



تهیه کامپوزیت پلی استایرن - نشاسته به روش اکستروژن مذاب و ارزیابی خواص مکانیکی، حرارتی و زیست تخریب پذیری آن

سید جمال الدین پیغمبردوست^{۱*}، حسین حشمت ابراهیم حساری^۱، ابوالفضل شناور^۲

^۱ دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

^۲ بخش تحقیق و توسعه، مجتمع پتروشیمی تبریز، تبریز، ایران.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۱۹

بازنگری: ۱۳۹۸/۰۵/۱۸

پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۱۱

ارائه آنلاین: ۱۳۹۸/۰۶/۲۳

کلمات کلیدی:

پلی استایرن

کامپوزیت

نشاسته

گلیسرول

اکستروژن مذاب

زیست تخریب پذیری

خلاصه: در این تحقیق کامپوزیت‌های پلی استایرن معمولی و نشاسته به همراه گلیسرول به عنوان پلاستی‌سایزر طی فرآیند اختلاط مذاب در یک اکسترودر دو پیچ در نسبت‌های مختلف نشاسته و گلیسرول تهیه شدند. جهت ارزیابی خواص مقاومت ضربه و دمایی کامپوزیت‌ها، از آزمون‌های مقاومت ضربه آیزود، شاخص جریان مذاب و دمای نرم‌شدگی وایکات استفاده شد. همچنین، برای بررسی برهمکنش بین اجزاء کامپوزیت‌ها، از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی و برای بررسی پایداری حرارتی و فرآیند تخریب، نمونه‌های تهیه شده تحت آنالیز وزن‌سنجی گرمایی قرار گرفتند. در نهایت، جهت بررسی خواص زیست‌تخریب‌پذیری، نمونه‌ها به مدت ۱۲ هفته در زیر خاک دفن شده و تغییرات وزن آن‌ها طی دوره‌های دو هفته‌ای اندازه‌گیری شد. آزمون شاخص جریان مذاب نشان داد که افزودن نشاسته و گلیسرول به پلی استایرن به ترتیب منجر به افزایش و کاهش ویسکوزیته مذاب نمونه‌ها می‌شود. نتایج تخریب زیستی و آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دادند که سرعت تخریب نمونه‌ها علاوه بر مقدار درصد وزنی نشاسته موجود در کامپوزیت‌ها، به کیفیت پخش ذرات نشاسته نیز وابسته است. در صورت پخش یکنواخت نشاسته در ماتریس پلی استایرن معمولی، دسترسی میکروارگانیسم‌ها به نشاسته محدود شده و سرعت تخریب کاهش می‌یابد. نتایج آزمون آیزود با ناچ عدم وابستگی مقاومت ضربه نمونه‌ها به درصد نشاسته را نشان داد.

۱- مقدمه

به علت سبکی، انعطاف‌پذیری و فرآیندپذیری آسان پلیمرهای هیدروکربنی سنتزی، مصرف آن‌ها به طور پیوسته در حال گسترش است. اما با توجه به افزایش مصرف آن‌ها، تجمع مداومی از پلاستیک‌های زیست تخریب‌ناپذیر وجود دارد که منجر به مشکلات دفع زباله‌های پلیمری از جمله پلی اتیلن، پلی استایرن و ... می‌شود. بنابراین تلاش‌هایی در جهت جایگزینی پلیمرهای سنتزی با پلیمرهای زیستی ارزان‌قیمت همانند نشاسته، سلولز و ... صورت گرفته است [۱]. یکی از مهمترین نوع پلیمرهای سنتزی پلی استایرن است که یک پلیمر ترموپلاستیک بوده و در مصارف مختلفی بطور مداوم و به تنهایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. پلی استایرن امروزه در میان غالب مواد بسته‌بندی قرار می‌گیرد، در حالی که این پلیمر به طور خود به خودی در طبیعت تخریب نشده و آلوده‌کننده محیط زیست می‌باشد [۲]. از آنجایی که خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرهای زیستی خیلی ضعیف می‌باشد، لذا جهت جایگزینی پلی استایرن خیلی مناسب نیستند.

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: j.peighambardoust@tabrizu.ac.ir

یکی از روش‌های حل این مشکل، تهیه کامپوزیت‌های پلی استایرن- پلیمرهای زیستی می‌باشد که به این ترتیب می‌توان پلیمری تولید کرد که هم خاصیت زیست تخریب‌پذیری پلیمرهای زیستی و هم خواص فیزیکی و مکانیکی پلی استایرن را دارا باشد. یکی از رایج‌ترین نوع پلیمرهای زیستی که در این نوع کامپوزیت‌ها به کار می‌رود، نشاسته است که یک پلیمر طبیعی، فراوان، ارزان‌قیمت و منبع تجدیدپذیر می‌باشد [۳-۵]. تخریب شیمیایی پلیمرها ممکن است توسط یکی از واکنش‌های اکسایش، هیدرولیز و یا توسط هر دو واکنش اتفاق بیفتد. تخریب اکسیداسیونی پلیمرها در مجاورت اکسیژن هوا بوده که مرحله اول این نوع تخریب بدون تأثیرات میکروارگانیسم‌ها انجام می‌پذیرد، اما در مرحله بعدی میکروب‌ها و قارچ‌ها می‌توانند موجب تسریع آن گردند. در این حالت وجود میکروارگانیسم‌هایی که قادر به آزادسازی اکسیژن از ترکیباتی مانند نیترات‌ها، سولفات‌ها و کربنات‌ها هستند، می‌توانند موجب تسریع اکسیداسیون گردند. در هر حال این نوع تخریب یکی از مراحل مهم تخریب پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر در



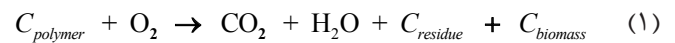
باید دمای جوش آن به اندازه‌ای بالا باشد که عدم خروج و تبخیر پلاستی‌سایزر از مواد تضمین شود. با توجه به نقطه جوش بالا، در دسترس بودن و قیمت پایین، ترکیب گلیسیرول به طور گسترده‌ای به عنوان پلاستی‌سایزر نشاسته مورد مطالعه قرار گرفته است. گلیسیرول علاوه بر ایجاد سازگاری بین دو پلیمر، در دمای بالا منجر به ژلاتینه شدن نشاسته شده و به این ترتیب خواص فیزیکی و مکانیکی آن بهبود می‌یابد [۸]. محققان بسیاری بر روی زیست تخریب‌پذیر کردن پلیمرهای هیدروکربنی توسط اضافه کردن بیوپلیمرها مطالعه کرده‌اند که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

- اسکلمر و همکاران [۹] در تحقیق خود رفتار روغن بوریته^۱ را در مقایسه با گلیسرین به عنوان پلاستی‌سایزر کامپوزیت پلی‌استایرن-نشاسته ترموپلاستیک بررسی کرده‌اند. بوریته میوه یکی از درختان بومی جنگل‌های آمازون کشور برزیل بوده که از آن به عنوان ماده اولیه در زمینه‌های مختلف استفاده می‌شود. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که کامپوزیت پلی‌استایرن-نشاسته ترموپلاستیک با مقادیر مختلف نشاسته مراحل تخریب حرارتی بیشتری از خود نشان داد. همچنین بعد از گذشت ۶ ماه از آزمایش دفن فیلم‌های این کامپوزیت در خاک، رشد میکروارگانیسم‌ها روی پلاستیک باعث بروز برخی تغییرات فیزیکی و شیمیایی شده و مشخص گردید که همه نمونه‌ها مراحل تخریب کمتری به علت وجود نشاسته در ساختار پلی‌استایرن بعد از مدت ۶ ماهه دفن در خاک از خود نشان دادند.

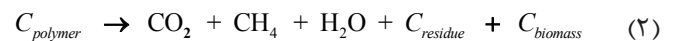
- مایهای و همکاران [۱۰] در پژوهش خود خواص مورفولوژیکی و فیزیکی مخلوط فوم^۲ پلی‌استایرن-نشاسته ترموپلاستیک را بررسی کرده‌اند. مقدار گلیسیرول در نشاسته ترموپلاستیک مهمترین پارامتر کنترل رئولوژی و قابلیت فوم‌سازی در کامپوزیت‌ها می‌باشد. نتایج این محققان نشان دادند که ویسکوزیته نشاسته ترموپلاستیک بطور قابل توجهی با غلظت گلیسیرول کاهش یافته که مقدار آن در محدوده بین ۳۰ تا ۴۹ متغیر می‌باشد. کمترین دانسیته فوم‌ها بین ۱۷۰ الی kg/m³ بوده که این مقدار با کمترین مقدار گلیسیرول در نشاسته ترموپلاستیک یعنی ۳۰ درصد بدست آمده است. با افزایش مقدار گلیسیرول یا افزایش غلظت نشاسته ترموپلاستیک در کامپوزیت‌ها، مقاومت در برابر ذوب کاسته شده که منجر به از بین رفتن بیشتر سل‌ها و در نتیجه افزایش دانسیته می‌گردد.

محیط زیست طبیعی به شمار می‌رود [۶]. تخریب زیستی یک پلیمر شامل از بین رفتن خواص فیزیکی و شیمیایی و کاهش وزن مولکولی پلیمر با تبدیل شدن به دی‌اکسید کربن، آب، متان و محصولات با وزن مولکولی کم دیگر تحت تأثیر میکروارگانیسم‌ها، در هر دو شرایط هوازی و بی‌هوازی به کمک واکنش‌های شیمیایی بی‌جان مانند تخریب نوری، اکسیداسیون و هیدرولیز می‌باشد [۷]. از لحاظ شیمیایی فرآیند کلی تخریب زیستی طی واکنش‌های نشان داده شده در روابط (۱) و (۲) صورت می‌گیرد که جهت سهولت فرض می‌شود $C_{polymer}$ فقط شامل کربن، هیدروژن و اکسیژن باشد. پرواضح است که در عالم واقع اجزاء و عناصر دیگری نیز وجود دارند که در این صورت در واکنش‌های ذکر شده می‌توان بر اساس فرم اکسایش یا کاهش و بسته به اینکه فرآیند هوازی باشد یا غیرهوازی، تغییرات لازم را ایجاد کرد:

- تخریب زیستی هوازی:



- تخریب زیستی غیرهوازی:



$C_{polymer}$: مقدار پلیمر زیست تخریب‌پذیر شده

$C_{residue}$: مقدار پلیمر باقیمانده

$C_{biomass}$: مقدار توده زیستی تولید شده

پلیمرهایی که دچار تخریب زیستی می‌شوند، در ابتدا به توده زیستی تبدیل می‌گردند، لذا تخریب زیستی کامل زمانی رخ می‌دهد که هیچ $C_{residue}$ باقی نماند و معدنی شدن هم وقتی خواهد بود که $C_{polymer}$ کلاً به محصولات گازی و نمک‌ها تبدیل شود، ولی فرآیند اخیر بسیار آهسته انجام می‌شود؛ لذا تخریب زیستی کامل که هیچ $C_{residue}$ باقی نماند، هدفی است که باید دنبال شود [۶]. از آنجایی که نشاسته آب‌دوست و پلی‌استایرن آب‌گریز می‌باشد، سازگاری مناسبی بین این پلیمرها وجود ندارد که برای حل این مشکل از موادی بنام پلاستی‌سایزر و افزودنی‌های مختلفی استفاده می‌شود. پلاستی‌سایزر باید قطبی باشد تا سازگاری لازم با ماکرومولکول‌های نشاسته را تأمین کند و نیز باید وزن مولکولی آن به حد کافی پایین باشد تا بتواند به راحتی در شبکه ماکرومولکول‌های نشاسته نفوذ کند و در عین حال

1 Buriti Oil

2 Foamed

از پلی‌استایرن بوده تا به این طریق مشکلات زیست‌محیطی حاصل از دفع زباله‌های این نوع پلیمر رفع شود. نوآوری کار حاضر در تهیه کامپوزیت‌های زیست تخریب‌پذیر پلی‌استایرن به روش اکستروژن مذاب توسط دستگاه اکسترودر می‌باشد که در مقیاس صنعتی بتوان این کامپوزیت را به تولید انبوه رسانده و از این طریق هم مشکلات زیست محیطی ناشی از استفاده از پلی‌استایرن هیدروکربنی رفع شود و هم این روش تولید در قیمت تمام شده و نهایی محصول کامپوزیت تأثیر بسزایی داشته باشد.

۲- آزمایشات

۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده برای تهیه کامپوزیت‌های پلیمری عبارتند از: پلی‌استایرن معمولی^۴، نشاسته ذرت ژلاتینه شده و پلاستی‌سایزر گلیسیرول. پلی‌استایرن معمولی مورد استفاده محصول مجتمع پتروشیمی تبریز بوده و دارای دانسیته ۱/۰۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب و شاخص جریان مذاب $7/8 \text{ gr} / 10 \text{ min}$ می‌باشد و در کاربردهای اکستروژن و قالب‌گیری تزریقی استفاده می‌شود. نشاسته مورد استفاده نوعی نشاسته اصلاح شده محصول شرکت گلوکزان بوده که با داشتن خصوصیتی همچون انحلال‌پذیری در آب سرد و توانایی بالا در جذب آب در طیف وسیعی از محصولات غذایی به عنوان قوام‌دهنده^۵ استفاده می‌گردد. برای انعطاف بخشیدن به کامپوزیت‌های حاوی نشاسته از پلاستی‌سایزر گلیسیرول استفاده شد که این ماده به دلیل داشتن یک سر آب‌گریز و یک سر آب‌دوست نقش سازگار دهنده بین مولکول‌های پلی‌استایرن و نشاسته را بازی می‌کند. گلیسیرول بکار رفته در این تحقیق محصول شرکت صنایع شیمیایی دکتر مجللی با دانسیته ۱/۲۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب بوده است. این ماده سه گروه هیدروکسیل الکلی آب‌دوست دارد که باعث حلالیت آن در آب می‌شود. گلیسیرول مولکولی است که به خاطر داشتن پیوند هیدروژنی داخلی و نیز بین مولکولی انعطاف‌پذیری بالایی دارد.

۲-۲- تهیه نمونه کامپوزیت پلی‌استایرن معمولی-نشاسته به روش اکستروژن مذاب

ابتدا مخلوط‌های پلی‌استایرن، نشاسته و گلیسیرول در نسبت‌های

- آشامول و سایلاجا [۱۱]. در پژوهش خود، کامپوزیت‌های زیست تخریب‌پذیری از پلی‌استایرن با نشاسته تاپوکا تهیه کردند که این نشاسته تاپوکا طی فرآیند استری شدن^۱ با استفاده از ترکیب فتالیک آنیدرید^۲ اصلاح شده بود. نتایج حاصل نشان دادند که زیست تخریب‌پذیری کامپوزیت وقتی مقدار نشاسته داخل آن از ۲۰ به ۴۰ درصد وزنی می‌رسد، افزایش می‌یابد. برای ۲۰ تا ۵۰ درصد نشاسته فتالاته در نمونه، کامپوزیت‌های سازگار شده سرعت تخریب زیستی کمتری را نسبت به کامپوزیت‌های سازگار نشده داشته‌اند. از آنجایی که آب‌دوستی تخریب زیستی را تسریع می‌کند، با جایگزینی فتالیک آنیدرید به جای گروه هیدروکسیل و در نتیجه استری شدن نشاسته و نیز تقویت برخی خواص مقاومتی ناشی از سازگاری سرعت تخریب زیستی نیز کاهش می‌یابد

- در پژوهشی که سابوراج و سوندارا راجان [۱۲] انجام داده‌اند، نشاسته با پلی‌استایرن مقاوم در برابر ضربه مخلوط شده و خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و فیزیکی کامپوزیت و همچنین تخریب زیستی و نوری آن بررسی گردیده و نیز اثر نشاسته روی مقاومت کششی و سختی نمونه‌ها قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض امواج ماوراء بنفش ارزیابی شده است. پلی‌استایرن مقاوم در برابر ضربه به دلیل داشتن پیوند دوگانه غیراشباع پلی‌بوتادی‌ان که در اثر امواج ماوراء بنفش شکسته شده و دچار تخریب اکسیدی حرارتی^۳ می‌شود، یک ماده تخریب‌پذیر نوری حساب می‌شود. بنابراین زنجیرهای طولانی تبدیل به مولکول‌های با وزن پایین شده و بعد از این تخریب، نمونه‌ها تفکیک و تحت کشش کمتر از ۵ درصد شکننده می‌گردند. نشاسته برخلاف پلی‌استایرن مقاوم در برابر ضربه ماده‌ای است که به راحتی دچار تخریب زیستی می‌شود. تنها اندکی پس از قرار گرفتن کامپوزیت‌ها در معرض امواج ماوراء بنفش یا محیط آزاد زیر نور خورشید و تبدیل به ماده با وزن مولکولی کمتر، این تکه‌های پلیمری به راحتی از سوی میکروارگانیسم‌ها مورد حمله قرار گرفته و تخریب زیستی می‌شوند و این بدان معنی است که این کامپوزیت‌ها هم دچار تخریب نوری و هم تخریب زیستی می‌شوند. لذا بعد از ۵ الی ۶ ماه قرار گرفتن در طبیعت پسماند چندانی از این‌ها به جا نخواهد ماند.

هدف از تحقیق حاضر نیز، تولید گرید مواد غذایی زیست تخریب‌پذیر

4 General Purpose Polystyrene (GPPS)

5 Thickener

1 Esterification

2 Phthalic Anhydride

3 Thermal Oxidative Degradation



شکل ۱- الف) اکسترودر دو پیچه همسوگرد مدل اس‌ام شرکت پلاتک و ب) اکسترودر دو پیچه تولید فیلم با نام تجاری کاستینی
 Fig. 1. a) Co-rotating twin-screw extruder SM Model by PLATEK Co. and b) Co-rotating twin-screw extruder for film production by Castiny Co

اکسترودر موجود در بخش کامپاند، قسمت حدیده آن است که در این دستگاه از حدیده مخصوص تهیه فیلم و در ادامه از غلطک‌های خنک‌کننده و انتقال‌دهنده استفاده شده است. فیلم‌ها با ضخامت 100 ± 20 میکرومتر تهیه شدند. در این مرحله گرانول‌های تهیه شده از قسمت تغذیه وارد دستگاه شده و بعد از حرارت‌دهی و اختلاط، به صورت فیلمی نازک بر روی غلطک خنک‌کننده پخش شده و همزمان با خنک شدن به وسیله چند غلطک سرد متوالی^۵ کشیده شده و در انتهای دستگاه به دور لوله‌ای چرخانده شده است. دمای قسمت‌های مختلف از بخش تغذیه تا غلتک خنک‌کننده به ترتیب ۱۸۵، ۲۱۵

مختلفی آماده شده و سپس جهت اختلاط مذاب مخلوط‌های تهیه شده از یک اکسترودر دو پیچه همسوگرد مدل اس‌ام^۱ شرکت پلاتک^۲ کشور کره جنوبی با قطر ۲۰ میلی‌متر و نسبت طول به قطر ۳۲ استفاده شد. درجه حرارت مناطق مختلف اکسترودر از قسمت خوراک‌دهی تا خروجی به ترتیب ۱۳۵، ۱۶۵، ۱۷۰، ۱۷۰، ۱۸۰، ۱۹۰، ۱۹۰ و ۲۰۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. دور تغذیه‌کننده ۲۹/۸ دور در دقیقه و دور اکسترودر ۱۳۸ دور در دقیقه بوده است. بعد از تنظیم شرایط ذکر شده، ابتدا با مقداری پلی‌استایرن مسیر عبور مذاب تمیز شد. پس از اطمینان از تمیز شدن مسیر، مخلوط‌های تهیه شده را از طریق قیف تغذیه‌کننده وارد محفظه اکسترودر شده و مواد طی عبور از داخل اکسترودر ذوب شده و به طور کامل با هم مخلوط شدند. مذاب حاصل به صورت رشته‌هایی از حدیده^۳ اکسترودر خارج شده و با عبور از حوضچه آب سرد خنک شده و وارد دستگاه گرانول‌ساز شدند تا به صورت گرانول بدست آیند. در هر بار تهیه نمونه‌ها این عملیات انجام گرفته است. در ضمن گرانول‌های هر نسبت از بین ۳۰ تا ۷۰ درصد هر اجرای اکسترودر گرفته شد. از آنجایی‌که کاربرد پلی‌استایرن در صنایع بسته‌بندی به صورت فیلم‌های پلیمری می‌باشد، لذا برای مقایسه صحیح کامپوزیت‌های پلیمری تهیه شده در این تحقیق با ظروف پلی‌استایرنی موجود در بازار، آن‌ها را نیز با استفاده از اکسترودر تهیه فیلم به صورت فیلم درآورده شده است. این دستگاه نیز نوعی اکسترودر دو پیچه همانند اکسترودر بخش کامپاند با نام کاستینی^۴ بوده و ساخت کشور ایتالیا است. تنها تفاوت آن با



شکل ۲. نمونه فیلم کامپوزیتی پلی‌استایرن-نشاسته تهیه شده توسط غلطک‌های انتقال‌دهنده اکسترودر تولید فیلم

Fig. 2. Polystyrene-starch composite film sample prepared by transferring rolls of film extruder

- 1 SM
- 2 PLATEK
- 3 Die
- 4 Castiny

دستگاه اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب در این تحقیق مدل زوویچ^۳ ۴۱۶۰^۴ ساخت کشور آمریکا بوده و در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. دستگاه اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب در این تحقیق مدل زوویچ ۴۱۶۰.

Fig. 3. Zwick 1460 model of melt flow index used in this research

۲-۳-۲- آزمون دمای نرم‌شدگی وایکات^۵

یکی از روش‌های بررسی خواص گرما نرمی مواد ترموپلاستیک، آزمون دمای نرم‌شدگی وایکات می‌باشد. این آزمون مطابق استاندارد آ.اس. تی.ام.دی ۱۵۲۵^۶ انجام شده است. در دستگاه مدل اچ‌دی-پی سی^۷ شرکت یاسودا^۸ ژاپن، بعد از نفوذ سوزن در نمونه به اندازه ۱ میلی‌متر دمای بدست آمده، به عنوان دمای نرم‌شدگی ماده پلاستیکی گزارش شده است. نمونه‌ها در ابعاد ۱۰×۱۰ میلی‌متر و به شکل مربع توسط فرآیند قالب‌گیری تزریقی تهیه شدند. برای آزمون در مورد هر کامپوزیت حداقل دو نمونه مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۴ شماتیک نحوه اندازه‌گیری دمای نرم‌شدگی وایکات و دستگاه اندازه‌گیری این دما را نشان می‌دهد.

3 Zwick
4 Zwick 4160
5 Vicat Softening Temperature
6 ASTM D 1525
7 HD-PC
8 Yasuda

۲۱۸، ۲۲۳، ۲۲۳، ۲۳۹ و ۲۳۹ درجه سانتی‌گراد بوده است. دور غلتک خنک‌کننده ۸ دور در دقیقه و دمای آن ۲۶ درجه سانتی‌گراد بود که با گردش آب سرد حاصل از سیستم سردکننده بدست آمده است. شکل ۱ شمایی از اکسترودر دو پیچه همسوگرد مدل اس‌ام شرکت پلاتک و همچنین اکسترودر دو پیچه تولید فیلم با نام تجاری کاستینی را نشان می‌دهد. شکل ۲ نمونه فیلم کامپوزیتی پلی‌استایرن-نشاسته تهیه شده توسط غلطک‌های انتقال‌دهنده اکسترودر تولید فیلم را نشان می‌دهد. جدول ۱ کدگذاری و ترکیب درصد وزنی نمونه‌های آلیاژی تهیه شده در این پژوهش را نشان می‌دهد.

جدول ۱- کدگذاری و ترکیب درصد وزنی نمونه‌های کامپوزیت تهیه شده
Table 1. Sample coding and wt. % composition of prepared composite samples

کد نمونه کامپوزیت	پلی‌استایرن (درصد وزنی)	نشاسته (درصد وزنی)	گلیسیرول (درصد وزنی)
Pure GPPS	۱۰۰	۰	۰
GPPS-ST۵-GL۳	۹۲	۵	۳
GPPS-ST۵-GL۵	۹۰	۵	۵
GPPS-ST۵-GL۷	۸۸	۵	۷
GPPS-ST۱۰-GL۳	۸۷	۱۰	۳
GPPS-ST۱۰-GL۵	۸۵	۱۰	۵
GPPS-ST۱۰-GL۷	۸۳	۱۰	۷
GPPS-ST۱۵-GL۳	۸۲	۱۵	۳
GPPS-ST۱۵-GL۵	۸۰	۱۵	۵
GPPS-ST۱۵-GL۷	۷۸	۱۵	۷

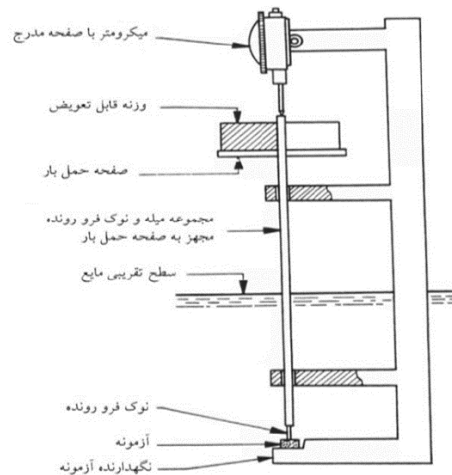
۲-۳-۲- روش‌های شناسایی و تعیین مشخصات نمونه‌های

کامپوزیتی تهیه شده

۲-۳-۱- آزمون شاخص جریان مذاب^۱

این آزمون مطابق با استاندارد آ.اس. تی.ام.دی ۱۲۳۸^۲، برای اندازه‌گیری میزان سهولت جریان یافتن یک پلیمر ترموپلاستیک مذاب انجام شده است. شاخص جریان مذاب در واقع جرمی از پلیمر (به گرم) است که بتواند در مدت زمان ۱۰ دقیقه در یک لوله موئین با قطر و طول مشخص توسط یک فشار ایجاد شده جریان یابد. بدین منظور در این تحقیق از نمونه‌هایی به شکل گرانول و با وزن ۵ گرم استفاده گردید.

1 Melt Flow Index (MFI)
2 ASTM D1238



شکل ۴. شماتیک نحوه اندازه‌گیری دمای نرم‌شدگی وایکات و دستگاه مدل اچ‌دی-بی‌سی شرکت یاسودا ژاپن

Fig. 4. Schematic of Vicat softening temperature measuring and HD-PC model of instrument by Yasuda co. of Japan

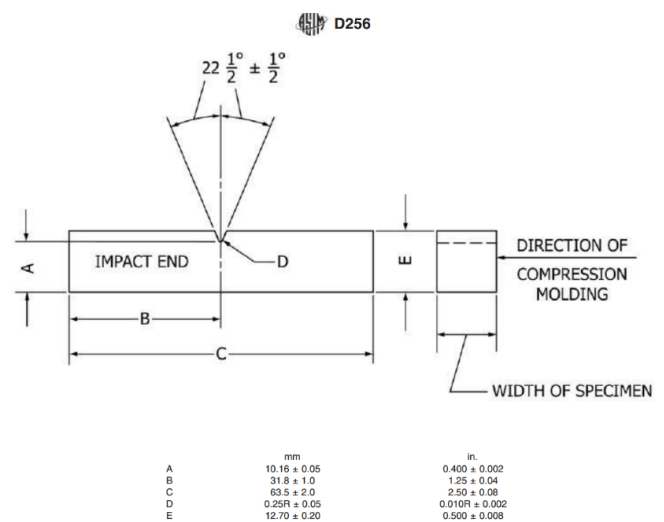
گرفت و نتایج به صورت میانگین و بر حسب کیلوژول بر مترمربع گزارش شد. در شکل ۵ پارامترهای A تا E مربوطه به هندسه نمونه قالب‌گیری تزریقی شده برای انجام آزمون مقاومت ضربه آیزود بوده که مقادیر آن‌ها در ذیل شکل مشخص شده است. شکل ۶ دستگاه انجام آزمون مقاومت آیزود جهت ارزیابی مقاومت ضربه نمونه‌های فیلمی تهیه شده را نشان می‌دهد.

۲-۳-۴- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵

برای تصویربرداری میکروسکوپی از سطح شکست تازه نمونه‌های تهیه شده، مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شده است. در این آنالیز تصویربرداری از سطح مقطع فیلم نمونه‌ها انجام شد. برای دستیابی به سطح شکست مطلوب، نمونه‌ها در نیتروژن مایع قرار گرفته و بعد از ترد شدن کامل آن‌ها، دچار شکست شدند و سطح مقطع شکست آن‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل وگا تسکان^۶ ساخت کشور جمهوری چک در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی مورد بررسی قرار گرفت. ولتاژ کاری دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی بین ۲۰ تا ۳۰۰ کیلوولت بوده است. به دلیل پلیمری و نارسای الکتریکی بودن نمونه‌های مورد بررسی، قبل از تصویربرداری برای ایجاد پل‌های هدایتی عبور الکترون‌ها از سطح نمونه، نمونه‌ها در حد چند نانومتر با بخار طلا پوشش داده شدند.

۲-۳-۳- آزمون مقاومت ضربه آیزود^۱

جهت ارزیابی مقاومت ضربه نمونه‌ها از آزمون ضربه آیزود استفاده شده است. این آزمون مطابق استاندارد آ.اس.تی.ام دی ۲۵۶^۲ صورت گرفته و نمونه‌ها در ابعاد بیان شده در شکل ۵ به روش قالب‌گیری تزریقی تهیه شده‌اند و شکاف بعد از قالب‌گیری بر روی نمونه با تراش نمونه ایجاد شد. آزمون با استفاده از دستگاه مدل آر.آی.سی ۶۹۶۷^۳ شرکت سیست^۴ کشور ایتالیا در دو حالت شکاف‌دار و بدون شکاف انجام شد. اندازه‌گیری‌ها بر روی پنج نمونه از هر کامپوزیت انجام

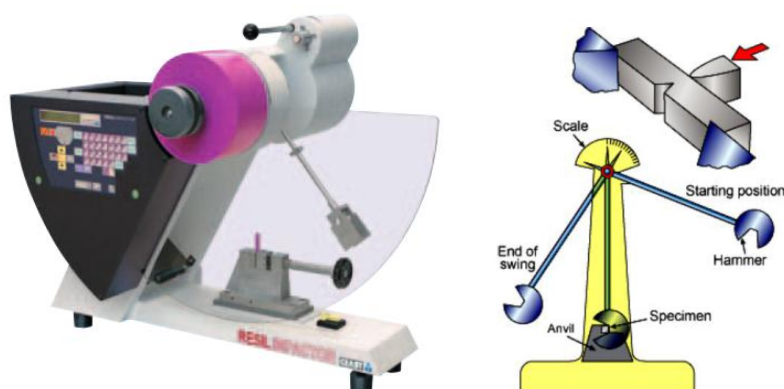


شکل ۵. ابعاد نمونه قالب‌گیری تزریقی جهت انجام آزمون مقاومت ضربه آیزود

Fig. 5. Dimensions of injection molded sample for Izod impact strength test

- 1 Izod Impact Strength Test
- 2 ASTM D256
- 3 RIC 6967
- 4 Ceast

5 Scanning Electron Microscope, SEM
6 VEGA TEScan



شکل ۶. دستگاه انجام آزمون مقاومت آیزود جهت ارزیابی مقاومت ضربه نمونه‌های فیلمی تهیه شده
Fig. 6. Instrument of Izod impact strength test for Impact strength measurement of prepared film samples



شکل ۷. تصاویر نحوه دفن نمونه‌های فیلمی کامپوزیت‌های پلی‌استایرن-نشاسته تهیه شده

Fig. 7. Images of Burial test for polystyrene-starch composite film samples

و خشک کردن در آون، وزن آن‌ها اندازه‌گیری شد. جهت تسهیل عملیات نمونه‌های هر دوره دو هفته‌ای که ۳۰ عدد بوده در یک ظرف پلاستیکی ۲۷ لیتری به ابعاد $18 \times 32 \times 48$ دفن و کل نمونه‌ها که ۱۸۰ عدد می‌باشد در ۶ ظرف دفن گردید. البته تمامی نمونه‌ها قبل از دفن در خاک وزن شده و مقادیر وزن آن‌ها ثبت شد. بر اساس این استاندارد خاک استفاده شده باید مخلوطی از خاک مزرعه، شن و کود حیوانی با وزن یکسان باشد. رطوبت خاک باید بین ۲۰ و ۳۰ درصد نگهداری شود. میانگین درصد کاهش وزن هر سه نمونه در هر دوره محاسبه شده و نمودار داده‌های حاصل جهت تحلیل نتایج رسم شده است. جهت اندازه‌گیری رطوبت خاک، ۲۰ گرم از خاک را اندازه‌گیری کرده و به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. بعد از این مدت وزن نمونه دوباره اندازه‌گیری نموده و با توجه به کاهش وزن خاک، رطوبت آن محاسبه گردید. برای تنظیم وزن و رطوبت خاک، وزن ظرف پر از خاک اندازه‌گیری شد و با توجه به وزن و رطوبت اندازه‌گیری شده خاک، آب مورد نیاز جهت رسیدن

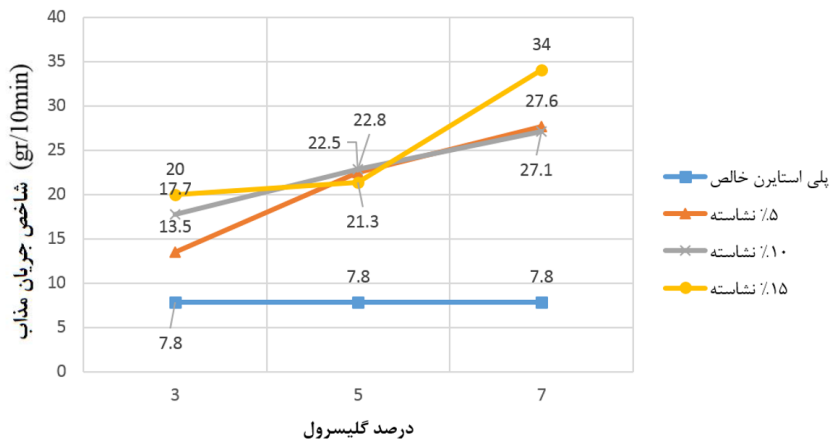
۲-۳-۵- آنالیز حرارتی وزن‌سنجی گرمایی^۱

برای بررسی پایداری حرارتی مخلوط‌های پلیمری تهیه شده و فرآیند تخریب آن‌ها، از آنالیز وزن‌سنجی گرمایی استفاده شده است. بدین منظور نمونه‌های ۱۰ الی ۱۵ میلی‌گرمی جدا شده از فیلم‌های تهیه شده را تحت اتمسفر هلیوم و با استفاده از یک برنامه کامپیوتری حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در یک دستگاه وزن‌سنجی گرمایی مدل ان ۸۱ آ ۱۷۵۰^۲ شرکت لنسیس^۳ ساخت کشور آلمان از دمای محیط تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت‌دهی شدند. دیاگرام‌های حرارتی حاصل از این آنالیز، درصد اتلاف وزنی نمونه‌ها بر حسب دما یا به عبارت بهتر رفتار تخریب حرارتی نمونه‌های تهیه شده را در محدوده دمایی ذکر شده نشان می‌دهند.

۲-۳-۶- آزمون ارزیابی زیست تخریب‌پذیری

جهت ارزیابی زیست تخریب‌پذیری کامپوزیت‌های پلی‌استایرن-نشاسته از آزمون دفن در زیر خاک بر اساس استاندارد آ.اِس.تی.ام جی^۴ ۱۶۰۴ استفاده شده است. بر طبق این استاندارد بعد از خارج کردن نمونه‌ها از خاک جهت اندازه‌گیری وزن آن‌ها، امکان بازگشت آن‌ها به خاک وجود ندارد. بنابراین تعداد ۱۸ عدد از هر نمونه به صورت فیلم‌هایی با ابعاد 50×50 میلی‌متر در خاک دفن شده و در یک مدت ۱۲ هفته‌ای (سه ماهه) در هر دو هفته یک بار ۳ عدد از هر نمونه را از خاک خارج کرده و بعد از شستن با آب و آب مقطر

- 1 Thermogravimetric Analysis, TGA
- 2 N81 A1750
- 3 LINSEIS
- 4 ASTM G160



شکل ۸: نمودار نتایج حاصل از آزمون شاخص جریان مذاب بر حسب تغییرات درصد گلیسرول در درصدهای مختلف نشاسته
Fig. 8. Graph of melt flow index results by percent of glycerol in different starch percentages

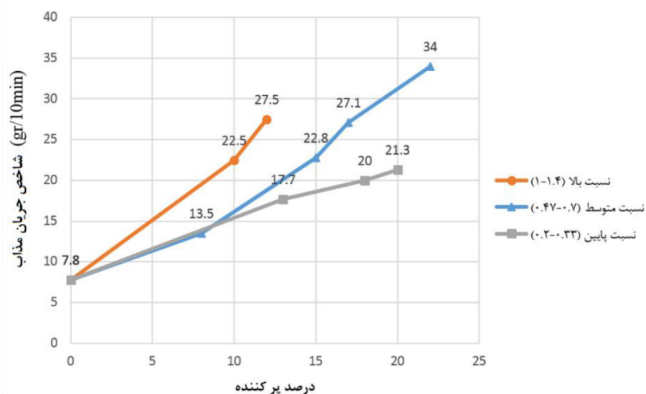
است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد گلیسرول شاخص جریان مذاب افزایش می‌یابد که نتیجه مورد انتظار را ارائه می‌دهد. ولی نمودار مقادیر شاخص جریان مذاب کامپوزیت‌ها بر حسب تغییرات نشاسته در درصدهای مختلف گلیسرول که در شکل ۹ آورده شده است، روند نامنظمی را نشان می‌دهد. برای بررسی این موضوع با توجه به وابستگی مقدار شاخص جریان مذاب به نسبت گلیسرول به نشاسته، نمودار تغییرات شاخص جریان مذاب را بر حسب درصد پرکننده (نشاسته+گلیسرول) موجود در پلی‌استایرن معمولی در سه نسبت پایین (۰/۲-۰/۳۳)، متوسط (۰/۴۷-۰/۷) و بالا (۱-۱/۴) گلیسرول به نشاسته (شکل ۱۰) رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر یک از این نمودارها روند ثابت و خاصی در افزایش شاخص جریان مذاب با افزایش درصد پرکننده را نشان می‌دهند که این موضوع نشان‌دهنده یکسان بودن برهمکنش

به رطوبت مورد نظر استاندارد، به ظروف افزوده شد. شکل ۷ تصاویر نحوه دفن نمونه‌های فیلمی کامپوزیت‌های پلی‌استایرن-نشاسته تهیه شده را نشان می‌دهد.

۳- نتایج و بحث

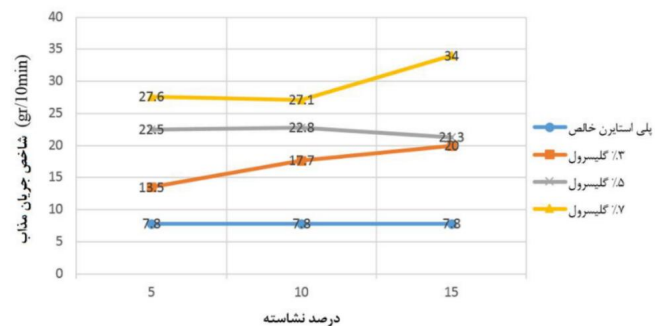
۳-۱- آزمون شاخص جریان مذاب

نتایج حاصل از آنالیز شاخص جریان مذاب برای نمونه‌های کامپوزیتی مختلف در شکل‌های ۸ تا ۱۰ نشان داده شده است. انتظار می‌رود که نشاسته به عنوان یک پرکننده سخت و شکننده، شاخص جریان مذاب را کاهش دهد و گلیسرول به عنوان یک پلاستی‌سایزر شاخص جریان مذاب را افزایش دهد. به عبارتی نشاسته موجب افزایش ویسکوزیته مذاب و گلیسرول موجب کاهش ویسکوزیته مذاب پلیمر می‌شود [۱۳]. در شکل ۸ نمودار مقادیر شاخص جریان مذاب بر حسب تغییرات گلیسرول در درصدهای مختلف نشاسته رسم شده

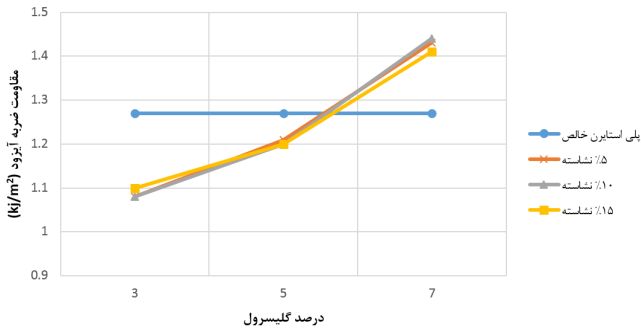


شکل ۱۰: نمودار تغییرات شاخص جریان مذاب بر حسب درصد پرکننده (نشاسته+گلیسرول) در پلی‌استایرن معمولی در نسبت‌های مختلف گلیسرول به نشاسته

Fig. 10. Graph of melt flow index changes by filler percent (starch+glycerol) in GPPS at different glycerol/starch ratios



شکل ۹: نمودار نتایج حاصل از آزمون شاخص جریان مذاب بر حسب تغییرات درصد نشاسته در درصدهای مختلف گلیسرول
Fig. 9. Graph of melt flow index results by percent of starch in different glycerol percentages



شکل ۱۲. نمودار نتایج حاصل از آزمون مقاومت ضربه آیزود شکافدار بر حسب تغییرات درصد گلیسرول در درصد‌های مختلف نشاسته

Fig. 12. Graph of notched Izod impact strength test results by percent of glycerol in different starch percentages

غلبه کرده و دمای نرمی وایکات کاهش یافته است. با توجه به این که تغییرات بسیار کم هستند و محدوده خطای این آزمون بالا است، نمی‌توان در مورد تغییرات دمای نرمی وایکات نسبت به تغییرات درصد نشاسته و گلیسرول اظهار نظر کرد.

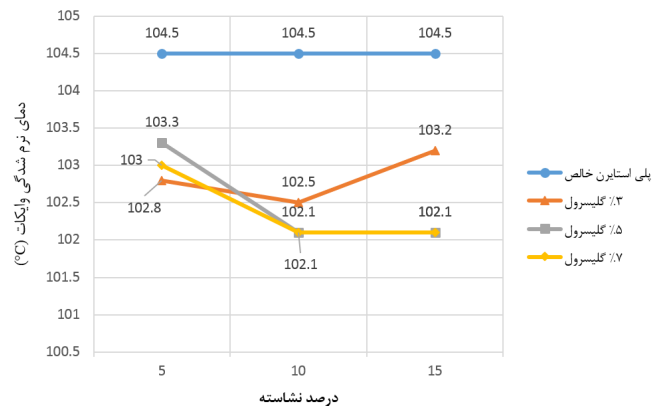
۳-۳- آزمون مقاومت ضربه آیزود

نمودار تغییرات مقاومت ضربه آیزود شکافدار کامپوزیت‌های تهیه شده بر حسب تغییرات درصد گلیسرول در درصد‌های مختلف نشاسته در شکل ۱۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با ورود نشاسته، مقاومت ضربه نسبت به پلیمر پایه (پلی‌استایرن معمولی) کاهش می‌یابد، ولی با افزایش درصد گلیسرول، مقاومت ضربه افزایش می‌یابد و حتی در مقادیر ۷ درصد گلیسرول مقاومت ضربه کامپوزیت‌ها بالاتر از مقاومت ضربه پلیمر پایه می‌باشد. نشاسته یک پلیمر سخت و شکننده است که افزودن آن به پلی‌استایرن معمولی منجر به افت مقاومت ضربه آن می‌شود. از آنجایی که جهت بهبود مقاومت ضربه پلیمرهای شکننده (پلی‌استایرن معمولی یک پلیمر شکننده است)، از یک پلاستی‌سایزر با وزن مولکولی کم استفاده می‌شود، در این جا نیز گلیسرول نقش یک اصلاح‌کننده خواص ضربه را در کامپوزیت‌ها بازی می‌کند. به طوری که در گلیسرول ۷ درصد، اثر گلیسرول بر نشاسته غلبه کرده و مقاومت ضربه کامپوزیت بیشتر از پلی‌استایرن معمولی خالص می‌شود [۱۴]. با توجه به نمودارها تغییرات نشاسته تأثیری در مقادیر مقاومت ضربه کامپوزیت‌ها ندارد. علت آن این است که مقادیر نشاسته به حد آستانه خود نرسیده است. به عبارت دیگر در مقادیر پایین نشاسته، پیوستگی ماتریس پلیمری هنوز پا بر جاست و مقاومت ضربه نمونه‌ها خیلی تحت تأثیر درصد

بین نشاسته و گلیسرول در هر یک از این نسبت‌ها است. با توجه به نمودارها با افزایش نسبت گلیسرول به نشاسته، شیب نمودارها افزایش می‌یابد. یعنی افزایش درصد نشاسته نسبت به درصد گلیسرول منجر به کاهش اثر گلیسرول شده و سرعت افزایش شاخص جریان مذاب را کاهش می‌دهد. در تمامی کامپوزیت‌های تهیه شده اثر گلیسرول بر اثر نشاسته غالب بوده و در نتیجه تمامی آن‌ها نسبت به پلی‌استایرن معمولی خالص، افزایش شاخص جریان مذاب یا کاهش ویسکوزیته مذاب را نشان می‌دهند.

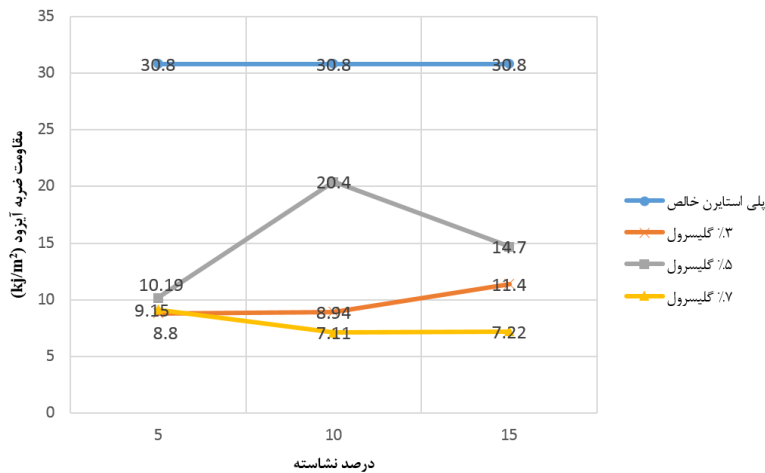
۳-۲- آزمون دمای نرم‌شدگی وایکات

نتایج حاصل از این آزمون تغییرات بسیار نامحسوسی را در دمای نرم‌شدگی وایکات با افزودن پرکننده‌های نشاسته و گلیسرول به پلی‌استایرن معمولی نشان می‌دهد. نمودار مقادیر دمای نرم‌شدگی وایکات بدست آمده از این آزمون بر حسب تغییرات درصد نشاسته در درصد‌های مختلف گلیسرول در شکل ۱۱ آورده شده است. تمامی نتایج افت دمای نرمی وایکات را نسبت به پلی‌استایرن معمولی نشان می‌دهند. به دلیل وزن مولکولی بالا و ساختار سخت و شکننده نشاسته، افزودن آن به پلیمر پایه در کل منجر به افزایش دمای نرم‌شدگی وایکات می‌شود. از طرفی افزودن پلاستی‌سایزری مانند گلیسرول که وزن مولکولی آن نسبت به پلی‌استایرن معمولی بسیار پایین است، منجر به افت دمای نرمی وایکات پلیمر پایه می‌شود [۱۳]. در این نمودار مشاهده می‌شود که برآیند تأثیر این دو پرکننده منجر به کاهش دمای نرمی وایکات در همه کامپوزیت‌ها شده است. به عبارتی می‌توان گفت که در این جا اثر گلیسرول بر اثر نشاسته



شکل ۱۱. نمودار نتایج حاصل از آزمون دمای نرم‌شدگی وایکات بر حسب درصد نشاسته در درصد‌های مختلف گلیسرول

Fig. 11. Graph of Vicat softening temperature results by percent of starch in different glycerol percentages



شکل ۱۳. نمودار نتایج حاصل از آزمون مقاومت ضربه آیزود بدون ناچ بر حسب تغییرات درصد نشاسته در درصد‌های مختلف گلیسرول
 Fig. 13. Graph of unnotched Izod impact strength test results by percent of starch in different glycerol percentages

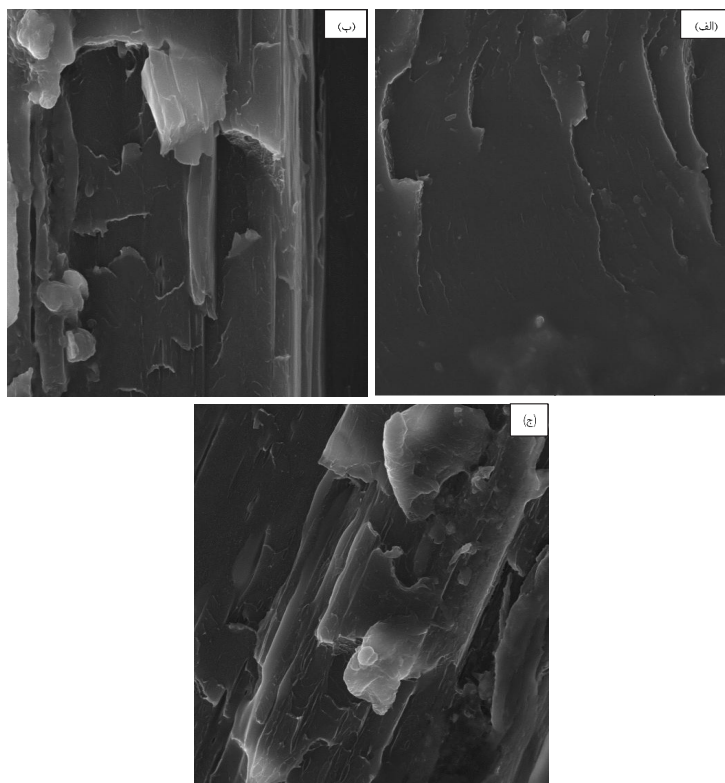
درصد‌های حاوی ۵ درصد گلیسرول، بیشترین مقدار مقاومت ضربه را در هر ترکیب درصد نشاسته ارائه می‌دهد. این موضوع نشان می‌دهد که در کامپوزیت‌های حاوی ۵ درصد گلیسرول برهمکنش بین سه جزء کامپوزیت مناسب و پخش ذرات همگن‌تر است.

۴-۴- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های GPPS-ST15-GL5 و GPPS-ST10-GL5 و پلی‌استایرن معمولی خالص قبل از تخریب با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر در شکل ۱۴ نشان داده شده است. با مقایسه تصاویر کامپوزیت‌ها با پلی‌استایرن معمولی خالص می‌توان توده‌های نشاسته را در ماتریس پلیمری تشخیص داد. با توجه به مورفولوژی سطح شکست نمونه پلی‌استایرن معمولی که بسیار متراکم و صاف می‌باشد، می‌توان گفت که با ورود نشاسته به ساختار پلی‌استایرن، مورفولوژی صاف و متراکم تبدیل به مورفولوژی زبر و ناهموار شده است که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شکل ۱۴ نیز کاملاً مشخص است.

در شکل ۱۵ نیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت‌های GPPS-ST15-GL5 و GPPS-ST10-GL5 بعد از یک ماه تخریب در خاک نشان داده شده است. حفره‌های خالی در ماتریس پلیمری محل توده‌های نشاسته است که در اثر تخریب زیستی از بین رفته و از ماتریس پلیمری خارج شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود پراکندگی حفره‌ها در نمونه GPPS-ST15-GL5 یکنواخت‌تر از نمونه GPPS-ST10-GL5 است که نشان از پخش مناسب ذرات نشاسته در نمونه GPPS-ST15-GL5 است. این تفاوت به وجود

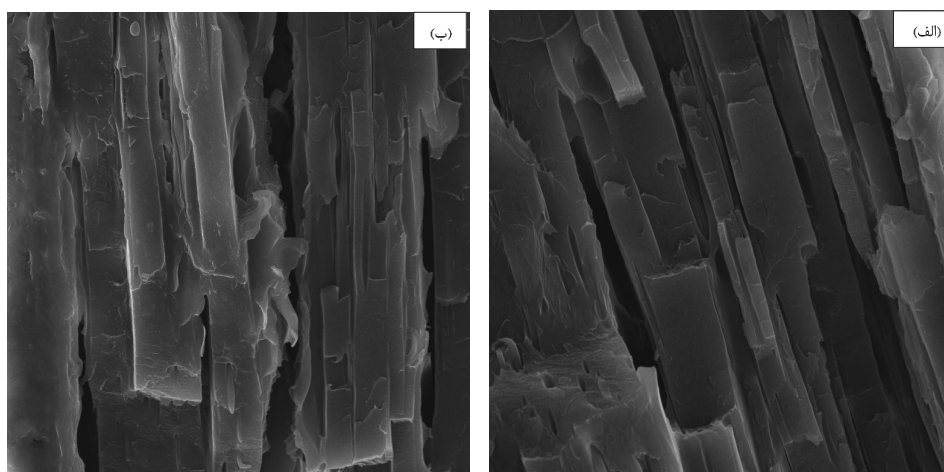
نشاسته نیست. در حقیقت در درصد‌های پایین نشاسته، فقط وجود ذرات نشاسته بر مقاومت ضربه مؤثر است نه مقدار آن. در آزمون مقاومت ضربه نمونه‌های بدون شکاف، مقادیری بدست آمده به مراتب بسیار بالاتر از آزمون مقاومت ضربه شکاف‌دار می‌باشند. چون انرژی بسیار زیادی جهت ایجاد ترک برای شکست نیاز است. نتایج بدست آمده از این آزمون در شکل ۱۳ نشان می‌دهند که مقاومت ضربه در این حالت نسبت به پلی‌استایرن معمولی خالص کاهش یافته است که علت آن این است که ذرات نشاسته در داخل ماتریس پلیمری به عنوان مراکز تجمع تنش عمل کرده و ایجاد ترک در پلیمر جهت شکست را تسهیل می‌کنند. به همین دلیل است که درصد‌های پایین نشاسته در آزمون آیزود شکاف‌دار که در آن قبل آزمون بر روی نمونه ترک ایجاد می‌شود، تأثیری ندارد. در آزمون آیزود بدون شکاف اثرات ترکیب درصد‌های نشاسته و گلیسرول بر نتایج آزمون بسیار پیچیده است، زیرا نتایج حاصل از این آزمون مستقیماً با مورفولوژی و نحوه پخش ذرات در کامپوزیت‌ها مرتبط است به این ترتیب که پخش نامناسب و نامتقارن ذرات منجر به تقویت مراکز تجمع تنش (بزرگتر شدن ذرات نشاسته) و تسهیل در ایجاد ترک می‌شود و مقاومت ضربه نمونه‌ها کاهش می‌یابد. با این استدلال و با توجه به نمودار می‌توان گفت که پخش ذرات نشاسته در نمونه‌های GPPS-ST15-GL5 و GPPS-ST10-GL5 نسبت به نمونه‌های دیگر در بهترین شرایط است برای این‌که بیشترین مقاومت ضربه را دارند. همچنین نمونه‌های GPPS-ST15-GL7 و GPPS-ST10-GL7 که کمترین مقاومت ضربه را از خود نشان داده‌اند، نسبت به نمونه‌های دیگر بدترین پخش ذرات را دارند. همچنین با بررسی نمودار مشخص گردید که ترکیب



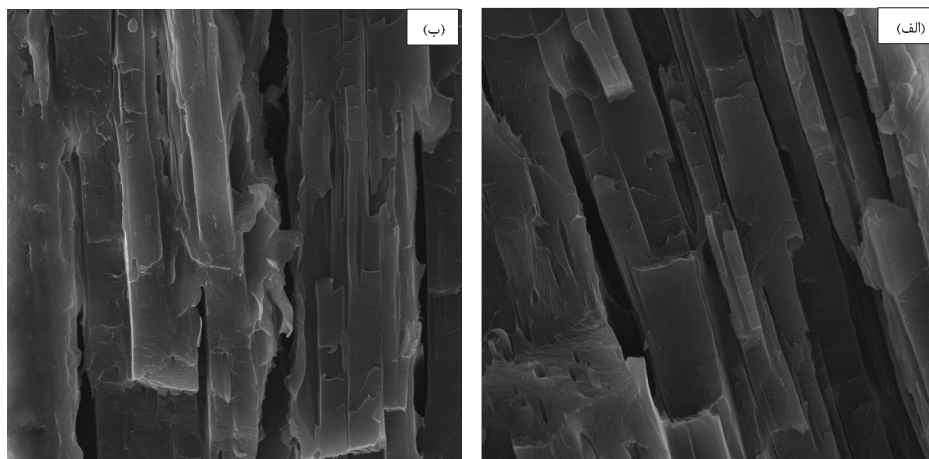
شکل ۱۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی قبل از تخریب (الف) نمونه GPPS خالص (ب) نمونه GPPS-ST10-GL5 و (ج) نمونه GPPS-ST15-GL5
 Fig. 14. SEM images before degradation of a) pure GPPS, b) GPPS-ST10-GL5 and c) GPPS-ST15-GL5 samples

است. به این طریق اگر بتوانیم توده‌های بزرگ نشاسته را حذف کنیم، پخش نشاسته در پلی‌استایرن معمولی به طور کامل خواهد بود و خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت به شدت بهبود خواهد یافت. تا این حد از بین رفتن پیوستگی ماتریس پلیمری در اثر تخریب نشاسته در طبیعت، منجر به افت شدید خواص مکانیکی کامپوزیت شده و سرعت تخریب ماتریس پلیمری باقیمانده به شدت افزایش خواهد یافت.

آمده در مورفولوژی نمونه‌ها مربوط به نسبت گلیسرول به نشاسته مورد استفاده در کامپوزیت‌ها می‌باشد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه GPPS-ST15-GL5 بعد از یک ماه و دو ماه تخریب در شکل ۱۶ نشان داده شده است. همان‌طور که از تصاویر مشخص است، با افزایش مدت زمان تخریب، علاوه بر به وجود آمدن حفره‌ها، ماتریس پلی‌استایرن معمولی به کلی دچار گسست شده است. این موضوع نشان از حضور نشاسته در کلیه مناطق پلیمری



شکل ۱۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بعد از یک ماه تخریب در خاک (الف) نمونه کامپوزیت GPPS-ST15-GL5 و (ب) نمونه GPPS-ST10-GL5
 Fig. 15. SEM images after 30 days degradation in soil of a) GPPS-ST15-GL5 and b) GPPS-ST10-GL5 composite samples

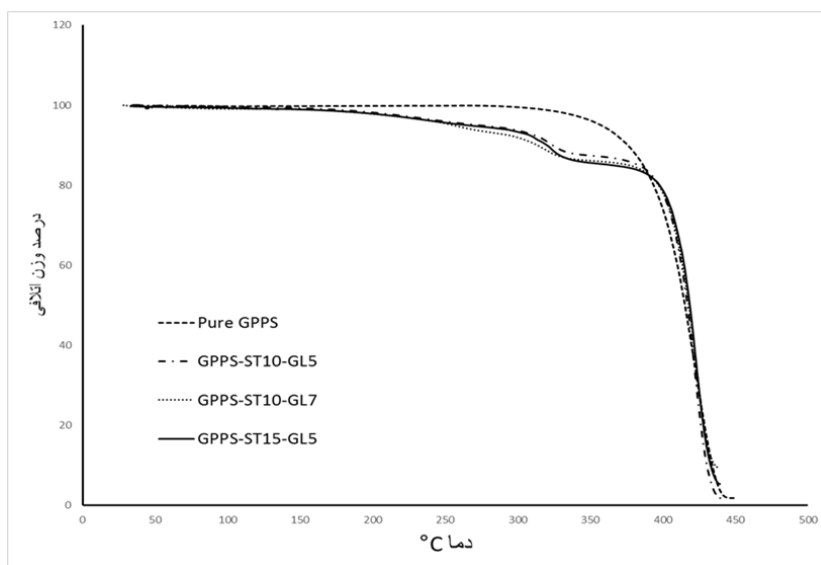


شکل ۱۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه GPPS-ST15-GL5 (الف) بعد از یک ماه تخریب و (ب) بعد از دو ماه تخریب
Fig. 16. SEM images of GPPS-ST15-GL5 composite sample after a) 30 and b) 60 days degradation

GPS-ST10-GL7 و GPS-ST10-GL5 مشاهده می‌شود که در نمونه با مقدار گلیسیرین بیشتری یعنی نمونه GPS-ST10-GL7 کاهش وزن بیشتری را به این دلیل که در ابتدا گلیسیرین بیشتری داشته، شاهد هستیم. کاهش وزن مرحله دوم مربوط به تخریب نشاسته می‌باشد که از حدود دمای ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد شروع و تا دمای ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد ادامه می‌یابد. در این ناحیه نیز این مطلب مشهود است که به دلیل اینکه نمونه GPS-ST15-GL5 مقدار نشاسته بیشتری نسبت به نمونه‌های دو منحنی دیگر دارد، لذا کاهش وزن آن نیز نسبت به سایرین بیشتر خواهد بود؛ و در پایان کاهش عمده که ناشی از تخریب ماتریس پلی‌استایرنی نمونه‌ها است،

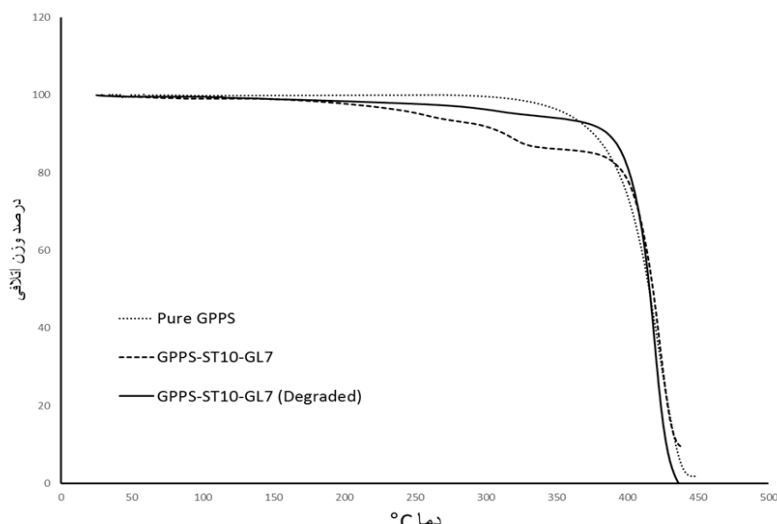
۳-۵- آنالیز حرارتی وزن‌سنجی گرمایی

به طور کلی نتایج آزمون وزن‌سنجی گرمایی نشان‌دهنده افزایش مراحل تخریب حرارتی کامپوزیت‌ها و کاهش مقاومت حرارتی آن‌ها نسبت به نمونه خالص پلی‌استایرن معمولی به دلیل استفاده از پرکننده‌های نشاسته و گلیسرول می‌باشد. همان‌طور که از نمودار شکل ۱۷ (نمونه‌ها قبل از تخریب) دیده می‌شود، از حدود دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد (دمای جوش اولیه گلیسرول) کاهش وزن نمونه‌های حاوی نشاسته و گلیسیرین شروع می‌شود که کاهش وزن مرحله اول مربوط به گلیسیرین می‌باشد و بین دماهای ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به حداکثر خود می‌رسد. با مقایسه دو منحنی نمونه‌های



شکل ۱۷. منحنی‌های آنالیز وزن‌سنجی گرمایی GPPS خالص و نمونه‌های GPPS-ST10-GL7، GPPS-ST10-GL5 و GPPS-ST15-GL5 قبل از تخریب

زیستی
Fig. 17. TGA curves of pure GPPS, GPPS-ST10-GL5, GPPS-ST10-GL7 and GPPS-ST15-GL5 composite samples before bio-degradation



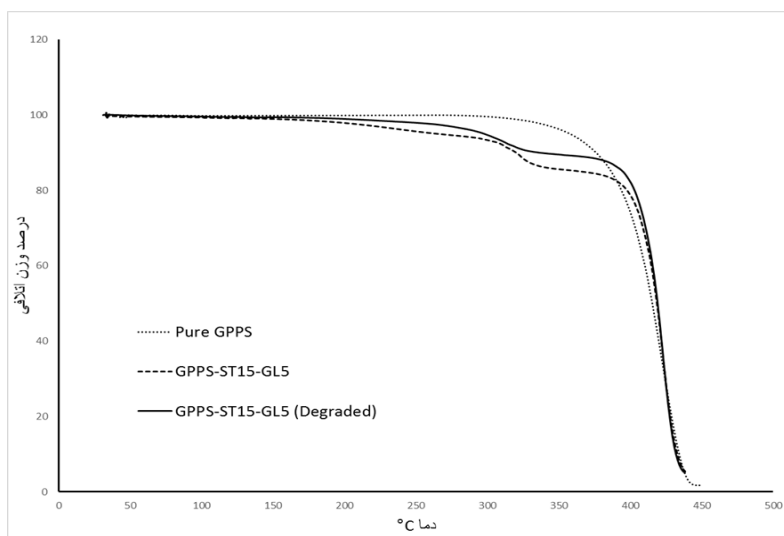
شکل ۱۸. منحنی‌های آنالیز وزن‌سنجی گرمایی پلی‌استایرن خالص و نمونه GPPS-ST10-GL7 قبل و بعد از تخریب زیستی
Fig. 18. TGA curves of pure GPPS and GPPS-ST10-GL7 composite samples before and after biodegradation

می‌شود که در منحنی GPS-ST15-GL5 تخریب شده، مرحله تخریب در حدود دمای ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد که مربوط به نشاسته می‌باشد، همچنان موجود است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که به دلیل عدم دسترسی میکروارگانیسم‌ها و یا ناکافی بودن زمان تخریب زیستی مقداری از نشاسته در کامپوزیت باقی مانده است.

۳-۶- آزمون ارزیابی زیست تخریب پذیری

آزمایشات زیست تخریب پذیری دارای اهمیتی اساسی برای تولید مواد سازگار با محیط زیست می‌باشند. آزمایشات دفن در خاک که مبتنی بر وزن نمونه به عنوان تابعی از زمان تخریب بوده، روش مفیدی برای ارزیابی زیست تخریب پذیری مواد هستند. در پژوهش حاضر، تست‌ها

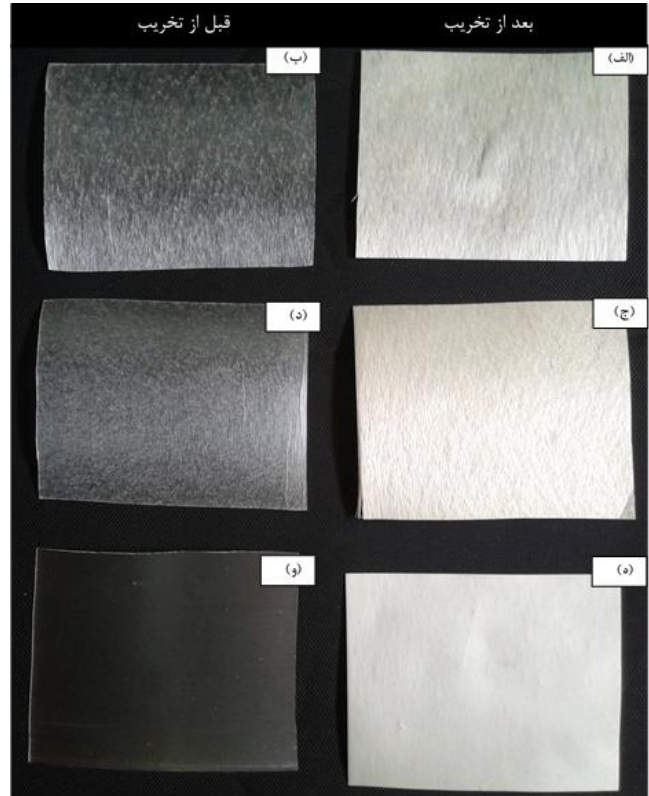
در همه نمونه‌ها روند مشابهی دارد [۱۵ و ۲]. با مقایسه منحنی‌های وزن‌سنجی گرمایی نمونه GPPS-ST10-GL7 قبل و بعد از تخریب زیستی شکل ۱۸ مشخص گردید که مراحل تخریب حرارتی برای نمونه دفن شده، ناپدید شده است که این موضوع نشان‌دهنده خارج شدن نشاسته و گلیسرول موجود در کامپوزیت، در اثر فعالیت میکروارگانیسم‌ها است. کاهش شیب مشاهده شده در منحنی نمونه GPS-ST10-GL7 بعد از تخریب زیستی نسبت به منحنی پلی‌استایرن خالص (شکل ۱۷) نشان‌دهنده وجود مقدار بسیار اندکی از پرکننده‌ها است که به دلیل عدم دسترسی میکروارگانیسم‌ها تخریب نشده‌اند. این موضوع در مورد نمونه GPS-ST15-GL5 بیشتر مشهود است. در نمودار شکل ۱۹ مشاهده



شکل ۱۹. منحنی‌های آنالیز وزن‌سنجی گرمایی پلی‌استایرن خالص و نمونه GPPS-ST15-GL5 قبل و بعد از تخریب زیستی
Fig. 19. TGA curves of pure GPPS and GPPS-ST15-GL5 composite samples before and after biodegradation

نمودار نشان می‌دهد که سرعت تخریب زیستی برای کامپوزیت‌های تهیه شده طی دو هفته اول دفن در خاک به ویژه برای نمونه‌های GPPS-ST10-GL7 و GPPS-ST15-GL7 به بالاترین مقدار خود رسیده است. فعالیت میکروبی پس از آن بازه زمانی مخصوصاً برای نمونه‌های GPPS-ST10-GL3 و GPPS-ST5-GL3 کاهش یافته است. همانطور که نیز در قسمت قبلی نیز اشاره شد، پلی‌استایرن زیست تخریب‌ناپذیر است و هرگز مورد حمله میکروارگانیسم‌ها قرار نمی‌گیرد و از آنجایی که تمامی فرآیندهای انجام گرفته در تهیه کامپوزیت‌ها فیزیکی می‌باشد، مولکول‌های پلی‌استایرن موجود در کامپوزیت‌ها بدون تغییر باقی خواهند ماند.

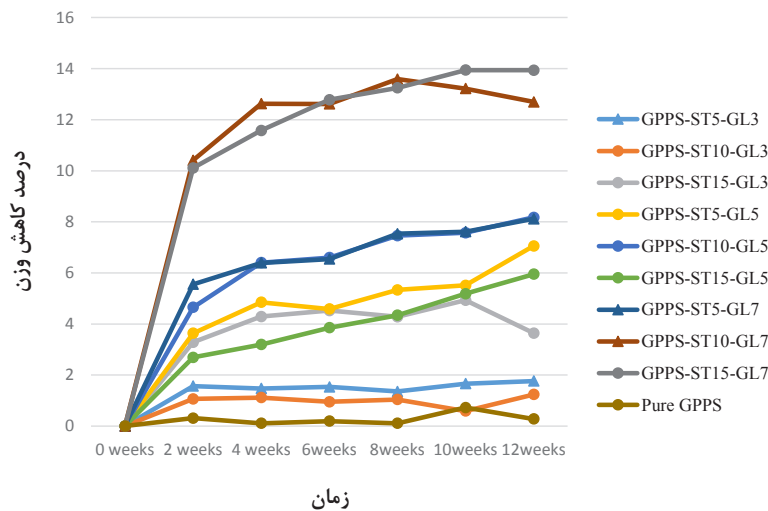
بنابراین تنها دلیل کاهش وزن نمونه‌ها تخریب نشاسته و گلیسیرول و خروج آن‌ها از ماتریس پلی‌استایرن می‌باشد. به این ترتیب همان‌طور که در مقالات دیگر نیز اشاره شده است [۱۶ و ۱]، باید سرعت و کاهش وزن نمونه‌ها متناسب با درصد نشاسته و گلیسیرول موجود در نمونه‌ها باشد. ولی با توجه به نمودار شکل ۲۲ مشخص است که برخی از نمونه‌ها (GPPS-ST10-GL3 و GPPS-ST15-GL5) این تناسب را نقض کرده‌اند. از آنجایی که درصد نشاسته در کامپوزیت‌های تهیه شده نسبت به پلی‌استایرن معمولی بسیار پایین می‌باشد، در صورت توزیع یکنواخت ذرات نشاسته در ماتریس پلی‌استایرن، به راحتی ذرات توسط ماتریس احاطه خواهند شد و دسترسی میکروارگانیسم‌ها به فاز نشاسته محدود خواهد شد [۱۶]. به عبارت دیگر سرعت کاهش وزن نمونه‌ها و تخریب نمونه‌ها در کامپوزیت‌های با درصد پرکننده پایین به دو عامل درصد پرکننده (رابطه مستقیم) و کیفیت پخش



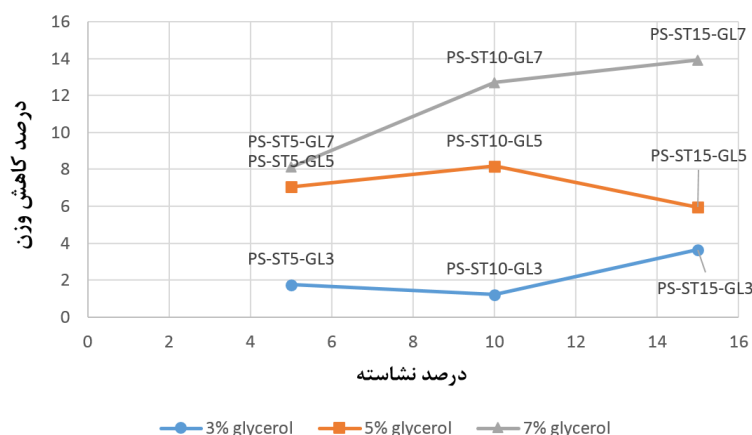
شکل ۲۰. تصاویر برخی از نمونه‌ها قبل و بعد از تخریب سه ماهه که با دوربین دیجیتالی تهیه شده است، الف و ب) GPPS-ST10-GL7، ج و د) GPPS-ST15-GL7، ه و و) GPPS-ST15-GL5

Fig. 20. Digital images of some samples before and after biodegradation a,b) GPPS-ST10-GL7, c,d) GPPS-ST15-GL7 and e,f) GPPS-ST15-GL5

در دمای اتاق و با در نظر گرفتن روش کاهش وزن نمونه‌ها پس از دفن در خاک انجام شدند. تصاویر برخی از نمونه در شکل ۲۰ آورده شده است. تغییرات وزن نمونه‌های مختلف کامپوزیت پلی‌استایرن، گلیسیرول و نشاسته در نمودار شکل ۲۱ نشان داده شده است. این



شکل ۲۱. درصد کاهش وزن کل نمونه‌ها بر حسب زمان
Fig. 21. Weight loss percent of all samples by time



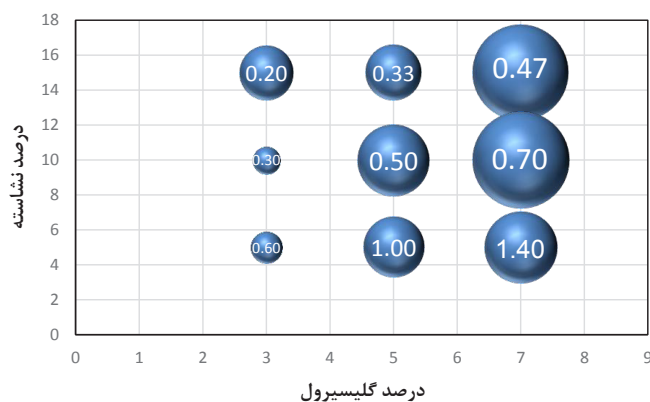
شکل ۲۲. درصد کاهش وزن نمونه‌های نهایی بر حسب درصد نشاسته
 Fig. 22. Weight loss percent of final samples by starch percent

دارند که منجر به توزیع یکنواخت نشاسته در ماتریس پلی‌استایرن شده است و پلاستی‌سایزر (گلیسیرول) در مقدار بهینه خود می‌باشد. در مقالات نیز به مقدار بهینه پلاستی‌سایزر اشاره شده است [۱۷]. در مقادیر کمتر از مقدار بهینه (نمونه GPPS-ST15-GL3)، نشاسته به طور کامل ژلاتینه نشده و به این ترتیب کشش و ویسکوزیته بسیار بالای نشاسته مانع تغییر شکل و پخش مناسب ذرات نشاسته توسط ماتریس پلی‌استایرن معمولی می‌شود. در مقادیر بالاتر از مقدار بهینه پلاستی‌سایزر (به عنوان مثال نمونه GPPS-ST10-GL7)، نیز مقدار اضافی پلاستی‌سایزر منجر به جدایش فازی بین فاز نشاسته و فاز پلی‌استایرن معمولی شده و تنش سطحی بین دو فاز کاهش می‌یابد. این پدیده منجر به عدم انتقال مناسب تنش جهت تغییر شکل و توزیع فاز نشاسته می‌گردد و همین امر باعث ایجاد مورفولوژی خشن و زبر در کامپوزیت‌های با این نسبت می‌شود [۱۷]. تأثیر تخریب نشاسته بر سطح فیلم نمونه‌ها در شکل ۲۴ نشان داده شده است. این ناهمواری‌های سطح فیلم نمونه‌ها نشانگر کیفیت پخش ذرات نشاسته نیز می‌باشد. نمونه GPPS-ST15-GL5 با نسبت بهینه پلاستی‌سایزر دارای سطحی صاف و بدون ناهمواری می‌باشد. در تصویر نمونه GPPS-ST15-GL3 مشخص است که به دلیل کافی نبودن پلاستی‌سایزر، نشاسته ژلاتینه نشده و ذرات آن بدون تغییر در فیلم باقی مانده‌اند. با توجه به تصویر نمونه GPPS-ST10-GL7 مقادیر اضافی پلاستی‌سایزر منجر به عدم پخش مناسب نشاسته و کشیده شدن آن در جهت کشیدگی فیلم (هنگام تهیه فیلم با دستگاه تزریق) می‌شود.

با توجه به منحنی‌های قبلی در شکل ۲۱ مشخص است که سرعت

ذرات (رابطه معکوس) بستگی دارد.

در شکل ۲۳ نمودار کیفی تخریب کامپوزیت‌ها در زیر خاک بر حسب درصد نشاسته و درصد گلیسیرول آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه‌های GPPS-ST15-GL5 و GPPS-ST10-GL3 نسبت به نمونه‌های اطراف خود کمترین تخریب را دارند که می‌توان گفت عامل پخش یکنواخت ذرات در سرعت تخریب آن‌ها تأثیرگذار بوده است، یا به عبارتی پخش ذرات در آن نسبت به نمونه‌های دیگر مناسب می‌باشد. علت پخش مناسب ذرات در نمونه‌های GPPS-ST10-GL3 و GPPS-ST15-GL5 را می‌توانیم به نسبت گلیسیرول به نشاسته مربوط سازیم. با بررسی این نسبت در نمودار شکل ۲۳ مشخص گردید که نمونه‌های GPPS-ST15-GL5 و GPPS-ST10-GL3 دارای مقدار یکسانی از نسبت گلیسیرول به نشاسته (۰/۳ الی ۰/۳۳) می‌باشند. به عبارتی می‌توان گفت که در این نسبت، پلی‌استایرن، نشاسته و گلیسیرول بهترین برهمکنش را



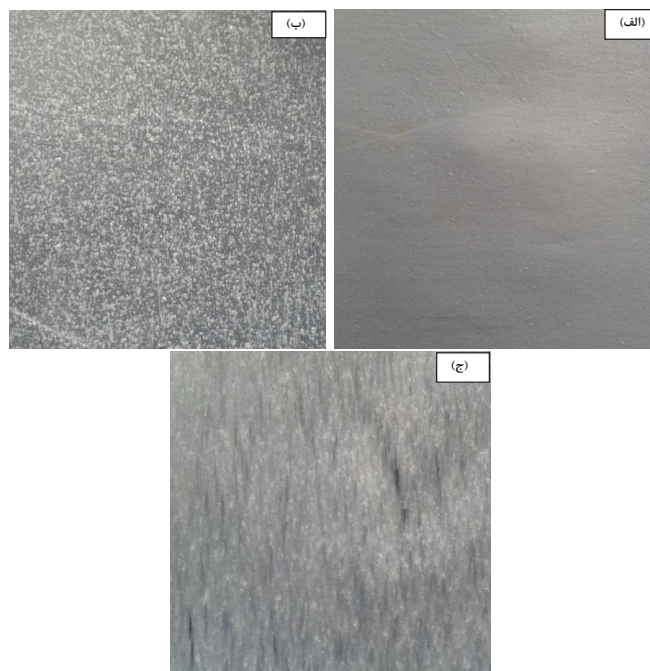
شکل ۲۳. نمودار کیفی کاهش وزن نمونه‌ها در مرحله نهایی بر حسب درصد نشاسته، درصد گلیسیرول و نسبت گلیسیرول به نشاسته

Fig. 23. Qualitative curve of samples' weight loss in final by starch and glycerol percent and glycerol/starch ration

بسیار ناچیزی در این کامپوزیت روی داده است.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق کامپوزیت پلی استایرن معمولی و نشاسته به همراه گلیسیرول به عنوان پلاستی سایزر و سازگاردهنده طی فرآیند اختلاط مذاب در یک اکسترودر دو پیچه همسوگرد در نسبت های مختلف نشاسته و گلیسیرول تهیه شده است. با توجه به خواص مکانیکی ضعیف نشاسته، افزودن آن به پلی استایرن منجر به افت خواص فیزیکی و مکانیکی پلی استایرن می شود. جهت ارزیابی خواص مقاومت ضربه و دمایی کامپوزیت ها، از آزمون های مقاومت ضربه آیزود، شاخص جریان مذاب و دمای نرم شدگی وایکات استفاده شد. برای بررسی برهمکنش بین اجزاء کامپوزیت ها، پایداری حرارتی و فرآیند تخریب، نمونه تحت آنالیز وزن سنجی گرمایی قرار گرفتند. جهت بررسی خواص زیست تخریب پذیری، نمونه ها به مدت ۱۲ هفته در زیر خاک دفن شدند و تغییرات وزن آن ها طی دوره های دو هفته ای اندازه گیری شد. نتایج تخریب زیستی و آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که سرعت تخریب نمونه ها علاوه بر این که به درصد نشاسته موجود در کامپوزیت ها بستگی دارد، به کیفیت پخش ذرات نشاسته نیز وابسته است. در صورت پخش یکنواخت نشاسته در ماتریس پلی استایرن معمولی، دسترسی میکرواورگانایسم ها به نشاسته محدود خواهد شد و سرعت تخریب کاهش خواهد یافت. آزمون آیزود با ناچ عدم وابستگی مقاومت ضربه نمونه ها به درصد نشاسته را نشان داد. به علت کاهش مراکز تجمع تنش، پخش یکنواخت نشاسته در ماتریس نیز موجب افزایش مقاومت ضربه در آزمون آیزود با ناچ گردید. آزمون شاخص جریان مذاب نشان داد که افزودن نشاسته و گلیسیرول به پلی استایرن معمولی به ترتیب منجر به افزایش و کاهش ویسکوزیته مذاب نمونه ها می شود. بررسی نسبت گلیسیرول به نشاسته در نتایج بدست آمده نشان داد که در یک مقدار بهینه از پلاستی سایزر، برهمکنش بین اجزاء کامپوزیت به نحوی است که بهترین حالت پخش ذرات نشاسته در ماتریس پلی استایرن حاصل می شود. در این پژوهش مقدار بهینه گلیسیرول زمانی حاصل می شود که نسبت گلیسیرول به نشاسته در حدود ۰/۳۳ باشد. حجم فیلر (نشاسته+گلیسیرول) نسبت به ماتریس پلی استایرن معمولی باید به حدی باشد که در صورت پخش مناسب ذرات، دسترسی میکرواورگانایسم ها به نشاسته به طور کامل از بین



شکل ۲۴. تصاویر سطح فیلم نمونه ها بعد از تخریب سه ماهه الف) -GPPS-ST15-GL5، ب) GPPS-ST15-GL3 و ج) GPPS-ST10-GL7
Fig. 24. Surface images of film samples after 90 days degradation a) GPPS-ST15-GL5, b) GPPS-ST15-GL3 and c) GPPS-ST10-GL7

کاهش وزن نمونه ها (شیب نمودارها) به تدریج و در طول زمان کاهش می یابد. ولی این موضوع در مورد نمونه شماره GPPS-ST15-GL5 صادق نیست. سرعت تخریب این نمونه در طول زمان ثابت بوده به طوری که میزان تخریب آن در مراحل پایانی نسبت به نمونه -GPPS-ST15-GL3 که قبلاً کمتر بوده، بیشتر می باشد. این حالت نشان می دهد که فقط سرعت تخریب این نمونه پایین است نه پتانسیل تخریب آن. به عبارت دیگر این کامپوزیت می تواند در طول دوره های طولانی تر به بالاترین میزان تخریب خود که معادل درصد پرکننده موجود در ماتریس پلی استایرن معمولی است برسد. همچنین نمودار شکل ۲۱ نشان می دهد که نمونه GPPS-ST10-GL3 کمترین میزان تخریب را دارد و میزان تخریب آن در تمامی دوره ها ثابت بوده است. به عبارتی این نمونه که قبلاً اشاره شد، پخش ذرات نشاسته در آن بسیار عالی است، در مقابل تخریب زیستی مقاوم است. در توضیح این رفتار می توان گفت که حجم پرکننده موجود در این کامپوزیت به حدی پایین است که پخش یکنواخت ذرات نشاسته در آن منجر به احاطه کامل آن ها توسط ماتریس پلی استایرن معمولی شده و ارتباط بین ذرات نشاسته در ماتریس از بین می رود. به این ترتیب ذرات نشاسته از حمله میکرواورگانایسم ها در امان بوده و تخریب

Degradation of different polystyrene/thermoplastic starch blends buried in soil, *Carbohydrate Polymers*, 75(1) (2009) 58–62.

- [10] M. Mihai, M.A. Huneault, B.D. Favis, Foaming of polystyrene/thermoplastic starch blends, *Journal of Cellular Plastics*, 43(3) (2007) 215-236.
- [11] A. Mahmoudi Yayshahri, S.J. Peighambar-doust, A. Shenavar, Impact, thermal and biodegradation properties of high impact polystyrene/corn starch blends processed via melt extrusion, *Polyolefins Journal*, 6(2) (2019) 151-158.
- [12] L. Yu, K. Dean, L. Li, Polymer blends and composites from renewable resources, *Progress in Polymer Science*, 31(6) (2006) 576-602.
- [13] I. Journals, Effect of Starch on Mechanical, Electrical, Physical, Thermal Properties and Photo/Bio-Degradation of Hips - Starch Blend, 2014.
- [14] R. Brown, Handbook of polymer testing: physical methods, CRC Press, 1999.
- [15] J. Peerapattana, P. Phuvarit, V. Srijesdaruk, D. Preechagoon A. Tattawasart, Pregelatinized glutinous rice starch as a sustained release agent for tablet preparations, *Carbohydrate Polymers* 80(2) (2010) 453-459.
- [16] C.I.R. Oliveira, F.R. Cunha, C.T. Andrade, Evaluation of biodegradability of different blends of polystyrene and starch buried in soil, *Macromolecular Symposia*, 290(1) (2010) 115-120.
- [17] I. Vroman, L. Tighzert, Biodegradable polymers, *Materials (Basel)*, 2(2) (2009) 307-344.

نرود. همانطور که در این تحقیق نمونه GPPS-ST10-GL3 با ۱۳ درصد وزنی پر کننده با پخش یکنواخت ذرات، در مقابل تخریب زیستی مقاومت نشان می‌دهد.

منابع

- [1] A. Ashamol R.R.N. Sailaja, Mechanical, thermal, and biodegradation studies of polystyrene--phthalated starch blends using epoxy functionalized compatibilizer, *Journal of Applied Polymer Science*, 125(1) (2012) 313-326.
- [2] D. Schlemmer, E.R. de Oliveira, M.J.A. Sales, Polystyrene/thermoplastic starch blends with different plasticizers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(3) (2007) 635-638.
- [3] R. Smith, Biodegradable polymers for industrial applications, CRC Press, 2005.
- [4] H. Tian, Z. Tang, X. Zhuang, X. Chen, X. Jing, Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application, *Progress in Polymer Science*, 37(2) (2012) 237-280.
- [5] K. Leja, G. Lewandowicz, Polymer biodegradation and biodegradable polymers - a review, *Polish Journal of Environmental Studies*, 19 (2010) 255-266.
- [6] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.E. Nava-Saucedo, Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - a review, *Chemosphere* 73(4) (2008) 429-442.
- [7] G.E. Luckachan, C.K.S. Pillai, Biodegradable polymers - a review on recent trends and emerging perspectives, *Journal of Polymers and the Environmet*, 19(3) (2011) 637–676.
- [8] P. Forssell, J. Mikkilä, T. Suortti, J. Seppälä, K. Poutanen, Plasticization of barley starch with glycerol and water, *Journal of Macromolecular Science, Part A : Pure and Applied Chemistry*, 33(5) (1996) 703-715.
- [9] D. Schlemmer, M.J.A. Sales, I.S. Resck,

