

Synthesis of Biodegradable Polystyrene with Vinyl Ketone Monomer in the Presence of Biodegradable Fillers

Yousef Aghdasi, Morteza Nasiri*, Farhang Abbasi

Faculty of Polymer Engineering and Institute of Polymeric Materials, Sahand University of Technology, Postal Code: 5331817634, Tabriz, Iran

Received: 7 November 2025, accepted: 31 January 2026

ABSTRACT

Hypothesis: Environmental pollution caused by plastics has raised numerous concerns and problems globally. One of the most widely used plastics is polystyrene, which is practically impossible to decompose naturally within a reasonable timeframe. Due to their light weight, flexibility, and ease of processing, synthetic polymers are increasingly used; however, their inherent non-degradability and high consumption inevitably lead to environmental pollution. To address this significant problem and prevent further environmental pollution, this study employed and evaluated two approaches: photodegradation and the incorporation of biodegradable fillers to produce biodegradable polystyrene composites. The effectiveness of combining these two methods to create degradable polystyrene was also evaluated.

Methods: In this study, starch and paraffin were used as fillers, and polystyrene composites containing varying percentages of starch and paraffin were synthesized via suspension polymerization technique. To accelerate the degradation process, oleic acid was deliberately employed as a vinyl ketone monomer and as an efficient photodegradation initiator, and its effect on degradation was investigated. For precise chemical analysis, attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy and the carbonyl index (CI) were used to study the chemical degradation of polymer blends. Moreover, optical microscopy and field emission scanning electron microscopy were employed to investigate the physical degradation of polymer composites.

Findings: The results show that oleic acid aids the degradation process, and starch enhances biodegradability more effectively than paraffin. Consequently, the CI of pure PS, which is 0.54 after degradation, increases to 0.90 by adding only 3 percent starch. The presence of oleic acid in this composite further enhances the CI to 0.99. Therefore, the combined presence of starch and oleic acid significantly improves the biodegradability of polystyrene.

Keywords:

biodegradable polystyrene,
starch,
paraffin,
oleic acid,
polymer composites

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m_nasiri@sut.ac.ir

Please cite this article using:

Aghdasi Y., Nasiri M., Abbasi F., Synthesis of Biodegradable Polystyrene with Vinyl Ketone Monomer in the Presence of Biodegradable Fillers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 255-265, 2025.

سنتر پلی استیرن زیست تخریب پذیر با مونومر وینیل کتون در مجاورت پرکننده های زیست تخریب پذیر

یوسف اقدسی، مرتضی نصیری*، فرهنگ عباسی

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی پلیمر و پژوهشکده مواد پلیمری، کد پستی ۵۳۳۱۸۱۷۶۳۴

دریافت: ۱۴۰۴/۸/۱۶، پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۱۱

چکیده

فرضیه: آلودگی محیط زیست با پلاستیک ها نگرانی ها و مشکلات زیادی را به وجود آورده است. یکی از پرمصرف ترین این پلاستیک ها پلی استیرن بوده که تجزیه آن به طور طبیعی عملاً ناممکن است. برای کمک به حل این مشکل بزرگ و جلوگیری از آلودگی بیشتر محیط زیست، در این مطالعه از دو رویکرد تخریب نوری و افزودن پرکننده های زیست تخریب پذیر برای ساخت پلی استیرن زیست تخریب پذیر استفاده شد و اثربخشی استفاده هم زمان از این دو روش برای تخریب پلی استیرن ارزیابی شد.

روش ها: در این کار از دو پرکننده نشاسته و پارافین استفاده شد و کامپوزیت های پلی استیرن شامل درصدهای مختلف نشاسته و پارافین به روش تعلیقی تهیه شد. برای تسریع فرایند تخریب از اولئیک اسید به عنوان مونومر وینیل کتون و شروع کننده تخریب نوری استفاده شده و اثر آن بر فرایند تخریب بررسی شد. از طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و در ادامه از شاخص کربونیل برای کمی سازی تخریب شیمیایی کامپوزیت ها استفاده شد. افزون بر این، میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی پویشی برای بررسی تخریب فیزیکی پلیمرها به کار گرفته شدند.

یافته ها: نتایج پژوهش نشان داد، اولئیک اسید فرایند تخریب را تشدید کرده و نشاسته بهتر از پارافین می تواند زیست تخریب پذیری را افزایش دهد. به طوری که شاخص کربونیل پلی استیرن پس از تخریب که معیار اصلی تخریب این پلیمر است، فقط با افزایش ۳٪ نشاسته از ۰/۵۴ به ۰/۹۰ افزایش یافته و اضافه کردن اولئیک اسید می تواند تخریب را بیشتر کند و این مقدار را به ۰/۹۹ برساند. بنابراین وجود هم زمان نشاسته و اولئیک اسید برای زیست تخریب پذیری پلی استیرن بسیار کاراست.

واژه های کلیدی

پلی استیرن
زیست تخریب پذیر،
نشاسته، پارافین،
اولئیک اسید،
کامپوزیت های پلیمری

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

m_nasiri@sut.ac.ir

مقدمه

بنا به دلایل زیادی از جمله سبکی، انعطاف پذیری و فرایندپذیری پلیمرهای سنتزی، مصرف این دسته از مواد روز به روز در حال افزایش است، اما به دلیل زیست تخریبناپذیری این دسته از مواد و مصرف زیاد آنها مشکلاتی از جمله دفع زباله های پلیمری و آلودگی محیط زیست هر روز بیشتر احساس می شود و این موضوع توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۴-۱]. یکی از این پلیمرهای سنتزی که به طور گسترده در صنعت و زندگی روزمره استفاده می شود، پلی استیرن (PS) است [۵،۶]. در حالت کلی پلیمرهای سنتزی به ویژه پلی استیرن، پلی اتیلن و پلی پروپیلن از لحاظ ساختاری پایدار هستند و تخریب آنها در محیط زیست بسیار سخت است [۷-۱۰]. در حالت کلی ساختار هیدروکربنی و وزن مولکولی زیاد این پلیمرها مانع از تخریب آنها با آنزیم های موجود در محیط زیست گرفته و تجدیدپذیری آنها را بسیار دشوار کرده است [۱۱،۱۲].

پژوهشگران روش های گوناگونی را برای حل این مشکل ارائه داده اند؛ بهترین آنها اصلاح پلیمرهای سنتزی، آمیخته سازی آنها یا جایگزین کردن پلیمرهای سنتزی با پلیمرهای زیست تخریب پذیر نظیر سلولوز و نشاسته هستند [۱۳-۱۷]. در میان این روش ها، آمیخته سازی یا اضافه کردن یک پلیمر زیست تخریب پذیر به درون ماتریس پلیمر سنتزی مانند پلی استیرن یکی از مؤثرترین روش ها بوده است، دلیل این موضوع عدم کاهش خواص مکانیکی ماتریس و زیست تخریب پذیری مناسب محصول نهایی است [۱۴،۱۵].

Nikolic و همکاران در مطالعه جالبی، رفتار تخریب کوپلیمر پلی استیرن پیوندخورده به نشاسته را در آب رودخانه بررسی کردند. نتایج، نشان دهنده تخریب در حدود ۹۳٪ این پلیمر تنها طی ۲۷ روز بود. رطوبت خیلی زیاد و وجود ریزموجودات زیاد دلیل تخریب سریع تر پلیمرها درون آب نسبت به خاک است. یکی از موارد مطالعه شده، بررسی اثر درصد پیوندخورده نشاسته روی زنجیرهای پلی استیرن بود که رابطه مستقیمی بین درصد نشاسته و مقدار تخریب پلیمر وجود داشت. نکته اصلی در این مطالعه، زیست تخریب پلی استیرن با درصدهای کم نشاسته است. به عنوان مثال، با افزودن تنها ۷٪ نشاسته تخریب ۷۷ درصدی پلی استیرن در آب رودخانه مشاهده شد [۱۸].

یکی دیگر از پلیمرهای طبیعی که می تواند به زیست تخریب پلی استیرن کمک کند پلی (لاکتیک اسید) (PLA) است. Shimpi و همکاران [۱۹] زیست تخریب پذیری نانوکامپوزیت PLA-PS را مطالعه کردند. ماتریس این پلیمر شامل درصدهای متفاوت از PLA (۳۰-۱۰) و پلی استیرن بود و مونت موریلونیست اصلاح شده نیز به عنوان پرکننده استفاده شده بود. تخریب کامپوزیت طی ۲۸ روز بررسی شد و نمونه

شامل ۱۰٪ از PLA بیشترین مقدار تخریب را نشان داد، همچنین در این ترکیب درصد بیشترین مقدار رشد باکتری مشاهده شد. نکته کلیدی در این کار پراکندگی مناسب PLA درون پلی استیرن بود؛ تا غلظت کمتر از ۱۰٪، پراکندگی PLA در ماتریس مناسبی بود که افزایش تخریب را به دنبال داشت، ولی از غلظت ۱۰٪ به بعد تجمع PLA شروع شده و سطح مشترک PLA با پلی استیرن کاهش می یافت و در نتیجه، تخریب روند کاهشی نشان می داد.

آمیخته سازی نشاسته و پلی استیرن روش بسیار کارآمد و نیز ساده است. این رویکرد را Oliveira و همکاران [۲۰] در سال ۲۰۱۰ مطالعه کردند و تنها مشکل این روش عدم پراکندگی دو جزء درون هم است که این موضوع به دلیل برهم کنش ضعیف دو پلیمر با یکدیگر ذکر شده است. از این رو Oliveira و همکاران از مالئیک انیدرید استفاده کردند تا برهم کنش بین دو فاز را بهبود بخشند. به طور کلی با افزایش مقدار نشاسته، به عنوان پلیمر زیست تخریب پذیر، مقدار تخریب افزایش یافت. در غلظت های زیاد نشاسته وارونگی فازی مشاهده شد، با وجود این، مقدار رشد باکتری درون قطعه پلیمری روند دیگری را نشان داد که حاکی از وابستگی شدید به دسترسی ریزموجودات به فاز نشاسته بود.

یکی از مطالعات اخیر در زمینه زیست تخریب پذیری پلی استیرن را Salini و همکاران [۲۱] در سال ۲۰۲۱ انجام دادند. آنها رفتار تخریب پلی استیرن انبساط یافته شامل روغن گیاهی اصلاح شده را در کاربردهای بسته بندی مواد غذایی بررسی کردند. این پژوهشگران با روش ریخته گری فیلم کامپوزیتی شامل پلی استیرن انبساط یافته، پلی (اتیلن-کو-وینیل استات)، روغن گیاهی عامل دار شده با اپوکسی و نشاسته را تهیه کردند و خواص مختلف آن از جمله خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی را بررسی کردند. با اعمال این تغییرات، دمای شروع تخریب حدود ۵۰ °C، استحکام کششی تا ۸۰٪ و مدول یانگ تا ۹۰٪ کاهش نسبت به پلی استیرن انبساط یافته نشان داد. از طرف دیگر آزمایش دفن در خاک نشان داد، با اعمال این تغییرات، بعد از ۱۸۰ روز، کاهش وزن حدود ۵ درصدی پلی استیرن انبساط یافته به ۱۵٪ تا ۲۵٪ رسید که نشان از بهبود زیست تخریب پذیری دارد.

Otake و همکاران [۲۲] زیست تخریب پذیری پلی استیرن و مجموعه ای از پلیمر هیدروکربنی دیگر را به مدت سی و دو سال در زیر خاک بررسی کردند، اما هیچ نشانه ای از تخریب در مطالعه آنها مشاهده نشد. پلی استیرن های مصرفی در کاربردهای مختلف دارای وزن مولکولی زیاد بوده و از طرف دیگر ساختار آن شامل اتم های کربن و هیدروژن است که آب دوستی این پلیمر را به شدت کاهش می دهد و این امکان انجام فرایندهای زیستی و آنزیمی در

(۰/۲ تا ۰/۵٪) یا بدون آن به روش پلیمرشدن تعلیقی تهیه شد. گفتنی است، پراکندگی مناسب نشاسته در درون پلی استیرن دشوار است و استفاده از روش پلیمرشدن تعلیقی این مشکل را تا حدودی رفع می کند، اما از طرف دیگر مقدار زیاد نشاسته پراکنش در سامانه تعلیق جای خود را به جدایی فازی می دهد.

تجربی

مواد

مواد استفاده شده در مراحل مختلف این پژوهش در جدول ۱ معرفی شده اند.

دستگاه ها و روش ها

خالص سازی مونومر استیرن

برای انجام واکنش پلیمرشدن لازم است، بازدارنده موجود در مونومرها خارج شود. بدین منظور مونومرها دو بار با محلول سدیم هیدروکسید ۵٪ شست و شو داده شدند. روش خالص سازی بدین صورت است که محلول سدیم هیدروکسید ۵٪ را تهیه کرده، مونومر را به داخل قیف جداکننده انتقال داده سپس مقدار ۵۰ °C از محلول به داخل قیف جداکننده منتقل و هم زده می شود. پس از دقایقی در ته قیف جداکننده آب به همراه بازدارنده موجود در مونومر جمع شده و استیرن با رنگ زرد در بخش بالای قیف جداکننده قرار می گیرد. این کار دوبار تکرار شده و در انتها یک بار نیز با آب مقطر این کار انجام شد. به دلیل باقی ماندن مقادیر اندک آب و هوموپلیمرهای تشکیل شده هنگام نگهداری، مونومرها باید در شرایط خلأ تقطیر شوند. تقطیر در خلأ استیرن در دمای ۴۵ °C تا ۵۰ °C انجام شد. پس از تقطیر، مونومر حاصل در دمای کم نگهداری شده و در اسرع وقت استفاده شد.

سطح و توده این پلیمر را محدود می کند و تخریب آن را ناممکن می کند. Vini و همکاران [۲۳] زیست تخریب پذیری و ضربه پذیری پلی استیرن را بررسی کردند. آن ها اثر افزودن اکسید دکابرومو دی فیل اکسید و آنتیموان تری اکسید بر زیست تخریب پذیری پلی استیرن مقاوم در برابر ضربه (HIPS) را در محیط دارای ژلاتین مطالعه کرده و مشاهده کردند، تخریب ۰/۵٪ وزنی HIPS تنها در ۳۰ روز اتفاق می افتد. رفتار زیست تخریب پذیری و معدنی شدن پلی استیرن توسط کرم ها (worm) را Yang و همکاران [۲۴] بررسی کردند. این دسته از کرم ها می توانستند محصولات اسفنجی بر پایه پلی استیرن را مصرف کنند. نکته اصلی در این فرایند مسموم شدن و از بین رفتن این کرم ها در اثر مصرف پلی استیرن بود. با گذشت زمان تخریب نرخ کاهشی داشته و تعداد کرم ها رفته رفته کاهش می یافت؛ اما به دلیل کاهش وزن مولکولی پلیمر طی زمان تخریب، پس از گذشت مدتی دیگر سازوکار تخریب ها آغاز شده و به تخریب اسفنج پلی استیرن کمک می کرد.

یکی دیگر از موادی که می تواند برای زیست تخریب پذیر کردن پلی استیرن استفاده شود، پارافین است. از آنجا که پارافین وزن مولکولی کمی دارد، برهم کنش مناسبی با پلی استیرن می تواند برقرار کند و قابلیت زیادی در پراکندگی درون پلی استیرن دارد [۲۵، ۲۶] که متأسفانه تا به امروز مورد توجه پژوهشگران قرار نگرفته است.

نکته مهمی که باید به آن توجه کرد این است که زباله های پلیمری در اکثر موارد در معرض نور خورشید قرار می گیرند، بنابراین با اضافه کردن تخریب کننده های نوری به آن می توان تخریب آن ها را تسریع کرده و سازوکارهای زیست تخریبی را فعال کرد. در پژوهش حاضر از نشاسته و پارافین به عنوان دو پرکننده برای زیست تخریب پلی استیرن استفاده شد و اثر افزودن اولئیک اسید، به عنوان مونومر وینیل کتون و حساس کننده نوری، بر رفتار تخریب پلی استیرن نیز مطالعه شده است. بدین منظور، نمونه هایی شامل ۱٪ تا ۳٪ وزنی نشاسته یا پارافین با اولئیک اسید

جدول ۱- مواد استفاده شده در این پژوهش.

Table 1. Materials used in this research.

Name	Manufacturer	Purity (%)	Name	Manufacturer	Purity (%)
Styrene	Tabriz Petrochemical	99.9	Benzoyl peroxide	Merck	75
Chloroform	Merck	99.0-99.4	Methanol	Merck	99.5
Tricalcium phosphate	Tabriz Petrochemical	99.9	Hydroxyethyl cellulose	Sigma-Aldrich	99.5
Polyvinyl alcohol	Merck	MQ100	Sodium dodecylbenzene sulfonate	Merck	99.9
Sodium hydroxide	Merck	97<	Starch	Sigma-Aldrich	90
Oleic acid	Merck	MQ400	Paraffin	Merck	Passed test

خالص سازی شروع کننده

در این پژوهش، از بنزوئیل پراکسید به عنوان شروع کننده استفاده شد. بنزوئیل پراکسید خشک در برابر ضربه خاصیت انفجاری نشان می دهد، بنابراین معمولاً این ماده به همراه مقدار مشخصی رطوبت نگهداری می شود که برای نمونه استفاده شده در این پژوهش مقدار رطوبت ۲۵٪ بود. برای خشک کردن آغازگر و نیز خالص سازی آن مقدار معینی بنزوئیل پراکسید را در حلال کلروفرم حل کرده و سپس برای بلورش و رسوب گیری به آن مقداری متانول سرد اضافه کرده و مخلوط برای مدت کوتاهی به شدت هم زده می شود. سپس، مخلوط برای مدت زمان چند ساعت در دمای کم نگهداری شده و پس از اتمام فرایند، مخلوط از کاغذ صافی عبور داده شده و بلورها جدا می شود. در نهایت بلورها به مدت دو شبانه روز در دمای محیط و در شرایط خلأ قرار می گیرد. شروع کننده به دست آمده عاری از رطوبت بوده و می تواند استفاده شود.

پلیمر شدن تعلیقی استیرن

برای سنتز پلی استیرن خالص، ابتدا مقادیر ۲۲/۵ g آب یون زدوده، ۰/۱۱۲۵ g تری کلسیم فسفات (عامل تعلیق) و ۰/۰۰۴ g سدیم دودسیل بنزن سولفونات (عامل سطح فعال کمک کننده به عامل تعلیق) به درون واکنشگاه ریخته شده و به مدت ۳۰ min در سرعت ۴۰۰ rpm با استفاده از همزن مکانیکی به شدت هم زده می شود تا به خوبی در آب پخش شود. واکنشگاه در داخل حمام روغن قرار داده می شود. سپس، مقدار ۰/۰۴۹۳ g شروع کننده بنزوئیل پراکسید در ۲۷ g مونومر حل شده و پس از رسیدن دمای سامانه به ۴۵ °C مونومر دارای شروع کننده به واکنشگاه اضافه می شود و دما تا ۸۰ °C (دمای شروع پلیمر شدن) افزایش می یابد. پس از گذشت یک ساعت از شروع واکنش، مقدار ۰/۰۳۸۲ g هیدروکسی اتیل سلولوز (پایدارکننده تعلیق) به واکنشگاه اضافه می شود. پس از گذشت ۳ h از زمان شروع واکنش (دمای ۸۰ °C) مقادیر ۰/۱۳۸ g پلی (وینیل الکل) (PVA) (پایدارکننده تعلیق)، ۰/۰۱۷۷ g تری کلسیم فسفات ثانویه و مقدار ۰/۱۲۱۶ g شروع کننده ثانویه نیز به واکنشگاه اضافه می شود. پس از گذشت ۸ h تا ۱۰ h، واکنش کامل شده است، ذرات حاصل شسته شده و خشک می شوند.

برای سنتز ذرات پلی استیرن دارای نشاسته، نشاسته به کمک دستگاه فراصوت با قدرت ۶۰ W و به مدت ۵ min در مونومر پخش شده و بنزوئیل پراکسید در این مخلوط حل شده و به واکنشگاه اضافه می شود. برای سنتز ذرات پلی استیرن دارای پارافین یا اولئیک اسید، این مواد به مونومر اضافه شدند. کد نمونه های سنتز شده در جدول ۲

به طور خلاصه ارائه شده اند.

طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوری-بازتاب کلی تضعیف شده ATR-FTIR) با طیف سنج FTIR مدل Tensor 27 ساخت شرکت Bruker آلمان در محدوده اعداد موجی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ انجام شد. همچنین از پرس گرمایی مدل Brabender برای تهیه قطعات یکنواخت به ضخامت ۱ mm استفاده شد.

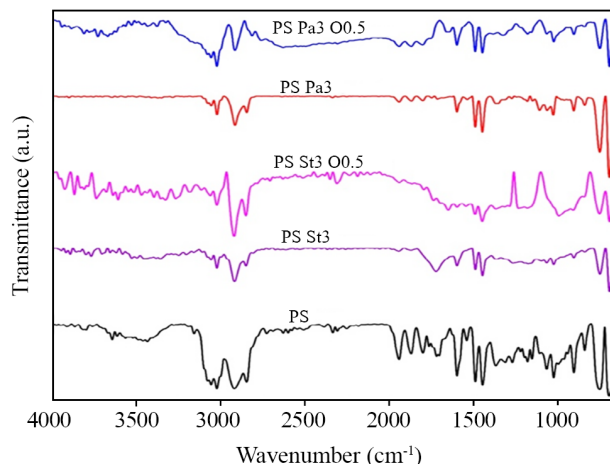
قالب گیری و بررسی تخریب نمونه ها

برای تهیه قطعه مسطح از ذرات پلیمری سنتز شده، از یک قالب $1 \times 1\text{ cm}^2$ به ضخامت ۱ mm و از دستگاه پرس گرمایی استفاده شد. در پرس گرمایی قطعات زیر فشار ۵۰ bar و دمای ۱۲۰ °C به مدت ۵ min قرار گرفتند. پیش و پس از قالب گیری آزمون ATR-FTIR انجام شد. قطعات تهیه شده در خاک گلدان قرار گرفتند به طوری که نور خورشید به سطوح نمونه ها بتابد و پس از دو ماه دوباره با آزمون ATR-FTIR شاخص کربونیل نمونه ها بررسی و مقدار اکسایش ارزیابی شد. شکل شناسی نمونه ها نیز با میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) بررسی شدند. برای تهیه نمونه به منظور آزمون SEM قطعات تهیه شده، در داخل نیتروژن مایع شکسته شدند.

جدول ۲- کدگذاری نمونه های سنتز شده به روش تعلیقی.

Table 2. Codes of the synthesized samples by the suspension method.

Code	Composition
PS	Pure polystyrene
PSSt1	Polystyrene with 1% starch
PSSt2	Polystyrene with 2% starch
PSSt3	Polystyrene with 3% starch
PSSt1O0.2	Polystyrene with 1% starch and 0.2% oleic acid
PSSt2O0.3	Polystyrene with 2% starch and 0.3% oleic acid
PSSt3O0.5	Polystyrene with 3% starch and 0.5% oleic acid
PSPa1	Polystyrene with 1% paraffin
PSPa2	Polystyrene with 2% paraffin
PSPa3	Polystyrene with 3% paraffin
PSPa1O0.2	Polystyrene with 1% paraffin and 0.2% oleic acid
PSPa2O0.3	Polystyrene with 2% paraffin and 0.3% oleic acid
PSPa3O0.5	Polystyrene with 3% paraffin and 0.5% oleic acid



شکل ۱- طیف های ATR-FTIR پلیمرهای سنتز شده PS, PSSSt3, PSSSt3O0.5, PSpa3, و PSpa3O0.5.

Fig. 1. ATR-FTIR spectra of polymers PS, PSSSt3, PSSSt3O0.5, PSpa3, and PSpa3O0.5

نتایج و بحث

طیف سنجی ATR-FTIR و محاسبه شاخص کربونیل

به طور کلی شاخص کربونیل به صورت نسبت ارتفاع پیک پیوند کربونیل به ارتفاع پیک پیوند مرجع تعریف می شود. پیک مربوط به گروه کربونیل در 1725 cm^{-1} ظاهر می شود و اکثر پژوهشگران پیک 2850 cm^{-1} (نوسان کششی پیوند C-H) را به عنوان پیک مرجع در پلی استیرن انتخاب می کنند و نرمال کردن را نسبت به این پیک انجام می دهند. اما در کار حاضر چون از نشاسته و پارافین استفاده شده است و امکان هم پوشانی پیک 2850 cm^{-1} پلی استیرن با این دو ماده وجود دارد، بنابراین از پیک 700 cm^{-1} استفاده شد که به پیوندهای C-H آروماتیک خارج از صفحه پلی استیرن مربوط است. پس شاخص کربونیل در این کار به صورت زیر تعریف می شود:

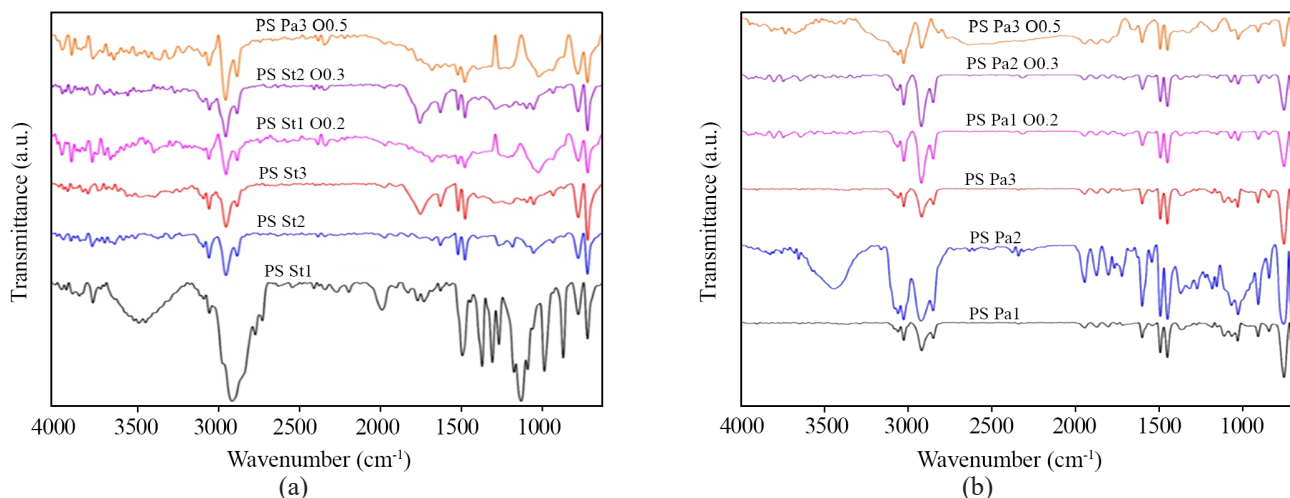
$$CI = \text{Abs} (1725 \text{ cm}^{-1}) / \text{Abs} (700 \text{ cm}^{-1})$$

واضح است، افزایش در شاخص کربونیل به معنی تخریب اکسایشی بیشتر پلیمر است، پس هر چقدر این شاخص در هر پلیمر افزایش بیشتری داشته باشد، تخریب در آن پلیمر بیشتر صورت گرفته است. ابتدا لازم است، از سنتز درست پلیمرها اطمینان حاصل شود. شکل ۱ طیف ATR-FTIR مربوط به PS, PSSSt3, PSSSt3O, PSpa3 و PSSSt3O PSpa3O را نشان می دهد. نتایج نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز پلیمرهای مدنظر است. پیک های اصلی PS در 3050 cm^{-1} (کشش

CH های آروماتیک)، 2923 cm^{-1} (کشش نامتقارن CH_2 ، 2850 cm^{-1} (کشش متقارن CH_2 ، $1475-1600 \text{ cm}^{-1}$ (مربوط به کشش حلقه آروماتیک) و 698 cm^{-1} (خمش خارج از صفحه C-H آروماتیک) کاملاً در طیف FTIR مشخص است. با اضافه کردن نشاسته به PS، پیک 1026 cm^{-1} مربوط به کشش C-O، پیک بسیار پهن در 3500 cm^{-1} مربوط به گروه OH به طیف ATR-FTIR اضافه شده است. اما از طرف دیگر از آنجا که پارافین ساختاری مشابه با PS دارد (شامل هیدروژن و کربن) تفاوت زیادی در طیف FTIR آن دیده نمی شود، اما پیک جذب موجود در 1380 cm^{-1} (مربوط به خمش متقارن CH_3)، پیک موجود در 1460 cm^{-1} (مربوط به خمش CH_2) ظاهر شدند که نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز این آمیخته است. در ادامه با اضافه شدن اولئیک اسید به آمیخته های تهیه شده پیک هایی در 1750 cm^{-1} (کشش C=O)، 1285 cm^{-1} (کشش C-O) و 937 cm^{-1} (کشش خارج از صفحه CH) به طیف ها اضافه شده است. با اضافه کردن هر یک از مواد نشاسته، پارافین و اولئیک اسید به پلی استیرن هیچ پیک جدیدی ایجاد نشده و هیچ یک از پیک های اصلی حذف نشده است، پس هیچ واکنش شیمیایی بین اجزا رخ نداده و فقط پراکنش اتفاق افتاده است.

حال پس از اطمینان از سنتز موفقیت آمیز پلیمرها، طیف های ATR-FTIR پیش و پس از تخریب و اثر اضافه کردن نشاسته، پارافین و اولئیک اسید بر تخریب پلی استیرن بررسی شد. در شکل ۲ طیف های ATR-FTIR آمیخته های پلیمری دارای نشاسته-اولئیک اسید و پارافین-اولئیک اسید نشان داده شده است و شکل ۳ مربوط به طیف های ATR-FTIR همین نمونه ها پس از تخریب آنهاست. ابتدا به صورت کلی روند تخریب با اضافه شدن پلیمرهای مختلف به ماتریس PS بررسی می شود و در ادامه به صورت جزئی تر بررسی تا بهترین روش انتخاب شود. PS به صورت خالص تخریب پذیری بسیار کمی دارد و پس از فرایند تخریب، افزایش بسیار کمی در شاخص کربونیل دیده می شود که به نوعی نشان دهنده عدم تخریب این پلیمر است.

نتایج مربوط به شاخص کربونیل نمونه ها در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۴ (a) دیده می شود، نمونه PS ابتدا دارای شاخص کربونیل حدود ۰/۴۹ هست، در حالی که در PS پیک کربونیلی وجود ندارد و تخریبی صورت نگرفته است. با توجه به این نکته که پلی استیرن در ناحیه عدد موجی 1667 cm^{-1} تا 2000 cm^{-1} دارای چهار پیک مربوط به تک استخلافی بودن حلقه بنزنی است و با پیک کربونیل تداخل می کند، این مقدار شاخص کربونیل محاسبه شده به این پیک های تک استخلافی مربوط هستند. بنابراین،

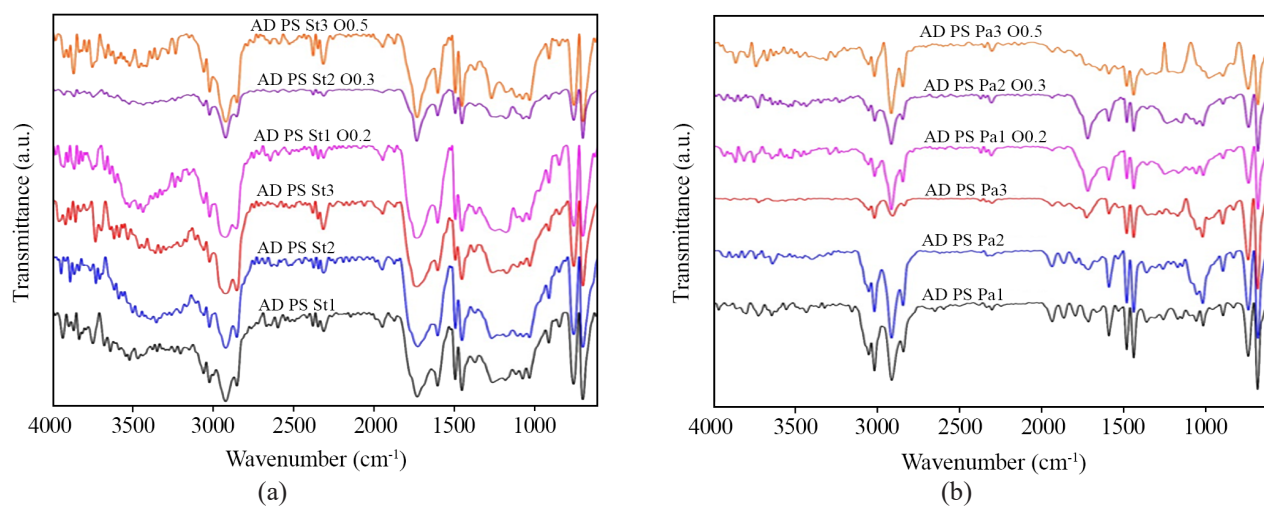


شکل ۲- طیف‌های ATR-FTIR (a) پلیمرهای دارای نشاسته و اولئیک اسید و (b) پلیمرهای دارای پارافین و اولئیک اسید.

Fig.2. ATR-FTIR spectra of (a) polymers containing starch and oleic acid and (b) polymers containing paraffin and oleic acid.

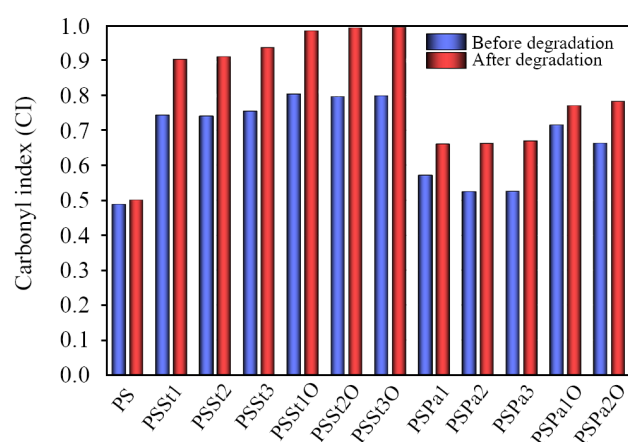
را سرعت می‌بخشد و تخریب بیشتر می‌شود. برای همه نمونه‌ها پس از سنتر شاخص کربونیل وجود دارد، با وجود این برای نمونه‌های دارای پارافین این مقدار از همه کمتر است که احتمالاً به دلیل مقاوم بودن پارافین در برابر اکسایش حین سنتر است. چند دلیل برای وجود شاخص کربونیل پس از سنتر محتمل است: اول وجود بقایای شروع‌کننده بنزوئیل پراکسید و واکنش رادیکال‌های آن در فرایند انتقال به زنجیر و اجزای موجود در محیط واکنش، دوم اکسایش پرکننده‌ها در شرایط واکنش، و سوم وجود اولئیک اسید در زنجیر. نتایج نشان می‌دهد، نمونه‌های دارای نشاسته دارای شاخص

در واقع شاخص کربونیل صحیح باید از کم کردن شاخص کربونیل همه نمونه‌ها از شاخص کربونیل PS پیش از تخریب به دست آید. به عبارت دیگر، شاخص کربونیل صحیح PS پیش از تخریب برابر با صفر بوده و بقیه نمونه‌ها به مقدار ۰/۴۹ کمتر هستند (شکل ۴ (b)). شاخص کربونیل PS پس از تخریب افزایش جزئی داشته است، در حالی که برای بقیه نمونه‌ها پس از تخریب، شاخص کربونیل به شدت افزایش یافته است. این افزایش شاخص برای نمونه‌های دارای اولئیک اسید بسیار بیشتر است. از آنجا که اولئیک اسید یک حساس‌کننده نوری است، تولید رادیکال آزاد درون قطعه پلیمری

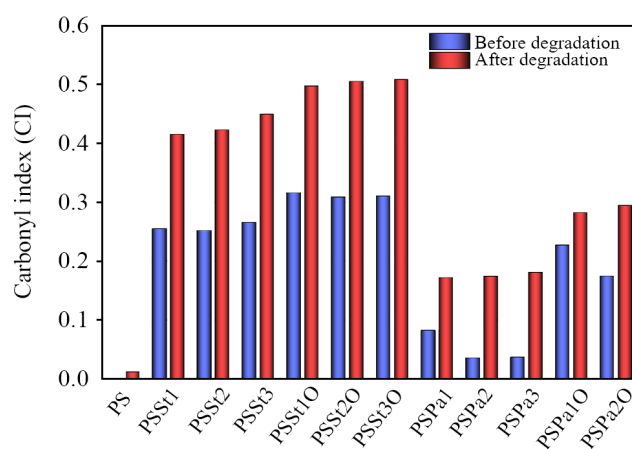


شکل ۳- طیف‌های ATR-FTIR پس از تخریب (AD) (a) پلیمرهای دارای نشاسته و اولئیک اسید و (b) پلیمرهای دارای پارافین و اولئیک اسید.

Fig. 3. After degradation (AD) ATR-FTIR spectra of (a) polymers containing starch and oleic acid and (b) polymers containing paraffin and oleic acid.



(a)



(b)

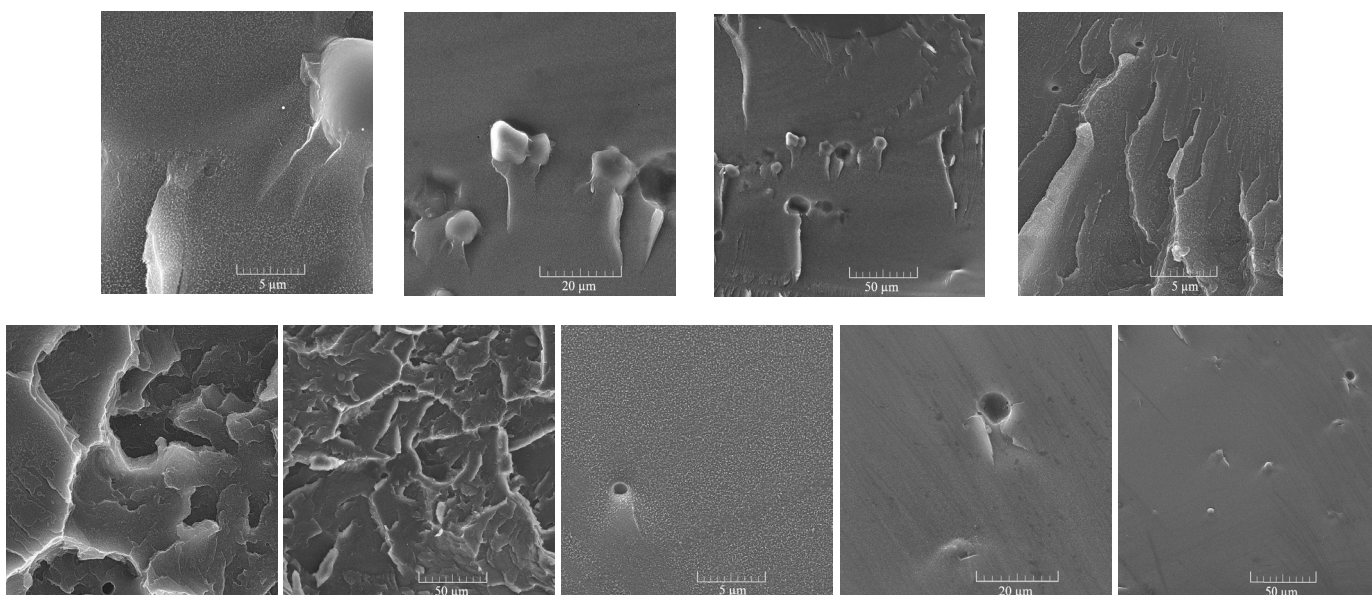
شکل ۴- (a) نمودار مقادیر محاسبه شده برای شاخص کربونیل پیش و پس از تخریب و (b) مقادیر شاخص کربونیل صحیح پس از حذف مقدار شاخص کربونیل در PS اولیه.

Fig. 4. (a) Calculated carbonyl index before and after degradation, and (b) right carbonyl index values after subtracting the carbonyl index of initial PS.

بررسی تصاویر FE-SEM نمونه‌های تخریب شده

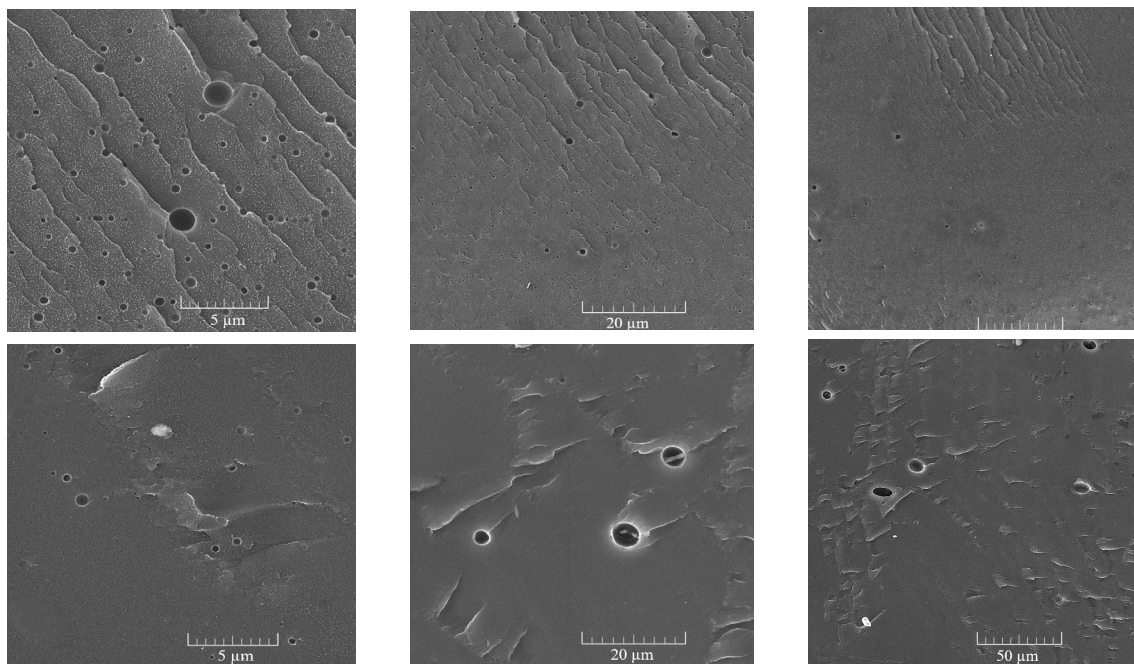
برای بررسی بیشتر تخریب پلیمرهای سنتز شده، بهتر است تصاویر FESEM نمونه‌ها پس از تخریب ارزیابی شود. با بررسی تصاویر FE-SEM می‌توان اطلاعات بسیار دقیقی از تخریب پلیمرها و حتی قطر حفره‌های ایجاد شده در سطح پلیمر به دست آورد (شکل‌های ۵ و ۶).

کربونیل بیشتری نسبت به بقیه نمونه‌ها هستند و وجود اولئیک اسید نیز شاخص کربونیل اولیه را در تمام نمونه‌ها افزایش داده است و همچنین پس از تخریب بیشترین شاخص کربونیل را ایجاد می‌کند. بنابراین وجود هم‌زمان نشاسته و اولئیک اسید مقدار تخریب پلیمر را به شدت افزایش می‌دهد.



شکل ۵- تصاویر FE-SEM نمونه‌های PS، PSPa3 و PSPa30 پس از تخریب.

Fig. 5. FESEM images of PS, PSPa3 and PSPa30 samples after degradation.



شکل ۶- تصاویر FE-SEM نمونه های PSSSt3, PSSSt3O پس از تخریب.

Fig. 6. FESEM images of PSSSt3O, PSSSt3 samples after degradation.

اضافه شدن حساس کننده نوری تخریب را تسریع کرده و به زبری بیشتر سطح و ایجاد حفره های بزرگ تر در سطح نمونه منجر شده است.

نتیجه گیری

در این پژوهش اثر اضافه کردن نشاسته و پارافین به پلی استیرن حین پلیمر شدن تعلیقی و زیست تخریب پذیری آن بررسی شد. افزون بر این، اثر افزودن اولئیک اسید، به عنوان حساس کننده نوری، بر تخریب آمیخته ها بررسی شد. نتایج نشان دهنده افزایش تخریب پلی استیرن با اضافه شدن نشاسته یا پارافین به پلی استیرن بود. افزون بر آن، نشاسته به دلیل ماهیت زیست تخریب پذیری و آب دوستی، به نسبت پارافین بهتر می تواند پلی استیرن را زیست تخریب پذیر کند و شاخص کربونیل بیشتری را نشان دهد. اولئیک اسید می تواند به عنوان حساس کننده نوری، سازوکار تخریب را تسریع کند و باعث افزایش شاخص کربونیل و تخریب پلیمر در هر دو حالت استفاده از نشاسته و پارافین شود. تخریب با به وجود آمدن ترک و خلل و فرج در سطح فیلم ها همراه بود. بنابراین استفاده هم زمان از نشاسته و اولئیک اسید به واسطه افزایش زیست تخریب پذیری می تواند به عنوان گزینه امیدوار کننده ای برای کاهش تجمع پلی استیرن در طبیعت مطرح شود.

با بررسی تصاویر FE-SEM نمونه های پلی استیرن خالص، PSSSt3, PSSSt3O, PPSa3 و PSSSt3O پس از تخریب، می توان اثر نشاسته، پارافین و حساس کننده نوری را به خوبی در فرایند تخریب مشاهده کرد. در نمونه PS هیچ نشانه ای از تخریب حتی در بزرگنمایی های خیلی زیاد دیده نمی شود. با وجود این، نمونه دارای نشاسته حفره های بیشتری نسبت به نمونه PPSa3 از خود نشان می دهد که دلیل این موضوع نیز تخریب خود نشاسته و جذب رطوبت زیاد آن است، که سازوکارهای تخریب را سریع تر می کند و در درصدهای زیاد نشاسته، معکوس شدن روند شاخص کربونیل و کاهش آن مشاهده شد (۴ و ۵٪). دلیل این موضوع می تواند عدم پراکندگی مناسب نشاسته در ماتریس پلی استیرن باشد. نشاسته در درصدهای زیاد تشکیل فاز پیوسته می دهد و سطح مشترک نشاسته-استیرن کاهش می یابد. در درصدهای زیاد نشاسته، پراکندگی آن درون ماتریس پلی استیرن سخت می شود و تجمع آن اتفاق می افتد.

نکته مهم مشاهده شده در این مطالعه اثر پراکندگی فاز نشاسته و پارافین درون ماتریس PS بوده که پراکندگی بهتر و در نتیجه سطح مشترک بیشتر نشاسته یا پارافین باعث افزایش تخریب PS می شود. نشاسته به دلیل ماهیت زیست تخریب پذیری و آب دوستی خود نسبت به پارافین بهتر می تواند PS را زیست تخریب پذیر کند و شاخص کربونیل بیشتری را به ارمغان بیاورد. در آخر همان طور که مشاهده می شود،

مراجع

1. Bailey E.J. and Winey K.I., Dynamics of Polymer Segments, Polymer Chains, and Nanoparticles in Polymer Nanocomposite Melts: A Review, *Prog. Polym. Sci.*, **105**, 101242, 2020.
2. Odegard G.M., Clancy T.C., and Gates T.S., Modeling of the Mechanical Properties of Nanoparticle/Polymer Composites, *Polymer*, 553-562, 2005.
3. Khalaf M.N., *Green Polymers and Environmental Pollution Control*, CRC, 2016.
4. Menčík P., Přikryl R., Stehnová I., Melčová V., Kontárová S., Figalla S., and Bočkaj J., Effect of Selected Commercial Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(Lactic Acid)/Plasticizer Biodegradable Blends for Three-Dimensional (3D) Print, *Materials*, **11**, 1893, 2018.
5. Mascia L., Kouparitsas Y., Nocita D. and Bao X., Antiplasticization of Polymer Materials: Structural Aspects and Effects on Mechanical and Diffusion-Controlled Properties, *Polymers*, **12**, 769, 2020.
6. Wünsch J.R., *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications*, RAPRA Technology LTD, 2000.
7. Huang Z., Shanmugam M., Liu Z., Brookfield A., Bennett E.L., Guan R. and Xiao J., Chemical Recycling of Polystyrene to Valuable Chemicals via Selective Acid-Catalyzed Aerobic Oxidation under Visible Light, *J. American Chemical Society*, **144**, 6532-6542, 2022.
8. Vyazovkin S., *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, Springer, 2015.
9. Susanna A., D'Arienzo M., Di Credico B., Giannini L., Hanel T., Grandori R., and Scotti R., Catalytic Effect of ZnO Anchored Silica Nanoparticles on Rubber Vulcanization and Cross-Link Formation, *Eur. Polym. J.*, **93**, 63-74, 2017.
10. Tu H. and Ye L., Thermal Conductive PS/Graphite Composites, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 21-27, 2009.
11. Chandra R.J., Shivamurthy B., Kulkarni S.D., and Kumar M.S., Hybrid Polymer Composites for EMI Shielding Application-A Review, *Mater. Res. Express*, **6**, 82008, 2019.
12. Browne C.A., Shih A., and Datta S.S., Pore-Scale Flow Characterization of Polymer Solutions in Microfluidic Porous Media, *Small*, **16**, 1903944, 2019.
13. Krueger M.C., Harms H. and Schlosser D., Prospects for Microbiological Solutions to Environmental Pollution with Plastics, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **99**, 8857-8874, 2015.
14. Siedenbiedel F. and Tiller J.C., Antimicrobial Polymers in Solution and on Surfaces: Overview and Functional Principles, *Polymers*, **4**, 46-71, 2012.
15. Acquavia M.A., Pascale R., Martelli G., Bondoni M., and Bianco G., Natural Polymeric Materials: A Solution to Plastic Pollution from the Agro-Food Sector, *Polymers*, **13**(1), 158, 2021.
16. Li Y., Li X., Chu J., Dong C., Qi J. and Yuan Y., Synthesis of Core-Shell Magnetic Molecular Imprinted Polymer by the Surface RAFT Polymerization for the Fast and Selective Removal of Endocrine Disrupting Chemicals from Aqueous Solutions, *Environ. Pollut.*, **158**, 2317-2323, 2010.
17. Li J., Liu H., and Chen J.P., Microplastics in Freshwater Systems: A Review on Occurrence, Environmental Effects, and Methods for Microplastics Detection, *Water Res.*, **137**, 362-374, 2018.
18. Nikolić V., Veličković S., Antonović D. G. and Popović A. R., Biodegradation of Starch-Graft-Polystyrene and Starch-Graft-Poly(Methacrylic Acid) Copolymers in Model River Water, *J. Serb. Chem. Soc.*, **78**, 1425-1441, 2013.
19. Shimpi N., Borane M., Mishra S., and Kadam M., Biodegradation of Polystyrene (PS)-Poly(Lactic Acid) (PLA) Nanocomposites Using *Pseudomonas Aeruginosa*, *Macromol. Res.*, **20**, 181-187, 2012.
20. Oliveira C.I.R., Cunha F.R. and Andrade C.T., Evaluation of Biodegradability of Different Blends of Polystyrene and Starch Buried in Soil, *Macromolecular Symposia*, Weinheim, WILEY-VCH Verlag, **290**, 115-120, 2010.
21. Salini N.G., Resmi B.G. and Antony R., Biodegradable Composites of Waste Expanded Polystyrene with Modified Neem Oil for Packaging Applications, *J. Elast. Plast.*, **53**, 975-991, 2021.
22. Zhang K., Hamidian A.H., Tubić A., Zhang Y., Fang J.K., Wu C. and Lam P.K., Understanding Plastic Degradation and Microplastic Formation in the Environment: A Review, *Environ. Pollut.*, **274**, 116554, 2021.
23. Pandey A., Microbial Degradation of High Impact Polystyrene (HIPS), an E-Plastic with Decabromodiphenyl Oxide and Antimony Trioxide, *J. Hazard. Mater.*, **318**, 347-354, 2016.
24. Yang Y., Yang J., Wu., Zhao J., Song Y., Gaol., Yong R., and Jiang L., Biodegradation and Mineralization of Polystyrene by Plastic-Eating Mealworms: Part 1. Chemical and Physical Characterization and Isotopic Tests, *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 12080-12086, 2015.

25. Goldwyn R.M., The Paraffin Story, *Plast. Reconst. Surg.*, **65**, 517-524, 1980.
26. Mochane M.J. and Luyt A.S., Preparation and Properties of Polystyrene Encapsulated Paraffin Wax as Possible Phase Change Material in a Polypropylene Matrix, *Thermochim. Acta*, **544**, 63-70, 2012.