

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ



دانشگاه آزاد اسلامی  
واحد شهرود  
دانشکده علوم پایه ، گروه مهندسی شیمی  
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد « M.Sc. »  
گرایش : مهندسی پلیمر

#### عنوان

تهیه آلیاژ ها و نانوکامپوزیت های آلیاژی پلی اتیلن سبک - پلی اتیلن سبک خنثی - نشاسته گرمانرم و  
بررسی مورفولوژی، خواص مکانیکی، رئولوژیکی و گرمایی آنها برای کاربردهای بسته بندی زیست  
تخریب پذیر

استاد راهنما :

دکتر حسن زارع علی‌آبادی

استاد مشاور :

دکتر نورالدین گودرزیان

نگارش :

رامک بخشی

تابستان ۱۳۹۲

## تقدیم به :

### پدر و مادرم

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم، پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته تا در سایه درخت پربار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار، مایه هستی ام بوده اند، دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگارانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند....

## **Summer 2013**

اینجانب بر خود وظیفه می دانم در کسوت شاگردی از زحمات ارزشمند اساتید محترم که با رهنمودهای بی دریغشان مشوق راهم بودند تقدیر و تشکر نمایم.  
از خداوند متعال بر ایمان سلامتی، موفقیت و همواره یاد دادن را مسئلت دارم.

## چکیده

در این پژوهش، خواص شکل شناسی، مکانیکی و گرمایی آلیاژ‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک پلی اتیلن سبک خطی- نشاسته گرمانترم (TPS) بررسی شده است. فیلم‌های آلیاژی حاوی مقادیر مختلف (۱۰-۳۰٪ وزنی) نشاسته گرمانترم و ۱۰٪ وزنی PE-g-MA به عنوان سازگارکننده، با استفاده از اکسترودر دو مارپیچه تهیه شدند. سپس با استفاده از دستگاه فیلم دمشی به فیلم‌هایی با ضخامت مشخص تبدیل شدند. آلیاژ پلی اتیلن سبک - پلی اتیلن سبک خطی (۳۰/۷۰) نیز به عنوان نمونه شاهد تهیه شده است. همچنین نمونه‌هایی حاوی نانوذرات سیلیکاتی با استفاده از نمونه آلیاژ انتخابی (حاوی ۱۰٪ نشاسته) و مقادیر مختلف (۱ تا ۳٪ وزنی) نانوذرات سیلیکاتی با نام تجاری Cloisite®15A از طریق فرآیند اکستروژن و با استفاده از اکسترودر دومارپیچه تهیه گردید و با استفاده از فیلم دمشی به فیلم‌هایی با ضخامت معین تبدیل شدند. اندازه‌گیری خواص مکانیکی، گرمایی و جذب آب همه نمونه‌ها با استفاده از روش‌های استاندارد انجام گرفت. نتایج اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب (MFI) آلیاژ‌ها نشان داد که با افزایش مقدار نشاسته، نمونه‌ها کاهش می‌یابد. در مورد نانوکامپوزیت‌ها نیز کاهش در MFI و در نتیجه افزایش در گرانروی ظاهري با افزایش مقدار نانوذرات مشاهده گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) آلیاژ‌ها بهبود پراکندگی ذرات نشاسته در ماتریس پلی اتیلن و افزایش چسبندگی بین فازها با افزودن ۱۰٪ نشاسته و در حضور PE-g-MA را تأیید کرد. پراش اشعه ایکس (XRD) نانوکامپوزیت‌ها، 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 نانوکامپوزیت‌ها ساختار بین لایه‌ای تشکیل شده است. خواص مکانیکی (از قبیل استحکام کششی نهایی، ازدیاد طول در نقطه شکست، مدول یانگ، استحکام ضربه‌ای نسبی و استحکام پاره گی) آلیاژ‌ها با افزایش مقدار نشاسته کاهش پیدا کرد اما با این وجود نمونه حاوی ۱۰٪ وزنی نشاسته گرمانترم، خواص مکانیکی مورد نیاز برای تهیه پلاستیک‌های بسته‌بندی یکبار مصرف را دارند. در مورد نانوکامپوزیت‌ها نیز افزایش در استحکام کششی نهایی و مدول یانگ و کاهش در ازدیاد طول در نقطه شکست و استحکام ضربه‌ای نسبی و نیز مقاومت پاره گی با افزایش مقدار Cloisite®15A بدست آمد. نتایج خواص گرمایی نیز نشان داد که افزودن نشاسته به آلیاژ LDPE/LLPE و نیز افزودن نانوذره خاک رس به آلیاژ حاوی ۱۰٪ نشاسته، اثر چشمگیری بر خواص گرمایی نمونه‌های مربوطه نداشته است. جذب آب آلیاژ‌ها با افزایش مقدار نشاسته و با گذشت زمان افزایش پیدا کرد. نتایج جذب آب نانوکامپوزیت‌ها نیز نشان داد که این نمونه‌ها

جذب آب کمتری نسبت به نمونه آلیاژ انتخابی داشته و همچنین با افزایش مقدار نانوذره، جذب آب آنها کاهش یافته است.

**کلمات کلیدی:** پلی اتیلن سبک، پلی اتیلن سبک خطی، نشاسته، آلیاژ، نانوکامپوزیت، خواص مکانیکی، خواص گرمایی، جذب آب.

## فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|------|-------|
| ۱    | چکیده |
| ۳    | مقدمه |

### فصل اول : کلیات

|    |                                 |
|----|---------------------------------|
| ۸  | ۱-۱ - مقدمه                     |
| ۹  | ۲-۱ - بیان مسئله                |
| ۱۲ | ۳-۱ - زمینه‌های کاری و مطالعاتی |

### فصل دوم : پیشینه‌ی تحقیق

|    |   |
|----|---|
| ۱۵ | ۱-۲ - مقدمه   |
| ۱۵ | ۱-۱-۱ - پلاستیک‌ها و محیط زیست                        |
| ۱۸ | ۱-۱-۲ - مواد زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته           |
| ۱۹ | ۱-۱-۳ - آلیاژ‌های زیست تخریب پذیر پلی اتیلن - نشاسته  |
| ۲۰ | ۱-۴ - نانوکامپوزیت‌های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته |
| ۲۳ | ۲-۱ - مروری بر کارهای پژوهشی انجام شده                |
| ۲۳ | ۲-۱-۱ - فرآورش آلیاژ‌های پلی اتیلن - نشاسته گرمانزم   |
| ۲۵ | ۲-۱-۲ - روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته  |
| ۲۷ | ۲-۲ - هدف از انجام پروژه                              |

### فصل سوم : روش کار و تحقیق

|    |             |
|----|-------------|
| ۲۹ | ۱-۳ - مقدمه |
|----|-------------|

|    |   |
|----|---|
| ۲۹ | ۲-۳-۲- مواد   |
| ۲۹ | ۱-۲-۳- پلی اتیلن  |
| ۳۰ | ۲-۲-۳- نشاسته ذرت   |
| ۳۰ | ۳-۲-۳- گلیسیرول   |
| ۳۱ | ۴-۲-۳- مالئیک اندیرد پیوند خورده بر روی پلی اتیلن سبک (LDPE-g-MA) |
| ۳۱ | ۵-۲-۳- نانوذره سیلیکاتی (Cloisite®15A)                            |
| ۳۲ | ۳-۳-۳- دستگاه‌های آماده سازی و تهیه نمونه                         |
| ۳۲ | ۱-۳-۳- اکسترودر دو مارپیچه  |
| ۳۳ | ۲-۳-۳- اکسترودر دومارپیچه Dr.Collin                               |
| ۳۴ | ۳-۳-۳- دستگاه اکستروژن فیلم دمشی                                  |
| ۳۴ | ۴-۳-۳- آون  |
| ۳۵ | ۵-۳-۳- آون خلا  |
| ۳۶ | ۴-۴- آلياژ‌ها، نانوكامپوزیت‌ها و کدگذاری آنها                     |
| ۳۶ | ۱-۴-۳- تهیه نشاسته گرمائز   |
| ۳۶ | ۲-۴-۳- تهیه آلياژ‌های LDPE-LLDPE-TPS                              |
| ۳۸ | ۳-۴-۳- تهیه نانوكامپوزیتهای LDPE-LLDPE-TPS-Clay                   |
| ۳۸ | ۵-۳- دستگاه‌های انجام آزمون                                       |
| ۳۸ | ۱-۵-۳- طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)                      |
| ۳۹ | ۲-۵-۳- دستگاه پراش اشعه X   |
| ۴۱ | ۳-۵-۳- میکروسکوپ پیمایشگر الکترونی SEM                            |
| ۴۳ | ۴-۵-۳- پوشش ده طلا  |
| ۴۴ | ۵-۵-۳- میکروسکوپ انتقال الکترونی TEM                              |
| ۴۶ | ۶-۵-۳- اولترامیکروتوم جهت آماده سازی نمونه                        |
| ۴۸ | ۷-۵-۳- دستگاه Haze meter  |
| ۴۹ | ۸-۵-۳- دستگاه Glass meter   |
| ۴۹ | ۹-۵-۳- دستگاه Universal Testing Machine                           |
| ۵۰ | ۱۰-۵-۳- دستگاه Tear Resistance Test                               |
| ۵۱ | ۱۱-۵-۳- دستگاه DSC  |

|                                 |  |                 |
|---------------------------------|--|-----------------|
| 51                              | Falling weight impact  | ۱۲-۵-۳ - دستگاه |
| 52                              | MFI  | ۱۳-۵-۳ - دستگاه |
| 52                              |  | ۱۴-۵-۳ - جذب آب |
| 53                              | DMTA   | ۱۵-۵-۳ - دستگاه |
| فصل چهارم : بررسی و تحلیل نتایج |  |                 |
| 56                              |  | ۴-۱- مقدمه      |
| 56                              | ۴-۲- بررسی خواص آلیاژهای پلی اتیلن سبک - پلی اتیلن سبک خطی - نشاسته گرمانرم                          |                 |
| 56                              | ۴-۱-۲- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)  |                 |
| 58                              | ۴-۲-۲- شاخص جریان مذاب (MFI)   |                 |
| 58                              | ۴-۳-۲- مورفولوژی   |                 |
| 60                              | ۴-۴-۲- خواص مکانیکی  |                 |
| 63                              | ۴-۵-۲- خواص گرمایی   |                 |
| 65                              | ۴-۶-۲- رفتار جذب آب  |                 |
|                                 | ۴-۳- بررسی خواص نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - پلی اتیلن سبک خطی - نشاسته گرمانرم (LDPE-LLDPE-TPS) |                 |
| 66                              | ۴-۱-۳- پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ انتقال الکترونی (TEM)  |                 |
| 69                              | ۴-۲-۳- شاخص جریان مذاب (MFI)   |                 |
| 70                              | ۴-۳-۳- خواص مکانیکی  |                 |
| 75                              | ۴-۴-۳- خواص گرمایی   |                 |
|                                 | ۴-۵-۳- جذب آب نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - پلی اتیلن سبک خطی - نشاسته گرمانرم                    |                 |
| 77                              |  |                 |

|                                   |                  |  |
|-----------------------------------|------------------|--|
| فصل پنجم : نتیجه‌گیری و پیشنهادات |                  |  |
| 80                                | ۱-۵ - نتیجه‌گیری |  |
| 81                                | ۲-۵ - پیشنهادات  |  |

## فهرست جدول‌ها

| صفحه | عنوان  |
|------|--|
| ۵    | ۱. جدول : پلاستیک‌های عمدۀ و کاربرد آنها                               |
| ۱۶   | ۱-۲ . جدول : تولید مواد پلاستیکی در جهان و امریکا در سال‌های مختلف     |
| ۳۰   | ۱-۳ . جدول : خواص فیزیکی و مکانیکی پلی اتیلن سبک (LDPE)                |
|      | ۲-۳ . جدول : مشخصات نانوذره استفاده شده ۳۲                             |
|      | ۳-۳ . جدول : فرمولاسیون‌ها و کدگذاری آلیاژ‌های LDPE-LLDPE-TPS ۳۷       |
| ۳۸   | ۴-۳ . جدول : فرمولاسیون و کدگذاری نانوکامپوزیت‌ها                      |
| ۶۲   | ۱-۴ . جدول : تغییر مدول یانگ آلیاژ‌ها با افزایش مقدار نشاسته           |
| ۶۹   | ۲-۴ . جدول : فاصله صفحات و نوع ساختار نمونه‌های نانوکامپوزیتی توسط XRD |

## فهرست شکل ها

| صفحه | عنوان   |
|------|---|
| ۴    | ۱. شکل : استفاده عمده از پلاستیک ها   |
| ۱۹   | ۱-۱. شکل : ساختار شیمیابی نشاسته، a) واحد گلوکز ، b) آمیلاز، c) آمیلوپکتین  |
| ۲۱   | ۲-۱. شکل : ساختار مونت موریلولنیت   |
| ۲۲   | ۳-۱. شکل : نمایش شماتیک پراکندگی صفحات سیلیکات لایه ای به صورت (a) بلور های اولیه، (b) لایه ای متناوب و (c) پراکنشی |
| ۳۱   | ۱-۲. شکل : ساختار مولکولی LDPE-g-M  |
| ۳۱   | ۲-۲. شکل : ساختار مولکولی نانوذره Cloisite®15A  |
| ۳۲   | ۳-۲. شکل : نمایی از اکسترودر ZSK  |
| ۳۳   | ۴-۲. شکل : گرانول ساز اکسترودر ZSK  |
| ۳۳   | ۵-۲. شکل : اکسترودر Dr.Collin   |
| ۳۴   | ۶-۲. شکل : دستگاه Film Blowing  |
| ۳۵   | ۷-۲. شکل : آون  |
| ۳۵   | ۸-۲. شکل : آون خلاء   |
| ۳۷   | ۹-۲. شکل : نمایی از مانیتورینگ اکسترودر، در هنگام تهیه آمیزه ها   |
| ۳۷   | ۱۰-۲. شکل : گرانول های بسته بندی شده  |
| ۳۹   | ۱۱-۲. شکل : تصویر شماتیک دستگاه FTIR  |
| ۴۰   | ۱۲-۲. شکل : دستگاه XRDPhilips   |
| ۴۲   | ۱۳-۲. شکل : شمایی از طرز کار دستگاه SEM   |
| ۴۳   | ۱۴-۲. شکل : عکس هایی از دستگاه SEM  |
| ۴۴   | ۱۵-۲. شکل : دستگاه پوشش ده طلا  |
| ۴۶   | ۱۶-۲. شکل : دستگاه TEM  |
| ۴۷   | ۱۷-۲. شکل : شمایی از طرز کار دستگاه اولترامیکروتوم  |
| ۴۸   | ۱۸-۲. شکل : شمایی از روش رنگ کردن   |
| ۴۸   | ۱۹-۲. شکل : دستگاه HazeMeter  |

۴۹. شکل : دستگاه GlassMeter ۲۰-۳
۵۰. شکل : دستگاه Tensile Tester- Zwick Roell ۲۱-۳
۵۰. شکل : دستگاه Tearresistancetester – CEAST ۲۲-۳
۵۱. شکل : دستگاه DSC ۲۳-۳
۵۲. شکل : دستگاه Falling Weight Impact tester- CEAST ۲۴-۳
۵۲. شکل : دستگاه MFI ۲۵-۳
۵۳. شکل : عکس‌هایی از دستگاه تست DMTA ۲۶-۳
- ۱-۴ . شکل : طیف FTIR نمونه سازگار شده پلی اتیلن سبک - پلی اتیلن سبک خطی -  
نشاسته (%) در مقایسه با PE-g-MA ۵۷
- ۲-۴ . شکل : واکنش شیمیایی گروه‌های انیدرید سازگارکننده و گروه‌های هیدروکسیل نشاسته  
نشاسته گرمانرم با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر: (الف) LDPE/LLDPE، (ب) C10، (ج) C20، (د)  
۵۷
- ۳-۴ . شکل : مقادیر شاخص جریان مذاب آلیاژ‌ها بر حسب مقدار نشاسته  
۴-۴ . شکل : تصاویر SEM نمونه‌های آلیاژی پلی اتیلن سبک - پلی اتیلن سبک خطی -  
نشاسته گرمانرم با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر: (الف) LDPE/LLDPE، (ب) C10، (ج) C20، (د)  
۵۸
- ۵۹ . شکل : اثر مقدار نشاسته بر استحکام کششی نهایی آلیاژ‌ها C30
- ۶۰ . شکل : اثر مقدار نشاسته بر استحکام کششی نهایی آلیاژ‌ها
- ۶۱ . شکل : اثر مقدار نشاسته بر افزایش طول در نقطه شکست آلیاژ‌ها
- ۶۳ . شکل : اثر مقدار نشاسته بر مقاومت ضربه نسبی آلیاژ‌ها
- ۶۳ . شکل : اثر مقدار نشاسته بر استحکام پاره‌گی آلیاژ‌ها
- ۹-۴ . شکل : منحنی‌های DSC آلیاژ‌های مختلف؛ (الف) منحنی کریستالیزاسیون و  
(b) منحنی ذوب ۶۵
- ۱۰-۴ . شکل : جذب آب نمونه‌های افزایش مقدار نشاسته و با گذشت زمان ۶۶
- ۱۱-۴ . شکل : تصاویر پراش اشعه ایکس Cloisite®15A و نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک -  
پلی اتیلن سبک خطی - نشاسته گرمانرم حاوی مقادیر مختلف خاک رس ۶۸
- ۱۲-۴ . شکل : تصاویر TEM از نمونه‌های نانوکامپوزیتی ۶۸
- ۱۳-۴ . شکل : شاخص جریان مذاب نانوکامپوزیت‌های Cloisite®15A بر حسب مقدار ۷۰
- ۱۴-۴ . شکل : اثر مقدار Cloisite®15A بر استحکام کششی نهایی نانوکامپوزیت‌ها ۷۱
- ۱۵-۴ . شکل : تغییرات مدول یانگ نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک - پلی اتیلن سبک خطی -

- ۷۲ نشاسته گرمانرم با افزایش مقدار Cloisite®15A
- ۷۳ ۱۶-۴ . شکل : منحنی از دیاد طول تا نقطه شکست نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک \_ پلی اتیلن سبک خطی نشاسته گرمانرم بر حسب مقدار Cloisite®15A
- ۷۴ ۱۷-۴ . شکل : منحنی استحکام ضربه نسبی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک پلی اتیلن سبک خطی نشاسته گرمانرم بر حسب مقدار Cloisite®15A
- ۷۵ ۱۸-۴ . شکل : منحنی استحکام پاره‌گی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک پلی اتیلن سبک خطی - نشاسته گرمانرم بر حسب مقدار Cloisite®15A
- ۷۶ ۱۹-۴ . شکل : دمانگاشت های DSC نمونه‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با نمونه آلیاژی انتخابی: (الف) رفتار کریستالیزاسیون، (ب) رفتار ذوب
- ۷۷ ۲۰-۴ . شکل : تغییر جذب آب نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک \_ نشاسته گرمانرم با افزایش مقدار cloisite®15A و با گذشت زمان

## مقدمه

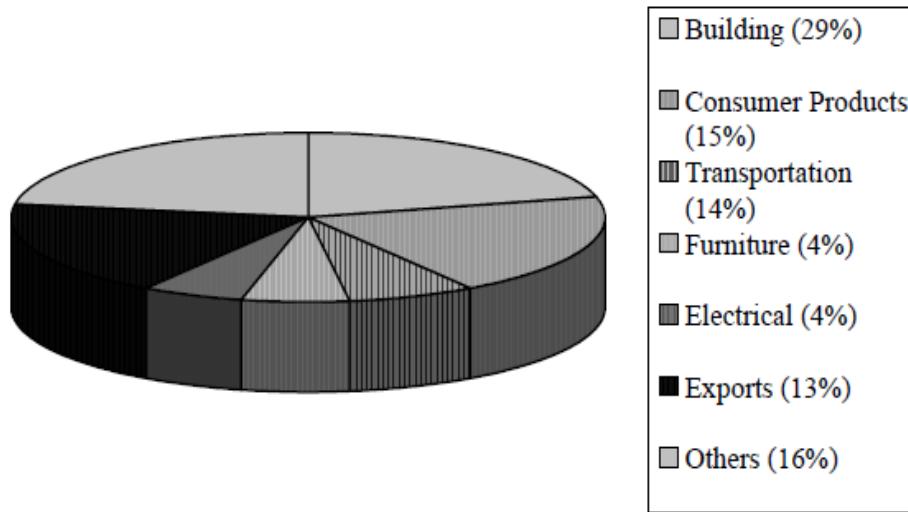
پلیمر های سنتزی از سال ۱۹۴۰ مورد توجه بسیاری واقع شده‌اند و صنایع مختلف به وسیله پلیمر های بر پایه مشتقات نفتی مانند پلی اتیلن (PE)، پلی پروپیلن (PP)، پلی استایرن (PS)، پلی (اتیلن تر فتالات) (PET)، پلی (وینیل کلراید) (PVC) و غیره دگرگون شده است. تنوع پلاستیک‌ها این امکان را می‌دهد که در کاربردهای مختلفی از اجزایی 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<sup>۱</sup> و تأمین خواص مورد نیاز آنهاست. شکل (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. برای مثال، کاربردهای زیاد پلاستیک‌ها در صنعت بسته‌بندی و عمر طولانی مدت آنها می‌تواند به مشکلات زیست محیطی جدی منجر شود. جدول (۱) پلیمر های گرماترمی<sup>۲</sup> را نشان می‌دهد که به طور گسترده در ساخت بطری‌ها و فیلم‌ها، مخازن، پوشش‌ها و بسته‌بندی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. 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. 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<sup>۳</sup>، به طور فزاینده‌ای به عنوان پلاستیک‌های بسته‌بندی به کار رفته‌اند [۲].

<sup>۱</sup> processing

<sup>۲</sup> thermoplastic

<sup>۳</sup> heat sealability



شکل(۱). استفاده عمده از پلاستیک‌ها.

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 بادوام 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<sup>۱</sup> نیستند. پلاستیک‌های سنتزی مانند پلی اتیلن و پلی پروپیلن نرخ عبور بخار آب بسیار کمی دارند، به طوریکه کاملاً زیست تخریب نپذیر<sup>۲</sup> هستند و بنابراین به آلودگی محیطی منجر می‌گردند که مشکلات زیست محیطی جدی را در پی خواهد داشت. پلی‌اولفین‌ها در محیط به وسیله میکروارگانیسم<sup>۳</sup>‌ها تخریب نمی‌شوند که به عمر طولانی مدت آنها در محیط زیست کمک می‌کند. از این رو، توجه بسیاری در افزایش زیست تخریب پذیری پلاستیک‌های سنتزی از مخلوط کردن<sup>۴</sup> آنها با پلیمر‌های طبیعی ارزان قیمت به وجود آمده است[۳].

<sup>۱</sup> biodegradable

<sup>۲</sup> non-biodegradable

<sup>۳</sup> microorganism

<sup>۴</sup> blending

## جدول(۱). پلاستیک‌های عده و کاربرد آنها.

| 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)                   | بطري‌ها، تيوب‌ها، لوله‌ها و عايق کاري |
| پلی استيرن (PS)، پلی پروپيلن (PP)، PVC                                   | مخازن، ظروف و کيسه‌ها                 |
| LLDPE ، LDPE<br>پلی يورتان (PUR)   | پوشش‌ها، عايق کاري، رنگ و 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<sup>۱</sup>‌ها تجزیه می‌گردد،  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  تولید می‌کنند. پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر موقعیت‌هایی برای کاهش ضایعات جامد شهری از طریق بازیافت زیستی به محیط زیست را فراهم کرده و می‌تواند جایگزین محصولات پلاستیکی سنتزی معمولی گردد. به علاوه بهتر است که این پلیمر‌های زیست تخریب پذیر برای حفظ محیط زیست در ابتدا از محصولات کشاورزی یا منابع تجدیدپذیر<sup>۲</sup> دیگر بدست آیند. بسیاری از مواد سنتزی مانند پلی اولفین‌ها به وسیله میکروارگانیسم‌ها در محیط تخریب نمی‌شوند که به طول عمر چند ساله آنها کمک می‌شود. زیست تخریب پذیری زمانی رخ می‌دهد که میکروارگانیسم‌هایی مانند باکتری و قارچ، پلیمر را در یک محیط هوایی<sup>۳</sup> و غیرهوایی<sup>۴</sup> تخریب کرده، کربن دی‌اکسید، متان و محصولات طبیعی دیگر از فرآیند تخریب بدست آید. بنابراین، زیست تخریب پذیری می‌تواند به صورت تبدیل اجزای یک پلیمر به کربن دی‌اکسید/متان، اجزای سلولی میکروبی و محصولات جانبی گوناگون به وسیله میکروارگانیسم‌ها بیان شود. میکروارگانیسم‌ها زنجیرهای پلیمری را می‌شکنند و از روش‌های مختلفی این مواد را مصرف می‌کنند [۴].

<sup>۱</sup> microorganism

<sup>۲</sup>renewable

<sup>۳</sup>aerobic

<sup>۴</sup>anaerobic

فصل اول

کلیات

## ۱-۱- مقدمه

پلی اتیلن(PE) یکی از پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر پر مصرف است و انواع مختلف آن به طور گستردگایی در بسیاری از زمینه‌ها مانند کشاورزی و فیلم‌های بسته‌بندی مورد استفاده قرار گرفته‌است. از میان آنها، LDPE و LLDPE در صنایع بسته‌بندی به طور گستردگایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. 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، جایگزین‌های مفیدی برای کاهش قیمت پلیمرهای زیست تخریب پذیر در بازار هستند. مخلوط کردن پلی اتیلن سبک با یک پلیمر طبیعی مانند نشاسته، حمله میکروارگانیسم‌ها به LDPE و LLDPE و یا مخلوط آنها را تسريع خواهد کرد. بنابراین، نشاسته انتخاب خوبی است، زیرا ماده‌ای ارزان قیمت و فراوان در بازار است بنابراین، قیمت تولید پلیمر زیست تخریب پذیر کاهش خواهد یافت.

بررسی پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته از سال ۱۹۷۰ توسط گریفین<sup>۱</sup> آغاز شده و تا به امروز در آزمایشگاه‌های سراسر جهان ادامه دارد. نشاسته، پایداری گرمایی مناسب با حداقل تداخل<sup>۲</sup> در خواص فرآیندی مذاب و کاهش کمی در کیفیت محصول را فراهم می‌کند. به دلیل زیست تخریب پذیری، در دسترس بودن و قیمت کم به عنوان انتخابی مناسب در کاربردهای مشخص مورد توجه قرار گرفته است. خواص فیزیکی بسیار خوب پلی اولفین‌ها نیز باعث شده به عنوان مواد بسته‌بندی و فیلم بسیار مفید باشند. تحقیقات نشان داده که ترکیب LDPE و LLDPE با ترکیبی از خواص مکانیکی مناسب بسته‌بندی (LLDPE) و فرآیندپذیری مطلوب (LDPE) کارایی بهتری نسبت به هریک به تنها یی نشان می‌دهد. بنابراین، فیلم‌های LDPE/LLDPE مخلوط شده<sup>۳</sup> با نشاسته، انتخاب بالقوه‌ای برای جایگزین شدن با گرمانرم‌های غیر زیست تخریب پذیر در کاربردهای بسته‌بندی است[۵].

<sup>۱</sup> Griffin  
<sup>۲</sup> Interference  
<sup>۳</sup> blended

## ۱- بیان مسئله

با افزایش نگرانی‌ها در مورد آلودگی محیط زیست، تجمع ضایعات پلاستیک‌ها به اقدام فوری نیاز دارد. بسته‌بندی‌های پلاستیکی در تجمع ضایعات پلاستیکی در محیط نقش اساسی دارند. افزایش نگرانی‌های عمومی 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 پلی‌اتیلن 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 پلی‌اتیلن‌ها، 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 پلی‌اتیلن سبک یا پلی‌اتیلن سبک خطی برای تولید پلیمر‌های زیست تخریب پذیر مرکز 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 مخلوط پلی‌اتیلن‌ها (LLDPE و LDPE)، زیست تخریب پذیری آنها را افزایش خواهد داد. نشاسته، مستعد حمله میکروارگانیسم‌های است. بنابراین، زمانی که این مواد در محیط‌رها می‌شوند، میکروارگانیسم‌ها 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 پلی‌اتیلن آسانتر می‌شود<sup>[۶]</sup>.

افزایش مقدار نشاسته باعث کاهش در استحکام کششی و ازدیاد طول در شکست می‌شود. این کاهش، از چسبندگی ضعیف بین نشاسته و پلی‌اتیلن‌ها 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<sup>۱</sup>های پلی اتیلن سبک - پلی اتیلن سبک خطی- نشاسته، امتزاج ناپذیر هستند. عدم سازگاری باعث کاهش خواص مکانیکی آنها می‌گردد. برای 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[۷, ۸]. همچنین استفاده از نرمکننده<sup>۲</sup> برای بهبود پراکنش ذرات نشاسته در ماتریس پلی اتیلن و افزایش چسبندگی بین سطحی پلی اتیلن‌ها و نشاسته مورد توجه واقع شده است. افزایش کمک کننده‌های فرآیندی توانایی ماده برای فرآورش را نیز افزایش می‌دهند.

به طور کلی، موادی مانند گلیسیرون، 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)<sup>۳</sup> شناخته می‌شود. اصلاح شامل شکست ساختار دانه‌ای<sup>۴</sup> نشاسته با استفاده از نرمکننده‌ها در دما و برش بالا است. در اثر نرم کردن، ساختار نیمه بلوری نشاسته و شکل دانه ای آن از بین رفته و دانه‌های آن متورم می‌شوند. اما به دلیل اینکه هیچ برهمکنشی بین نرمکننده و پلی اتیلن‌ها رخ نمیدهد، نرمکننده به تنهایی نمی‌تواند خواص بین سطحی نشاسته و پلی اتیلن را بهبود دهد. چسبندگی بین سطحی پلی اتیلن‌ها و نشاسته می‌تواند با افزودن سازگارکننده افزایش یابد. بنابراین، استفاده از سازگارکننده به دلیل کاهش تنش بین سطحی و افزایش چسبندگی بین پلی اتیلن‌ها و نشاسته باعث بهبود خواص مکانیکی آلیاژ‌های پلی اتیلن سبک - پلی اتیلن سبک خطی- نشاسته می‌شود. اخیراً توجه زیادی در استفاده از پلیمرهای حاوی گروههای واکنش پذیر (مثلًا مالئیک اندرید) به عنوان سازگارکننده به وجود آمده است. مشخص شده است که گروههای اندرید موجود در سازگارکننده می‌توانند 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 آلیاژ‌ها گردد[۹, ۱۰].

یکی از مهمترین پیشرفت‌ها در زمینه پلیمر، ورود فناوری نانو به این عرصه است. تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمر- سیلیکات لایه‌ای<sup>۵</sup>، یکی از جدیدترین پیشرفت‌ها در فناوری پلیمر به شمار می‌آید. تولید پلیمرهای نانوکامپوزیتی روز به روز گسترش پیدا کرده و طی سال‌های اخیر استفاده از

<sup>۱</sup> blend

<sup>۲</sup> plasticizer

<sup>۳</sup> thermoplastic starch

<sup>۴</sup> granular

<sup>۵</sup> layered silicate