

بررسی رفتار زیست تخریب پذیری آمیخته های پلی آمید ۶ / نشاسته گرمانرم به روش پاسخ رویه سطح

سمیه محمدیان گزاز، عباس خوشحال*⁺، امیرحسین مالک

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، آلیاژهای پلی آمید ۶ (PA6) و نشاسته تهیه شد. ابتداء، اصلاح شیمیایی و گرمانرم کردن نشاسته توسط مالئیک انیدرید و گلیسرول در شرایط گوناگون، در حالت مذاب انجام شد. سپس، آلیاژهای پلی آمید ۶/نشاسته، در شرایط گوناگون تهیه و زیست تخریب پذیری آن ها مطالعه شد. در هر دو مرحله، طراحی آزمایش به روش آنالیز رویه سطح (RSM) انجام شد. نتیجه ها طبق بخش اول، افزایش مقدار مالئیک انیدرید تأثیر بسیار خوبی بر افزایش درجه استخلاف آن روی نشاسته داشت، همچنین افزایش دما و زمان اصلاح نشاسته، تا زمانی که موجب تخریب مواد نشود، اثر مثبت بر درجه استخلاف نشان داد. در زمان حدود ده دقیقه و دمای ۱۴۰°C و میزان مالئیک انیدرید ۶-۴٪، بیش ترین میزان استخلاف مالئیک انیدرید روی نشاسته به دست آمد. در مرحله دوم، میزان زیست تخریب پذیری آلیاژهای تهیه شده با درصد های گوناگون، بر حسب درصد کاهش وزنی در محیط لجن فعال، تا ۹۰ روز، بررسی شد. با افزایش میزان استخلاف و مقدار نشاسته اصلاح شده در آلیاژ، اثر مثبت چشمگیری بر تخریب پلیمر دیده شد تا جایی که نمونه با مقدار ۳۰٪ نشاسته اصلاح شده پس از گذشت ۷۵ روز، حدود ۴۵٪ وزنی تخریب شد. با استفاده از روش پاسخ رویه سطح (RSM)، نمودارهای صفحه ای ترسیم و اثرهای متغیرها به طور همزمان مورد بررسی قرار گرفت. همچنین رابطه های بین پاسخ و متغیرها، به صورت چند جمله ای از RSM استخراج شد که درصد خطای بسیار کمی داشتند و پیش بینی آن ها با نتیجه های تجربی قیاس شد، که همپوشانی خوبی را نشان دادند.

واژه های کلیدی: آمیخته پلیمری؛ پلی آمید ۶؛ نشاسته گرمانرم؛ طراحی آزمایش؛ تخریب زیستی.

KEYWORDS: Polymer blend; Polyamide 6; Starch; Experimental design; Biodegradation.

مقدمه

مطرح شد. در سال ۱۹۷۳ میلادی، گرفین و همکاران^(۱) برای اولین بار استفاده از نشاسته را به عنوان افزودنی مؤثر در زیست تخریب پذیر کردن پلاستیک ها مطرح کردند که می تواند روش قابل پذیرشی برای افزایش زیست تخریب پذیری پلاستیک ها باشد [۱-۳].

افزایش روز افزون جمعیت و به طبع آن افزایش تولید زباله در سطح جهان و همچنین یافتن روش های مناسب دفع زباله هایی که به راحتی در طبیعت تجزیه نمی شوند از جمله زباله های پلاستیکی و پلیمری، موضوع استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: abbas_khosshal@pnu.ac.ir

(۱) Griffin et al

مکانیکی و شیمیایی، روش سازگاری^(۱) پلیمرها در اینجا کارآمد است. برای نمونه می‌توان به منظور افزایش و بهبود چسبندگی فازها، گروه‌های هیدروکسیل نشاسته را با گروه‌های دیگر جایگزین نمود که این روش را اصلاح شیمیایی نشاسته می‌نامند. افزودن این نشاسته گرمانرم اصلاح شده، در زیست‌تخریب‌پذیری پلیمرهای پرمصرف بسیار اثر گذار بوده است. این اختلاف بر اساس توزیع همگن‌تر نشاسته گرمانرم اصلاح شده است که موجب می‌شود مقدار بیشتری نشاسته در دسترس میکروارگانیسم‌ها برای تجزیه قرار گیرد و بخشی از مشکل‌های زیست محیطی را در این زمینه حل نماید [۱۷، ۱۸].

یکی از پلیمرهایی که کاربرد بسیاری در صنایع گوناگون دارد پلی‌آمید می‌باشد. در آلیاژسازی این پلاستیک پر مصرف، می‌توان از انواع افزودنی‌ها مانند پایدارکننده‌های گرمایی و نوری، نرم‌کننده‌ها، ضد حریق‌ها، الاستومرها، رنگدانه‌ها و ... استفاده کرد. پلی‌آمید به تنهایی زیست‌تخریب‌پذیر نمی‌باشد و برای تجزیه‌زیستی می‌بایست با عامل‌هایی که خاصیت زیست‌تخریب‌پذیر دارند ترکیب شود. پلی‌آمیدها، پلیمرهای سنتزی شامل پیوند دهنده‌های آمیدی هستند، به طوری که توسط واکنش تراکمی بین یک گروه آمینو و یک بخش از گروه کربوکسیل تشکیل می‌شوند. طول زنجیره‌ی کربنی بین پیوندهای آمیدی (اغلب ۲ تا ۱۲) به شدت روی ویژگی‌های پلی‌آمید به دست آمده تأثیرگذار است [۱۹]. در موردهای اندکی اثر تخریب آنزیمی توسط باکتری روی پلی‌آمید مطالعه شده است که با حمله به گروه‌های آمین باعث پارگی زنجیره پلیمری و تخریب پلی‌آمید شده‌اند [۲۰].

روش کاربردی که در این جا مد نظر قرار گرفته، همان آلیاژسازی با نشاسته می‌باشد. یکی از مهم‌ترین مشکل‌ها در تهیه آلیاژهای پلیمری دارای نشاسته، ناسازگاری آن با بیش‌تر پلیمرهای مصنوعی است، که منجر به ویژگی‌های مکانیکی ضعیف می‌شود. استفاده از سازگارکننده‌های گوناگون مانند پلی‌وینیل‌الکل، اتیلن‌وینیل‌استات، پلی‌اتیلن مالئیکه شده و پلی‌پروپیلن مالئیکه شده و همچنین افزودن مالئیک‌انیدرید در حل این مشکل، توسط پژوهشگران پیشنهاد شده است [۲۱-۲۴]. سازگار سازی، در واقع منجر به کopolymerی از جنس دو نوع پلیمر آلیاژ می‌شود که با قرار گرفتن در سطح بین‌فازی، باعث تقویت ناحیه سطحی دو فاز و بهبود ویژگی‌های آلیاژ می‌شود. در زمان واکنش مالئیک‌انیدرید با گروه‌های هیدروکسیل نشاسته، گروه اسیدی و کربونیل روی زنجیر اصلی نشاسته

زیست‌پلیمر نشاسته به دلیل فراوانی در طبیعت، قیمت مناسب و تجزیه کامل طی فرایند تخریب مورد توجه زیادی قرار گرفته است، از این رو موجب شده تا استفاده از زیست‌پلیمرهای نشاسته‌ای به عنوان جایگزینی برای پلیمرهای سنتزی به دست آمده از مشتق‌های نفتی به لحاظ زیست محیطی بسیار دارای اهمیت باشد. نشاسته رفتار فرایندی پیچیده‌ای دارد که به‌طور عمده به دلیل واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی چندگانه، مانند ژلاتینه شدن، تخریب، ذوب و بلوری شدن است. هر چند نشاسته، دارای عیب‌های مانند آب‌دوستی زیاد و ویژگی‌های مکانیکی ضعیف (شکنندگی) است [۵ و ۴]، استفاده از نرم‌کننده‌هایی مانند پلی‌ال‌ها و گلیسرول منجر به تولید نشاسته نرم و کاهش شکنندگی آن می‌شود که همچنین به لحاظ ترکیب با آلیاژهای پلاستیکی و پلیمری ضروری است. همچنین، استری شدن نشاسته با اسیدهای کربوکسیلیک می‌تواند موجب بهبود آب‌گریزی و ایجاد رفتار گرمانرمی و کاهش سرعت رسوب‌سازی آن شود [۷، ۶].

هنگامی که آلیاژهای پلیمری دارای نشاسته در خاک قرار می‌گیرند، ترکیب‌های نشاسته به عنوان جزء زیست‌تخریب‌پذیر، مورد حمله میکروارگانیسم‌ها قرار می‌گیرد و تجزیه شده که منجر به افزایش روزنه‌ها در آلیاژها می‌شوند. در نتیجه، مقاومت فاز پلاستیکی کم شده و به مرور به ذره‌های کوچک‌تر که تخریب آن‌ها ساده‌تر است، شکسته می‌شود [۹، ۸]. این روش در مورد پلی‌اتیلن با چگالی پایین انجام شده است که وجود نشاسته سبب سادگی تخریب زیستی پلی‌اتیلن بوده است [۱۰].

این زیست‌تخریب‌پذیر کردن پلیمرها، شامل آلیاژ کردن آن‌ها با پلیمرهایی می‌باشد که به طور ذاتی زیستی و زیست‌تخریب‌پذیر هستند، که مهم‌ترین آن‌ها نشاسته می‌باشد. البته به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی ضعیف و پایداری ابعادی کم، نشاسته برای مصرف‌های زیادی به عنوان پلاستیکی مناسب نیست و تنها اگر ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و پایداری آن با اصلاح شیمیایی بهبود یابد، استفاده از نشاسته، می‌تواند مناسب باشد، ولی باید جنبه‌های اقتصادی آن را هم در نظر داشت [۱۱-۱۳]. روش دیگر تهیه پلاستیک‌های تجزیه‌پذیر با استفاده از نشاسته بدون عملیات اصلاح آن، به عنوان پرکننده قابل تجزیه و ارزان، آمیختن آن با پلیمرهای تولیدی است [۱۴-۱۶]. باید توجه داشت که ترکیب نشاسته با پلاستیک‌ها و پلیمرها به طور معمول سازگار نبوده و ویژگی‌های مکانیکی ضعیفی می‌دهد. جهت بهبود ویژگی‌های

(۱) Compatibilizing

ساخت کشور آمریکا بوده است. دستگاه قالب گیری فشاری مورد استفاده در این پژوهش، مدل Mini test press، ساخت شرکت Toyoseiki کشور ژاپن بود، که برای تهیه فیلم از آلیاژها استفاده شد. آون خلأ جهت خشک کردن مواد در تهیه آلیاژها و ترازوی آزمایشگاهی جهت اندازه گیری مواد و میزان پلیمر تخریب شده مورد استفاده قرار گرفت.

طراحی آزمایش

آماده سازی آلیاژها طی دو مرحله صورت گرفت. به این ترتیب که در مرحله اول فرایند تهیه نشاسته ترموپلاستیک اصلاح شده (MTPS) انجام شد و میزان استخلاف مالئیک انیدرید روی نشاسته در شرایط گوناگون به دست آمد. متغیرها شامل درصد مالئیک انیدرید، دما و زمان واکنش بود که برای هر متغیر سه سطح با فاصله های یکسان در نظر گرفته شده است. نشاسته، گلیسرول و مالئیک انیدرید به نسبت وزنی تعیین شده برای هر نمونه به صورت دستی با هم مخلوط شدند. پس از آن مواد در دور چرخانه ۴۰ rpm به مخلوط کن داخلی تغذیه شد، دما و زمان اختلاط برای نمونه های گوناگون متغیر بوده و نسبت وزنی نشاسته به گلیسرول برای تمام نمونه ها ۸۰:۲۰ در نظر گرفته شد.

جهت بررسی زیست تخریب پذیری از آلیاژهای پلی آمید ۶/ نشاسته در مرحله دوم، فرایند تهیه آلیاژ زیست تخریب پذیر برای بهبود تجزیه زیستی پلی آمید ۶ در مخلوط کن داخلی در ترکیب درصد های گوناگون، در دور چرخانه ۶۰ rpm و دمای ۲۰۰ °C و زمان ۱۵ min انجام شد. شایان ذکر است که همه مواد استفاده شده جهت تهیه آلیاژها پیش از انجام عملیات اختلاط و به منظور جلوگیری از جذب رطوبت، به مدت ۲۴ ساعت و دمای ۸۰ °C در آون خلأ خشک شدند. آلیاژهای تهیه شده، با استفاده از دستگاه پرس گرم در دمای ۱۸۰ °C و فشار ۱۵۰ kg/cm^۲ به صورت ورقه هایی با ضخامت ۲ mm شکل داده شدند و سپس میزان زیست تخریب پذیری آن ها در لجن فعال بر حسب کاهش وزنی آن ها مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای این مرحله شامل درصد نشاسته ترموپلاستیک اصلاح شده (MTPS)، میزان استخلاف مالئیک انیدرید بر روی آن و زمان تخریب بودند.

جدول ۲، متغیرها و سطوح آن ها را در هر مرحله نشان می دهد. برای طراحی آزمایش و مدل سازی، از روش آنالیز رویه سطح به روش باکس بنکن^(۳)، توسط نرم افزار مینی تب^(۴) استفاده شد.

تشکیل می شود که قادر به تشکیل کوپلیمر سازگارکننده با بسیاری از پلیمرهاست [۲۵]. بررسی ویژگی های میکانیکی فصل مشترک بین مخلوط های پلی اتیلن دارای نشاسته نرم شده و نشده همراه با سازگارکننده یا بدون سازگارکننده، نشان می دهد که به کارگیری سازگارکننده بالاترین استحکام سطح مشترک را ایجاد می کند، که این مسئله متناسب با نوع سازگارکننده و یا بهبود شرایط فرایند پذیری می تواند متغیر باشد [۲۶-۲۸].

آن چه در این پژوهش مورد نظر ما قرار گرفته است، اثر استفاده از نشاسته بر زیست تخریب پذیری پلی آمید ۶ می باشد. از سوی دیگر، برای تحلیل آماری و بررسی بهتر نتیجه ها و کاهش تعداد آزمایش ها روش های طراحی آزمایش استفاده شده است. روش آنالیز پاسخ سطح^(۱) (RSM) روش آماری مؤثر برای بررسی فرایندهای پیچیده می باشد که برتری اصلی آن کاهش تعداد آزمایش های لازم، ترسیم صفحه های پاسخ، بررسی برهمکنش متغیرهای مورد بررسی و به دست آوردن معادله رابط بین پاسخ و متغیرها است [۲۹]. در این مطالعه، آلیاژهایی از نشاسته ترموپلاستیک اصلاح شده و پلی آمید ۶ به روش اختلاط مذاب تهیه شد. برای تهیه این آلیاژها، نخست نشاسته با واکنشگر مالئیک انیدرید اصلاح شد و سپس نشاسته ترموپلاستیک اصلاح شده^(۲) در تهیه این آلیاژها به کار گرفته شد. برای تحلیل بهتر داده های آزمایشگاهی از روش پاسخ سطح استفاده شد که اثرهای متغیرها بر خروجی ها در هر مرحله، ضریب های به دست آمده از روش پاسخ سطح و زیست تخریب پذیری آلیاژهای نشاسته ترموپلاستیک اصلاح شده / پلی آمید ۶ مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل پلی آمید ۶، نشاسته ذرت، گلیسرول و مالئیک انیدرید می باشد که اطلاعات مربوط به آن ها در جدول ۱ آورده شده است.

دستگاه ها و روش ها

دستگاه مخلوط کن داخلی مورد استفاده برای تهیه نشاسته گرمانرم اصلاح شده و همچنین تهیه آلیاژهای پلی آمید ۶/ نشاسته به روش آلیاژ سازی، از شرکت Haake با نام تجاری SYS 90 HIB

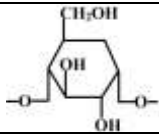
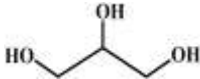

(۱) Response surface methodology

(۲) MTPS

(۳) Box-behken

(۴) Mini Tab version.13.2

جدول ۱- مواد مورد استفاده در آلیاژ سازی پلی آمید ۶/نشاسته در این پژوهش.

ماده	ساختار شیمیایی	شرکت تولید کننده
پلی آمید ۶	$-NH-(CH_2)_5-C(=O)-$	Akulon-F223D، شرکت DSM، کشور هلند
نشاسته ذرت		گلوکوزان، ایران
گلیسرول		Hansa، کشور آلمان
مالئیک انیدرید		Merck، کشور آلمان

جدول ۲- سطح‌های متغیرها در آزمایش زیست تخریب پذیری پلی آمید ۶.

متغیر فرآیندی		مالئیک انیدرید (%)	دما (°C)	زمان (min)
مرحله اول	پایین	۲	۱۰۰	۵
	متوسط	۴	۱۲۰	۱۰
	بالا	۶	۱۴۰	۱۵
متغیر فرآیندی		استخلاف مالئیک انیدرید	نشاسته ترموپلاست (%)	زمان (day)
مرحله دوم	پایین	۰	۱۰	۳۰
	متوسط	۰/۱	۲۰	۶۰
	بالا	۰/۲	۳۰	۹۰

درجه استخلاف برای نشاسته طبیعی سه می‌باشد، زیرا سه گروه هیدروکسیل در دسترس بر هر واحد انیدروگلوکز وجود دارد. درجه استخلاف برای نشاسته ترموپلاستیک اصلاح شده (MTPS) توسط تیتراسیون بازی برای گروه‌های کربوکسیل اندازه‌گیری شد. در این روش نخست نشاسته ترموپلاستیک مالئیکه شده در محلولی از ایزوپروپیل‌الکل و اسید کلریدریک با هم زدن، پراکنده شد. سپس با استفاده از صافی شیشه‌ای صافی شده و باقیمانده آن با ایزوپروپیل‌الکل شسته شد. نشاسته دوباره در آب مقطر پراکنده شد و پس از آن در یک حمام بخار آب گرما دید. سرانجام محلول نشاسته با سدیم هیدروکسید تیترا شد. درجه استخلاف توسط معادله (۱) محاسبه شد [۲۴].

با توجه به سطح‌های تعیین شده در جدول ۲، در هر مرحله ۱۵ حالت نمونه‌سازی گوناگون توسط طراحی آزمایش تعیین شد که در جدول ۳ آورده شده است. شایان ذکر است که برای ترسیم برخی نمودارهای تکمیلی، آزمون‌ها در شرایط تکمیلی بیشتری انجام و تکرار شدند که از نتیجه‌های آن‌ها در بررسی صحت معادله‌های به‌دست آمده، استفاده شد.

آزمون‌ها

اندازه‌گیری درجه استخلاف

درجه استخلاف به متوسط تعداد گروه‌های استخلاف شده بر هر واحد انیدروگلوکز در نشاسته اطلاق می‌شود. بالاترین حد

جدول ۳- طراحی آزمایش مرتبط با فرآیند زیست تخریب پذیری پلی آمید ۶ در دو مرحله مطالعه.

مرحله اول				مرحله دوم			
شماره	مالتیک آنیدرید (%)	دما (°C)	زمان (min)	شماره	استخلاف مالتیک آنیدرید	نشاسته ترموپلاست (%)	زمان (day)
۱	۴	۱۴۰	۱۵	۱	۰/۱	۱۰	۳۰
۲	۴	۱۰۰	۱۵	۲	۰/۲	۲۰	۹۰
۳	۴	۱۲۰	۱۰	۳	۰/۱	۳۰	۹۰
۴	۶	۱۰۰	۱۰	۴	۰	۲۰	۳۰
۵	۴	۱۲۰	۱۰	۵	۰/۱	۱۰	۹۰
۶	۲	۱۴۰	۱۰	۶	۰/۲	۲۰	۳۰
۷	۲	۱۲۰	۱۵	۷	۰	۳۰	۶۰
۸	۶	۱۲۰	۱۵	۸	۰	۱۰	۶۰
۹	۴	۱۲۰	۱۰	۹	۰/۱	۲۰	۶۰
۱۰	۶	۱۴۰	۱۰	۱۰	۰/۲	۱۰	۶۰
۱۱	۴	۱۴۰	۵	۱۱	۰/۱	۲۰	۶۰
۱۲	۲	۱۰۰	۱۰	۱۲	۰	۲۰	۹۰
۱۳	۲	۱۲۰	۵	۱۳	۰/۱	۲۰	۶۰
۱۴	۶	۱۲۰	۵	۱۴	۰/۲	۳۰	۶۰
۱۵	۴	۱۰۰	۵	۱۵	۰/۱	۳۰	۳۰

در رابطه‌ی فوق M_i وزن اولیه^(۱) و M_d وزن نمونه پس از تخریب^(۲) می باشد.

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

در این معادله A ، N و W به ترتیب حجم تیتراسیون از محلول سدیم هیدروکسید (mL)، نرمالیتته محلول سدیم هیدروکسید و وزن خشک نشاسته ترموپلاستیک مالتیکه شده می باشد.

نتیجه ها و بحث

تحلیل اولیه اثر متغیرها

شمای ۱ واکنش اصلاح نشاسته با مالتیک آنیدرید را نشان می دهد. همان گونه که دیده می شود، گروه های هیدروکسیل روی زنجیر نشاسته با مالتیک آنیدرید وارد واکنش می شوند. حلقه مالتیک آنیدرید از شده و برخی از گروه های هیدروکسیل نشاسته آن واکنش می دهد، در نتیجه، گروه های عاملی کربونیل و کربوکسیلیک اسید روی زنجیر نشاسته اصلاح شده تشکیل می شوند. به وجود آمدن این گروه های اسیدی بر روی زنجیره نشاسته، عامل اصلی سازگار شدن آن با پلی آمید ۶ می باشد.

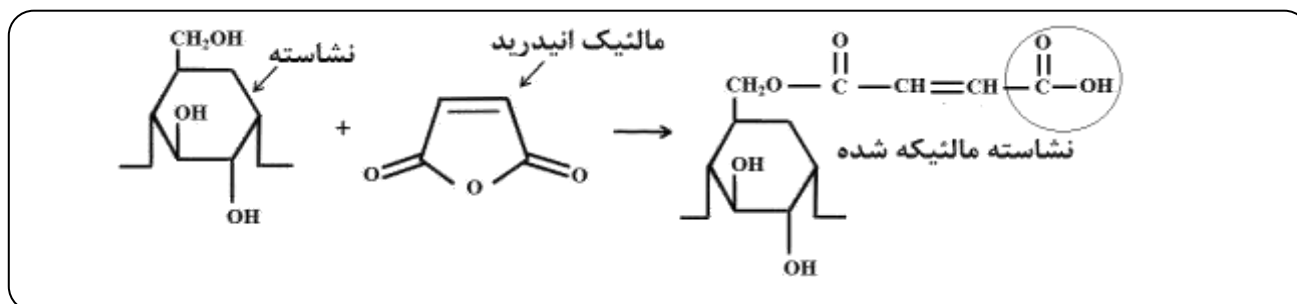
آزمون زیست تخریب پذیری

برای بررسی زیست تخریب پذیری آلیاژها از محیط لجن فعال تهیه شده از شرکت شیر پگاه استفاده شد. آلیاژها طی مدت ۹۰ روز در محیط لجن فعال قرار گرفت و در فاصله های زمانی مشخص افت وزن آلیاژها با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد. این مقدار مرتبط با میزان زیست تخریب پذیری نمونه می باشد.

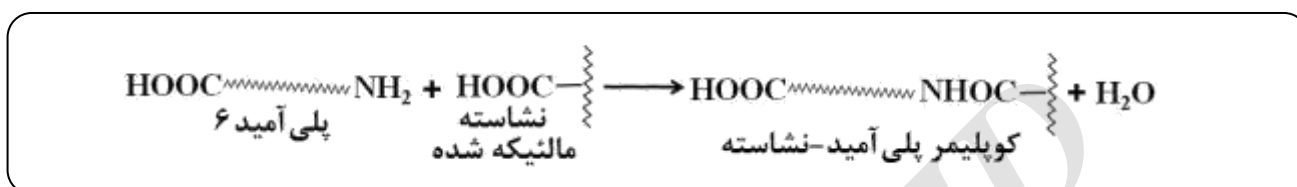
$$\text{Weight loss (\%)} = \left[\frac{(M_i - M_d)}{M_i} \right] \times 100 \quad (2)$$

(۱) Initial weight

(۲) Degradaded



شمای ۱- واکنش بین مالئیک‌انیدرید و نشاسته.



شمای ۲- واکنش بین گروه اسیدی و پلی آمید ۶.

افزایش یافته و در دمای 120°C و زمان ۱۵ min به بیش‌ترین حد خود رسیده است. اگرچه افزایش دما افزایش استخلاف مالئیک‌انیدرید را به همراه دارد اما شیب تغییرهای این کمیت در دمای 100°C بیش‌ترین مقدار را داشته که نشان از پایداری بهتر مواد در این شرایط می‌باشد، در حالی که در دمای 140°C شیب تغییرهای با افزایش زمان، کمتر شده که حاکی از حساسیت مواد به دمای بالا می‌باشد که امکان تخریب مواد وجود دارد. تغییرهای میزان استخلاف مالئیک‌انیدرید با تغییر درصد مالئیک‌انیدرید چشمگیرتر است، حال آن که تغییرهای آن با دما با شیب ملایمی صورت گرفته است که حساسیت مواد به دما را نشان می‌دهد. در همه دماها، در مقدار مالئیک‌انیدرید 6% در مدت زمان ۱۰ min بیش‌ترین مقدار استخلاف مالئیک‌انیدرید دیده می‌شود و با افزایش زمان نه تنها میزان استخلاف افزایش نمی‌یابد بلکه تخریب مواد می‌تواند باعث کاهش آن نیز شود. چرا که در زمان‌های بیش‌تر، در دماهای بالاتر، اثر تخریبی دما بیش‌تر می‌شود.

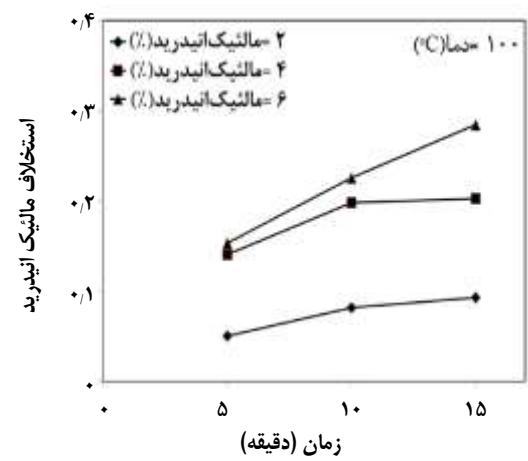
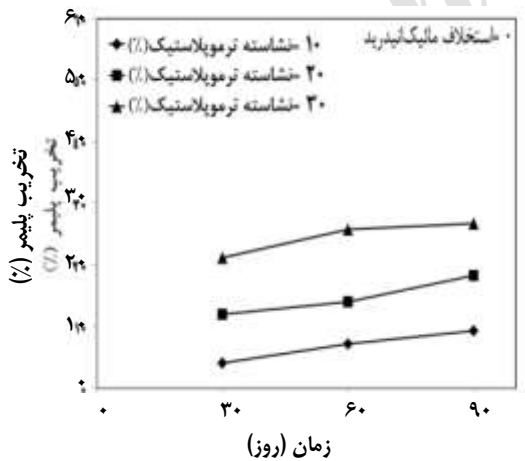
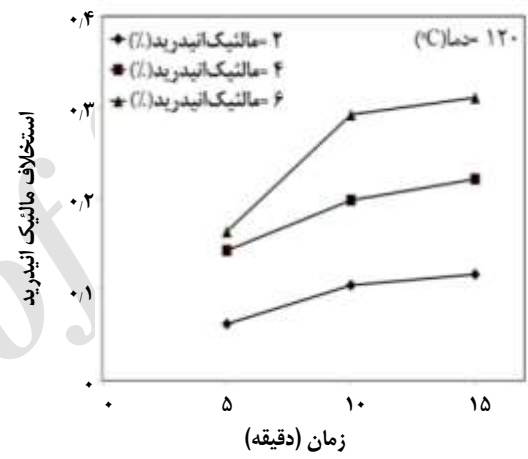
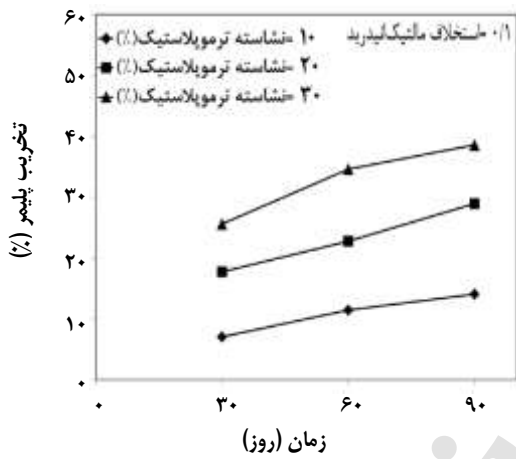
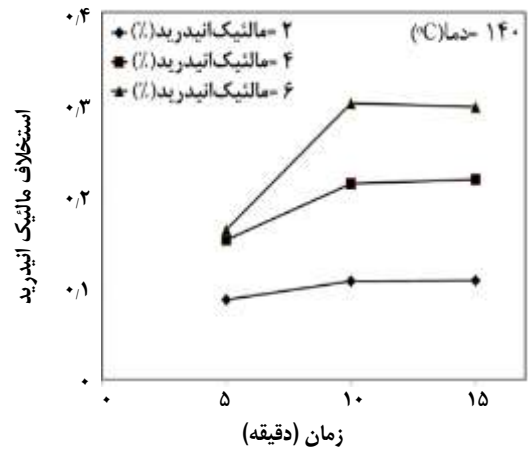
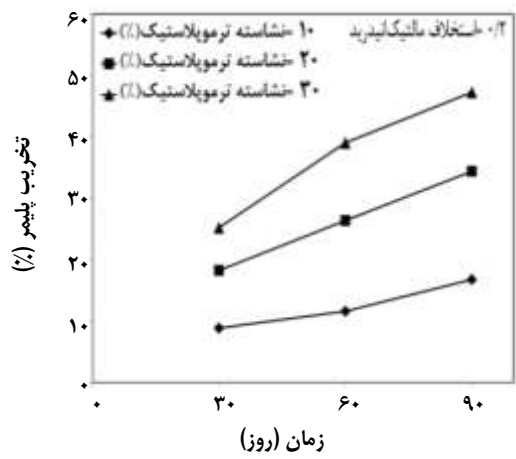
پس از تهیه نشاسته اصلاح شده در مرحله اول از آن در تهیه آلیاژهای پلی آمید ۶ که زیست‌تخریب‌پذیر باشند در مرحله دوم استفاده شده است. جهت بررسی میزان زیست‌تخریب‌پذیری آلیاژهای تهیه شده، میزان تخریب آن‌ها در محیط زیستی بر حسب متغیرها، در شکل ۲ آمده است. این نمودارها درصد تخریب فیلم آلیاژ را بر حسب زمان مجاورت با لجن فعال، برای مقدارهای گوناگون نشاسته

همان‌گونه که شمای ۲ واکنش نشاسته مالئیکه شده و پلی آمید ۶ را نشان می‌دهد، گروه‌های اسیدی با سر NH_2 پلی آمید ۶ وارد واکنش شده و زنجیره پلی آمید روی نشاسته به صورت شاخه‌ای^(۱) (گرفت) قرار می‌گیرد. فرآورده‌ی واکنش، در واقع کوپلیمری می‌باشد که زنجیره اصلی آن نشاسته و شاخه‌های جانبی آن پلی آمید ۶ است. هنگام اختلاط پلی آمید ۶ با نشاسته، زنجیره اصلی با نشاسته سازگار بوده و در فاز نشاسته قرار می‌گیرد و شاخه‌های پلی آمید ۶ با فاز پلی آمید ۶ سازگار بوده و در آن قرار می‌گیرند، در نتیجه این کوپلیمر به صورت پلی بین دو فاز آلیاژ قرار گرفته و با تقویت لایه سطحی، موجب سازگاری در آلیاژ می‌شود.

جهت بررسی میزان استخلاف مالئیک‌انیدرید روی نشاسته، در مرحله اول، تغییرهای این کمیت بر حسب زمان فرایند در شکل ۱ آورده شده است که در آن نمودارها بر حسب زمان واکنش، برای مقدارهای گوناگون مالئیک‌انیدرید، در دماهای گوناگون ترسیم شده‌اند. دیده می‌شود که با افزایش زمان اختلاط مواد، واکنش پیشرفت نموده و میزان استخلاف مالئیک‌انیدرید بالا می‌رود. هر چند که در برخی نمونه‌ها، در زمان‌های خیلی بیشتر، میزان استخلاف ثابت مانده است، چون در اینجا واکنش تکمیل شده و یا بر اثر گرما در زمان طولانی شروع به تخریب نموده‌اند.

همچنین دیده می‌شود که میزان استخلاف مالئیک‌انیدرید روی نشاسته، در حالت کلی با افزایش مقدار مالئیک‌انیدرید

(۱) Graft copolymer



شکل ۲- میزان تغییر درصد تخریب پلیمر بر اساس متغیرهای آزمایش.

شکل ۱- میزان تغییر استخلاف مالیک آنیدرید بر اساس متغیرهای آزمایش.

مالتیک‌انیدرید، زمان کمترین شیب افزایشی را دارد، چون واکنش زودتر تکمیل می‌شود خیلی وابسته به زمان نیست.

افزایش دما با افزایش میزان مالتیک‌انیدرید در یک محدود مناسب اثر مثبتی بر استخلاف دارد. در دمای 100°C در محدوده مالتیک‌انیدرید متوسط و بالا میزان استخلاف افزایش به نسبت شدیدتری داشته است. در واقع در محدوده دمایی مشخص و همچنین میزان مالتیک‌انیدرید و زمانی خاص بهترین تأثیر دیده می‌شود. از آنجایی که حساسیت مواد به دمای بالا زیاد است و باعث تخریب مواد در دراز مدت می‌شود و از سوی دیگر افزایش دما به همراه افزایش میزان مالتیک‌انیدرید اثری مثبت در افزایش میزان استخلاف مالتیک‌انیدرید روی نشاسته دارد، در محدوده زمانی کم و متوسط و محدوده دمایی و میزان مالتیک‌انیدرید متوسط و بالا، بهترین تأثیرگذاری متغیرها را برای میزان استخلاف مالتیک‌انیدرید به همراه خواهد داشت.

همان‌گونه که قبلاً اشاره شده، در مرحله دوم این مطالعه، نشاسته اصلاح شده به پلی‌آمید ۶ افزوده شده و میزان تخریب‌زیستی آلیاژ به دست آمده بررسی شد. شکل ۴ نشان دهنده نمودارهای رویه سطح، برای میزان تخریب بر حسب میزان استخلاف مالتیک‌انیدرید روی نشاسته، زمان تخریب و درصد نشاسته اصلاح شده است که اثرها و برهمکنش‌های متغیرها را به خوبی نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، افزایش استخلاف مالتیک‌انیدرید اثر چشمگیری بر افزایش میزان تخریب آلیاژ پلی‌آمید ۶/ نشاسته دارد، که با افزایش زمان و مقدار درصد نشاسته اصلاح شده به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد. با افزایش درصد نشاسته در آلیاژ، سیر افزایشی مؤثر از میزان استخلاف مالتیک‌انیدرید، واضح‌تر می‌شود. هر چه مقدار نشاسته بیش‌تر باشد، امکان انجام واکنش‌های گروه‌های مالتیک با گروه‌های پلی‌آمید ۶ هم بالاتر است. بنابراین وجود استخلاف مالتیک‌انیدرید بیش‌تر، تأثیر به‌سزایی در سازگاری آلیاژ و در نتیجه، بالا رفتن زیست‌تخریب‌پذیری دارد. از طرف دیگر، اثرگذاری زمان تخریب نیز در مقایسه استخلاف مالتیک‌انیدرید بالاتر روی نشاسته مورد استفاده در آلیاژ، شدت افزایشی بیش‌تری پیدا می‌کند. درحالی که نشاسته مصرفی در آلیاژ، بدون گروه‌های مالتیک‌انیدرید (MA) است، افزایش زمان، تأثیر خاصی بر بالا رفتن تخریب ندارد، مگر در 30% نشاسته. درحالی که در نمونه‌های نشاسته مالتیکه شده، به دلیل سازگاری پلی‌آمید ۶ و نشاسته ترموپلاستیک اصلاح شده و ایجاد کوپلیمر پیوندی بین آن‌ها (شمای ۲)،

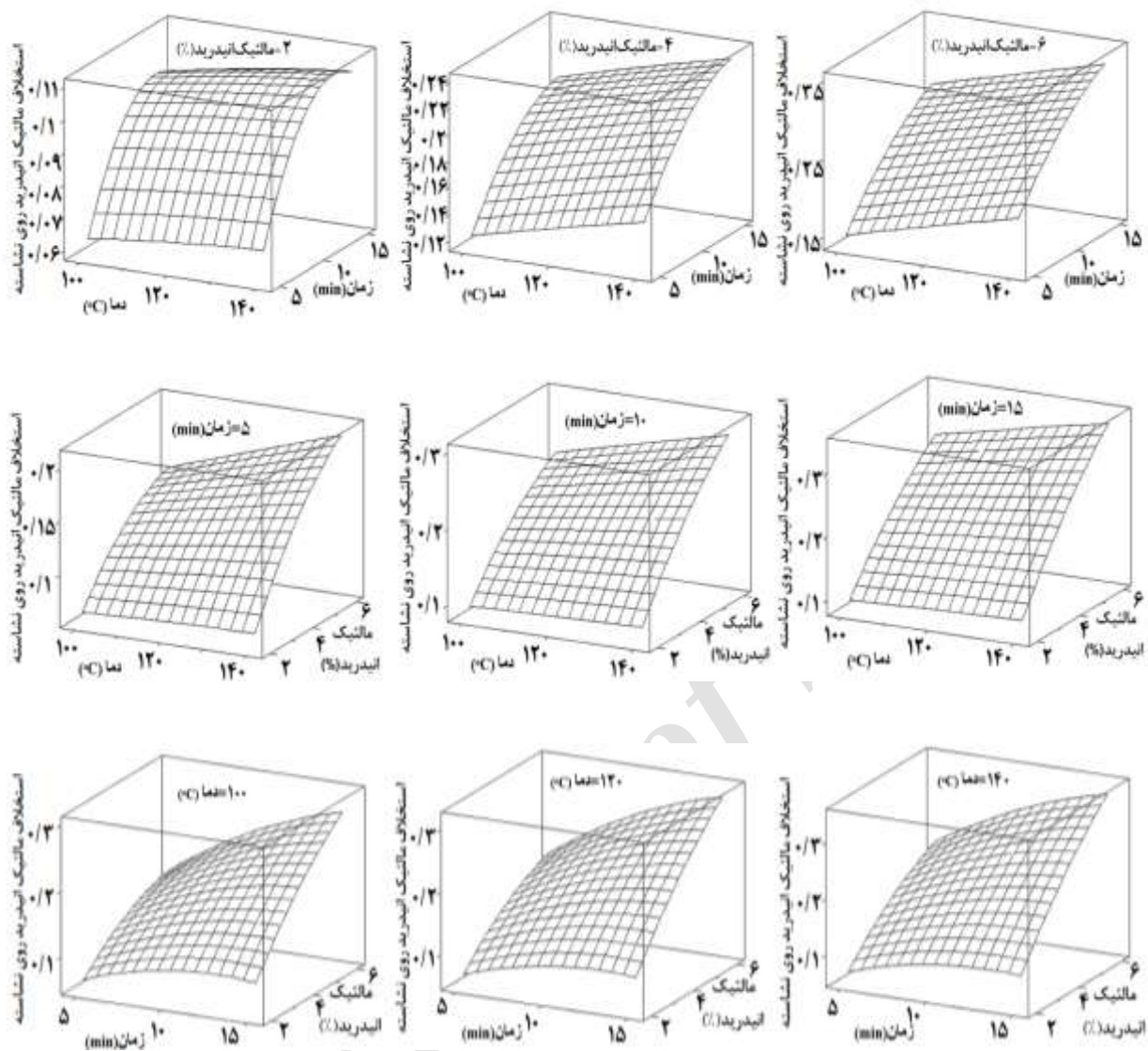
در آلیاژ و میزان استخلاف مالتیک‌انیدرید روی آن نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۲ قابل دیدن است، درصد تخریب پلیمر با افزایش مقدارهای استخلاف بر نشاسته، افزایش یافته و همچنین در همه سطح‌های آن یک الگوی به تقریب یکسانی از تغییرها را در برابر متغیرهای دیگر نشان می‌دهد. با افزایش زمان تخریب، میزان تخریب آلیاژ، شیب مثبت داشته و میزان تخریب، به ویژه در نشاسته بیش‌تر، بالاتر است. از سویی با بالا رفتن میزان استخلاف در نشاسته مورد استفاده در آلیاژ، گذر زمان تخریب، تأثیر بیش‌تری بر افزایش تخریب داشته است و به نوعی می‌توان گفت زیست‌تخریب‌پذیری بهبود بیش‌تری داشته است. در همه زمان‌های تخریب، نمونه‌های دارای نشاسته بیش‌تر، بهتر تخریب شده‌اند، که در استخلاف‌های مالتیک‌انیدرید بالاتر، این مسئله مشهودتر می‌باشد. بنابراین می‌توان به این نتیجه رسید که حضور نشاسته موجب افزایش زیست‌تخریب‌پذیری پلی‌آمید ۶ می‌شود و استخلاف مالتیک‌انیدرید بر روی آن، بهبود بیش‌تری را موجب می‌شود.

نمودارهای صفحه ای پاسخ رویه سطح

نمودارهای صفحه‌ای به دست آمده از روش پاسخ رویه سطح که توسط نرم‌افزار مینی‌تب ترسیم شده‌اند، بر حسب متغیرهای مورد مطالعه، برای مرحله اول و دوم این پژوهش، به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ آورده شده است.

همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، افزایش میزان مالتیک‌انیدرید تأثیر به‌سزایی در افزایش میزان استخلاف دارد. در مقدار کم مالتیک‌انیدرید، در زمان‌های بالاتر فرایند، میزان استخلاف کاهش یافته است که نشان می‌دهد با دادن زمان مناسب به واکنش، میزان استخلاف در ابتدا با زمان بیش‌تر شده و مالتیک‌انیدرید به طور کامل در واکنش شرکت می‌نماید، ولی با گذشت زمان بیش‌تر، با توجه به دمای واکنش، تأثیر منفی ناچیزی بر میزان واکنش گذاشته است. در مجموع افزایش تدریجی مالتیک‌انیدرید و دما اثر افزایشی خوبی نشان داده است.

همچنین افزایش زمان فرایند، اثر مثبتی در بالا رفتن میزان استخلاف دارد، که این مطلب در تمامی دماها و مقدارهای مالتیک‌انیدرید قابل دیدن است. در واقع افزایش زمان، تا جایی که در دماهای بالاتر باعث تخریب مواد نشود، سبب تکمیل بیش‌تر واکنش بوده و میزان استخلاف را افزایش می‌دهد. به ویژه در مقدارهای مالتیک‌انیدرید بیش‌تر، که فرصت بیش‌تری برای تکمیل واکنش نیاز است، این مسئله مشهودتر است. در کم‌ترین مقدار



شکل ۳- نمودارهای صفحه‌ای میزان استخلاف مالیک انیدرید روی نشاسته بر حسب درصد مالیک انیدرید، زمان و دمای فرایند.

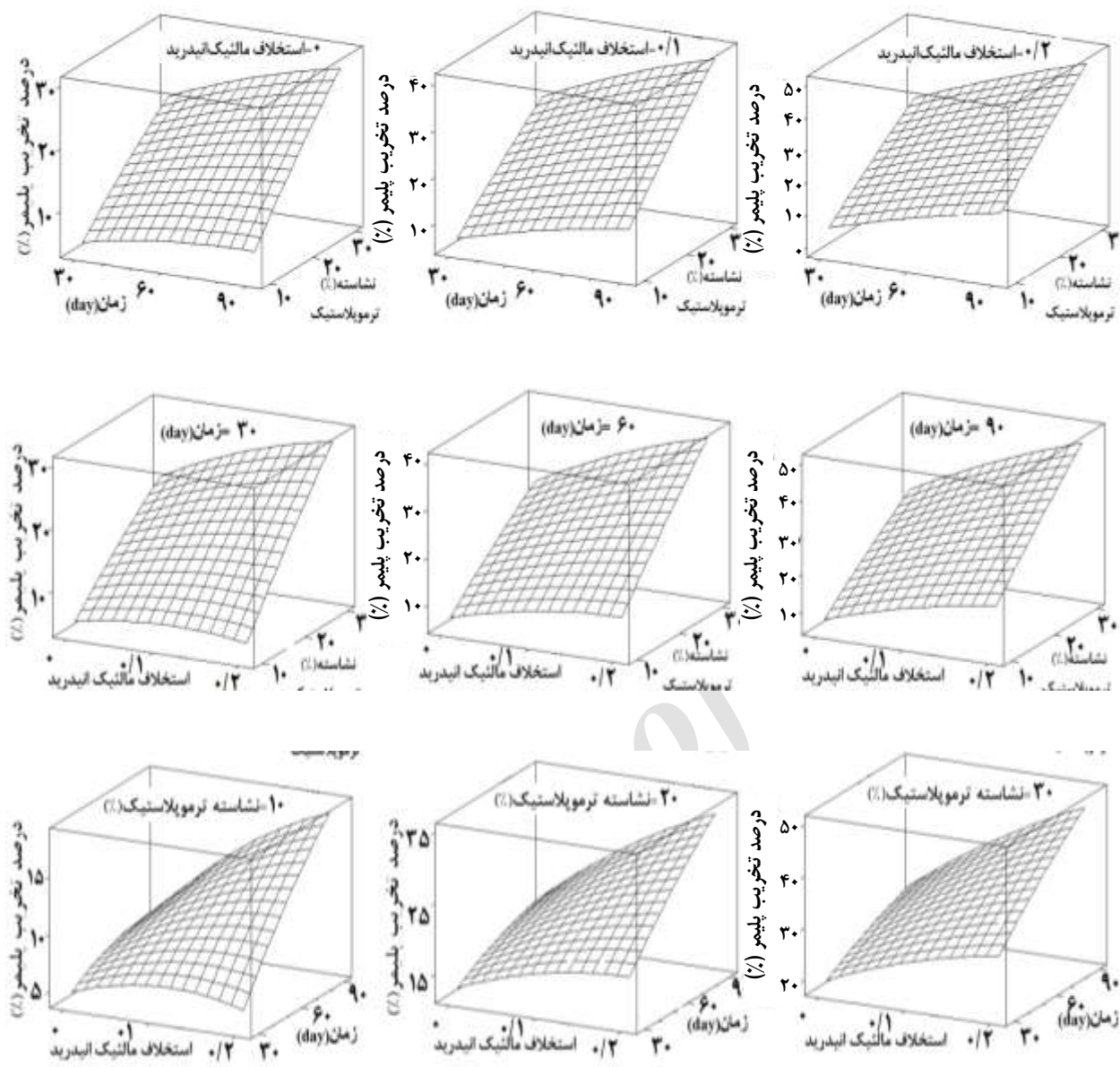
حتی در زمان‌های طولانی نیز، منجر به تخریب چشمگیری در آلیاژ نشده است. تاثیر بین استخلاف مالیک انیدرید و نشاسته ترموپلاستیک اصلاح شده تنها در محدوده وسط به بالا راندمان خوبی را در تخریب پلیمر خواهد داشت.

معادله‌ها و ضریب‌های به دست آمده توسط روش مدل سازی

یکی از مهم‌ترین دلایل و برتری‌های استفاده از روش پاسخ رویه سطح، به دست آوردن رابطه ریاضی بین پاسخ خروجی

روند تخریبی مناسبی ایجاد می‌شود که در نتیجه زمان دهی بیش تر بر آن مؤثر است، در حالت کلی افزایش زمان تخریب اثر مثبت در افزایش تخریب دارد و افزایش همزمان زمان تخریب و مقدار نشاسته ترموپلاستیک اصلاح شده، بیشترین تأثیر را در فرایند تخریب دارد.

افزایش نشاسته ترموپلاستیک اصلاح شده در مقدارهای بالای مالیک انیدرید، تأثیر بهتری نسبت به محدوده پایین آن دارد. در حد پایین استخلاف مالیک انیدرید و حد پایین نشاسته



شکل ۴- نمودارهای صفحه‌ای میزان درصد تخریب پلیمر بر حسب میزان استخلاف مالئیک‌انیدرید، زمان تخریب و درصد نشاسته اصلاح شده

مالئیک‌انیدرید (MA)، دما (T) و زمان (t) برای مرحله اول، و متغیرهای درصد نشاسته ترموپلاستیک مالئیکه شده (MTPS)، میزان استخلاف مالئیک‌انیدرید (MA) و زمان (t) برای مرحله دوم؛ با استفاده از روش آنالیز رویه سطح معادله‌های ریاضی که بیانگر ارتباط بین متغیرها و پاسخ خروجی (استخلاف مالئیک‌انیدرید) برای مرحله اول و ارتباط بین متغیرها و پاسخ خروجی (درصد تخریب پلیمر) برای مرحله دوم است، به ترتیب در معادله‌های (۴) و (۵) ارایه شده‌اند.

و متغیرهای هر مرحله است. ضریب‌های موجود و علامت آن‌ها نشان دهنده تأثیرهای متغیرها بر سیستم است. معادله کلی سطح پاسخ که به صورت چند جمله‌ای است، در زیر آمده است:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

در اینجا، Y و X به ترتیب نشان‌دهنده پاسخ خروجی، متغیرها و β ضریب‌های معادله می‌باشد. با توجه به متغیرهای غلظت

نتیجه های آزمایشگاهی و نتیجه های به دست آمده از پیش بینی توسط معادله های RSM

برای مقایسه بهتر، تعداد داده های آزمایشگاهی افزایش داده شد و نمونه هایی با شرایط و ترکیب درصدهای متفاوت با طراحی آزمایش تهیه شدند. سپس با استفاده از معادله های (۴) و (۵)، و قرار دادن مقادیر متغیرهای پیشین و جدید، پاسخ خروجی به دست آمد. بدین ترتیب امکان مقایسه نتیجه های پیش بینی مدل سازی معادله ها و مقادیرهای به دست آمده از آزمایش فراهم شد. در شکل ۵ نتیجه های پیش بینی مدل ها بر حسب نتیجه های آزمایشگاهی برای هر دو مرحله ترسیم شده است. همان گونه که دیده می شود مقادیرهای پیش بینی مدل و مقادیرهای تجربی، مطابقت مناسبی با هم دارند که از اعداد ضریب تعیین و میزان خطای رابطه های به دست آمده، چنین انتظاری نیز می رفت. به طوری که در هر دو نمودار، نتیجه های آزمایشگاهی و مدل سازی بسیار به هم نزدیک بوده و ترسیم این دو نسبت به هم، در مقایسه با خط ۴۵ درجه ($X=Y$) انحراف کمی دارد. این نتیجه ها نشان دهنده قابل پذیرش بودن آزمایش ها، طراحی آزمایش و معادله های پیش بینی میزان استخلاف مالئیک انیدرید و درصد تخریب پلیمر در شرایط گوناگون می باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش اثر افزایش نشاسته بر زیست تخریب پذیری پلی آمید مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله اول گرمانرم کردن و اصلاح شیمیایی نشاسته به وسیله گلیسرول و مالئیک انیدرید در شرایط گوناگون انجام شد و نشاسته ترموپلاست اصلاح شده با مقادیرهای گوناگون استخلاف مالئیک انیدرید به دست آمد. در مرحله دوم، آلیاژهای از نشاسته ترموپلاست اصلاح شده و پلی آمید، با ترکیب درصدها و استخلاف های گوناگون به روش اختلاط مذاب تهیه شد و زیست تخریب پذیری آن ها در لجن فعال در زمان های گوناگون بررسی شد. افزایش مالئیک انیدرید تأثیر بسیار خوبی بر افزایش درجه استخلاف داشت و افزایش دما تا زمانی که موجب تخریب مواد نشد اثر مثبت بر درجه استخلاف نشان داد. در دمای 100°C در محدوده مالئیک انیدرید ۲٪ و ۴٪ میزان استخلاف افزایش بیشتری داشت.

زیست تخریب پذیری آلیاژها، تا ۹۰ روز مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی نمونه ها، گذشت زمان اثر مثبت بر تخریب

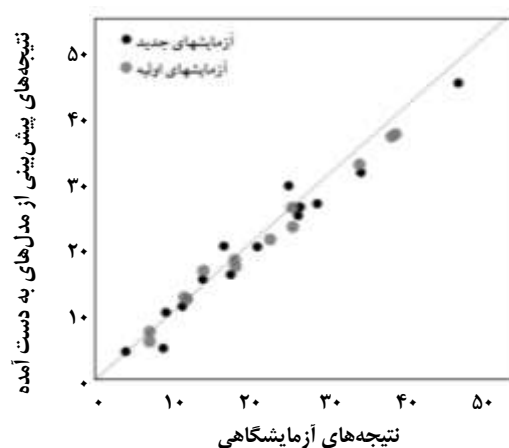
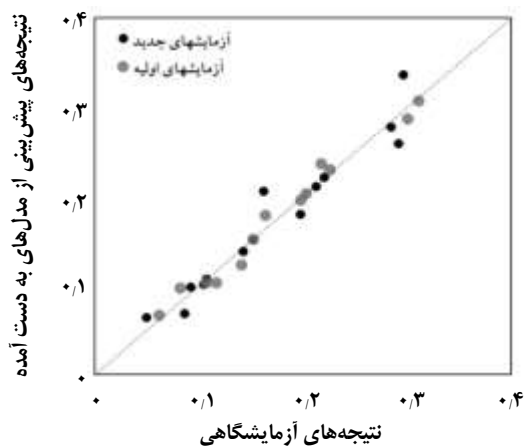
$$(4) \quad \begin{aligned} &= 0.1046(MA) - \\ &0.0016(T) + 0.1078(t) - 0.0392(MA^2) - \\ &0.7(T^2) - 0.0065(t^2) + 0.0031(T \times MA) + \\ &0.023(MA \times t) + 0.0001(T \times t) - 0.375 \end{aligned}$$

$$(5) \quad \begin{aligned} &= 0.345(\text{Grafted MA}) + \\ &0.8(MTPS) + 0.1(t) + 0.02(\text{Grafted MA}^2) + \\ &0.7(MTPS^2) + 0.7(t^2) + 2.2(\text{Grafted MA} \times MTPS) + \\ &0.8(\text{Grafted MA} \times t) + 0.1(MTPS \times t) - 6.8 \end{aligned}$$

برای این معادله ها، مجذور ضریب تعیین^(۱) به ترتیب ۹۷٫۸٪ و ۹۹٫۷٪ و میزان خطای^(۲) مساوی با ۰٫۰۰۰۱۳ و ۰٫۰۰۰۸ و به دست آمدند. مجذور ضریب به دست آمده و خطای موجود، عدد مناسبی داشته که حاکی از نتیجه بخش بودن روند مدل سازی می باشد. ضریب های به دست آمده در معادله های (۴) و (۵) گواه همان مطالبی است که با توجه به شکل های پیش درباره اثرها و برهمکنش های متغیرها توضیح داده شد. ضریب های MA و t دارای علامت مثبت می باشند که نشان دهنده اثر مثبت پارامترهای مالئیک انیدرید و زمان در واکنش می باشد اما ضریب T که معرف دما است دارای علامت منفی می باشد که البته مقدار ناچیزی دارد و این اثر در نمودارهای سطحی به خوبی قابل دیدن است و در دمای بالاتر سبب کاهش میزان استخلاف مالئیک انیدرید می شود. این اثر کاهش ناچیز در ضریب های T×MA و T×t که مثبت هستند، از بین می رود و در برهمکنش با زمان و میزان مالئیک انیدرید، نقش مثبت دما دیده می شود. می توان گفت بیشترین اثرهای تکی و برهمکنش را در میزان استخلاف مالئیک انیدرید به دست آمده به ترتیب مقدار مالئیک انیدرید، زمان واکنش و سرانجام دما دارد. بررسی های انجام شده بر روی ضریب های معادله (۵) برای مرحله دوم مطالعه، هم راستای نتیجه های دیده و تحلیل شده در شکل های ۲ و ۴ می باشد. در اینجا ضریب های استخلاف مالئیک انیدرید و مقدار نشاسته ترموپلاستیک مالئیکه شده و همچنین ضریب جمله حاصل ضرب آن ها، دارای علامت مثبت می باشند که نشان دهنده همان اثر مثبت این متغیرها بر تخریب پلیمر است. همچنین ضریب های مربوط به برهمکنش زمان با نشاسته ترموپلاستیک اصلاح شده و برهمکنش استخلاف مالئیک انیدرید با زمان نیز مثبت می باشند، که بیانگر اثر افزایشی همزمان این عامل ها می باشد.

(۱) R², Coefficient of determination

(۲) Pure error



شکل ۵ - مقایسه نتیجه‌های آزمایشگاهی و نتیجه‌های پیش‌بینی مدل در مرحله اول (الف) و مرحله دوم (ب).

شده‌اند، که در استخلاف‌های مالئیک‌انیدرید بالاتر، این مسئله مشهودتر می‌باشد. در ۶۰ روز اول سرعت تخریب آلیاژها در میزان استخلاف مالئیک‌انیدرید ۰/۲ بسیار بیش‌تر از میزان استخلاف مالئیک‌انیدرید ۰ بود. در آلیاژهای دارای ۳۰٪ نشاسته ترموپلاست اصلاح شده بعد از گذشت ۷۵ روز حدود ۴۵٪ از نمونه تخریب شد.

پلیمر داشت ولی با توجه به مقدهرای آلیاژهای نشاسته ترموپلاست اصلاح شده و درجه استخلاف این تخریب با سرعت‌های گوناگون اتفاق افتاد. افزایش زمان تخریب، بر میزان تخریب آلیاژ، اثر مثبت داشته و میزان تخریب، در نشاسته بیش‌تر، بالاتر بود. افزایش استخلاف مالئیک‌انیدرید نیز اثر چشمگیری بر افزایش میزان تخریب پلیمر گذاشت که با افزایش زمان و مقدار درصد نشاسته ترموپلاست اصلاح شده به بیش‌ترین مقدار خود رسید. در تمامی زمان‌های تخریب، نمونه‌های دارای نشاسته بیش‌تر، بهتر تخریب

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۴/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴

مراجع

- [1] Griffin G.J.L., *Particulate Starch Based Products in Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, Springer Blackie, London, Chap. 3: (1994).
- [2] Chandra R., Rustgi R., *Biodegradable Polymers*, *Prog. Polym. Sci.*, **23**: 1273-1335 (1998).
- [۳] حنیفی، سعید؛ احمدی، شروین؛ ارومیه‌ای، عبدالرسول، *خواص مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری آمیخته‌های پلی‌پروپیلن- نشاسته تقویت شده با نانوخاک رس*، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، (۲): ۲۶ تا ۱۳۹ تا ۱۴۸ (۱۳۹۲).
- [4] Kvien I., Sugiyama J., Votrubic M., Oksmanbec K., *Characterization of Starch Based Nanocomposites*, *J. Mater. Sci.*, **42**: 8163-8171 (2007).
- [۵] ثابت‌زاده، مریم؛ باقری، روح‌الله؛ معصومی، محمود، *تهیه و بررسی ویژگی‌های آمیخته‌های پلی‌اتیلن سبک - نشاسته گرماترم؛ قسمت اول: اثر سازگارکننده‌ی PE-g-MA بر خواص مکانیکی و رفتار جریان*، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴): ۳۲ تا ۵۹ تا ۶۹ (۱۳۹۲).

Archive of SID

- [6] Follaina N., Jolyb C., Doleb P., Bliarda C., [Properties of Starch Based Blends. Part 2. Influence of Poly\(vinyl alcohol\) Addition and Photocrosslinking on Starch Based Materials Mechanical Properties](#), *Carbohydr. Polym.*, **60**: 185-192 (2005).
- [۷] جمشیدی کلجاهی، نسرین؛ قنبرزاده، بابک؛ دهقان نیا، جلال؛ انتظامی، علی اکبر؛ صوتی خیابانی، محمود، زیست نانوکامپوزیت بر پایه نشاسته نرم شده شامل نانوتار بلور سلولوز و نانوذرات تیتانیوم دی اکسید: مطالعه ساختار و نفوذ پذیری بخار آب، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، (۳) ۲۷: ۱۷۹ تا ۱۹۲ (۱۳۹۳).
- [8] Rosa D., Guedes C.G.F., Carvalho C., [Processing and Thermal, Mechanical and Morphological Characterization of Postconsumer Polyolefins/Thermoplastic Starch Blends](#), *J. Mater. Sci.*, **42**: 551-557 (2007).
- [9] Scott G., ["Polymers and the Environment"](#), Springer, Royal Society of Chemistry, (1999).
- [۱۰] ارومیه ای، عبدالرسول؛ طاهرزاده لاری، طاهره؛ کلاته، خدیجه، مطالعه ویژگی های فیزیکی - مکانیکی فیلم های تهیه شده از مخلوط پلی اتیلن و نشاسته، *نشریه پژوهش های شیمی کاربردی*، (۴) ۱۵: ۸۳ تا ۱۰۳ (۱۳۸۹).
- [11] Albertson A.C., Barenstedt C., Karlsson S. Lindberg T., [Degradation Product Pattern and Morphology Changes as Means to Differentiate Abiotically and Biotically Aged Degradable Polyethylene](#), *Polymer*, **36**: 3075-3083 (1995).
- [12] Villar M.A., Thomas E.L., Armstrong R.C., [Rheological Properties of Thermoplastic Starch and Starch/Poly \(ethyleneco-vinyl alcohol\) Blends](#), *Polymer*, **36**: 1869-1876 (1995).
- [13] Vaidya V.R., Bhattacharya M., [Properties of Blends of Starch and Synthetic Polymers Containing Anhydride Groups](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**: 617-628 (1994).
- [14] Lawrence S.S.T., Wali P.S., Willet J. L., [Starch-Filled Ternary Polymer Composites. I: Dynamic Mechanical Properties](#), *Polym. Eng. Sci.*, **43**: 1250-1260 (2003).
- [15] Raj B., Sankar U.K., [Low Density Polyethylene/Starch Blend Films for Food Packaging Applications](#), *Adva. Polym. Technol.*, **23**: 32-45 (2004).
- [16] Rodriguez-Gonzalez F.J., Ramsay B.A., Favis B.D., [High Performance LDPE/Thermoplastic Starch Blends: A Sustainable Alternative to Pure Polyethylene](#), *Polymer*, **44**: 1517-1528 (2003).
- [۱۷] محمدی، محسن؛ باریکانی، مهدی، بررسی اختلاط، شکل شناسی و خواص مکانیکی آمیزه های پلی اتیلن - نشاسته - پلی کاپرولاکتون، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، (۳) ۱۸: ۱۸۱ تا ۱۹۰ (۱۳۸۴).
- [۱۸] ثابت زاده، مریم؛ باقری، روح الله؛ معصومی، محمود، تهیه و بررسی ویژگی های آمیخته های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم؛ قسمت دوم: رفتار جذب آب، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۲: ۲۵ تا ۳۰ (۱۳۹۲).
- [۱۹] چگنی، اسماء؛ بهرامی، علی؛ خانی، مجتبی؛ غفاری، محمد داوود، بررسی ساز و کار اثر منبع نیتروژن موجود در محیط کشت روی PH محیط و تولید پلی گاماگلوتامات توسط فلاووباکتریوم، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴) ۳۴: ۸۷ تا ۹۶ (۱۳۹۴).

- [۲۰] پروین زاده، مازیار، آب‌کافت آنزیمی الیاف نایلون ۶۶ با استفاده از آنزیم پروتاز، نشریه پژوهش‌های شیمی کاربردی، (۴)۱۳: ۱۳ تا ۲۲ (۱۳۸۹).
- [21] Garcia M.A., Martino M.N., Zaritzky N.E., *Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films*, *Starch*, **52**: 118-124 (2000).
- [22] Rosa D., Guedes C.G.F., Carvalho C., *Processing and Thermal, Mechanical and Morphological Characterization of Post-Consumer Polyolefins/Thermoplastic Starch Blends*, *J. Mater. Sci.*, **42**: 551-557 (2007).
- [23] Raquez J.M., Nabar Y., Narayan R., Dubois P., *In Situ Compatibilization of Maleated Thermoplastic Starch/Polyester Melt-Blends by Reactive Extrusion*, *Polym. Eng. Sci.*, **48**: 1747- 1754 (2008).
- [۲۴] رحیمی بندرآبادی، سعید؛ احسانی نمین، پروین؛ قاسمی، اسماعیل؛ عزیزی، حامد؛ کرابی، محمد، سازگاری، شکل شناسی، خواص مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری آمیخته‌های پلی (استیرن - اتیلن - پروپیلن - استیرن) - نشاسته گرماتورم اصلاح شده، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، (۴)۲۹: ۳۱۱ تا ۳۲۱ (۱۳۹۵).
- [25] Raquez S.F., Mujiyambere J.M.V., Liu M., *Synthesis of Carboxymethyl Starch with High Degree of Substitution by a Modified Dry Process*, *Adv. Mater. Res.*, **233**: 306-310 (2011).
- [26] Wang S., Yu J. and Yu J., *Influence of Maleic Anhydride on the Compatibility of Thermal Plasticized Starch and Linear Lowdensity Polyethylene*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**: 686-695 (2004).
- [27] Rodriguez-Gonzalez F.J., Ramsay B.A., Favis B.D., *High Performance LDPE/Thermoplastic Starch Blends: A Sustainable Alternative to Pure Polyethylene*, *Polymer*, **44**: 1517-1526 (2003).
- [۲۸] غفوری، مرتضی؛ محمدی، ناصر؛ غفاریان، سید رضا، بررسی اثر سازگارکننده بر چسبندگی پلی‌اتیلن به نشاسته نرم‌شده، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، (۳)۱۹: ۲۱۷ تا ۲۲۳ (۱۳۸۵).
- [29] Gunawan, E. R., Basri, M., Rahman, M., *Study on Response Surface Methodology (RSM) of Lipase-Catalyzed Synthesis of Palm-Based Wax Ester*, *Enzyme Microb. Technol.*, **37**: 739-744 (2005).