درصد هموپلیمر مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در دماهای کم به دلیل تجزیه آرام آغازگر، درصد پیوند زنی بسیار کم است. با افزایش دما تا دمای بهینه، سرعت تجزیه آغازگر بیش‌تر شده و در نتیجه درصد پیوند زنی افزایش می‌یابد. پس از آن با افزایش سرعت تجزیه آغازگر احتمال تخریب زنجیره‌های پیوند خورده افزایش می‌یابد که سبب کاهش درصد پیوند زنی می‌شود. با افزایش نسبت وزنی مونومر، درصد پیوند زنی



شکل ۵ - تغییرهای پارامترهای پیوند زنی برحسب نسبت وزنی آغازگر (نسبت وزنی مونومر به نشاسته ۸۰٪، دما 75°C ، زمان واکنش ۳ ساعت).

بررسی شاخص جریان مذاب

اثر درصد پیوند زنی بر فرایند پذیری تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است، در نتیجه برای بررسی میزان فرایند پذیری فرآورده‌ی به‌دست‌آمده، از نمونه‌های پیوند زده‌شده با متیل متاکریلات، آزمون شاخص جریان مذاب (MFI) انجام شد. نشاسته خالص هیچ‌گونه جریان یابی ندارد و شاخص جریان مذاب آن صفر می‌باشد. دمای ذوب نشاسته 220°C درجه سلسیوس است و به دلیل بلورینگی زیاد نشاسته، پیش از ذوب شدن تخریب می‌شود. در شکل ۶ شاخص جریان مذاب بر اساس درصد پیوند زنی نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش درصد پیوند زنی، شاخص جریان مذاب کوپلیمر نیز بیش‌تر می‌شود. با ژل کردن نشاسته مقداری از بلورینگی نشاسته کم می‌شود و با پیوند زدن مونومر متیل متاکریلات بر سطح نشاسته، از بلور شدن دوباره زنجیره‌های نشاسته جلوگیری می‌شود. همچنین ساختار نشاسته به‌گونه‌ای است که دارای پیوندهای هیدروژنی (درون زنجیره‌ای و بین زنجیره‌ای) بسیار زیاد و قوی است. با پیوند متیل متاکریلات بر سطح نشاسته، این پیوندهای هیدروژنی تا مقدار چشمگیری از بین می‌رود و در نتیجه جریان یابی نشاسته افزایش پیدا می‌کند. هرچقدر درصد پیوند زنی بیش‌تر باشد، میزان جریان یابی نیز بیش‌تر می‌شود. در بیش‌تر آمیزه‌هایی که از نشاسته تهیه می‌شود، درصد وزنی نشاسته بین ۵۰-۱۰٪ است [۶] و با افزایش میزان نشاسته شاخص جریان مذاب کاهش پیدا می‌کند. این در حالی است که در این پژوهش درصد وزنی نشاسته در فرآورده بین ۴۰-۶۰٪ می‌باشد و شاخص جریان مذاب آن نسبت به آمیزه‌های نشاسته بیش‌تر است.

پیوند زنی، شاخص جریان مذاب کوپلیمر افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه نشاسته اصلاح‌شده با پلیمریزاسیون پیوندی قابل فرایند می‌باشد. در ادامه این پژوهش، دیگر ویژگی‌های مکانیکی و فرایند پذیری کوپلیمر پیوند زده‌شده می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۱۵

ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد چراکه با افزایش مقدار مونومر احتمال برخورد رادیکال‌های آزاد با مونومر بیشتر می‌شود. همچنین برای مقدار آغازگر یک مقدار بهینه دیده شد. با افزایش مقدار آغازگر احتمال تخریب زنجیره‌های پلیمری پیوند خورده بیشتر می‌شود و در نتیجه درصد پیوند زنی کاهش می‌یابد. در پایان اثر درصد پیوند زنی بر شاخص جریان مذاب کوپلیمر به دست آمده مورد بررسی واقع شد و دیده شد که با افزایش درصد

مراجع

- [1] Stevens E.S., "Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics", Princeton University Press, New Jersey, USA, (2002).
- [2] Wurzburg O.B., "Introduction, in Modified Starches: Properties and Uses" (Ed. O.B. Wurzburg), CRC Press, Inc., Boca Raton, USA, (1986).
- [3] Website of International Starch Institute, Aarhus, Denmark: <http://www.starch.dk/isi/stat/rawmaterial.html>, accessed on August 01, (2008).
- [4] de Bragança R.M., Fowler P., "Industrial Markets for Starch", The Biocomposites Centre, University of Wales, Bangor, Gwynedd, UK, (2004).
- [5] Liu H., Xie F., Yu L., Chen L., Lin L., Thermal Processing of Starch-Based Polymers, *Progress in Polymer Science*, **34**: 1348-1368 (2009).
- [۶] ثابت‌زاده، مریم؛ باقری، روح اله؛ معصومی، محمود؛ تهیه و بررسی ویژگی‌های آمیخته‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم؛ قسمت اول: اثر سازگارکننده‌ی PE-g-MA بر خواص مکانیکی و رفتار جریان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۲: ۵۹ تا ۶۹ (۱۳۹۲).
- [۷] میرزائی، امین؛ اعتصامی، نسرين؛ باقری، روح اله؛ "بررسی خواص فرآیند پذیری نشاسته استری شده با مالئیک انیدرید در مخلوط کن داخلی"، دومین کنفرانس بین المللی یافته‌های نوین پژوهشی در شیمی و مهندسی شیمی، (۱۳۹۵).
- [8] Zhai M.L., Yoshii F., Kume T., Hashim K., Syntheses of PVA/Starch Grafted Hydrogels by Irradiation, *Carbohydrate Polymers*, **50**: 295- 303 (2002).
- [9] Kiatkamjornwong S., Mongkolsawat K., Sonsuk M., Synthesis and Property Characterization of Cassava Starch Grafted Poly[acrylamide-co-(maleic acid)] Superabsorbent via γ -irradiation, *Polymer*, **43**: 3915-3924 (2002).
- [10] Kiatkamjornwong S., Thakeow P., Sonsuk M., Chemical modification of Cassava Starch for Degradable Polyethylene Sheets, *Polymer Degradation and Stability*, **73**: 363-375 (2001).
- [11] Celik M., Sacak M., Synthesis and Characterization of Starch-Poly(methyl methacrylate) Graft Copolymers, *Applied Polymer Science*, **86**: 53-57 (2002).

- [12] Wang S., Wang Q., Fan X., Xu J., Zhang Y., Yuan J., Jin H., Cavaco-Paulo A., [Synthesis and Characterization of Starch-Poly\(methyl acrylate\) Graftcopolymers Using Horseradish Peroxidase](#), *Carbohydrate Polymers*, **136**: 1010-1016 (2016).
- [13] Lele V., [Ceric Ion Initiated Graft Copolymerization of Insoluble Potato Starch with Acrylic Acid](#), *International Journal of Applied Research*, **1** (10): 107-110 (2015).
- [14] Sheikh N., Akhavan A., Ataeivarjovi E., [Radiation Grafting of Styrene on Starch with High Efficiency](#), *Radiation Physics and Chemistry*, **85**: 189-192 (2013).
- [15] Athawale V.D., Rathi S.C., [Syntheses and Characterization of Starch-Poly\(methacrylic acid\) Graft Copolymers](#), *Applied Polymer Science*, **66**: 1399-1403 (1997).
- [16] Fakhru'l-razi A., Qudsieh I. Y. M., Wan Yunus W. M. Z., Ahmad M. B., Ab Rahman M.Z., [Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Sago Starch Using Ceric Ammonium Nitrate and Potassium Persulfate as Redox Initiator Systems](#), *Applied Polymer Science*, **82**: 1375-1381 (2001).
- [17] Mostafa K.M., [Graft Polymerization of Methacrylic Acid on Starch and Hydrolyzed Starches](#), *Polymer Degradation and Stability*, **50**: 189-194 (1995).
- [18] Cho C.G., Lee K.H., Woo S.W., Choi J.B., Hwang S.S., [Preparation of Grafted Starch: Effect of Polymerization Method on Grafting Efficiency of Starch](#), *Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **8**: 866-871 (1997).
- [19] Taghizadeh M.T., Mehrdad A., [Kinetic Study of Graft Polymerization of Acrylic Acid and Ethyl Methacrylate onto Starch by Ceric Ammonium Nitrate](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **25**(1): 1-12 (2006).
- [20] Pimpan V., Thothong P., [Synthesis of Cassava Starch-g-Poly\(methyl methacrylate\) Copolymers with Benzoyl Peroxide as an Initiator](#), *Applied Polymer Science*, **101**: 4083-4089 (2006).
- [21] Li M.C., Lee J.K., Cho U.R., [Synthesis, Characterization, and Enzymatic Degradation of Starch-Grafted Poly\(methyl methacrylate\) Copolymer Films](#), *Applied Polymer Science*, **125**: 405-414 (2012).
- [22] Chu H.J., Wei H.L., Zhu J., [Ultrasound Enhanced Radical Graft Polymerization of Starch and Butyl Acrylate](#), *Chemical Engineering and Processing*, **90**: 1-5 (2015).
- [23] Rahman L., Silong S., Zin W.M., Ab Rahman M.Z., Ahmad M., Haron J., [Graft Copolymerization of Methyl Acrylate onto Sago Starch Using Ceric Ammonium Nitrate as an Initiator](#), *Applied Polymer Science*, **76**(4): 516-523 (2000).
- [24] Qudsieh I.Y.M., Fakhru'l-Razi A., Muyibi S.A., Ahmad M.B., Rahman M.Z.A., Zin Wan Yunus W.M., [Preparation and Characterization of Poly\(methyl methacrylate\) Grafted Sago Starch Using Potassium Persulfate as Redox Initiator](#), *Applied Polymer Science*, **94**: 1891-1897 (2004).