

Biodegradability of the Blend of High Density Polyethylene and Poly(lactic acid) Disposable Packages Flake

Elahe Baghi Neirizi¹ and Mohammad Ali Tavanaie^{2*}

1. Polymer Engineering Department, 2 Textile Engineering Department; Faculty of Engineering, Yazd University, P.O. Box: 89195-741, Yazd, Iran

Received: 1 March 2015, accepted: 27 September 2015

ABSTRACT

One of the major concerns of using a non-biodegradable polymer product is its disposal at the end of its life cycle. Development of biodegradable plastics promises an alternative solution to combat this problem. Blending of poly(lactic acid) with non-biodegradable polymers is a practical and economical method for modifying the biodegradability properties of non-biodegradable polymers. In this study, soil biodegradability of the blends of high density polyethylene (HDPE) and variable amounts of recycled poly(lactic acid) (r-PLA) plastic flakes at 0, 5, 10, 20, 30, 40 and 50 wt% was studied. The behavior of the force-elongation profile of the blends having r-PLA content of lower than 30 wt% was approximately the same as that of pure HDPE while, it was completely different for the other blends. Tearing force and elongation-at-yield-point of the blends films with the 20 to 50 wt% r-PLA were decreased significantly after 60 days of soil biodegradability test. Morphological study showed that biodegradability of the blend films at surface of the samples (deep pores and grooves) was increased with extended biodegradability time and higher r-PLA content, while, this variation was significant for the blend films of more than 20 wt% r-PLA content. Thermal properties evaluation by differential scanning calorimetry (DSC) curves indicated that the glass transition temperature and enthalpy peaks during the heating stage were eliminated with increasing the biodegradability testing time. Also, reduction in the crystallinity degree of the r-PLA component with increasing the biodegradability testing time coincided with the earlier results.

Keywords:

high density polyethylene,
recycled poly(lactic acid),
biodegradability,
mechanical properties,
morphological properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ma.tavanaie@yazd.ac.ir

مطالعه زیست تخریب پذیری فیلم آمیخته پلی اتیلن پرچگالی و پرک ظروف یک بار مصرف پلی لاکتیک اسید

الهه باغی نیری^۱، محمدعلی توانایی^{۲*}

یزد، دانشگاه یزد، مجتمع فنی و مهندسی، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵
۱- دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، ۲- دانشکده مهندسی نساجی

دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۱۰، پذیرش: ۱۳۹۴/۷/۵

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۱،
صفحه ۴۳-۲۷، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

از مشکلات اصلی استفاده از پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر باقی ماندن آن‌ها در چرخه زیستی پس از مصرف است. توسعه پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر راه حل خوبی برای این مشکل است. اختلاط پلی لاکتیک اسید با پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر می‌تواند روش کاربردی و اقتصادی برای اصلاح خواص زیست تخریب پذیری پلیمرهای تجزیه ناپذیر باشد. در این پژوهش، زیست تخریب پذیری فیلم‌های آمیخته از پلی اتیلن پرچگالی (HDPE) و پرک ظروف پلاستیکی پلی لاکتیک اسید (r-PLA) با درصدهای مختلف جزء r-PLA از ۰ تا ۵۰٪، شامل ۰، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰٪ مطالعه شد. زیست تخریب پذیری در خاک، خواص مکانیکی و گرمایی (گرماسنجی پویایی تفاضلی)، چگالی و شکل‌شناسی فیلم‌های آمیخته، ارزیابی شد. رفتار منحنی‌های نیرو-ازدیاد طول آمیخته‌های دارای مقادیر کمتر از ۳۰٪ r-PLA، تقریباً شبیه به HDPE خالص بود، درحالی که برای سایر نمونه‌ها، رفتار یاد شده کاملاً تغییر یافت. همچنین، نیروی پارگی و ازدیاد طول تا نقطه تسلیم فیلم‌های دارای ۲۰٪ تا ۵۰٪ r-PLA پس از ۶۰ روز از آزمون زیست تخریب پذیری در خاک، به طور چشمگیری کاهش یافت. مطالعه شکل‌شناسی فیلم‌های آمیخته نیز نشان داد، با افزایش زمان باقی ماندن زیر خاک و مقدار جزء r-PLA در آمیخته، مقدار تخریب (خلل و فرج و شیارهای عمیق) در سطح نمونه‌ها افزایش می‌یابد که در فیلم‌های با مقادیر بیشتر از ۲۰٪ از جزء r-PLA، این تغییرات شایان توجه بود. دمانگشت‌های گرماسنجی پویایی تفاضلی نیز نشان داد، در زیست تخریب پذیری با گذشت زمان، قله‌های مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای و آنتالپی تبلور حین گرمایش حذف می‌شوند. همچنین، کاهش مقدار بلورینگی جزء r-PLA در ساختار آمیخته‌ها، پس از آزمون زیست تخریب پذیری، نتایج قبل را تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن پرچگالی،
ضایعات پلی لاکتیک اسید،
زیست تخریب پذیری،
خواص مکانیکی،
خواص شکل‌شناسی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

ma.tavanaie@yazd.ac.ir

مقدمه

افزایش تجمع مواد پلاستیکی زیست تخریب ناپذیر به ویژه آن ها که برای ظروف یکبار مصرف کاربرد دارند، مخرب اکوسیستم زمین و عامل نگران کننده ای هستند [۱،۲]. سوزاندن این زباله های پلاستیکی همیشه مقدار زیادی کربن دی اکسید تولید می کند که به گرم شدن کره زمین منجر می شود. در برخی موارد گازهای سمی تولید شده موجب آلودگی جهانی می شود. از سوی دیگر، مناسب نبودن محل دفن زباله ها است [۲]. همچنین، پلاستیک های زیست تخریب پذیر نیز برای تجزیه شدن در طبیعت باید ماه ها در معرض دمای زیاد، رطوبت و اکسیژن قرار گیرند که چنین شرایطی فقط در مراکز حرفه ای تولید کمپوست یافت می شود [۳]. نقطه ضعف دیگر مواد پلاستیکی زیست تخریب ناپذیر این است که زمین دارای منابع محدود سوخت های فسیلی است. به این دلایل، نیاز فوری به توسعه منابع تجدید پذیر، برپایه مواد سازگار با محیط، مواد پلیمری بی خطر (پلیمرهای زیستی)، به ویژه پلیمرهایی که در بسته بندی های کوتاه مدت، ظروف یکبار مصرف وجود دارد [۲].

پلیمرهای زیست تخریب پذیر برای تخریب توسط ریزجانداران هنگام مصرف طراحی شده اند. پیشرفت های زیادی در زمینه توسعه فرایندها و محصولات به دست آمده از پلیمرهایی مثل نشاسته، سلولوز و لاکتیک اسید به وجود آمده است [۳]. کمبود منابع نفتی همراه با وخیم تر شدن مستمر آلودگی های زیست محیطی موجب شده است تا پژوهش درباره پلیمرهای زیست تخریب پذیر مورد توجه پژوهشگران سراسر دنیا قرار گیرد.

پلی لاکتیک اسید (PLA) به عنوان یکی از شناخته شده ترین مواد زیست تخریب پذیر مطرح است. لاکتیک اسید در آغاز از نشاسته های گوناگون، قندها و نیز سایر مواد توده ای تهیه می شود با تخمیر زیستی تولید شده و در ادامه به روش شیمیایی به پلی لاکتیک اسید تبدیل می شود. PLA، شفافیت و مدول کشسانی زیادی دارد و می توان آن را به دلیل گرمانرم بودن همانند پلاستیک های مرسوم، فراوری کرد [۴]. استفاده از آمیخته های پلیمری، برای بهبود خواص و کارایی هریک از آن ها، از موضوعات مورد علاقه پژوهشگران بوده است [۵-۸]. Griffin [۹] برای اولین بار در ۱۹۷۳ آمیخته پلی اتیلن و پودر نشاسته را برای تولید کیسه های پلاستیکی ثبت کرد. کاربرد این مواد به عنوان جایگزین پلی اتیلن خالص در ابتدا باعث شد، بیشتر تولیدکننده های کیسه های پلاستیکی به سمت این مواد سوق پیدا کنند، اما با گذشت زمان، معایب آن ها از جمله رشد قارچ و کپک در بخش نشاسته آن، محدودیت هایی را ایجاد کرد.

جذب رطوبت زیاد و بوی نسبتاً نامطبوع و نیز استحکام ضعیف این

مواد سبب کاهش چشمگیر در رشد تولید کیسه های ساخته شده از آن شد. در نهایت، شفاف نبودن این کیسه ها و تولید گاز متان و گازهای گلخانه ای هنگام تجزیه شدن نیز دلیل مضاعفی برای محدود شدن گسترش این مواد و کیسه های حاصل از آن شد. بنابراین، اختلاط پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر با پلیمرهای زیست تخریب پذیر ساخت بشر که منشأ طبیعی دارند، می تواند گام مناسبی برای بهبود زیست تخریب پذیری محصولات پلاستیکی سنتزی (غیرطبیعی) باشد. با توجه به روند رو به رشد استفاده از پلاستیک های زیست تخریب پذیر، مانند PLA، به زودی جهان با حجم زیادی از ضایعات این پلاستیک مواجه می شود که روش های متداول بازیافت آن به شکل کود یا تبدیل به مونومر اولیه به ترتیب فرایندهایی کم ارزش و هزینه بر هستند. برای کاهش آلودگی محیط زیست به کمک انواع پلیمرهای مصنوعی، به ویژه پلی اولفین ها که مشکل اساسی هستند، ایده استفاده از ضایعات پلاستیکی ظروف یکبار مصرف PLA برای اختلاط با پلیمرهای پلی اولفینی (پلی پروپیلن) را در سال ۲۰۱۴ توانایی و محمودی [۱۰] گزارش کردند.

استفاده از این نوع ضایعات افزون بر کاهش آلودگی های محیط زیست موجب می شود، ماده ارزشمند و زیست تخریب پذیر PLA یکبار دیگر به چرخه تولید باز گردد و با هزینه هایی به مراتب کمتر از روش های مرسوم بازیافت PLA در بهبود برخی نقاط ضعف سایر پلیمرها استفاده شود، درضمن امکان عرضه محصولاتی جدید با خواص مدنظر را فراهم می سازد.

در زمینه آمیخته های زیست پایه که از اختلاط پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر با پلیمرهای زیست تخریب پذیر حاصل می شوند، پژوهشگران مختلف پژوهش هایی انجام داده اند [۱۱-۱۶]. از جمله آمیخته ها می توان به پلی اتیلن با پلی بوتیلن سوکسینات [۱۱،۱۲]، پلی اتیلن با نشاسته [۱۳،۱۴] و پلی اتیلن با سلولوز [۱۶] اشاره کرد. پژوهشگران زیادی نیز درباره خواص مکانیکی، زیست تخریب پذیری، گرماسنجی پویایی تفاضلی و مطالعه شکل شناسی با میکروسکوپ الکترونی آمیخته های پلی اولفینی و PLA مطالعه کردند [۱۷-۱۹].

Moura و همکاران [۱۷] در زمینه تهیه مواد زیست تخریب پذیر با استفاده از اکستروژن واکنشی در سال ۲۰۰۸ پژوهشی انجام دادند. در این پژوهش، پلی اتیلن پرچگالی (HDPE) با مواد پلیمری زیست تخریب پذیر، مانند PLA و پلی کاپرولاکتون (PCL) در اکسترودر دوپچی چرخشی آمیخته شد. نتایج خواص مکانیکی نشان داد، اضافه کردن PLA نرمی آمیخته را بهبود می بخشد، در حالی که PCL باعث افزایش ازدیاد طول تا پارگی و کاهش مدول یانگ می شود. در آمیخته HDPE/PCL زیست تخریب پذیری، کمی بهتر از

تجربی

مواد

گرانول استفاده شده، پلی اتیلن پرچگالی HDPE بود که از پتروشیمی تبریز با کد ۵۰۳۰ خریداری شد. شاخص جریان مذاب این محصول با وزنه ۲/۱۶ kg در دمای ۱۹۰°C، ۲/۲ g/10min بود که از آن به عنوان فاز ماتریس استفاده شد و دمای نرم شدن آن براساس آزمون ویکات نیز ۱۱۲°C گزارش شده است [۲۱]. دمای ذوب HDPE مصرفی به شکل فیلم تهیه شده در این پژوهش، براساس آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی، حدود ۱۳۰°C بود. از پرک های پلی لاکتیک اسید بازیافتی (r-PLA) حاصل از ظروف یکبار مصرف بسته بندی مواد غذایی به عنوان فاز پراکنده استفاده شد. این ظروف از شرکت Cuptainers آمریکا خریداری شد. مقدار MFI پرک های حاصل از آن پس از ۱۴ h خشک کردن در دمای ۸۲°C، با وزنه ۲/۱۶ kg و دمای ۱۹۰°C، ۶/۵ g/10min با درصد ضریب یکنواختی (۱/۳٪)، متوسط وزن مولکولی برحسب گرانروی، ۳۲۹۴۵ و دمای ذوب حدود ۱۶۰°C ارزیابی شد [۱۰]. شایان ذکر است، متوسط وزن مولکولی برحسب گرانروی پرک r-PLA پس از فرایند مذاب ریزی در دمای ۱۸۰°C برای بازیافت به شکل الیاف زیست تخریب پذیر، در پژوهش پیشین، با تنها حدود ۷٪ کاهش به مقدار ۳۰۵۷۶ تنزل یافت [۲۲]. این موضوع نشان می دهد، پرک ظروف تهیه شده از مقاومت قابل قبولی در دماهای زیاد برای فرایند مجدد برخوردارند. برای اطمینان از خلوص ساختار پلی لاکتیک اسید در ظروف تهیه شده آزمون های ^{13}C NMR و ^1H NMR انجام شد که حاکی از خلوص کامل پلی لاکتیک اسید بود [۱۰].

دستگاه ها و روش ها

HDPE/r-PLA با درصدهای مختلف HDPE/r-PLA (۵۰/۵۰، ۶۰/۴۰، ۷۰/۳۰، ۸۰/۲۰، ۹۰/۱۰، ۹۵/۵ و ۱۰۰/۰) در مخلوط کن داخلی Brabender ساخت آلمان در شرایط دمای ۱۸۰°C و سرعت ۱۰۰ rpm، آمیخته شدند. پیش از اختلاط، r-PLA به مدت ۲ h در دمای ۹۰°C درون گرم خانه قرار گرفت تا رطوبت آن از بین برود. سپس، برای تهیه فیلم ها مقدار مشخصی از آمیخته مذاب داخل دستگاه پرس Doctor.Colin ساخت آلمان قرار داده شد تا فیلم ها با ضخامت حدود ۱۲۰-۱۰۰ μm به دست آید. شرایطی که برای تهیه فیلم های آزمون زیست تخریب پذیری، بررسی خواص مکانیکی، گرماسنجی پویشی تفاضلی و مطالعه شکل شناسی به کمک میکروسکوپ الکترونی در نظر گرفته شد، در زیر به طور مختصر آورده

آمیخته HDPE/PLA بود. استفاده از PLA، خواص مکانیکی بهتری را در مقایسه با استفاده از PCL نشان می دهد، هر چند که PCL دارای زیست تخریب پذیری بهتری نسبت به PLA است.

Kumar و همکاران نیز [۱۸] اثر خاکستر زغال سنگ با ابعاد نانو (nano-flyash) را بر ترکیب PLA/HDPE روی خواص مکانیکی و گرمایی فیلم های بسته بندی مطالعه کردند. این پژوهشگران با اضافه کردن پلیمر تجزیه پذیر پلی لاکتیک اسید توانستند تجزیه پذیری HDPE را به حداقل برسانند. در این پژوهش، هدف مطالعه اثر nano-flyash بر آمیخته HDPE/PLA در اکسترودر دویچی چرخشی بوده است. نتیجه آزمون های مکانیکی نشان داد، آمیخته HDPE/PLA با ترکیب درصد ۹۰/۱۰ از بیشترین خواص مکانیکی برخوردار بوده است. همچنین، افزایش درصدی خاکستر زغال سنگ در آمیخته HDPE/PLA سبب بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و ویژگی های شکل شناسی شده است.

Mohd و همکاران [۱۹] در پژوهشی درباره PLA با PP و لاستیک طبیعی مایع (LNR) مطالعه کردند. آن ها نسبت هایی از PLA/PP (۹۰/۱۰) و PLA/PP/LNR (۹۰/۱۰/۱۰) را در مخلوط کن داخلی، ذوب و آمیخته کردند. خواص مکانیکی این ترکیبات مانند تنش- کرنش، خمش و ضربه مطالعه شد. آن ها دریافتند، زمانی که LNR به عنوان سازگارکننده به آمیخته اضافه می شود، ازدیاد طول تا شکست، خمش و استحکام ضربه ای در برابر ترک افزایش شایان توجهی می یابد. تصاویر به دست آمده از DSC و FTIR نشان داد، PLA/PP و PLA/PP/LNR اختلاط شایان توجهی نداشته اند.

با توجه به نبودن صنعت تولید پلی لاکتیک اسید (سال ۲۰۰۲ میلادی توسط شرکت Dow Chemicals)، استفاده مجدد از ظروف پلاستیکی یکبار مصرف پلی لاکتیک اسید از موضوعات جدید مورد توجه تولیدکنندگان این ماده تلقی می شود. تا جایی که شرکت صنعتی Purac در سال ۲۰۱۳، برنامه هایی برای بازیافت این پلیمر ارزشمند ارائه کرد و سعی در فرهنگ سازی بازیافت این پلیمر دارد [۲۰]. با توجه به این مهم و تعداد اندک مقالات و مستندات چاپی یا گزارش شده درباره آمیخته های مختلف پلیمرهای زیست تخریب پذیر با پلیمرهای زیست تخریب پذیر بازیافتی مصرفی در صنعت پلاستیک، در این مقاله تلاش شده است با استفاده از فرایند سبز و ضایعات پلاستیکی ظروف پلی لاکتیک اسید (r-PLA) در اختلاط با ماتریس HDPE، فیلم های پرسی تهیه شده و امکان تولید فیلم ها در ترکیب درصدهای مختلف بررسی شود. سپس با ارزیابی خواص مکانیکی، شکل شناسی و گرماسنجی پویشی تفاضلی افزون بر مطالعه خواص فیلم های آمیخته، زیست تخریب پذیری نمونه ها نیز بحث شود.

شده است:

- زمان پیش گرم کردن بدون فشار ۱۲۰ s،
- زمان قرار گرفتن نمونه زیر فشار ۱۵۰ bar، ۶۰ s و
- زمان سرد کردن ۶۰ s با فشار ۱۵۰ bar.

دما در تمام مراحل فرایند پرس روی ۱۹۰°C تنظیم شد. برای بررسی آزمون زیست تخریب پذیری، نمونه‌ها با ابعاد ۱۰×۱/۵ cm در شرایط ویژه زیر خاک قرار داده شد.

آزمون زیست تخریب پذیری در خاک

در این آزمون با توجه به استاندارد، AATCC Soil burial 30-2004 RA31، نمونه‌های فیلم با ابعاد ۱۰×۱/۵ cm تهیه شد. بستر خاکی مورد نیاز در ظرفی مناسب با عمق ۱۳ cm قرار گرفته و با افشاندن آب رطوبت کلی خاک به طور تدریجی، کنترل شد. نحوه قرار دادن نمونه‌ها در خاک بدین شکل بود که نمونه‌ها به طور افقی روی ۱۰ cm خاک و با فاصله حداقل ۱/۲ cm از یکدیگر چیده و سپس روی آن، با ۲/۵ cm از خاک، پوشانده شد. با توجه به نوع آزمون مطابق استاندارد، زمان آن می‌تواند بین ۲ تا ۱۶ هفته ادامه یابد. دمای اطراف نمونه نیز باید حدود ۱۱±۲۸°C ثابت بماند. نمونه‌ها پس از ۱۰، ۲۵، ۴۰، ۶۰، و ۹۰ روز ارزیابی شدند. برای ارزیابی بعدی ابتدا نمونه‌ها به آرامی از محیط خاک برداشته شدند. پس از شست و شوی کامل آن‌ها با آب، با دستمال خشک و پس از آن برای ایجاد شرایط تعادل با محیط به مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار گرفتند. سپس با اندازه‌گیری خواص مکانیکی، شکل‌شناسی و گرمایی، شرایط تخریب پذیری نمونه‌ها ارزیابی شد.

آزمون خواص مکانیکی

نمونه‌های زیر خاک قرار نگرفته و سایر نمونه‌ها پس از شستن کامل و خشک کردن، با استفاده از دستگاه خواص کششی ساخت شرکت SDL International/Shirley Development انگلستان ارزیابی شدند. سرعت کشش مطابق استاندارد ASTM D 882، روی ۶ mm/min تنظیم شد. نمونه‌ها میان دو فک دستگاه با فاصله‌ای حدود ۶۰ mm قرار گرفتند. برای هر نمونه، خواص مکانیکی برای پنج آزمون تکرار شد. استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی براساس این آزمون استخراج شد.

آزمون چگالی

چگالی نمونه‌های فیلم تهیه شده براساس استاندارد ملی ایران به شماره ۷۰۹۰ آزمون شد. چگالی سنج میله‌ای است که به دو سر آن دو محفظه وصل می‌شود. داخل یکی از این محفظه‌ها الکل و دیگری خالی است. مقداری از موادی که باید چگالی آن اندازه‌گیری شود،

داخل محفظه خالی گذاشته می‌شود و سپس آن را با ترازو وزن می‌کنند. نمونه از محفظه خارج شده و همین کار برای ظرفی که محتوی الکل است، تکرار می‌شود. با مقادیر وزن‌های به دست آمده و از معادله (۱) چگالی (g/cm³) محاسبه می‌شود:

$$\rho_{\text{mix}} = \frac{\rho_{\text{الکل}} \times m_{\text{هوا}}}{m_{\text{الکل}} - m_{\text{هوا}}} \quad (1)$$

ρ_{mix} چگالی آمیخته و m وزن نمونه در الکل و هوا را نشان می‌دهد. مقدار چگالی الکل در معادله ۰/۷۹۱۵ g/cm³ است. چگالی اسمی نمونه‌ها با توجه به معادله (۲) محاسبه شد:

$$\rho_{\text{mix}} = \phi_1 \rho_1 + \phi_2 \rho_2 \quad (2)$$

ρ_{mix} چگالی آمیخته و ϕ ترکیب درصد وزنی هر جزء را نشان می‌دهد.

گرماسنجی پویشی تفاضلی

آزمون گرمایی برای نمونه‌هایی که در زیر خاک قرار نگرفتند و برای نمونه‌هایی که پس از ۶۰ روز از زیر خاک بیرون آورده شدند، با دستگاه TA Instruments DSC مدل ۲۰۱۰ ساخت آمریکا بررسی شدند. نمونه‌ها در وزن‌های ۱۵-۲۰ mg آماده شدند. این روش برای محاسبه گرما یا دمای انجماد، تبلور و دمای انتقال شیشه‌ای استفاده می‌شود. آزمون در جو نیتروژن با سرعت گرمادهی ۵°C/min انجام شد. نمونه از دمای محیط تا ۱۷۰°C گرم و در مرحله بازگشت از ۱۷۰°C تا دمای محیط سرد شد. با استفاده از معادله (۳) [۱۰]، می‌توان درصد تبلور را برای هر یک از ترکیب درصد‌های مختلف محاسبه کرد:

$$X_c = \Phi_{r-PLA} \times \frac{\Delta H_{m r-PLA} - \Delta H_{CH r-PLA}}{\Delta H_{ref r-PLA}} + \Phi_{HDPE} \times \frac{\Delta H_{m HDPE}}{\Delta H_{ref HDPE}} \quad (3)$$

X_c درصد تبلور آمیخته، Φ ترکیب درصد وزنی هر جزء در آمیخته، ΔH_m آنتالپی ذوب هر جزء، ΔH_{CH} آنتالپی بلورینگی هنگام گرمایش برای جزء r-PLA و ΔH_{ref} آنتالپی نمونه ۱۰۰٪ بلوری برای هر جزء را نشان می‌دهد.

مطالعه شکل‌شناسی با میکروسکوپ الکترونی پویشی

شکل‌شناسی فیلم نمونه‌های در زیر خاک قرار نگرفته و فیلم‌های از خاک بیرون آورده شده با ترکیب درصد‌های مختلف در بازه زمانی

از بین رفتن تدریجی آن می شود. این تغییرات به دلیل افزایش فاصله میان زنجیرهای HDPE در مجاورت جزء r-PLA است که مکان مناسب برای نفوذ باکتری ها و تخریب جزء r-PLA را فراهم کرده است. زنجیرهای HDPE به دلیل بلندبودن و پیوندهای زیاد و اندروالسی بین مولکولی آن، تخریب پذیر نیستند، ولی با اضافه شدن r-PLA و تخریب این ماده، امکان قطعه قطعه شدن (defragmentation) جزء HDPE به وجود می آید.

شکل های ۸ و ۹ تغییرات تخریب پذیری در سطح مقطع عرضی نمونه ها پس از گذشت ۹۰ روز را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود، تخریب در نمونه فیلم آمیخته با مقدار ۱۰٪ جزء r-PLA به خوبی مشاهده می شود و در نمونه های ۳۰٪ تا ۵۰٪ از جزء پراکنده، تغییرات کاملاً نمایان و مؤید نتایج تغییرات سطحی نمونه ها در شکل های ۱ تا ۷ است.

مطالعه خواص مکانیکی و زیست تخریب پذیری فیلم های آمیخته

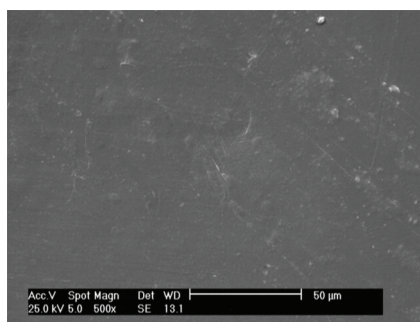
در جدول ۱ خواص مکانیکی فیلم های آمیخته پیش و پس از قرارگیری زیر خاک آمده است. خواص مکانیکی از جمله درصد ازدیاد طول تا نقطه تسلیم و استحکام کششی تا نقطه تسلیم نمونه ها بررسی شد. نمونه خالص HDPE دارای خواص مکانیکی بیشتری از سایر نمونه های آمیخته است. نتایج نشان داد، با افزایش درصد r-PLA در بستر HDPE، خواص مکانیکی تا ترکیب درصد ۶۰/۴۰ کاهش می یابد، اما در مقدار ۵۰٪ از r-PLA استحکام کششی تا نقطه تسلیم نسبت به نمونه پیشین افزایش یافت. این موضوع احتمال ایجاد وارونگی در آمیخته را تقویت می کند. در شکل ۱۰ با استفاده از روش شکل شناسی برای نمونه های آمیخته HDPE/r-PLA با ترکیب درصد ۵۰/۵۰، ۶۰/۴۰ و ۷۰/۳۰، وارونگی فازی در ترکیب درصد ۵۰٪ با ایجاد ساختار هم پیوسته به طور کامل تأیید می شود. همچنین وارونگی مطرح شده، با تغییرات چگالی حاصل در نمونه های تولید شده نیز قابل انطباق است. نتایج جدول ۲ تغییرات و چگالی نمونه ها را با افزایش مقدار r-PLA نشان می دهد. همچنین، چگالی اسمی آمیخته با افزایش درصد r-PLA که از معادله (۲) محاسبه شده، نیز در این جدول آمده است. ملاحظه می شود، همه آمیخته های HDPE/r-PLA با افزایش مقدار r-PLA در آمیخته چگالی افزایش می یابد. دلیل این افزایش، وجود r-PLA با چگالی بیشتر در بستر HDPE با چگالی کمتر است. نکته شایان توجه، تغییرات بسیار زیاد نمونه با مقدار ۵۰٪ از r-PLA در آمیخته است. همان طور که بیان شد، این تغییر گواه دیگری بر وارونگی آمیخته در نمونه با ترکیب درصد ۵۰/۵۰ HDPE/r-PLA است.

بیان شده، پس از شست و شو و خشک کردن، به کمک میکروسکوپ الکترونی مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند بررسی شد. ابتدا پس از آزمون مکانیکی، نمونه ها با اندازه ۴×۴ mm برش داده شدند. مواد نارسا پس از چسباندن معمولاً با لایه نازکی از طلا پوشش می یابد. ولتاژ استفاده شده ۲۵ Kv و بزرگ نمایی عکس ها ۵۰۰ X تنظیم شد. همچنین، برای مطالعه شکل شناسی مقاطع عرضی نمونه ها و تعیین وارونگی فازی از میکروسکوپ الکترونی مدل Vega ساخت شرکت Tescan جمهوری چک استفاده شد. برای تهیه تصاویر مقاطع عرضی، نمونه های فیلم در نیتروژن مایع شکسته شدند. برای تعیین وارونگی فازی ابتدا جزء پراکنده (r-PLA) با کلروفرم (به عنوان حلال) حکاکی شدند و پس از پوشش دهی با ذرات طلا برای افزایش رسانایی و تهیه تصاویر با کیفیت مطلوب استفاده شد. بزرگ نمایی و ولتاژ استفاده شده به ترتیب، ۳۰۰۰ برابر و ۲۰ kV تنظیم شد.

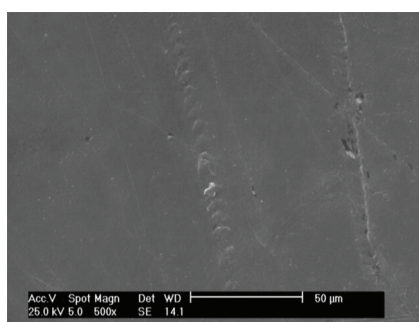
نتایج و بحث

مطالعه خواص شکل شناسی و زیست تخریب پذیری فیلم های آمیخته

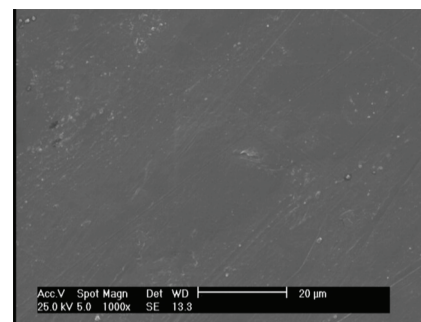
پلیمرهای HDPE و r-PLA در ترکیب درصدهای مختلف با هم آمیخته شدند. فیلم در این روش با استفاده از دستگاه پرس تهیه و تغییرات شکل شناسی آن بررسی شد. با توجه به شکل های ۱ تا ۷ تصاویر زیست تخریب پذیری سطحی نمونه ها در زمان های مختلف، ملاحظه می شود که در درصدهای کم از r-PLA (کمتر از ۲۰٪) با گذشت زمان ۹۰ روز تغییرات فاحشی در آمیخته حاصل نشد. این موضوع نشان می دهد، مولکول های r-PLA نفوذ قابل ملاحظه ای بر HDPE نداشته و نتوانسته اند بر زنجیرهای بلند این پلیمر اثر بگذارند. اما، در ترکیب درصدهای بیش از ۲۰٪ r-PLA تغییرات آمیخته به شکل محسوسی پس از گذشت ۴۰ روز ظاهر می شود. روند تغییرات زیست تخریب پذیری برای نمونه های دارای بیش از ۲۰٪ r-PLA بدین شکل بوده است که نمونه های دارای ۲۰٪ و ۳۰٪ از r-PLA از روز ۴۰ پس از قرارگیری زیر خاک تغییرات سطحی نشان دادند. در حالی که در نمونه های ۴۰٪ و ۵۰٪ از روز ۲۵ تغییرات فاحشی روی داد. این نکته شایان ذکر است، نمونه های متشکل از ۴۰٪ و ۵۰٪ از r-PLA در آمیخته HDPE/r-PLA به حد زیادی از زیست تخریب پذیری رسیده اند، تا جایی که تصاویر سطحی آن ها شیارها و حفره های بسیار عمیقی را نمایان ساخته اند. حفره های روی سطح نشان دهنده قابلیت حمله باکتری ها و ریزجانداران موجود در خاک بر ساختار متراکم فیلم آمیخته HDPE/rPLA است که باعث



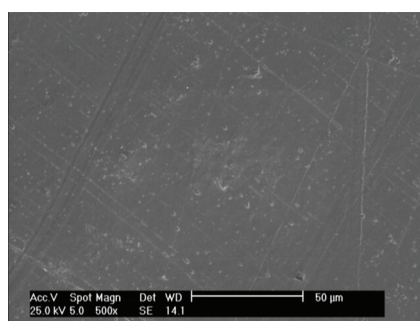
(الف)



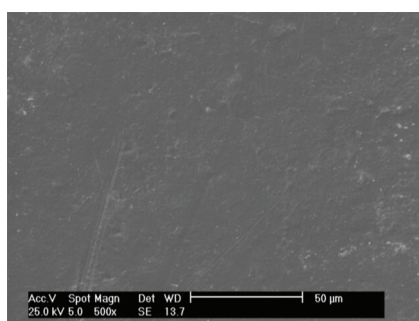
(ب)



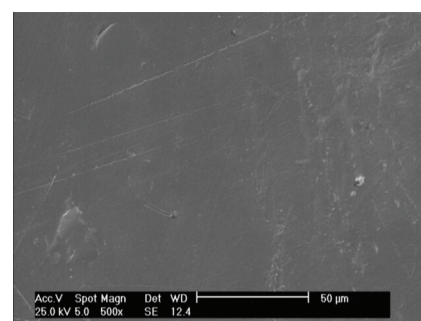
(ج)



(د)

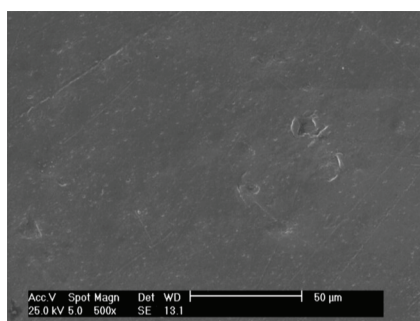


(هـ)

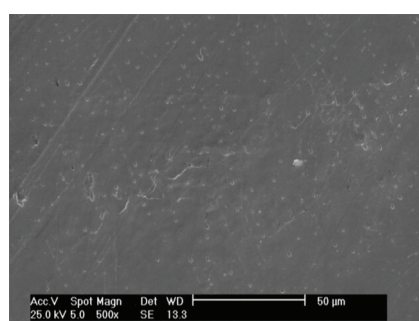


(و)

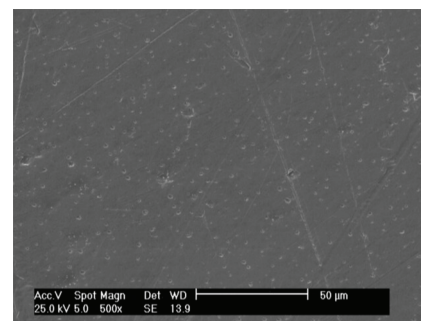
شکل ۱- تصاویر SEM آمیخته‌های HDPE/r-PLA با ترکیب درصد ۱۰۰/۰ در زمان‌های مختلف آزمون زیست تخریب پذیری در خاک: (الف) پیش از آزمون زیست تخریب پذیری، (ب) ۱۰ روز، (ج) ۲۵ روز، (د) ۴۰ روز، (هـ) ۶۰ روز و (و) ۹۰ روز.



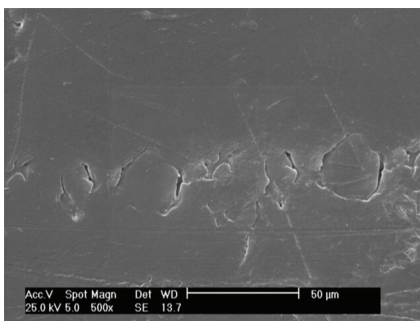
(الف)



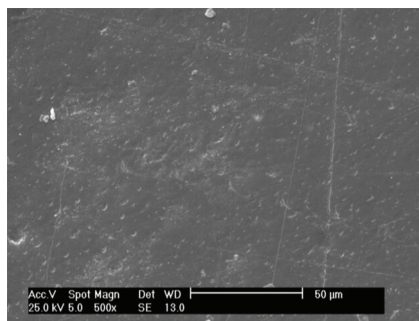
(ب)



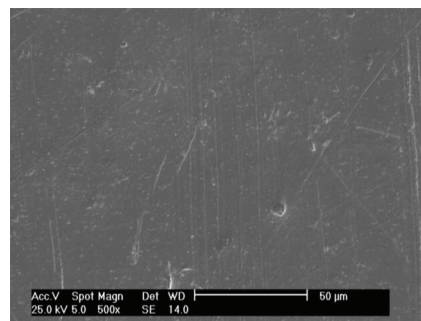
(ج)



(د)

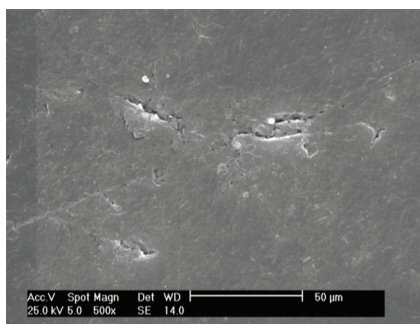


(هـ)

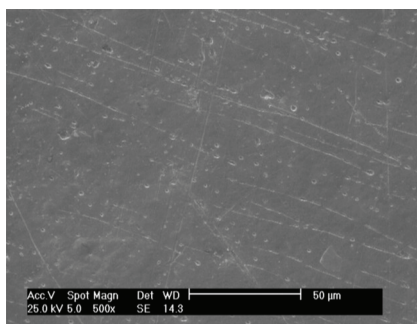


(و)

شکل ۲- تصاویر SEM آمیخته‌های HDPE/r-PLA با ترکیب درصد ۹۵/۵ در زمان‌های مختلف آزمون زیست تخریب پذیری در خاک: (الف) پیش از آزمون زیست تخریب پذیری، (ب) ۱۰ روز، (ج) ۲۵ روز، (د) ۴۰ روز، (هـ) ۶۰ روز و (و) ۹۰ روز.



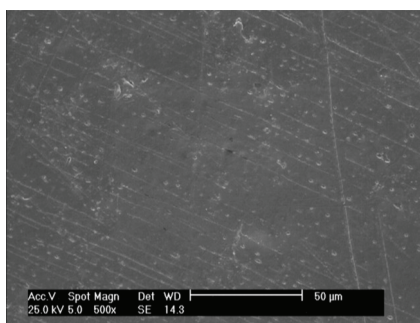
(الف)



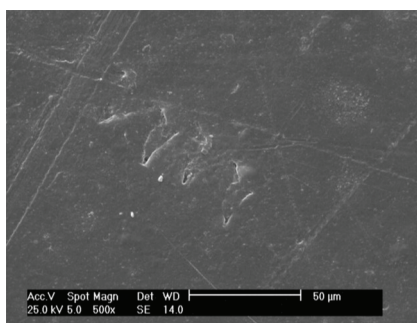
(ب)



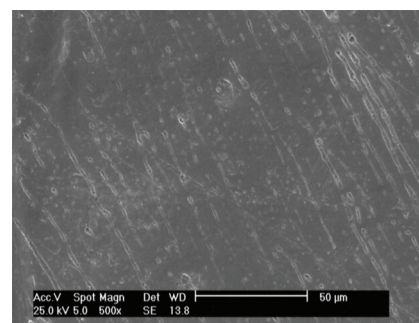
(ج)



(د)

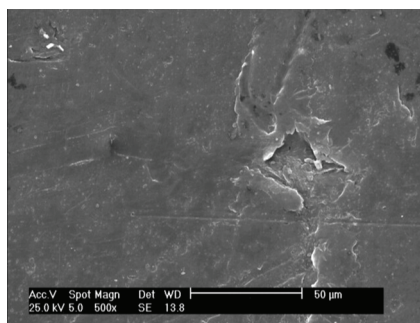


(هـ)

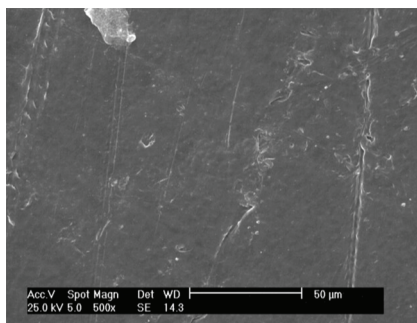


(و)

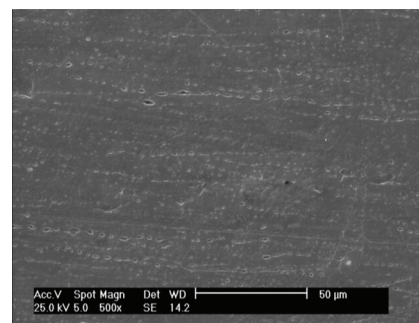
شکل ۳- تصاویر SEM آمیخته‌های HDPE/r-PLA با ترکیب درصد ۱۰/۹۰ در زمان‌های مختلف آزمون زیست تخریب پذیری در خاک: (الف) پیش از آزمون زیست تخریب پذیری، (ب) ۱۰ روز، (ج) ۲۵ روز، (د) ۴۰ روز، (هـ) ۶۰ روز و (و) ۹۰ روز.



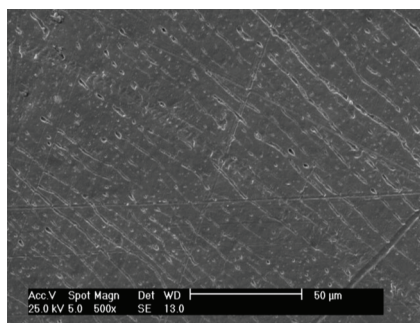
(الف)



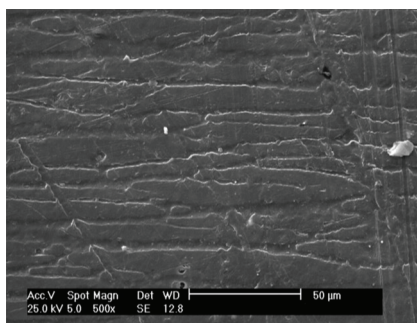
(ب)



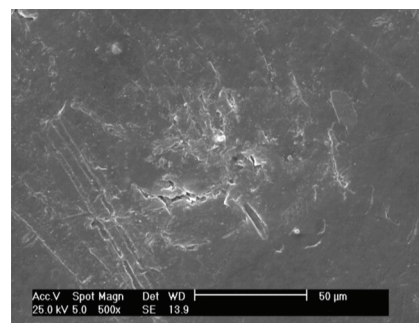
(ج)



(د)

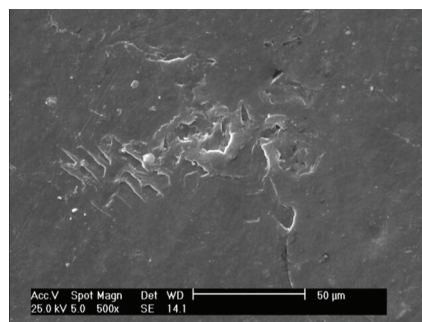


(هـ)

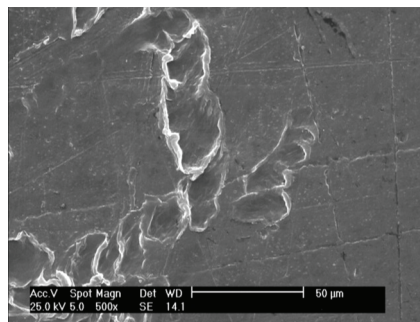


(و)

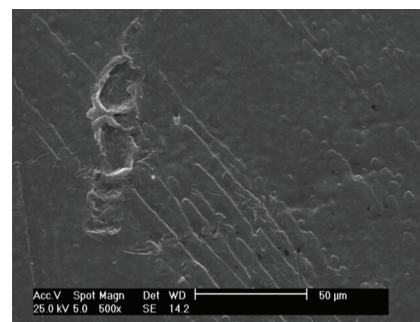
شکل ۴- تصاویر SEM آمیخته‌های HDPE/r-PLA با ترکیب درصد ۲۰/۸۰ در زمان‌های مختلف آزمون زیست تخریب پذیری در خاک: (الف) پیش از آزمون زیست تخریب پذیری، (ب) ۱۰ روز، (ج) ۲۵ روز، (د) ۴۰ روز، (هـ) ۶۰ روز و (و) ۹۰ روز.



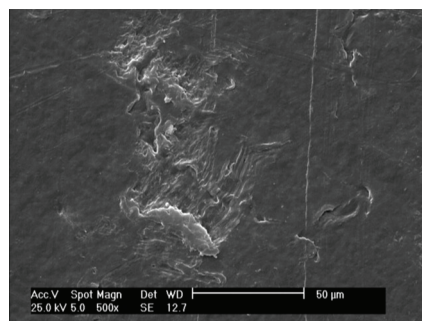
(الف)



(ب)



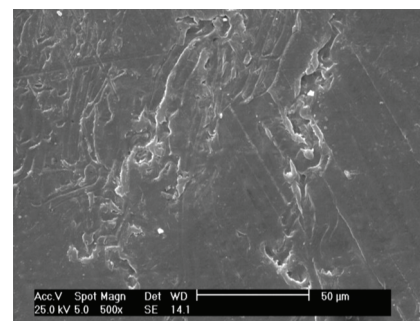
(ج)



(د)

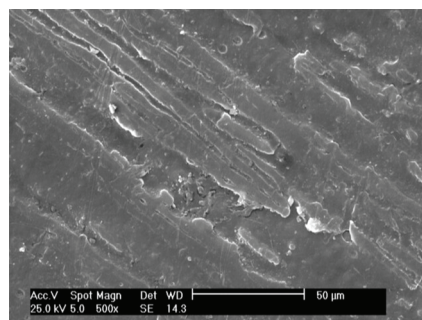


(هـ)

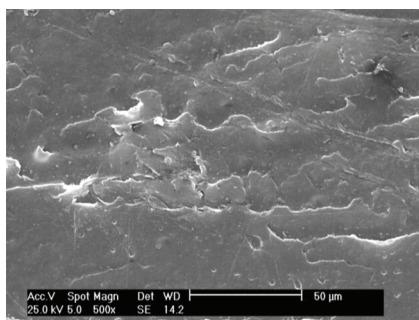


(و)

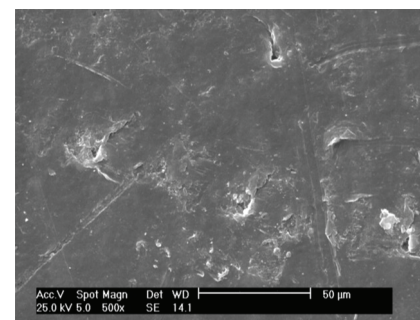
شکل ۵- تصاویر SEM آمیخته‌های HDPE/r-PLA با ترکیب درصد ۷۰/۳۰ در زمان‌های مختلف آزمون زیست تخریب پذیری در خاک: (الف) پیش از آزمون زیست تخریب پذیری، (ب) ۱۰ روز، (ج) ۲۵ روز، (د) ۴۰ روز، (هـ) ۶۰ روز و (و) ۹۰ روز.



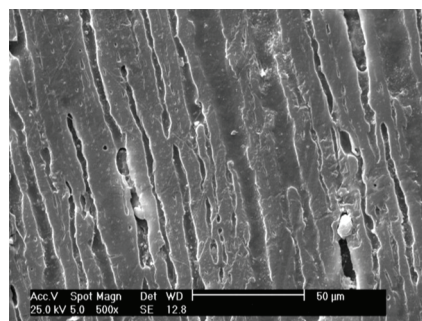
(الف)



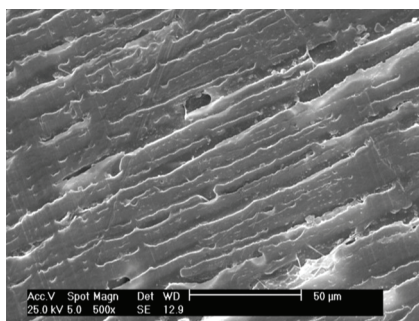
(ب)



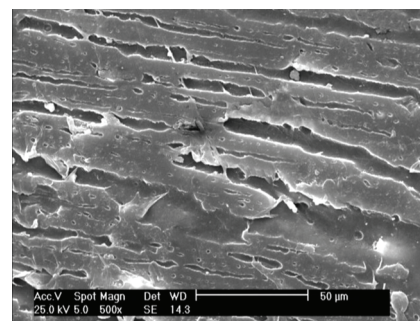
(ج)



(د)

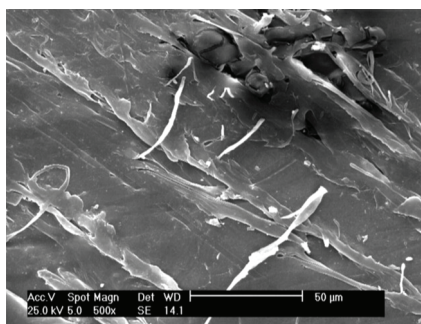


(هـ)

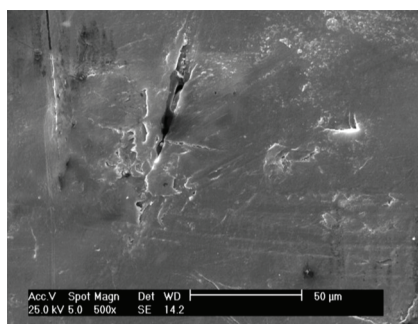


(و)

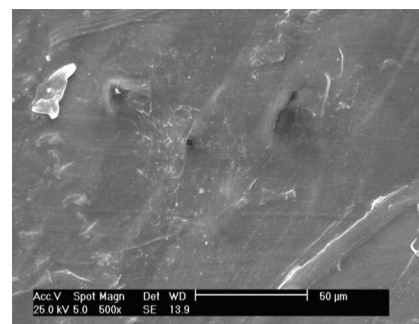
شکل ۶- تصاویر SEM آمیخته‌های HDPE/r-PLA با ترکیب درصد ۶۰/۴۰ در زمان‌های مختلف آزمون زیست تخریب پذیری در خاک: (الف) پیش از آزمون زیست تخریب پذیری، (ب) ۱۰ روز، (ج) ۲۵ روز، (د) ۴۰ روز، (هـ) ۶۰ روز و (و) ۹۰ روز.



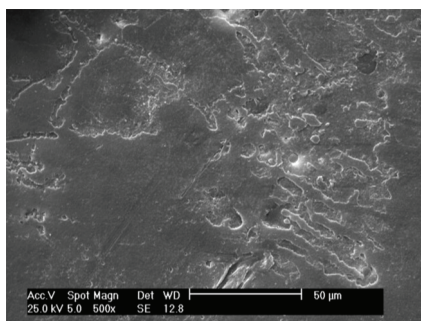
(الف)



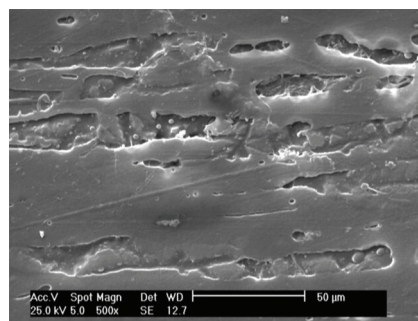
(ب)



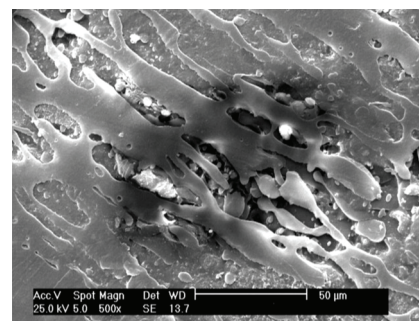
(ج)



(د)

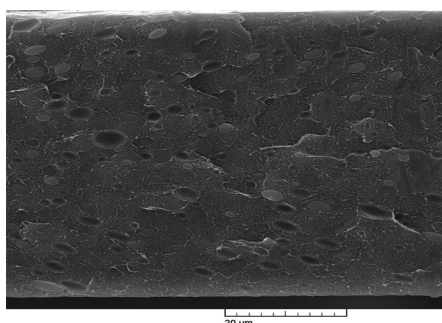


(ه)

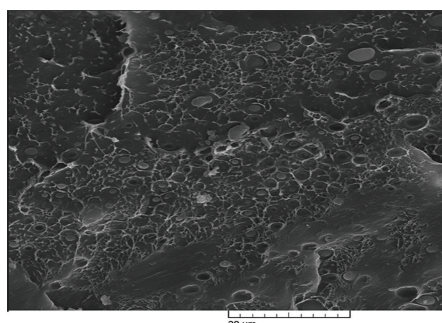


(و)

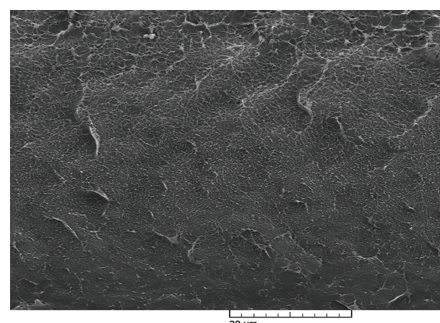
شکل ۷- تصاویر SEM آمیخته‌های HDPE/r-PLA با ترکیب درصد ۵۰/۵۰ در زمان‌های مختلف آزمون زیست تخریب پذیری در خاک: (الف) پیش از آزمون زیست تخریب پذیری، (ب) ۱۰ روز، (ج) ۲۵ روز، (د) ۴۰ روز، (ه) ۶۰ روز و (و) ۹۰ روز.



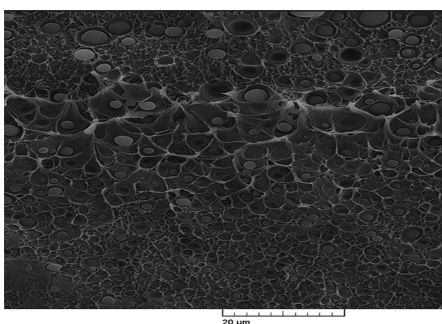
(۳)



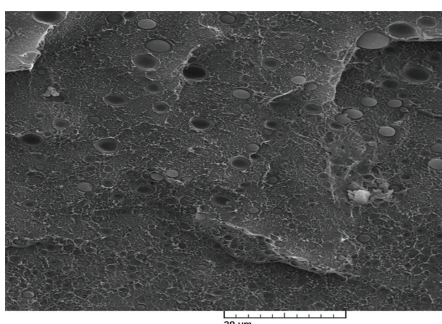
(۲)



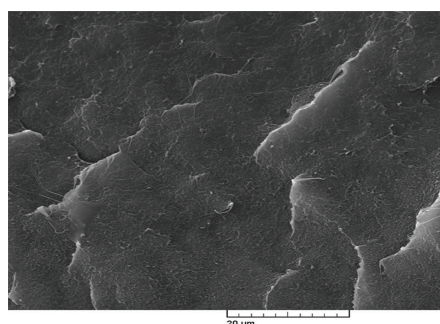
(۱)



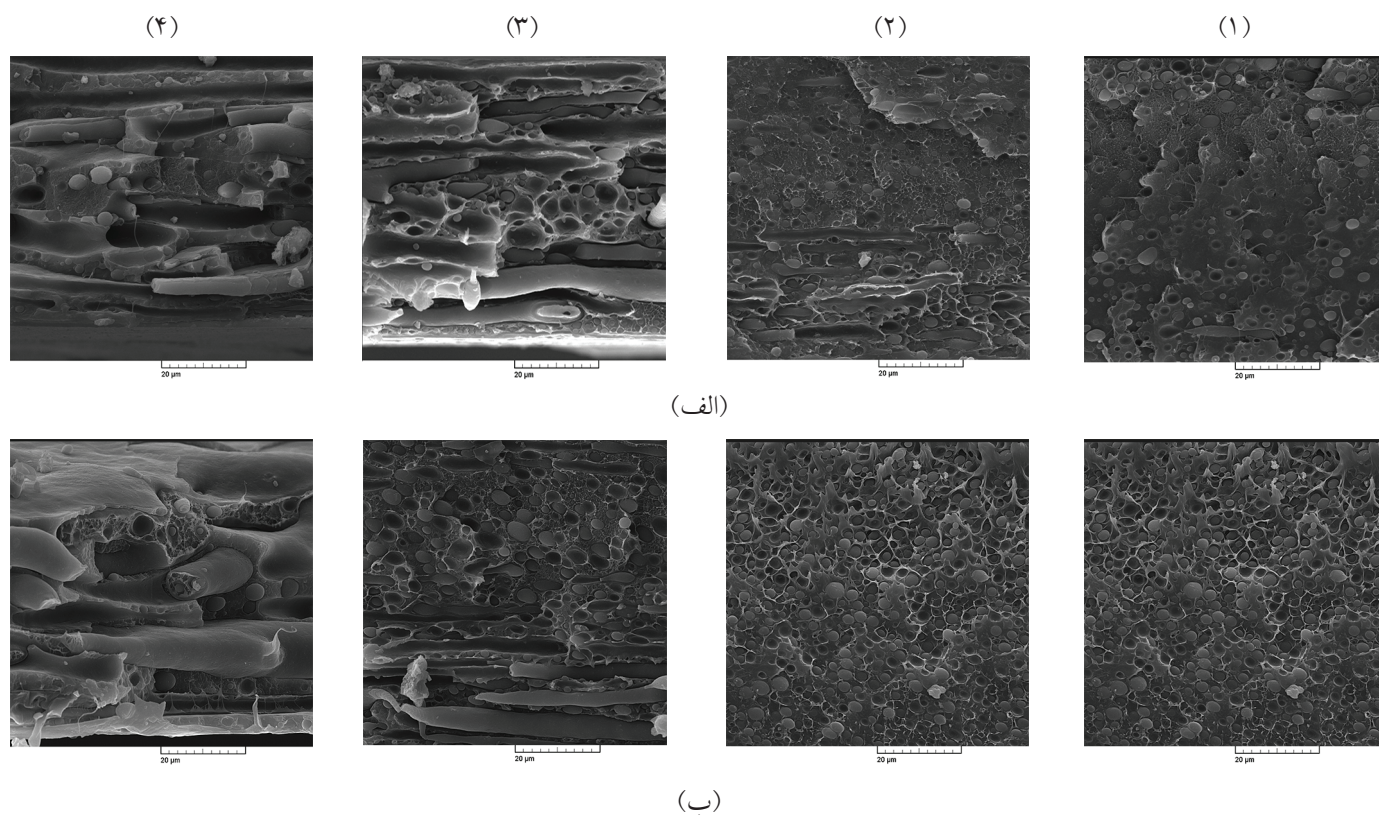
(الف)



(ب)



شکل ۸- تصاویر SEM مقاطع عرضی آمیخته‌های HDPE/r-PLA با ترکیب درصد: (۱) ۱۰۰/۰، (۲) ۹۵/۵، (۳) ۹۰/۱۰ در زمان‌های (الف) پیش از آزمون زیست تخریب پذیری و (ب) پس از ۹۰ روز.



شکل ۹- تصاویر SEM مقاطع عرضی آمیخته‌های HDPE/r-PLA با ترکیب درصد: (۱) ۸۰/۲۰، (۲) ۷۰/۳۰، (۳) ۶۰/۴۰، (۴) ۵۰/۵۰ و زمان‌های (الف) پیش از آزمون زیست‌تخریب‌پذیری و (ب) پس از ۹۰ روز.

مقادیر ۳۰٪ از r-PLA و بیشتر از آن نمونه‌ها از ازدیاد طول کمی دارند و مقدار نیرو تا پارگی به‌طور یکنواخت افزایش می‌یابد. اما برای نمونه‌ها از ۵٪ تا ۲۰٪ از r-PLA رفتاری شبیه HDPE خالص داشته است. در این حالت، منحنی از حالت خطی خارج می‌شود و با افزایش نیرو در این نقطه تغییر شکل پلاستیک (دائمی) نشان می‌دهد. برای نمونه‌های با مقادیر ۳۰٪ از r-PLA پس از اینکه به نقطه تسلیم رسیدند، شکسته می‌شوند و نمودار خاتمه می‌یابد. برای هر یک از ترکیب درصدها با گذشت زمان درصد ازدیاد طول کاهش می‌یابد. با توجه به شکل ۱۱ که درصد تغییرات استحکام نمونه‌های خالص و آمیخته در آزمون زیست‌تخریب‌پذیری برای نمونه خالص و ۵٪ از r-PLA، در زمان ۹۰ روز تغییرات بیشتر از پیش بوده است و نمونه‌های ۱۰٪ تا ۴۰٪ از r-PLA پس از گذشت ۴۰ روز تخریب نشان داده‌اند. همچنین، در نمونه با ترکیب درصد ۵۰/۵۰ HDPE/r-PLA، از همان ابتدا روند افزایشی تخریب مشاهده می‌شود.

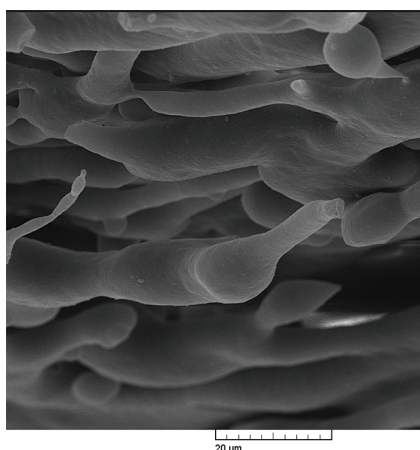
نتایج نمودارها نشان داد، با گذشت زمان زیست‌تخریب‌پذیری کاهش می‌یابد که نمودارها به ازدیاد طول‌های کم جابه‌جا می‌شوند. نمودارهای ۱۰۰٪ HDPE در بیشترین حد ازدیاد طول قرار

کاهش استحکام و ازدیاد طول فیلم‌ها، با استناد به مقادیر شاخص جریان مذاب اجزای آمیخته که در بخش تجربی به آن اشاره شده است، به دلیل کوتاه‌تر بودن زنجیر r-PLA نسبت به HDPE است. بیشترین مقدار تغییرات ازدیاد طول تا نقطه تسلیم نسبت به نمونه خالص، برای آمیخته‌ها از فیلم آمیخته با ۱۰٪ جزء r-PLA ملاحظه شد. اما استحکام نمونه‌ها با افزایش جزء r-PLA به‌طور یکنواخت‌تری کاهش یافته است. نمونه‌های با مقدار کمتر از ۳۰٪ r-PLA آمیخته رفتاری تقریباً شبیه HDPE خالص نشان می‌دهند. براساس این نتایج، در نمونه‌های با مقدار ۳۰٪ r-PLA و بیشتر از آن، جزء r-PLA به مقدار بیشتری بر ساختار HDPE، اثر گذاشته است. مطالعه زیست‌تخریب‌پذیری نمونه‌های آمیخته با تغییرات خواص مکانیکی نشان داد، با افزایش زمان ماندگاری نمونه‌ها زیر خاک، استحکام کششی تا نقطه تسلیم و ازدیاد طول تا نقطه تسلیم برای همه نمونه‌ها کاهش یافته است، به جز در ترکیب درصد ۵۰/۵۰ که همانند نمونه‌هایی است که زیر خاک قرار نگرفته بود. برای تمام نمونه‌های آمیخته، بیشترین تغییرات از روز ۴۰ تا روز ۹۰ آزمون زیست‌تخریب‌پذیری مشاهده شد. نتایج جدول ۱ و شکل ۱۱ نشان می‌دهد، برای نمونه‌های با

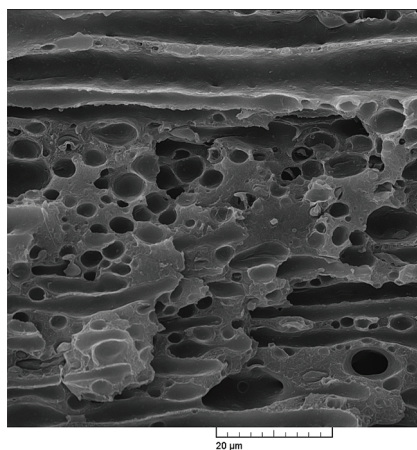
جدول ۱- بررسی نتایج به دست آمده از آزمون خواص مکانیکی در طول دوره آزمون زیست تخریب پذیری برای درصدهای مختلفی از HDPE/r-PLA.

ترکیب درصد	خواص بررسی شده		پیش از آزمون زیست تخریب پذیری	زمان پس از آزمون زیست تخریب پذیری (روز)				
				۱۰	۲۵	۴۰	۶۰	۹۰
۱۰۰/۰	ازدیاد طول (%)	تا نقطه تسلیم	۵/۶ (۶/۰)	۲۹/۳	۷۹/۸	۵۸/۱	۸۴/۹	۳۲/۴
	استحکام (MPa)	تا پارگی	۳۰/۲ (۱۰/۸)	۳/۱	۱۶/۶	۱۳/۲	۳/۵	۹/۸
۹۵/۵	ازدیاد طول (%)	تا نقطه تسلیم	۵/۳ (۱/۸)	۴۲/۱	۵۸/۷	۳۵/۴	۳۴/۶	۶۲/۱
	استحکام (MPa)	تا پارگی	۲۸/۴ (۰/۹)	۱۵	۱۱/۷	۸/۷	۶/۷	۱۱/۷
۹۰/۱۰	ازدیاد طول (%)	تا نقطه تسلیم	۳/۷ (۳/۸)	۳۱/۴	۴۸/۵	۱۱۷/۴	۴۳/۶	۴۸/۱
	استحکام (MPa)	تا پارگی	۲۶/۷ (۴/۲)	۹/۳	۹/۱	۸/۶	۲/۵	۷
۸۰/۲۰	ازدیاد طول (%)	تا نقطه تسلیم	۲/۹ (۸/۵)	۴۷/۹	۴۲/۱	۲۹/۹	۲۸/۷	۹/۴
	استحکام (MPa)	تا پارگی	۲۶/۵ (۶/۴)	۸/۳	۶/۵	۲/۳	۱/۴	۱۲/۲
۷۰/۳۰	ازدیاد طول (%)	تا نقطه تسلیم	۲/۷ (۱۷/۶)	۲/۶ (۱/۹)	۲/۴ (۳۰/۷)	۱/۹ (۱۳/۷)	۱/۹ (۱۲/۱)	۱/۹ (۱۳/۵)
	استحکام (MPa)	تا پارگی	۲۵/۴ (۶/۷)	۲۴/۵ (۱/۹)	۲۳/۳ (۱۷/۷)	۲۱/۰ (۶/۳)	۱۹/۳ (۱۸/۲)	۱۷/۵ (۱۴/۲)
۶۰/۴۰	ازدیاد طول (%)	تا نقطه تسلیم	۱/۸ (۴/۶)	۱/۷ (۹/۲)	۱/۵ (۹/۹)	۱/۱ (۱۰/۲)	۱/۰ (۲۸/۸)	۱/۲ (۱۶/۹)
	استحکام (MPa)	تا پارگی	۲۵/۲ (۴/۷)	۲۴/۴ (۸/۶)	۲۳/۲ (۴/۱)	۲۱/۵ (۱۰/۷)	۱۸/۵ (۲/۵)	۱۶/۷ (۱۱/۳)
۵۰/۵۰	ازدیاد طول (%)	تا نقطه تسلیم	۱/۲ (۳۰/۷)	۱/۱ (۱۷/۲)	۱/۱ (۲۵/۱)	۰/۹ (۶۸/۶)	۰/۸ (۱۸/۸)	۰/۷ (۷/۹)
	استحکام (MPa)	تا پارگی	۲۷/۵ (۲۵/۱)	۲۷/۱ (۱۷/۳)	۲۶/۸ (۲۱/۴)	۲۶/۷ (۲۶/۸)	۲۶/۳ (۷/۲)	۱۷/۱ (۷/۴)

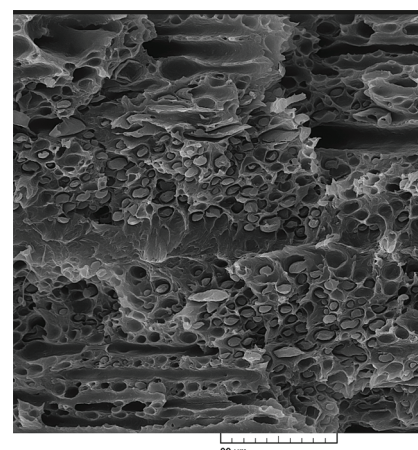
اعداد داخل پرانتز، انحراف معیار از میانگین داده‌هاست.



(ج)



(ب)



(الف)

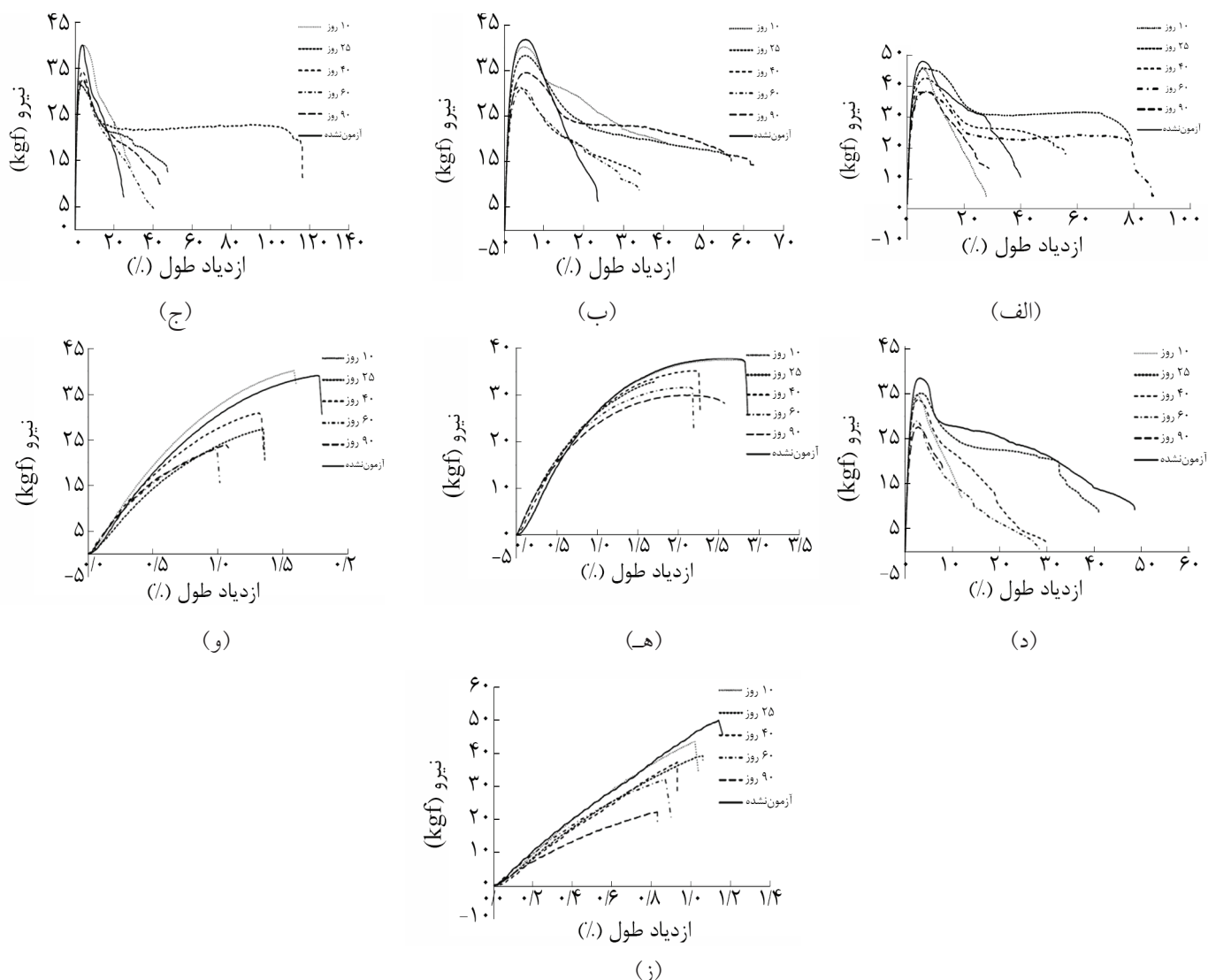
شکل ۱۰- تصاویر SEM سطح مقطع عرضی آمیخته‌های HDPE/r-PLA حل شده در کلروفرم (حلال جزء پراکنده) با ترکیب درصد: (الف) ۷۰/۳۰، (ب) ۶۰/۴۰ و (ج) ۵۰/۵۰.

جدول ۲- آزمون چگالی برای ترکیب درصدهای مختلف آمیخته HDPE/r-PLA

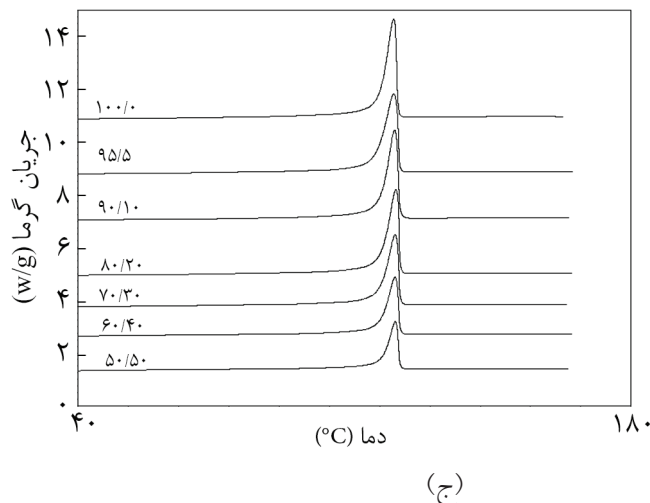
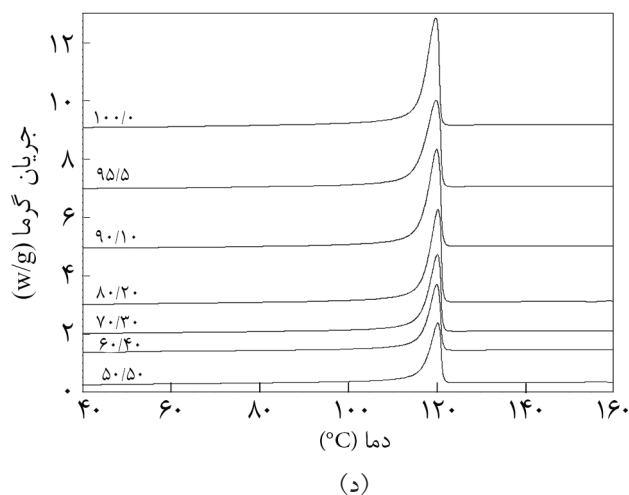
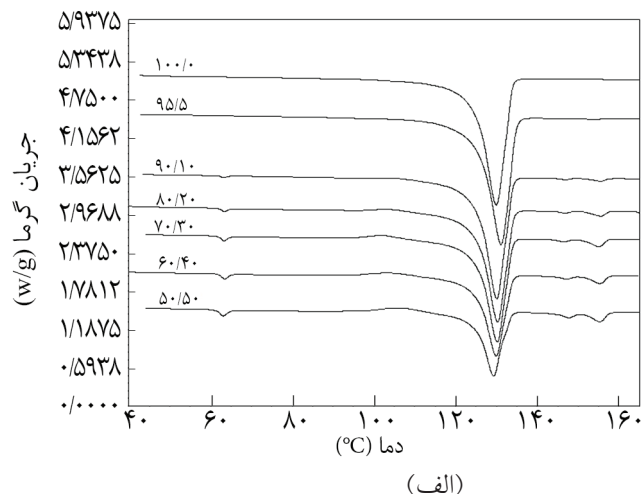
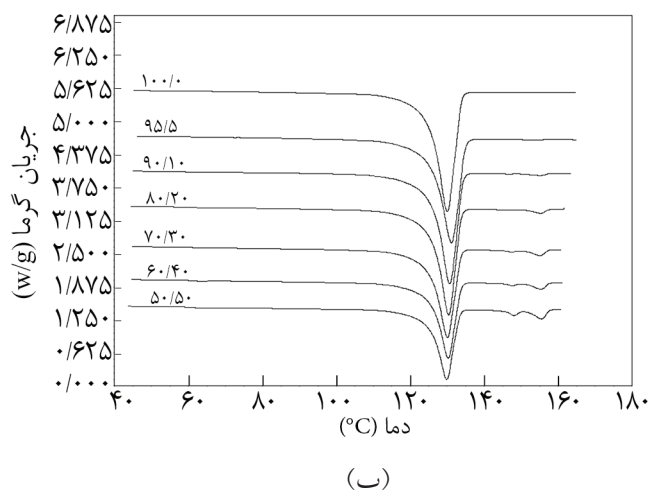
ترکیب درصد	چگالی (g/cm ³)	چگالی اسمی (g/cm ³)	تغییرات چگالی (%)
۱۰۰/۰	۰/۹۵	۰/۹۶	-
۹۵/۵	۰/۹۶	۰/۹۷	۱/۰۵
۹۰/۱۰	۰/۹۷	۰/۹۹	۲/۱۱
۸۰/۲۰	۰/۹۹	۱/۰۲	۴/۲۱
۷۰/۳۰	۱/۰۲	۱/۰۵	۷/۳۷
۶۰/۴۰	۱/۰۳	۱/۰۸	۸/۴۲
۵۰/۵۰	۱/۰۷	۱/۱۱	۸۷/۳۷

می‌گیرند که با توجه به نمودارها این نکته قابل مشاهده است. بیشترین نیرویی را که در هر یک از نمودارها مشخص است، مربوط به نمونه خالص است و کمترین حد آن مربوط به ترکیب درصد ۵۰/۵۰ است. درصد تغییرات استحکام کششی تا نقطه تسلیم نسبت به نمونه آزمون نشده (جدول ۱) نشان داد، در نمونه خالص بیشترین مقدار تغییرات نمونه‌ها پس از آزمون زیست تخریب پذیری حدود ۱۴٪ بود، ولی با افزایش درصد r-PLA در آمیخته، درصد تغییرات بین ۳۵-۴۰٪ روند افزایش را نشان می‌دهد. همچنین نمودار نشان داد، بیشترین تغییرات در روزهای ۶۰ به بعد است.

مطالعه خواص گرمایی (DSC) و زیست تخریب پذیری فیلم‌های آمیخته
شکل ۱۲ و جدول ۳ نتایج DSC نمونه‌ها پیش از انجام آزمون



شکل ۱۱- منحنی‌های نیرو-ازدیاد طول فیلم‌های HDPE/r-PLA: (الف) ۱۰۰/۰، (ب) ۹۵/۵، (ج) ۹۰/۱۰، (د) ۸۰/۲۰، (ه) ۷۰/۳۰، (و) ۶۰/۴۰، (ز) ۵۰/۵۰.



شکل ۱۲- دمانگاشت های DSC آمیخته با ترکیب درصدهای مختلف HDPE/r-PLA: (الف) نمودار گرمایشی پیش از آزمون زیست تخریب پذیری، (ب) نمودار گرمایشی پس از ۶۰ روز، (ج) نمودار سرمایشی پیش از آزمون زیست تخریب پذیری و (د) نمودار سرمایشی پس از ۶۰ روز.

دو نوع بلور با ابعاد متفاوت تشکیل داده است. قله های بلورینگی پهن و کم ارتفاع حاصل شده حین مرحله گرمایش نیز که برای نمونه های با ترکیب درصد ۹۰/۱۰ تا ۵۰/۵۰ مشاهده می شود، به دلیل بلورینگی جزء r-PLA حین گرمایش در آزمون DSC است. شایان ذکر است، نمونه حاوی ۵٪ جزء r-PLA این قله ها را نشان نداد که احتمالاً به دلیل مقدار کم این جزء و عدم حساسیت دستگاه به تغییرات کم حاصل در این محدوده است. همان طور که انتظار می رفت، مشاهده می شود، با افزایش درصد r-PLA، سطح زیر منحنی آنتالپی ذوب بخش r-PLA، افزایش یافته است.

شکل ۱۲-ب نمودار گرمایشی DSC نمونه های آمیخته پس از ۶۰ روز را نشان می دهد. از بین رفتن قله های Tg برای دو نمونه ۱۰٪ و ۲۰٪ حاوی r-PLA و کاهش شایان توجه سطح زیر قله ها در نمونه های حاوی ۳۰٪ و ۴۰٪ r-PLA، نسبت به نمونه های قرار نگرفته در زیر

زیست تخریب پذیری و پس از گذشت ۶۰ روز از آزمون زیست تخریب پذیری زیر خاک را نشان می دهد. با توجه به این نتایج، پیش از آزمون زیست تخریب پذیری، قله های کوچکی در محدوده دمایی ۶۲°C وجود دارد که مربوط به دمای زنجیرهای r-PLA است و با افزایش درصد r-PLA سطح زیر این قله ها نیز افزایش می یابد. افزایش تعداد زنجیرهای r-PLA و تحرک های آنها، دلیل اصلی این افزایش است. سطح زیر قله های مربوط به ذوب جزء HDPE آمیخته ها، با افزایش مقدار r-PLA، کاهش می یابد. این کاهش به دلیل وجود زنجیرهای کوتاه تر جزء دوم r-PLA در ساختار فیلم های آمیخته تولیدی است که مانع از هسته گذاری معمول بلورهای HDPE و کاهش بلورینگی این جزء شده است. با توجه به شکل ۱۲-الف و جدول ۳، جزء r-PLA دو قله ذوب در دماهای حدود ۱۴۶°C و ۱۵۵°C نشان داده است که احتمالاً به دلیل ماهیت جزء r-PLA مصرفی است که

جدول ۳- نتایج حاصل از DSC برای ترکیب درصدهای مختلف HDPE/r-PLA پیش و پس از آزمون زیست تخریب پذیری.

X _c (%)			ΔH _c (J/g)		ΔH _m (J/g)		T _c (°C)		T _m (°C)		T _g (°C)		ترکیب درصد آمیخته‌های HDPE/r-PLA
Total	r-PLA	HDPE	Heating (r-PLA)	cooling	r - PLA	HDPE	r - PLA	HDPE	r - PLA	HDPE	r - PLA	HDPE	
پیش از آزمون زیست تخریب‌پذیری													
۵۵/۲	—	۵۵/۲	—	۱۷۵	—	۱۶۱/۶	—	۱۲۰	—	۱۳۰	—	—	۱۰۰/۰
۵۲/۷۳	—	۵۵/۵	—	۱۷۷	—	۱۶۲/۶	—	۱۲۰/۱	—	۱۳۰/۲	—	—	۹۵/۵
۴۵/۷۶	۱/۳۱	۵۰/۷	۰/۴۹	۱۶۴/۵	۱/۷	۱۴۸/۵	۱۰۵/۶	۱۲۰/۲	۱۴۶/۹	۱۳۰/۱	۶۳/۳	—	۹۰/۱۰
۳۹/۴۲	۱/۹	۴۸/۸	۱/۸	۱۴۹/۸	۳/۶	۱۴۳	۱۰۴/۵	۱۲۰/۵	۱۵۱/۹	۱۳۰/۳	۶۳/۵	—	۸۰/۲۰
۳۱/۹۶	۲/۶۹	۴۴/۵۱	۲/۷	۱۳۶/۸	۵/۲	۱۳۰/۴	۱۰۳/۸	۱۲۰/۳	۱۴۳/۷	۱۳۰/۲	۶۲/۳	—	۷۰/۳۰
۲۱/۸۳	۲/۵۸	۳۴/۶۷	۳/۸	۱۰۱/۱	۶/۲	۱۰۱/۶	۱۰۳/۱	۱۲۰/۳	۱۴۴	۱۲۹/۹	۶۲/۱	—	۶۰/۴۰
۱۳/۳۵	۲/۸	۲۳/۸۹	۴/۴	۸۱/۸	۷/۰	۷۰	۱۰۶/۴	۱۲۰/۳	۱۴۷/۸	۱۲۹/۳	۶۱/۸	—	۵۰/۵۰
پس از گذشت ۶۰ روز زیر خاک													
۵۹/۹۶	—	۵۹/۹۶	—	۱۸۳/۴	—	۱۷۵/۷	—	۱۱۹/۸۵	—	۱۳۰/۲	—	—	۱۰۰/۰
۴۴/۳۷	۰/۹۷	۴۶/۶۵	—	۱۴۰/۷	۰/۹	۱۳۶/۷	—	۱۱۹/۹	۱۵۴/۱	۱۳۰/۳	—	—	۹۵/۵
۵۰/۵	۰/۸۶	۵۶/۰۱	—	۱۶۹/۱	۰/۸	۱۶۴/۱	—	۱۲۰/۱	۱۵۵/۱	۱۳۰/۷	۶۳/۷۱	—	۹۰/۱۰
۴۱/۴۸	۳/۵۵	۵۰/۹۶	—	۱۵۱/۷	۳/۳	۱۴۹/۳	—	۱۲۰/۴	۱۵۵/۱	۱۳۰/۴	—	—	۸۰/۲۰
۳۱/۲۵	۵/۲۷	۴۲/۳۹	—	۱۲۹/۵	۴/۹	۱۲۴/۲	—	۱۲۰/۲	۱۴۷/۵	۱۳۰	۶۳/۲۸	—	۷۰/۳۰
۲۳/۴۹	۵/۳۸	۳۵/۵۶	—	۱۰۸/۹	۵	۱۰۴/۲	—	۱۲۰/۱	۱۴۷/۶	۱۳۰/۳	۶۳/۴۹	—	۶۰/۴۰
۲۰/۵۱	۸/۷۱	۳۲/۳۲	—	۹۸/۲	۸/۱	۹۴/۷	—	۱۲۰/۳	۱۴۸	۱۲۹/۹	۲/۶۳	—	۵۰/۵۰

نشان می دهد، همان طور که از نمودارهای برگشت مشخص است، این آمیخته تنها قله ای که نشان می دهد، مربوط به تبلور هم زمان آمیخته است که به شکل تک قله نمایان شده است. سطح زیر این نمودارها نشان دهنده آنتالپی تبلور است. مقایسه شکل ۱۲-ج و ۱۲-د حاکی از این است که آنتالپی تبلور نمونه ها پس از گذشت ۶۰ روز زیر خاک، افزایش یافته است. دلیل این افزایش، تجزیه بخش هایی از جزء r-PLA و تغییر ترکیب درصد اجزا پس از این زمان است که در نتیجه کاهش جزء r-PLA جزء HDPE در نمونه ها افزایش یافته و در نتیجه مقدار تبلور آزمون هنگام سرمایش افزایش کمی نشان داده است. این موضوع را با دقت در ستون های مربوط به بلورینگی اجزا در جدول ۳ نیز می توان اثبات کرد، زیرا با گذشت زمان ۶۰ روز برای تمام آمیخته ها به استثنای آمیخته با ترکیب درصد ۵۰/۵۰ مقدار بلورینگی جزء HDPE افزایش و جزء r-PLA کاهش نشان داده است. دمای بلورینگی نمونه ها در مرحله سرمایش آزمون حدود ۱۲۰°C است که تغییرات چندان را با افزایش جزء r-PLA نشان نداد. می توان نتیجه گرفت، افزودن جزء r-PLA سبب زیست تخریب پذیری فیلم آمیخته می شود. اما جزء HDPE تا این مرحله از آزمون زیست تخریب پذیری،

خاک، گواه تخریب و کوتاه تر شدن زنجیرهای r-PLA در بخش های بی شکل ساختار آمیخته ها در شرایط آزمون زیست تخریب پذیری است. قله های کم ارتفاع و پهن ایجاد شده در نمونه ها پیش از آزمون که در شکل ۱۲-الف نمایان بود، در منحنی های DSC نمونه ها پس از ۶۰ روز باقی ماندن زیر خاک، مشاهده نشد. همچنین، قله های اول ذوب برای نمونه های ۱۰ و ۲۰٪ از r-PLA کاملاً حذف شده و در نمونه های ۳۰ و ۴۰٪ بسیار ناچیز ملاحظه شد. هر دو مورد مزبور نشان دهنده ایجاد تخریب در ساختار آمیخته و در بخش زیست تخریب پذیر آن (r-PLA) است. فیلم آمیخته با ترکیب درصد HDPE/r-PLA ۵۰/۵۰ برخلاف سایر آمیخته ها، پس از ۶۰ روز قرار گرفتن در خاک هر دو قله را به طور کامل نشان داد. این موضوع می تواند به دلیل وارونگی ایجاد شده در این نمونه و غلبه ساختار r-PLA بر HDPE باشد. بر این اساس، بلورهای تشکیل شده در این آمیخته کامل تر و سخت تر از سایر آمیخته ها بوده و میکروارگانیسم ها در زیر خاک بیشتر در بخش های بی شکل ساختار اثرگذار بوده اند. نمودارهای شکل ۱۲-ج و ۱۲-د هر یک به ترتیب نمودارهای برگشت (سرمایش) پیش و پس از آزمون زیست تخریب پذیری را

در نمونه‌های حاوی ۴۰ و ۵۰٪ r-PLA، پس از ۴۰ روز آزمون زیست تخریب پذیری، این خوردگی‌ها بسیار عمیق‌تر شده است و تقریباً تمام سطح نمونه مورد حمله باکتری‌های موجود در خاک قرار گرفته‌اند. مطالعه شکل‌شناسی سطح مقطع عرضی نمونه‌ها پس از آزمون زیست تخریب پذیری نیز مؤید نتایج مزبور بود. بررسی DSC نشان داد، قله‌های مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای جزء r-PLA پس از آزمون زیست تخریب پذیری به‌طور کامل حذف و مقدار بلورینگی این جزء نیز کاهش شایان توجهی نشان داده است، در حالی که جزء HDPE تغییرات بلورینگی محسوس نشان نداد. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت، افزودن جزء r-PLA سبب زیست تخریب پذیری آمیخته می‌شود.

قدردانی

از پارک علم و فناوری یزد برای حمایت‌های مالی به منظور انجام آزمون‌ها تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین، از آقای مهندس محمودی گوری دانشجوی دکترای مهندسی نساجی دانشگاه یزد، آقایان مهندس جاوید مهر و رضایی، کارشناسان آزمایشگاه فرایند پلیمر، پژوهشگاه انرژی اتمی یزد و خانم مهندس محمودی، کارشناس آزمایشگاه آنالیز گرمایی دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر برای همکاری در تسریع برخی آزمون‌ها سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

1. Tokiwa Y., Calabia B.P., Ugwu C.U., and Aiba S., Biodegradability of Plastics, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 3722-3742, 2009.
2. Ghanadiyan E., Biodegradable Polymers, *Baspar*, **90**, 2010.
3. Okamoto M., Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 1156-1181, 2004.
4. Weng Y.X., Jin Y.J., Meng Q.Y., Wang L., Zhang M., and Wang Y.Z., Biodegradation Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), Poly(lactic acid)(PLA), and Their Blend under Soil Conditions, *Polym. Test.*, **32**, 918-926, 2013.
5. Avazverdi E., Vandalvand M., and Shakeri A., The Mechanical Properties of Recycled Polyethylene-Polyethylene Terephthalate Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol., (Persian)* **27**, 381-389, 2015.
6. Khonakdar H.A., Asadinezhad A., Yavari A., and Jafari S.H.,

تغییر وضعیت شایان توجهی نشان نداده است.

تغییرات مقدار تبلور کلی (ستون آخر جدول ۳) تغییرات چشمگیری در تبلور فیلم‌های آمیخته پس از آزمون زیست تخریب پذیری را نشان نداد. اما تغییرات تبلور کلی فیلم‌ها با افزایش جزء r-PLA به‌طور جالبی پس از ماندن نمونه‌ها در خاک افزایش نشان داد. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، از بین رفتن جزء r-PLA سبب افزایش سهم جزء HDPE در آمیخته شده و سبب شده است تا مقدار بلورینگی کل افزایش یابد. تغییرات آنتالپی ذوب اجزا HDPE و r-PLA نیز گواه این موضوع است.

نتیجه‌گیری

نتایج بررسی زیست تخریب پذیری فیلم‌های آمیخته HDPE/r-PLA نشان داد، با افزایش درصد r-PLA، خواص مکانیکی آمیخته از ۲۰ روز تا ۹۰ روز باقی ماندن زیر خاک کاهش می‌یابد. تغییرات مزبور در فیلم‌های حاوی ۲۰٪ تا ۴۰٪ r-PLA، بیشترین تغییرات را نشان داد. در تصاویر SEM فیلم حاوی ۲۰٪ r-PLA پس از ۹۰ روز از آزمون زیست تخریب پذیری حفره و خوردگی‌هایی روی نمونه مشاهده می‌شود که شروع زیست تخریب پذیری را نشان می‌دهد.

- Study on the Dynamic Melt Rheology of Low and High-density Polyethylene/Ethylene-vinyl Acetate Copolymer Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol., (Persian)* **18**, 229-234, 2005.
7. Khonakdar H.A., Yavari A., Asadinezhad A., and Jafari S.H., Morphology and Linear Viscoelastic Properties of HDPE/EVA and LDPE/EVA Blends in the Melt State, *Iran. J. Polym. Sci. Technol., (Persian)* **18**, 319-324, 2005.
8. Darestanifarahani T., Bakhshandeh G.R., and Abtahi M., The Effect of Using Coupling on Improvement of Natural Rubber and Recycle Rubber Mixed Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol., (Persian)* **19**, 209-216, 2006.
9. Griffin G.J.L., Improvements in or Relating to the Production of Plastics Material Incorporating Starch, *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem.* **33**, 88-96, 1973.
10. Tavanaie M.A. and Mahmudi A., Green Engineered Polypropylene Biodegradable Fibers Through Blending

- with Recycled Poly(lactic) Acid Plastic Wastes, *Polym-Plast Technol.*, **53**, 14, 1506-1517, 2014.
11. Tsi H.Y., Tsen W.C., Shu Y.C., Chuang F.S., and Chen C.C., Compatibility and Characteristics of Poly(butylene succinate) and Propylene-co-ethylene Copolymer Blend, *Polym. Test.*, **28**, 875-885, 2009.
 12. Huang C.L., Jiao L., Zeng J.B., Zhang M., Xiao L.P., Yang K.K., and Wang Y.Z., Crystallization Behavior and Morphology of Double Crystalline Poly(butylene succinate)-Poly(ethylene glycol) Multiblock Copolymers, *J. Polym.*, **53**, 3780-3790, 2012.
 13. Chandra R. and Rustgi R., Biodegradation of Maleated Linear Low-density Polyethylene and Starch Blends, *Polym. Degrad. Stabil.*, **56**, 185-202, 1997.
 14. Taguet A., Bureau M.N., Huneault M.A., and Favis B.D., Toughening Mechanisms in Interfacially Modified HDPE/Thermoplastic Starch Blends, *Carbohydr. Polym.*, **114**, 222-229, 2014.
 15. Thakore I.M., Desai S., Sarawade B.D. and Devi S., Studies on Biodegradability, Morphology and Thermo-Mechanical Properties of LDPE/Modified Starch Blends, *Eur. Polym. J.*, **37**, 151-160, 2001.
 16. Tajeddin B., Rahman R.A., and Abdulah L.C., The Effect of Polyethylene Glycol on the Characteristics of Kenaf Cellulose/ Low-density Polyethylene Biocomposites, *Int. J. Biol. Macromol.*, **47**, 292-297, 2010.
 17. Moura I., Machado A.V., Duarte F.M., Botelho G., and Nogueira R., Preparation of Biodegradable Materials by Reactive Extrusion, *Mat. Sci. Forum*, **587-588**, 520-524, 2008.
 18. Kumar V., Effect of Nano-Flyash on Mechanical and Thermal Properties of Nano-composite based on HDPE/PLA Blend, *Proceeding of International Conference on Advanced Polymeric Materials (ICAPM2013)*, Mahatma Gandhi University, India, 2013.
 19. Bijarimi M., Ahmad S., and Rasid R., Mechanical, Thermal and Morphological Properties of PLA/PP Melt Blends, *Proceeding of International Conference on Agriculture, Chemical and Environmental Sciences (ICACES 2012)*, Dubai, United Arab Emirates, 2012.
 20. Purac Highlights PLA Recycling, <http://www.Plasticsnews.com/article/20121129/NEWS/311299983/purac-highlights-pla-recycling>, Last Visited, 13 July 2015.
 21. Technical data sheet of HP5030SA, http://www.tpcu.ir/_DouranPortal/documents/HD5030SA-DS.pdf, Last Visited, 6 July 2015.
 22. Tavanaie M.A., Melt Recycling of Poly(lactic acid) Plastic Wastes to Produce Biodegradable Fibers, *Polym-Plast Technol.*, **53**, 742-751, 2014.