



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی شیمی

تهیه مخلوط‌های LDPE- نشاسته گرمانرم (TPCS) و بررسی خواص رئولوژیکی و مکانیکی آنها

پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی صنایع پلیمر

مریم ثابت زاده

استاد راهنما
دکتر روح اله باقری



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی شیمی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی پلیمر - صنایع پلیمر خانم مریم ثابت زاده
تحت عنوان

تهیه مخلوط‌های LDPE- نشاسته گرمانرم (TPCS) و بررسی خواص رئولوژیکی و مکانیکی آنها

در تاریخ ۱۳۸۹/۱۲/۲۴ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان‌نامه دکتر روح اله باقری

۲- استاد مشاور پایان‌نامه دکتر محمود معصومی

۳- استاد داور دکتر طیبه بهزاد

۴- استاد داور دکتر سید سعید نوری خراسانی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر حمید زیلویی

تشکر و قدردانی:

پس از شکر و سپاس خدای متعال، بر خود لازم می‌دانم که تشکر ویژه نمایم از استاد ارجمند راهنما جناب آقای دکتر باقری که صبورانه و با دقت زیاد راهنمایی‌های ارزنده‌ای را ارائه نمودند و حمایت‌های بی دریغ ایشان مشوق و محرک اینجانب در پیشبرد فعالیت‌های این پایان‌نامه بود.

از جناب آقای دکتر معصومی، مشاور پایان‌نامه که از نظرات و راهنمایی‌های ارزنده‌شان بهره‌مند شدم، بسیار متشکرم و برایشان آرزوی توفیق روزافزون دارم.

همچنین از سرکار خانم دکتر بهزاد و جناب آقای دکتر نوری که زحمت داوری این پایان‌نامه را تقبل نمودند و در جلسه دفاع از پایان‌نامه نکات مفیدی را یادآور شدند، صمیمانه سپاسگزارم.

سرانجام نهایت قدردانی و تشکر و همچنین عذر تقصیر و شرمندگی را نثار می‌کنم به پدر ارجمند و مادر گرانقدرم که صبورانه و فداکارانه سالیان متمادی زحمات بسیاری کشیدند و مشوق و راهنمایم در عرصه‌های مختلف زندگی بودند. همچنین از دوست بسیار عزیز و مهربانم خانم مریم شهریاری که همواره مشوق من بوده و در مدل‌سازی این پروژه به من کمک کردند، بسیار سپاسگزارم.

کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع
این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان
است.

تقدیم به :

پدر و مادر عزیزم

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
فصل اول: مقدمه	
۲	۱-۱ مقدمه
۵	۲-۱ بیان مسئله
۹	۳-۱ زمینه‌های کاری و مطالعاتی
فصل دوم: سابقه و مروری بر کارهای پژوهشی	
۱۱	۱-۲ مقدمه
۱۱	۱-۱-۲ پلاستیک‌ها و محیط زیست
۱۴	۲-۱-۲ مواد زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته
۱۵	۳-۱-۲ مخلوط‌های زیست تخریب پذیر پلی اتیلن - نشاسته
۱۶	۴-۱-۲ نانوکامپوزیت‌های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته
۱۹	۲-۲ مروری بر کارهای پژوهشی انجام شده
۱۹	۱-۲-۲ فراورش مخلوط‌های پلی اتیلن - نشاسته گرمانرم
۲۰	۲-۲-۲ روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته
۲۲	۳-۲-۲ خواص مخلوط‌های پلی اتیلن - نشاسته گرمانرم
۲۸	۴-۲-۲ خواص نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن - نشاسته گرمانرم
۳۳	۵-۲-۲ اصلاح مواد زیست تخریب پذیر
۳۵	۳-۲ مدل سازی فرآیند اکستروژن با استفاده از ANFIS
۴۱	۴-۲ جمع‌بندی کارهای تحقیقاتی انجام شده در سالهای اخیر
۴۲	۵-۲ هدف از انجام پروژه
فصل سوم: آزمایشات تجربی	
۴۴	۱-۳ مقدمه
۴۵	۲-۳ مواد
۴۵	۱-۲-۳ پلی اتیلن سبک
۴۵	۲-۲-۳ نشاسته ذرت
۴۶	۳-۲-۳ گلیسیرویل
۴۶	۴-۲-۳ مالئیک انیدرید پیوند خورده بر روی پلی اتیلن سبک (LDPE-g-MA)
۴۶	۵-۲-۳ نانوذره سیلیکاتی (cloisite®15A)
۴۷	۳-۳ دستگاه‌های آماده سازی و تهیه نمونه

۴۷	مخلوط کن داخلی	۱-۳-۳
۴۷	اکسترودر تک مارپیچه	۲-۳-۳
۴۸	اکسترودر دومارپیچه	۳-۳-۳
۴۸	پرس گرم	۴-۳-۳
۴۸	دستگاه پانچ	۵-۳-۳
۴۹	آون خلأ	۶-۳-۳
۴۹	دستگاه‌های انجام آزمون	۴-۳
۴۹	طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)	۱-۴-۳
۵۰	پراش سنج اشعه ایکس (XRD)	۲-۴-۳
۵۱	دستگاه اندازه گیری شاخص جریان مذاب (MFI)	۳-۴-۳
۵۱	رئومتر صفحات موازی	۴-۴-۳
۵۱	دستگاه اندازه گیری خواص کششی	۵-۴-۳
۵۲	دستگاه اندازه گیری استحکام ضربه‌ای	۶-۴-۳
۵۲	میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	۷-۴-۳
۵۳	آمیزه کاری و تهیه نمونه	۵-۳
۵۳	تهیه نشاسته گرمانرم	۱-۵-۳
۵۴	تهیه مخلوط‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم	۲-۵-۳
۵۵	تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم	۳-۵-۳
۵۵	تهیه نمونه برای انجام آزمون‌های مختلف	۴-۵-۳
۵۶	خالص سازی فیلم مخلوط LDPE - TPCS برای آزمون طیف سنجی	۵-۵-۳
۵۶	اندازه‌گیری‌ها	۶-۳
۵۶	خواص ساختاری	۱-۶-۳
۵۶	خواص رئولوژیکی	۲-۶-۳
۵۷	خواص مکانیکی	۳-۶-۳
۵۸	خواص شکل شناسی	۴-۶-۳
۶۰	جذب آب	۵-۶-۳

فصل چهارم: نتایج و بحث

۶۱	مقدمه	۱-۴
۶۲	بررسی خواص مخلوط‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم	۲-۴
۶۲	طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)	۱-۲-۴
۶۲	تعیین مقدار بهینه LDPE-g-MA	۲-۲-۴
۶۴	شاخص جریان مذاب (MFI)	۳-۲-۴
۶۵	گرانروی ظاهری	۴-۲-۴
۶۹	خواص مکانیکی	۵-۲-۴

۷۳	SEM نمونه‌ها.....	۶-۲-۴
۷۶	رفتار جذب آب.....	۷-۲-۴
۸۰	بررسی خواص نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم.....	۳-۴
۸۰	پراش اشعه ایکس (XRD).....	۱-۳-۴
۸۲	شاخص جریان مذاب (MFI).....	۲-۳-۴
۸۳	گرانروی ظاهری.....	۳-۳-۴
۸۵	خواص مکانیکی.....	۴-۳-۴
۸۸	جذب آب نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم.....	۵-۳-۴
۹۱	مدل سازی فرآیند اکستروژن با استفاده از ANFIS.....	۴-۴
۹۷	نتیجه گیری.....	۵-۴
۹۸	پیشنهادات.....	۶-۴
۹۹	مراجع.....	

فهرست شکل‌ها

شماره	عنوان	صفحه
۱-۱	استفاده عمده از پلاستیک‌ها	۳
۱-۲	ساختار شیمیایی نشاسته	۱۵
۲-۲	ساختار مونت موریلونیت	۱۶
۳-۲	نمایش شماتیک پراکندگی صفحات سیلیکات لایه‌ای	۱۸
۴-۲	سیستم استنتاج فازی	۳۶
۵-۲	ساختار سیستم استنتاج فازی تاکاگی - سوگنو - کانگ (TSK) با دو ورودی و دو قانون	۳۸
۶-۲	ساختار انفیس معادل سیستم فازی سوگنو با دو ورودی، یک خروجی و دو قانون	۳۹
۱-۳	ساختار مولکولی LDPE-g-MA	۴۶
۲-۳	ساختار مولکولی نانوذره cloisite®15A	۴۶
۳-۳	اجزای مخلوط کن داخلی	۴۷
۴-۳	نمونه دمبلی شکل برای آزمون کشش	۴۹
۵-۳	تصویر شماتیک دستگاه FTIR	۵۰
۶-۳	تصویر شماتیک دستگاه XRD	۵۰
۷-۳	رئومتر چرخشی با هندسه صفحات موازی	۵۱
۸-۳	دستگاه اندازه گیری استحکام ضربه‌ای آیزود	۵۲
۹-۳	تصویر شماتیک دستگاه SEM	۵۳
۱-۴	طیف FTIR نمونه سازگار شده پلی اتیلن - نشاسته در مقایسه با PE-g-MA	۶۲
۲-۴	واکنش شیمیایی گروه‌های انیدرید سازگار کننده و گروه‌های هیدروکسیل نشاسته	۶۳
۳-۴	منحنی تغییر استحکام کششی نهایی مخلوط پلی اتیلن حاوی ۳۰٪ نشاسته گرمانرم با افزایش مقدار PE-g-MA	۶۳
۴-۴	مقادیر شاخص جریان مذاب نمونه‌های سازگار شده و سازگار نشده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم بر حسب مقدار نشاسته	۶۵
۵-۴	تغییر گرانروی ظاهری نمونه‌های سازگار نشده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم بر حسب نرخ برشی	۶۶
۶-۴	تغییر گرانروی ظاهری نمونه‌های سازگار شده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم بر حسب نرخ برشی	۶۷
۷-۴	اثر مقدار نشاسته بر استحکام کششی نهایی نمونه‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم	۷۰
۸-۴	اثر مقدار نشاسته بر ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم	۷۰
۹-۴	اثر مقدار نشاسته بر استحکام ضربه‌ای نسبی نمونه‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم	۷۲
۱۰-۴	تصاویر SEM نمونه‌های سازگار نشده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر	۷۴
۱۱-۴	تصاویر SEM نمونه‌های سازگار شده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر	۷۵
۱۲-۴	جذب آب نمونه‌های سازگار نشده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با افزایش مقدار نشاسته و با گذشت زمان	۷۷
۱۳-۴	جذب آب نمونه‌های سازگار شده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با افزایش مقدار نشاسته و با گذشت زمان	۷۸
۱۴-۴	ضریب نفوذ موثر نمونه‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم به صورت تابعی از مقدار نشاسته گرمانرم	۸۰

- ۸۱ ۱۵-۴ تصاویر پراش اشعه ایکس cloisite®15A و نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم
- ۸۳ ۱۶-۴ شاخص جریان مذاب نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم بر حسب مقدار cloisite®15A
- ۱۷-۴ منحنی لگاریتمی تغییر گرانیوی ظاهری نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با افزایش مقدار cloisite®15A
- ۸۴
- ۱۸-۴ اثر مقدار cloisite®15A بر استحکام کششی نهایی نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم
- ۸۵
- ۱۹-۴ تغییرات مدول یانگ نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با افزایش مقدار cloisite®15A
- ۸۶
- ۲۰-۴ منحنی ازدیاد طول تا نقطه شکست نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم بر حسب مقدار cloisite®15A
- ۸۷
- ۲۱-۴ منحنی استحکام ضربه‌ای نسبی نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم بر حسب مقدار cloisite®15A
- ۸۸ (نسبت استحکام ضربه‌ای نانو کامپوزیت به استحکام ضربه‌ای نمونه PECS2.5)
- ۲۲-۴ جذب آب نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با افزایش مقدار cloisite®15A و با گذشت زمان
- ۸۹
- ۲۳-۴ تغییرات ضریب نفوذ موثر نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با افزایش مقدار cloisite®15A
- ۹۰
- ۲۴-۴ ساختار مدل انفیس پیشنهادی برای بررسی خواص مخلوط‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم
- ۹۲
- ۲۵-۴ ساختار مدل انفیس پیشنهادی برای بررسی خواص نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم
- ۹۲
- ۲۶-۴ رابطه بین مقادیر پیش بینی شده و مقادیر واقعی مدول یانگ نمونه‌های سازگار نشده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم
- ۹۴
- ۲۷-۴ رابطه بین مقادیر پیش بینی شده و مقادیر واقعی مدول یانگ نمونه‌های سازگار شده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم
- ۹۵
- ۲۸-۴ رابطه بین مقادیر پیش بینی شده و مقادیر واقعی مدول یانگ نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم
- ۹۵
- ۲۹-۴ منحنی سطح مدول یانگ مخلوط‌های سازگار نشده پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم
- ۹۶

فهرست جداول

<u>شماره</u>	<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
۱-۱	پلاستیک‌های عمده و کاربرد آنها	۴
۱-۲	تولید مواد پلاستیکی در جهان و امریکا در سال‌های مختلف	۱۲
۲-۲	تعداد پارامترهای تنظیم‌پذیر در سیستم انفیس و پیچیدگی محاسباتی آن	۴۰
۳-۲	کارهای پژوهشی انجام شده در زمینه مخلوط‌های TPS-LDPE حاوی گلیسیرول و PE-g-MA	۴۱
۱-۳	خواص فیزیکی و مکانیکی پلی اتیلن سبک (LDPE)	۴۵
۲-۳	مشخصات نانوذره استفاده شده	۴۷
۳-۳	مشخصات هندسی و شرایط عملیاتی اکسترودر تک مارپیچه	۴۸
۴-۳	فرمولاسیون‌های مختلف مخلوط‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم	۵۴
۵-۳	فرمولاسیون‌های مختلف نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم	۵۵
۱-۴	مقادیر ثابت n و k معادله پاورلا برای مخلوط‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم	۶۹
۲-۴	تغییر مدول یانگ نمونه‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با افزایش مقدار نشاسته	۷۱
۳-۴	فاصله صفحات و نوع ساختار نانو کامپوزیت‌های TPCS-LDPE	۸۲
۴-۴	مقادیر ثابت n و k معادله پاورلا برای نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم	۸۵
۵-۴	مقادیر R^2 برای خواص رئولوژیکی و مکانیکی نمونه‌های سازگار نشده، نمونه‌های سازگار شده و نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم	۹۶

چکیده

در این پژوهش، خواص رئولوژیکی و مکانیکی مخلوط‌ها و نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته ذرت گرمانرم (TPCS) بررسی شده است. نمونه‌هایی حاوی مقادیر مختلف (صفر تا ۴۰٪ وزنی) نشاسته گرمانرم و ۳٪ وزنی LDPE-g-MA به عنوان سازگارکننده، با استفاده از اکسترودر تک ماریچجه تهیه شدند. همچنین نمونه‌هایی حاوی نانوذرات سیلیکاتی با استفاده از نمونه مخلوط سازگار شده انتخابی و مقادیر مختلف (۵/۰ تا ۳٪ وزنی) نانوذرات سیلیکاتی با نام تجاری cloisite®15A از طریق فرآیند اکسترودر و با استفاده از اکسترودر دوماریچجه تهیه گردید. اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی، مکانیکی و جذب آب همه نمونه‌ها با استفاده از روش‌های استاندارد انجام گرفت. همچنین مدل‌سازی فرآیند اکسترودر مخلوط‌ها و نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با استفاده از سیستم استنتاج فازی - عصبی تطبیقی (ANFIS) به منظور پیش‌بینی خواص رئولوژیکی و مکانیکی نمونه‌ها انجام گرفت. نتایج اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب (MFI) مخلوط‌ها نشان داد که با افزایش مقدار نشاسته، MFI نمونه‌ها کاهش می‌یابد. نتایج آزمون رئومتری نشان داد که با افزایش نرخ برشی گرانروی ظاهری مخلوط‌ها کاهش یافته و این نمونه‌ها رفتار سودوپلاستیک از خود نشان دادند. همچنین با افزایش مقدار نشاسته گرانروی ظاهری مخلوط‌ها افزایش یافت. در مورد نانو کامپوزیت‌ها نیز کاهش در MFI و در نتیجه افزایش در گرانروی ظاهری با افزایش مقدار نانوذرات مشاهده گردید. این نمونه‌ها نیز رفتار سودوپلاستیک نشان داده و با افزایش نرخ برشی گرانروی ظاهری آنها کاهش نشان داد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مخلوط‌ها بهبود پراکندگی ذرات نشاسته در ماتریس پلی اتیلن و افزایش چسبندگی بین فازها در حضور PE-g-MA را تأیید کرد. پراش اشعه ایکس (XRD) نانو کامپوزیت‌ها، انتقال پیک پراش به زوایای کمتر و در نتیجه افزایش در فضای بین لایه‌ای نانوذرات، با افزایش مقدار cloisite®15A را نشان داد. این تصاویر نشان دادند که در مورد همه نانو کامپوزیت‌ها ساختار بین لایه‌ای تشکیل شده است. خواص مکانیکی (از قبیل استحکام کششی نهایی، ازدیاد طول در نقطه شکست، مدول یانگ و استحکام ضربه‌ای نسبی) مخلوط‌ها با افزایش مقدار نشاسته کاهش پیدا کرد اما با این وجود نمونه‌های سازگار شده حاوی ۲۵٪ وزنی نشاسته گرمانرم، مطابق با استاندارد تهیه پلاستیک‌های پلی اتیلن، خواص مکانیکی مورد نیاز برای تهیه پلاستیک‌های بسته‌بندی یکبار مصرف را دارند. در مورد نانو کامپوزیت‌ها نیز افزایش در استحکام کششی نهایی و مدول یانگ و کاهش در ازدیاد طول در نقطه شکست و استحکام ضربه‌ای نسبی با افزایش مقدار cloisite®15A بدست آمد. با این وجود، بهترین خواص با افزودن ۱٪ نانوذره cloisite®15A مشاهده گردید. جذب آب مخلوط‌ها با افزایش مقدار نشاسته و با گذشت زمان افزایش پیدا کرد. نتایج جذب آب نانو کامپوزیت‌ها نشان داد که این نمونه‌ها جذب آب کمتری نسبت به نمونه مخلوط انتخابی داشته و همچنین با افزایش مقدار نانوذره، جذب آب آنها کاهش یافت. نتایج مدل‌سازی نشان داد که همبستگی خوبی بین نتایج تجربی و نتایج پیش‌بینی شده از مدل‌سازی وجود دارد و این مدل به خوبی می‌تواند برای پیش‌بینی رفتار رئولوژیکی و مکانیکی مخلوط‌ها و نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم در فرآیند اکسترودر به کار رود.

کلمات کلیدی: ۱- پلی اتیلن سبک ۲- نشاسته ۳- مخلوط ۴- رئولوژی ۵- خواص مکانیکی ۶- جذب آب

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه

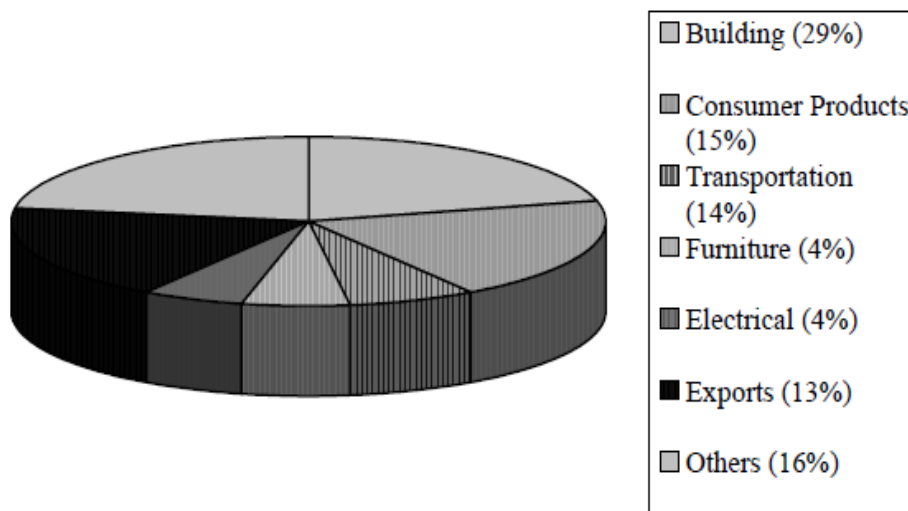
پلیمرهای سنتزی از سال ۱۹۴۰ مورد توجه بسیاری واقع شده‌اند و صنایع مختلف به وسیله پلیمرهای بر پایه مشتقات نفتی مانند پلی اتیلن (PE)، پلی پروپیلن (PP)، پلی استایرن (PS)، پلی (اتیلن ترفتالات) (PET)، پلی (وینیل کلراید) (PVC) و غیره دگرگون شده است. تنوع پلاستیک‌ها این امکان را می‌دهد که در کاربردهای مختلفی از اجزای ساده، برای مثال کیسه‌های پلاستیکی و بطری‌ها گرفته تا در ساخت قطعات ماشین، قطعات کامپیوتر، تجهیزات الکترونیکی و موارد دیگر به کار روند. همچنین در کاربردهایی مانند حمل و نقل، بسته‌بندی، ساختمان، لوازم پزشکی، کشاورزی و ارتباطات مفید واقع شده‌اند. علت آن، قابلیت بی نظیر فرآورش^۱ و تأمین خواص مورد نیاز آنهاست. شکل (۱-۱) کاربردهای مختلف پلاستیک‌ها را نشان می‌دهد [۱].

تولید جهانی پلاستیک‌ها سالانه بیش از ۷۸ میلیون تن است و تقریباً نیمی از آن پس از مدت زمان کوتاهی استفاده دور ریخته می‌شوند و بیش از ۳۰ سال در طبیعت باقی می‌مانند [۲]. برای مثال، کاربردهای زیاد پلاستیک‌ها در صنعت بسته‌بندی و عمر طولانی مدت آنها می‌تواند به مشکلات زیست محیطی جدی منجر شود. جدول (۱-۱) پلیمرهای گرمانرمی^۲ را نشان می‌دهد که به طور گسترده در ساخت بطری‌ها و فیلم‌ها، مخازن، پوشش‌ها و بسته‌بندی

^۱ processing

^۲ thermoplastic

مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳]. پلاستیک‌های سنتزی در طبیعت با نرخ ۲۵ میلیون تن در سال جمع آوری می‌شوند و پلی اتیلن ۶۴٪ این مقدار را به خود اختصاص داده است [۴]. پلاستیک‌های بر پایه محصولات پتروشیمی مانند پلی اولفین‌ها، پلی استرها و پلی آمیدها به دلیل در دسترس بودن آنها در مقادیر زیاد، قیمت کم و ویژگی‌های عملکرد مطلوب از قبیل استحکام کششی و پاره‌گی خوب، مانع بودن در برابر اکسیژن و ترکیبات آلی و قابلیت درزبندی حرارتی^۱، به طور فزاینده‌ای به عنوان پلاستیک‌های بسته‌بندی به کار رفته‌اند [۵].



شکل ۱-۱- استفاده عمده از پلاستیک‌ها [۱].

اکثر مواد بسته‌بندی پلاستیکی سبک برای کاربردهای یکبار مصرف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. زمانی که عمر این مواد به پایان می‌رسد دور ریخته می‌شوند. این مواد در حضور میکروب‌ها با دوام و خنثی بوده و بنابراین به دوام طولانی مدت آنها در طبیعت منجر می‌شود.

با وجود اینکه این پلاستیک‌ها از مواد نفتی ساخته شده‌اند اما به آسانی زیست تخریب پذیر^۲ نیستند. پلاستیک‌های سنتزی مانند پلی اتیلن و پلی پروپیلن نرخ عبور بخار آب بسیار کمی دارند، به طوریکه کاملاً زیست تخریب ناپذیر^۳ هستند و بنابراین به آلودگی محیطی منجر می‌گردند که مشکلات زیست محیطی جدی را در پی خواهد داشت. پلی اولفین‌ها در محیط به وسیله میکروارگانیسم^۴ها تخریب نمی‌شوند که به عمر طولانی مدت آنها

¹ heat sealability

² biodegradable

³ non-biodegradable

⁴ microorganism

در محیط زیست کمک می کند. از این رو، توجه بسیاری در افزایش زیست تخریب پذیری پلاستیک‌های سنتزی از مخلوط کردن^۱ آنها با پلیمرهای طبیعی ارزان قیمت به وجود آمده است.

جدول ۱-۱- پلاستیک‌های عمده و کاربرد آنها [۳].

پلاستیک‌ها	کاربردهای مختلف
پلی اتیلن سبک (LDPE)، پلی اتیلن سبک خطی (LLDPE)، پلی (وینیل کلرید) (PVC)	فیلم‌ها و بسته‌بندی
پلی (اتیلن ترفتالات) (PET)، PVC، پلی اتیلن سنگین (HDPE)	بطری‌ها، تیوب‌ها، لوله‌ها و عایق کاری
پلی استیرن (PS)، پلی پروپیلن (PP)	مخازن، ظروف و کیسه‌ها
PVC	پوشش‌ها، عایق کاری، رنگ و
پلی یورتان (PUR)	بسته‌بندی

پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر به عنوان موادی با خواص مشابه پلاستیک‌های معمولی شناخته شده‌اند اما پس از دفع از محیط به وسیله فعالیت میکروارگانیسم^۲ها تجزیه می گردند، CO₂ و H₂O تولید می کنند. پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر موقعیت‌هایی برای کاهش ضایعات جامد شهری از طریق بازیافت زیستی به محیط زیست را فراهم کرده و می تواند جایگزین محصولات پلاستیکی سنتزی معمولی گردند. به علاوه بهتر است که این پلیمرهای زیست تخریب پذیر برای حفظ محیط زیست در ابتدا از محصولات کشاورزی یا منابع تجدیدپذیر^۳ دیگر بدست آیند. بسیاری از مواد سنتزی مانند پلی اولفین‌ها به وسیله میکروارگانیسم‌ها در محیط تخریب نمی شوند که به طول عمر چند ساله آنها کمک می شود. زیست تخریب پذیری زمانی رخ می دهد که میکروارگانیسم‌هایی مانند باکتری و قارچ، پلیمر را در یک محیط هوازی^۴ و غیرهوازی^۵ تخریب کرده، کربن دی-

¹ blending

² microorganism

³ renewable

⁴ aerobic

⁵ anaerobic

اکسید، متان و محصولات طبیعی دیگر از فرآیند تخریب بدست آید. بنابراین، زیست تخریب پذیری می تواند به صورت تبدیل اجزای یک پلیمر به کربن دی اکسید/متان، اجزای سلولی میکروبی و محصولات جانبی گوناگون به وسیله میکروارگانیسم ها بیان شود. میکروارگانیسم ها زنجیرهای پلیمری را می شکنند و از روش های مختلفی این مواد را مصرف می کنند [۶].

پلی اتیلن (PE) یکی از پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر پرمصرف است و انواع مختلف آن به طور گسترده ای در بسیاری از زمینه ها مانند کشاورزی و فیلم های بسته بندی مورد استفاده قرار گرفته اند. از میان آنها، LDPE در صنایع بسته بندی به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است. پلیمرهای زیست تخریب پذیر در مقایسه با پلیمرهای غیر زیست تخریب پذیر به طور قابل توجهی گرانتر هستند. راهکارهای جدید برای تولید و فرآورش پلیمر سنتزی با پلیمر طبیعی، جایگزین های مفیدی برای کاهش قیمت پلیمرهای زیست تخریب پذیر در بازار هستند. مخلوط کردن پلی اتیلن سبک با یک پلیمر طبیعی مانند نشاسته، حمله میکروارگانیسم ها به LDPE را تسریع خواهد کرد. بنابراین، نشاسته انتخاب خوبی است، زیرا ماده ای ارزان قیمت و فراوان در بازار است بنابراین، قیمت تولید پلیمر زیست تخریب پذیر کاهش خواهد یافت.

بررسی پلاستیک های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته از سال ۱۹۷۰ توسط گریفین^۱ آغاز شده و تا به امروز در آزمایشگاه های سراسر جهان ادامه دارد [۷]. نشاسته، پایداری گرمایی مناسب با حداقل تداخل^۲ در خواص فرآیندی مذاب و کاهش کمی در کیفیت محصول را فراهم می کند. به دلیل زیست تخریب پذیری، در دسترس بودن و قیمت کم به عنوان انتخابی مناسب در کاربردهای مشخص مورد توجه قرار گرفته است [۸]. خواص فیزیکی بسیار خوب پلی اولفین ها نیز باعث شده به عنوان مواد بسته بندی و فیلم بسیار مفید باشند. بنابراین، پلی اتیلن (PE) مخلوط شده^۳ با نشاسته، انتخاب بالقوه ای برای جایگزین شدن با گرمانرم های غیر زیست تخریب پذیر در کاربردهای بسته بندی است.

۲-۱ بیان مسئله

با افزایش نگرانی ها در مورد آلودگی محیط زیست، تجمع ضایعات پلاستیک ها به اقدام فوری نیاز دارد. بسته بندی های پلاستیکی در تجمع ضایعات پلاستیکی در محیط نقش اساسی دارند. افزایش نگرانی های عمومی

¹ Griffin

² interference

³ blended

نسبت به کاهش فضای محل دفن زباله‌ها و تجمع زباله‌ها بر روی زمین، توسعه پلاستیک‌های تخریب پذیر را افزایش داده است. تولید پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر به عنوان راه حلی برای حل مشکل ضایعات بسته‌بندی پیشنهاد شده‌اند.

بنابراین، در سال‌های اخیر توجه زیادی در تولید و استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر با هدف اصلی جایگزین کردن پلاستیک‌های زیست تخریب ناپذیر مخصوصاً پلاستیک‌های استفاده شده در بسته‌بندی، به وجود آمده است. با وجود اینکه، این پلیمرها خواص لازم را دارند و می‌توانند برای تولید محصولات زیست تخریب پذیر به کار روند، اما به دلیل قیمت بالای برخی از آنها به طور گسترده مورد استفاده قرار نگرفته‌اند. این گونه پلیمرهای زیست تخریب پذیر از قبیل سلولز، کیتین، کیتوسان ۴ تا ۶ برابر گرانتر از پلی اتیلن و پروپیلن هستند. تلاش‌های بسیاری بر روی استفاده از بیوپلیمرهای طبیعی ارزان مانند نشاسته صورت گرفته است که کاملاً زیست تخریب پذیر می‌باشد. با این وجود به دلیل خواص ضعیف، این پلیمر به تنهایی برای استفاده گسترده در صنایع پلاستیک مناسب نیست.

افزودن نشاسته به عنوان یک پرکننده به پلی اتیلن، زیست تخریب پذیری محصول تولید شده را افزایش خواهد داد که برای صنعت بسته‌بندی مناسب است. بسیاری از تحقیقات بر روی مخلوط کردن نشاسته با پلی اتیلن سبک برای تولید پلیمرهای زیست تخریب پذیر متمرکز شده است. نشاسته ذرت به دلیل خواص زیست تخریب پذیری کامل و قیمت پایین تولید، به عنوان انتخاب مناسبی برای توسعه پلیمرهای زیست تخریب پذیر به کار رفته است.

افزودن مقدار زیاد نشاسته به پلی اتیلن، زیست تخریب پذیری بیوفیلم‌های LDPE - نشاسته را افزایش خواهد داد. نشاسته، مستعد حمله میکروارگانیزم‌هاست. بنابراین، زمانی که این مواد در محیط رها می‌شوند، میکروارگانیزم‌ها نشاسته را مصرف می‌کنند بطوریکه موادی پر از حفره تشکیل می‌شود. این حالت، تجزیه آسانتر مواد به قطعات کوچکتر را ممکن می‌سازد. همچنین مساحت سطح کلی در برابر نفوذ اکسیژن افزایش می‌یابد. در نتیجه، اکسیداسیون پلی اتیلن آسانتر می‌شود [۹].

افزایش مقدار نشاسته باعث کاهش در استحکام کششی و ازدیاد طول در شکست می‌شود. این کاهش، از چسبندگی ضعیف بین نشاسته و پلی اتیلن سبک به دلیل اختلاف در قطبیت آنها ناشی می‌شود. نشاسته به دلیل دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل، پلیمری آبدوست است و در مقابل، پلی اتیلن آبگریز می‌باشد. بنابراین، مخلوط^۱های پلی اتیلن - نشاسته، امتزاج ناپذیر هستند [۱۰]. عدم سازگاری باعث کاهش خواص مکانیکی آنها می‌گردد. برای

^۱ blend

بهبود سازگاری این مواد و تقویت چسبندگی بین سطحی و در نتیجه خواص آنها، تلاش‌های بسیاری برای اصلاح نشاسته یا پلی اتیلن انجام گرفته است [۱۱، ۱۲]. همچنین استفاده از نرم‌کننده^۱ برای بهبود پراکنش ذرات نشاسته در ماتریس پلی اتیلن و افزایش چسبندگی بین سطحی PE و نشاسته مورد توجه واقع شده است. افزایش کمک‌کننده-های فرآیندی توانایی ماده برای فرآورش را نیز افزایش می‌دهند.

به طور کلی، موادی مانند گلیسیرول، سوربیتول، پلی (اتیلن گلیکول) و غیره برای نرم کردن نشاسته به کار می‌روند. استفاده از نرم‌کننده باعث تولید یک ماده رابری با خواص بهتر از نشاسته خالص در کاربردهای مختلف می‌شود. نشاسته اصلاح شده، به عنوان نشاسته گرمانرم (TPS)^۲ شناخته می‌شود. اصلاح شامل شکست ساختار دانه‌ای^۳ نشاسته با استفاده از نرم‌کننده‌ها در دما و برش بالا است. در اثر نرم کردن، ساختار نیمه بلوری نشاسته و شکل دانه‌ای آن از بین رفته و دانه‌های آن متورم می‌شوند [۱۳]. اما به دلیل اینکه هیچ برهمکنشی بین نرم‌کننده و پلی اتیلن رخ نمی‌دهد، نرم‌کننده به تنهایی نمی‌تواند خواص بین سطحی نشاسته و پلی اتیلن را بهبود دهد. چسبندگی بین سطحی پلی اتیلن و نشاسته می‌تواند با افزودن سازگارکننده افزایش یابد. بنابراین، استفاده از سازگارکننده به دلیل کاهش تنش بین سطحی و افزایش چسبندگی بین پلی اتیلن و نشاسته باعث بهبود خواص مکانیکی مخلوط‌های پلی اتیلن - نشاسته می‌شود [۱۴]. اخیراً توجه زیادی در استفاده از پلیمرهای حاوی گروه‌های واکنش پذیر (مثلاً مالئیک انیدرید) به عنوان سازگارکننده به وجود آمده است. مشخص شده است که گروه‌های انیدرید موجود در سازگارکننده می‌تواند با گروه‌های هیدروکسیل نشاسته واکنش دهند و پیوند شیمیایی به وجود آورند که باعث بهبود پراکنش نشاسته و افزایش چسبندگی بین سطحی فازها و در نتیجه تقویت خواص مکانیکی مخلوط‌ها گردد [۱۵].

یکی از مهم‌ترین پیشرفت‌ها در زمینه پلیمر، ورود فناوری نانو به این عرصه است. تولید نانو کامپوزیت‌های پلیمر - سیلیکات لایه‌ای^۴، یکی از جدیدترین پیشرفت‌ها در فناوری پلیمر به شمار می‌آید. تولید پلیمرهای نانو کامپوزیتی روز به روز گسترش پیدا کرده و طی سال‌های اخیر استفاده از سیلیکات‌های لایه‌ای در فیلم‌های زیست تخریب پذیر نیز مورد توجه قرار گرفته است. فیلم‌های حاصل از ترکیب نانومواد زیست پلیمرها یا به اصطلاح نانو کامپوزیت‌های زیست پلیمری خواص کاربردی مطلوب‌تری نشان می‌دهند که مهم‌ترین آنها افزایش استحکام مکانیکی و کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب است. افزایش بازدارندگی در برابر نفوذ گازها، افزایش

¹ plasticizer

² thermoplastic starch

³ granular

⁴ layered silicate

کارایی فیلم در استفاده به عنوان بسته‌بندی فعال، افزایش مقاومت گرمایی ماده بسته‌بندی و ایجاد شفافیت و بهبود خواص ظاهری فیلم از دیگر مزایای نانو کامپوزیت‌های زیست پلیمری است [۱۶].

مونت موریلونیت (MMT)^۱، رایج‌ترین سیلیکات لایه‌ای است که به دلیل قیمت مناسب، دسترسی آسان و سازگاری با محیط زیست در تولید نانو کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. افزودن مقادیر کمی از MMT می‌تواند بسیاری از خواص فیزیکی و شیمیایی فیلم نشاسته را بهبود دهد [۱۷].

پلیمرهای گوناگونی در تشکیل نانو کامپوزیت‌های پلیمر-سیلیکات لایه‌ای برای بهبود خواص پلیمرهای اصلی از پلیمرهای سنتزی غیر زیست تخریب پذیر مانند نایلون [۱۸]، پلی استیرن [۱۹]، پلی پروپیلن [۲۰]، تا پلیمرهای طبیعی مانند پلی لاکتید اسید [۲۱] و پلی کاپرولاکتون [۲۲] مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

نانو کامپوزیت‌های نشاسته با پلیمرهای سنتزی مانند پلی (وینیل الکل) [۲۳]، پلی اتیلن سنگین (HDPE) [۲۴] و پلی اتیلن بر پایه کاتالیزورهای متالوسنی [۲۵] تهیه شده و خواص آنها مورد مطالعه قرار گرفته است. تهیه و مطالعه خواص نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک نیز قبلاً مورد توجه بوده است [۲۶]. اما گزارشی درباره تولید نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم وجود ندارد. از طرف دیگر مطالعه زیادی درباره بررسی خواص رئولوژیکی نانو کامپوزیت‌های نشاسته - پلیمر سنتزی گزارش نشده است.

به دلیل پیچیدگی فرآیند اکستروژن، استخراج مدل ریاضی دقیق و مناسبی برای توصیف این فرآیند به سادگی امکان پذیر نمی‌باشد. یک راهکار مناسب برای مدل‌سازی این فرآیند، استفاده از محاسبات نرم^۲ می‌باشد. منطق فازی^۳ و شبکه عصبی^۴ به عنوان اجزای اصلی محاسبات نرم، توانایی قابل توجهی در شناسایی سیستم‌های غیرخطی، مدل‌سازی فرآیندهای پیچیده و غیره دارا می‌باشند [۲۷، ۲۸]. اخیراً بر اساس ترکیب سیستم‌های استنتاج فازی و قابلیت یادگیری شبکه‌های عصبی مصنوعی، سیستم استنتاج فازی - عصبی تطبیقی^۵ (انفیس) به منظور مدل‌سازی و پیش‌گویی فرآیندهای پیچیده ارائه شده است. انفیس می‌تواند نگاهت^۶ ورودی - خروجی را بر اساس دانش بشری به صورت قوانین اگر - آنگاه^۷ فازی، و مجموعه داده‌های ورودی - خروجی برای آموزش شبکه‌های عصبی تشکیل دهد. مدل‌سازی فرآیند اکستروژن مخلوط‌ها و نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم،

¹ montmorillonite

² soft computing

³ fuzzy logic

⁴ neural network

⁵ Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System

⁶ mapping

⁷ If-Then

برای بررسی اثر عوامل فرآیندی و ترکیب درصد مواد بر خواص مکانیکی و رئولوژیکی این سیستم‌ها انجام گرفته است.

۳-۱ زمینه‌های کاری و مطالعاتی

زمینه‌های کاری و مطالعاتی در این پایان نامه به صورت زیر خلاصه می‌شوند:

- ۱- تهیه نشاسته ذرت گرمانرم (TPCS)^۱ با استفاده از یک مخلوط کن داخلی.
- ۲- تهیه مخلوط‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم با استفاده از اکسترودر تک ماریپچه.
- ۳- تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم - مونت موریلونیت اصلاح شده با مواد آلی با نام تجاری cloisite®15A، با استفاده از اکسترودر دوماریپچه.
- ۴- تهیه نمونه‌های استاندارد با استفاده از قالبگیری فشاری برای انجام آزمون‌های مختلف.
- ۵- تجزیه و تحلیل ساختار شیمیایی مخلوط‌های پلی اتیلن سبک و نشاسته گرمانرم با استفاده از طیف سنجی FTIR.
- ۶- بررسی خواص شکل‌شناسی^۲ مخلوط‌ها و نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش اشعه ایکس (XRD).
- ۷- بررسی خواص رئولوژیکی مخلوط‌ها و نانو کامپوزیت‌ها.
- الف) اندازه‌گیری مقدار شاخص جریان مذاب (MFI) برای تعیین میزان جریان پذیری آنها.
- ب) مطالعه رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها با استفاده از آزمون رئومتری.
- ۸- بررسی خواص مکانیکی مخلوط‌ها و نانو کامپوزیت‌ها.
- الف) اندازه‌گیری خواص کششی مانند استحکام کششی نهایی، درصد ازدیاد طول تا شکست، مدول کششی.
- ب) استحکام ضربه‌ای نسبی نمونه‌ها.
- ۹- اندازه‌گیری جذب آب نمونه‌ها.
- ۱۰- مقایسه نتایج بدست آمده از مدل سازی با استفاده از روش انفیس با نتایج تجربی.

^۱ Thermoplastic Corn Starch

^۲ morphology