

## Mechanical Properties and Biodegradability of Polypropylene/Starch Reinforced Nanoclay Blends

Saeed Hanifi, Shervin Ahmadi\*, and Abdurassoul Oromiehie

Plastic Processing and Engineering Department, Faculty of Processing, Iran Polymer and  
Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received 21 November 2012, accepted 13 May 2013

### ABSTRACT

Polypropylene/starch nanocomposites compatibilized with PP-g-MA or EVA, with values 0, 3 and 5 wt% of modified clay (Cloisite 30B) were prepared by melt intercalation technique and the mechanical properties, morphology and degradation of nanocomposites were investigated. Tensile test results showed that in the presence of 5 wt% nanoclay, values of tensile strength, elastic modulus and elongation-at-break are 15.5 MPa, 10.2 MPa and 4.2% for PP-g-MA compatibilized blends and 10.0 MPa, 7.0 MPa and 19.4% for EVA compatibilized blends, respectively. Also, the presence of 5 wt% nanoclay increased 9.1 % of tensile strength; 70 % of elastic modulus and decreased 49% of elongation-at-break for PP-g-MA compatibilized blends and increased 40.8% of tensile strength; 27.3% of elastic modulus and 49% of elongation-at-break for EVA compatibilized blends. The reason for these properties improvement could be proper dispersion and physical network consisting of silicate layers in the polymer matrix. SAXS patterns and TEM images confirmed that the prepared nanocomposites were exfoliated. SEM microscopic images show droplet morphology that is indicative of incompatibility of two polymers. Oxidative degradation of samples exposed to UV light was studied using FTIR spectroscopy. The weight loss percentage of MA-5, EVA-3 and EVA-5 specimens after 120 days of exposure in activated sludge resulted in 20.7, 28.4 and 37.9%, respectively. These results indicate that biodegradation of EVA compatibilized blends is much higher with increasing nanoclay which has improved the biodegradability of the blends.

#### Keywords:

modified clay,  
biodegradable  
nanocomposite,  
polypropylene,  
starch,  
compatibilizer

(\*)To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sh.ahmadi@ippi.ac.ir

# خواص مکانیکی و زیست تخریب پذیری آمیخته های پلی پروپیلن - نشاسته تقویت شده با نانو خاک کرس

سعید حنیفی، شروین احمدی\*، عبدالرسول ارومیه ای

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۹۱/۹/۱، پذیرش: ۹۲/۲/۲۳

## چکیده

نانوکامپوزیت های پلی پروپیلن - نشاسته سازگار شده با PP-g-MA یا EVA با مقادیر ۰، ۳ و ۵ درصد وزنی از خاک کرس اصلاح شده کلوزیت 30B به روش اختلاط مذاب تهیه و خواص مکانیکی، شکل شناسی و تخریب پذیری نمونه ها بررسی شد. نتایج آزمون کشش نشان داد، با دارا بودن ۵ درصد وزنی از نانو خاک کرس مقادیر استحکام کششی، مدول کشسانی و ازدیاد طول تا پارگی به ترتیب ۱۵/۵ MPa، ۱۰/۲ MPa و ۴/۲٪ برای آمیژه های سازگار شده با PP-g-MA و به ترتیب ۱۰/۰ MPa، ۷/۰ MPa و ۱۹/۴٪ برای آمیژه های سازگار شده با EVA است. همچنین، وجود ۵ درصد وزنی نانو خاک کرس باعث افزایش ۹/۱٪ استحکام کششی و ۷۰٪ مدول کشسانی و کاهش ۴۹٪ ازدیاد طول تا پارگی آمیژه های سازگار شده با PP-g-MA و نیز افزایش ۴۰/۸٪ استحکام کششی، ۲۷/۳٪ مدول کشسانی و ۸٪ ازدیاد طول تا پارگی آمیژه های سازگار شده با EVA شد. دلیل این بهبود خواص، می تواند پراکنش مناسب و تشکیل شبکه فیزیکی از لایه های سیلیکاتی در زمینه پلیمر باشد. الگوهای پراش SAXS و تصاویر TEM تشکیل ساختار ورقه ای را تأیید کرد. تصاویر میکروسکوپی SEM شکل شناسی قطره ای را نشان داد که دال بر ناسازگاری این دو پلیمر است. تخریب اکسایشی نمونه ها در معرض پرتو فرابنفش با طیفسنجی FTIR بررسی شد. درصد افت وزن نمونه های EVA-3، MA-5 و EVA-5 پس از ۱۲۰ روز قرار گرفتن در محیط لجن فعال به ترتیب ۲۰/۷، ۲۸/۴ و ۳۷/۹٪ به دست آمد. این نتایج نشان می دهد، زیست تخریب پذیری آمیژه های سازگار شده با EVA به مراتب بیشتر است و افزایش خاک کرس باعث بهبود زیست تخریب پذیری آمیژه ها می شود.

## واژه های کلیدی

خاک کرس اصلاح شده،  
نانوکامپوزیت  
زیست تخریب پذیر،  
پلی پروپیلن،  
نشاسته،  
سازگار کننده

## مقدمه

با وخیم شدن مشکل دفن زباله‌ها در سطح جهان، موضوع استفاده از پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر مطرح شد. برای اولین بار در سال ۱۹۷۳، Griffin استفاده از نشاسته را به عنوان افزودنی مؤثر در زیست تخریب‌پذیر کردن پلاستیک‌ها مطرح کرد. وی در پژوهش‌های بعدی نشان داد، استفاده از نشاسته می‌تواند روش قابل قبولی برای افزایش زیست تخریب‌پذیری پلاستیک‌ها باشد [۱،۲]. نشاسته به عنوان ماده‌ای طبیعی، ارزان، تجدیدپذیر و زیست تخریب‌پذیر، نوعی کربوهیدرات طبیعی است که از مولکول‌های پلی ساکارید خطی به نام آمیلوز و مولکول‌های شاخه‌ای آمیلوپکتین تشکیل شده است. زمانی که آمیزه‌های پلیمری حاوی نشاسته در معرض خاک قرار می‌گیرند، ترکیبات نشاسته به عنوان جزء تجزیه‌پذیر، به‌سادگی به وسیله میکروارگانیسم‌ها تجزیه شده و منجر به افزایش خلل و فرج در آمیزه‌ها می‌شوند. از این رو، مقاومت ماتریس پلاستیکی هم کم شده و به تدریج به ذرات کوچک‌تر شکسته می‌شود [۷-۳].

از مهم‌ترین چالش‌های موجود در تهیه آمیزه‌های بر پایه نشاسته، امتزاج‌ناپذیری نشاسته در ماتریس پلیمری است. اکثر پلیمرهای سنتزی آبریز هستند و از نظر ترمودینامیکی با نشاسته آبدوست امتزاج‌ناپذیرند. بنابراین، اختلاط ساده در آنها منجر به ناسازگاری فازها می‌شود. از این رو، استفاده از سازگارکننده برای بهبود امتزاج‌پذیری بین دو فاز و بهبود پراکنش نانوذرات می‌تواند راهکار مناسبی باشد [۸]. به تازگی مطالعات گسترده‌ای برای تهیه آمیزه‌های پلیمری حاوی مقادیر متنوعی از نشاسته به منظور جایگزینی آنها با پلاستیک‌ها، به‌ویژه در صنایع بسته‌بندی، انجام شده است [۹].

در بررسی Azhari و همکاران خواص مکانیکی آمیزه‌های PP/TPS با افزایش محتوای نشاسته به شکل تصاعدی کاهش یافت [۱۰]. Marcelo و همکاران آمیزه‌های PP/TPS را با دو نوع عامل کمک‌اکسنده (کلسیم استئارات و منیزیم استئارات) و بدون آن تهیه کردند. در این بررسی با افزایش سطح نشاسته مقادیر استحکام کششی، مدول یانگ و درصد ازدیاد طول تا پارگی کاهش یافت. افزایش شاخص جریان مذاب (MFI) در آمیزه‌های PP/TPS<sub>MgSt</sub> پس از قرارگرفتن در دماهای زیاد، نشان‌دهنده کاتالیز شدن تخریب گرمایی است. این در حالی است که کلسیم استئارات نتوانست تخریب گرمایی آمیزه‌ها را کاتالیز کند. برای آمیزه‌های PP/TPS<sub>CaSt</sub>، PP/TPS و PP/TPS<sub>MgSt</sub> مشاهده شد، با افزایش مقدار نشاسته خواص مکانیکی و MFI کاهش می‌یابد [۱۱]. Rosa و همکاران آمیزه‌های HDPE و PP بازآفتی را با TPS تهیه کردند. خواص مکانیکی، شکل‌شناسی و شاخص جریان مذاب آمیزه‌ها بررسی و مشاهده شد، با افزایش مقدار

نشاسته خواص مکانیکی و MFI کاهش می‌یابد. تصاویر SEM نشان داد، در ترکیب نشاسته با پلی‌اولفین‌ها جدایی بین فازها و از هم پاشیدگی گرانول‌های نشاسته از یکدیگر رخ می‌دهد [۱۲]. Kim و همکاران نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن - مستریج نشاسته - مونت‌موریلونیت اصلاح شده را با مقادیر ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی از نانوخاک رس به کمک فرایند اختلاط مذاب تهیه کردند. الگوهای پراش XRD نشان داد، با افزایش سازگارکننده PP-g-MA تغییر چندانی در فواصل بین لایه‌های سیلیکاتی ایجاد نمی‌شود. اما، باعث افزایش قطبیت ماتریس و بهتر شدن پراکنش سیلیکات می‌شود. همچنین، قطبیت نشاسته عاملی مهم در پراکنش سیلیکات در ماتریس است [۱۳].

Hamdan و همکاران از تجزیه گرمایی - دینامیکی برای بررسی رفتار امتزاج‌پذیری آمیزه‌های PP - نشاسته استفاده کردند. در این بررسی‌ها،  $E'$  و  $\tan\delta$  برای آمیزه‌های با درصد نشاسته ۱۰ تا ۳۳ درصد وزنی بدون تغییر ماند، در حالی که مقادیر آنها برای آمیزه ۵۰ درصد افزایش نشان داد. با ازدیاد مقدار نشاسته شدت پیک پهن  $350^{\circ}\text{C}$ - $250^{\circ}\text{C}$  که مربوط به آمیلوز است، بیشتر می‌شود. افزایش محتوای آمیلوز پراکنش ذرات نشاسته را در ماتریس PP بهبود می‌بخشد و باعث افزایش امتزاج‌پذیری می‌شود. در این بررسی، فرمول‌بندی بهینه در تهیه آمیزه‌های PP - نشاسته، آمیزه حاوی ۵۰ درصد نشاسته بود. همچنین، نتایج افت خواص مکانیکی آمیزه‌ها با افزایش مقدار نشاسته، کامل‌نشدن ذوب گرانول‌های نشاسته را در ماتریس PP که باعث جدایی فاز و تشکیل مخلوط دوفازی ناهمگن شده بود، نشان داد [۱۴].

Tang و همکاران به‌طور موفقیت‌آمیزی از نشاسته ذرت و نانوخاک رس مونت‌موریلونیت به کمک فرایند اختلاط مذاب اکستروژن نانوکامپوزیت‌های زیست تخریب‌پذیر تهیه کردند. ساختار و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها به‌وسیله پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) شناسایی شد [۱۵]. به تازگی پژوهش‌های گسترده‌ای درباره نانوکامپوزیت‌های برپایه نشاسته در حال انجام است که نشان می‌دهد، مقدار تخریب با مقدار نانوخاک رس و همچنین با مقدار نشاسته موجود در آمیزه متناسب است [۱۶].

در این پژوهش، از یک سازگارکننده واکنشی (PP-g-MA) و یک سازگارکننده غیرواکنشی (EVA) استفاده شد. قابلیت تشکیل پیوند استری و هیدروژنی بین گروه‌های عاملی انیدریدی از سازگارکننده و هیدروکسیل از نشاسته و همچنین سازگاری مناسب بین زنجیرهای PP پیوندشده و فاز PP، دلایل استفاده از PP-g-MA به عنوان سازگارکننده است. دلیل استفاده از EVA هم قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عاملی کربوکسیل سازگارکننده و هیدروکسیل

صفحات در فاز پیوسته، نمونه‌ها به وسیله دستگاه برش UltraMicrotome با نام تجاری Reichert OMU3 ساخت اتریش به ضخامت 80 nm در دمای 50°C- برش داده شدند. سپس این نمونه‌ها، به کمک دستگاه TEM مدل EM208S ساخت شرکت Philips هلند با ولتاژ 100 kV تصویربرداری شدند.

برای بررسی شکل‌شناسی آمیزه‌ها، پس از شکستن نمونه‌ها در نیتروژن مایع به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Tescan VEGA-II از سطح شکست نمونه‌ها تصویربرداری شد. در این روش، الکترون‌ها به سطح نمونه که قبلاً با لایه نازکی (معمولاً طلا) به ضخامت حدود 500-100 Å پوشش داده شده‌اند، برخورد می‌کنند. این الکترون‌ها موجب رهاسدن الکترون‌های ثانوی از سطح نمونه می‌شوند که در برخورد صفحه فسنرسانس تصویری از سطح نمونه و پستی بلندی‌های آن مشخص می‌شود. دستگاه تابش فرابنفش QUV accelerated weathering tester برای بررسی تخریب نمونه‌ها در اثر تابش پرتو فرابنفش به کار گرفته شد. آزمون مقاومت در برابر شرایط جوی QUV/spray مطابق استاندارد ASTM G154-06 در چرخه تابش لامپ A فلئوئورسنت UV با طول موج 340 nm با شدت تابش 89/0 W/m<sup>2</sup> به مدت 48 h در دمای 60°C و رطوبت 100٪ انجام شد. از نمونه‌ها پیش و پس از این آزمون طیف FTIR تهیه و تغییرات ساختاری ایجاد شده بررسی شد. مدل دستگاه طیف‌سنج استفاده شده Equinox 55 Bruker ساخت آلمان بود.

#### تهیه آمیزه‌ها

ابتدا نشاسته خشک شده و گلیسرول به نسبت وزنی 3:1 از نشاسته به گلیسرول با هم مخلوط شدند. نانوکامپوزیت‌های PP - نشاسته (50/50) با مقادیر 3، 5 و 6 درصد وزنی از نانوخاک‌رس و 6 درصد وزنی از سازگارکننده‌های PP-g-MA و EVA، به وسیله اکسترودر همسوگرد برابندر با نیم‌رخ دمایی 140°C تا 170°C، سرعت پیچ 120 rpm و دای ورقه‌ای تهیه شدند. فرمول‌بندی‌های تهیه شده در جدول 1 به همراه علامت اختصاری آنها آمده است.

#### بررسی زیست تخریب‌پذیری در محیط لجن فعال

برای انجام این آزمون، از هر نمونه، 5 قطعه با ابعاد 3×1 cm بریده و با یک ترازوی حساس با دقت 0/0001 وزن شد. این نمونه‌ها به داخل آکواریوم حاوی لجن فعال منتقل شدند. پس از دوره‌های زمانی مشخص، از هر نمونه یک قطعه برداشته شد و پس از شست‌وشو با آب مقطر، داخل گرم‌خانه با دمای 70°C به مدت 2 h قرار داده شد. نمونه‌ها پس از خشک شدن وزن شدند.

نشاسته و همچنین سازگاری نسبی بین زنجیر اولفینی EVA و فاز PP است. نتایج پژوهش Tessier و همکاران باعث شد، از سازگارکننده به مقدار 6 درصد وزنی استفاده شود تا افزون بر اثر سازگارکنندگی، با افزایش قطبیت ماتریس پلیمری پراکنش ذرات نانوخاک‌رس را بهبود بخشد [17]. در پژوهش حاضر، نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن - نشاسته - نانوخاک‌رس (PP/starch/nanoclay) با استفاده از دو نوع سازگارکننده تهیه شدند. سپس، اثر نوع سازگارکننده و مقدار نانوخاک‌رس بر خواص مکانیکی و زیست تخریب‌پذیری آمیزه‌ها در محیط لجن فعال، که روش جدیدی برای زیست تخریب‌پذیری است، بررسی شد.

## تجربی

### مواد

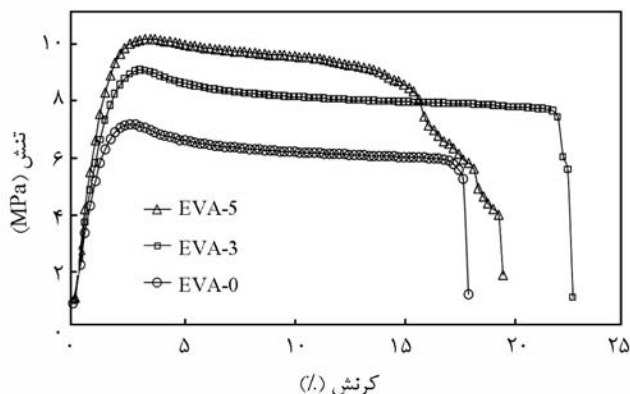
مواد استفاده شده در این پژوهش شامل هوموپلیمر پلی‌پروپیلن نوع PP570P محصول شرکت SABIC با شاخص جریان مذاب (MFI) برابر 8 g/10min نشاسته ذرت تولید شرکت گلوکوزان (ایران)، گلیسرول خوراکی تولید آزمایشگاه دکتر مجللی، نانوخاک‌رس با نام تجاری کلویزیت 30B (Cloisite 30B) محصول شرکت Southern Clay آمریکا، EVA به عنوان سازگارکننده نوع VS430 تولید کشور چین با 18 درصد وینیل استات در کوپلیمر و PP-g-MA نیز به عنوان سازگارکننده تهیه شده از شرکت کرانگین (ایران) با 1/7 درصد مالئیک انیدرید است.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

برای تهیه آمیزه‌ها از اکسترودر دوپیچی همسوگرد Brabender ساخت آلمان دارای 6 المان گرمایی با L/D برابر 40، مجهز به سامانه خوراک‌دهی هوشمند و گرانول‌ساز رشته‌ای استفاده شد. فرایند آمیزه‌سازی هم با نیم‌رخ دمایی 140°C تا 170°C، سرعت پیچ 120 rpm و دای ورقه‌ای انجام شد.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی نمونه‌ها به وسیله دستگاه Universal Testing Machine مطابق استاندارد فیلم و ورق (ASTM D882) با سرعت کشش 25 mm/min و 3 نمونه از هر آمیزه انجام شد. دستگاه پراش پرتو X با زاویه کوچک (SAXS) مدل Hecus S<sub>3</sub>-M<sub>IC</sub>RO<sub>pix</sub> در محدوده 2θ برابر 10°-، ولتاژ 50 kV، جریان 1 mA و طول موج 1/542 Å برای بررسی ساختار نانوذرات استفاده شد.

برای مشاهده نحوه توزیع نانوخاک‌رس و شکل نهایی قرارگیری



شکل ۱ - نمودار تنش - کرنش آمیزه‌های سازگار شده با EVA

بیشتر شده است.

وجود ۵ درصد وزنی نانوخاک رس باعث افزایش ۹/۱٪ استحکام کششی و ۷۰٪ مدول کشسانی و کاهش ۴۹٪ ازدیاد طول تا پارگی در آمیزه‌های سازگار شده با PP-g-MA و افزایش ۴۰/۸٪ استحکام کششی، ۲۷/۳٪ مدول کشسانی و ۸٪ ازدیاد طول تا پارگی در آمیزه‌های سازگار شده با EVA شده است. دلیل بهبود این خواص، پراکنش مناسب و تشکیل شبکه فیزیکی لایه‌های سیلیکاتی در زمینه پلیمر است [۱۹]. کاهش مقادیر ازدیاد طول تا پارگی هم احتمالاً ناشی از نبود برهم‌کنش بین زنجیرهای پلیمری و لایه‌های سیلیکاتی است. همچنین با توجه به نتایج، خواص مکانیکی آمیزه سازگار نشده از هر دو آمیزه سازگار شده کمتر است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد، با وجود سازگار کننده EVA استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا پارگی افزایش، ولی مدول آمیزه‌ها کاهش یافته است. در واقع، EVA علاوه بر اثر سازگار کننده باعث نرم شدن و کاهش مدول آمیزه‌ها شده است. این سازگار کننده اثر بیشتری بر افزایش ازدیاد طول تا پارگی داشته است. وجود سازگار کننده PP-g-MA موجب افزایش خواص مکانیکی شده، اما اثر آن بر افزایش استحکام کششی بسیار مشهودتر است. افزون بر این، وجود گلیسرول در آمیزه‌ها به عنوان نرم کننده نشاسته، می‌تواند باعث افت مدول و استحکام آمیزه‌ها شود.

جدول ۱ - فرمول‌بندی‌های تهیه شده به همراه علامت اختصاری نمونه.

کد نمونه	ترکیب اجزا
A	PP-starch (۵۰/۵۰)
EVA-0	PP-starch (۵۰/۵۰) + ۶٪ EVA
EVA-3	PP-starch (۵۰/۵۰) + ۶٪ EVA + ۳٪ nanoclay
EVA-5	PP-starch (۵۰/۵۰) + ۶٪ EVA + ۵٪ nanoclay
MA-0	PP-starch (۵۰/۵۰) + ۶٪ PP-g-MA
MA-3	PP-starch (۵۰/۵۰) + ۶٪ PP-g-MA + ۳٪ nanoclay
MA-5	PP-starch (۵۰/۵۰) + ۶٪ PP-g-MA + ۵٪ nanoclay

## نتایج و بحث

### اثر مقدار خاک رس و نوع سازگار کننده بر خواص مکانیکی

نتایج به دست آمده برای خواص مکانیکی مطابق استاندارد فیلم و ورق (ASTM D882) در جدول ۲ و شکل‌های ۱ و ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در مقادیر یکسان از نانوخاک رس آمیزه‌های سازگار شده با PP-g-MA استحکام و مدول بیشتری دارند، اما ازدیاد طول تا پارگی کمتری را نشان می‌دهند. در ۵ درصد وزنی از نانوخاک رس مقادیر استحکام کششی، مدول کشسانی و ازدیاد طول تا پارگی به ترتیب ۱۵/۵ MPa، ۱۰/۲ MPa و ۴/۲٪ برای آمیزه‌های سازگار شده با PP-g-MA و به ترتیب ۱۰/۰ MPa، ۷/۰ MPa و ۱۹/۴٪ برای آمیزه‌های سازگار شده با EVA به دست آمد. احتمالاً واکنش‌های شیمیایی استری شدن و همچنین پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و مالیک انیدرید سازگار کننده باعث بهتر شدن امتزاج‌پذیری و بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۱۸].

در سازگار کننده EVA، پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و کربونیل سازگار کننده و برهم‌کنش‌های واندروالسی بین زنجیرهای پلی‌پروپیلن و زنجیر اولفینی EVA باعث بهبود سازگاری می‌شود. همچنین صرف‌نظر از نوع سازگار کننده، با افزایش مقدار نانوخاک رس مقادیر استحکام کششی و مدول کشسانی

جدول ۲ - خواص مکانیکی آمیزه‌های با ترکیب درصدهای مختلف از نانوخاک رس در مجاورت دو نوع سازگار کننده.

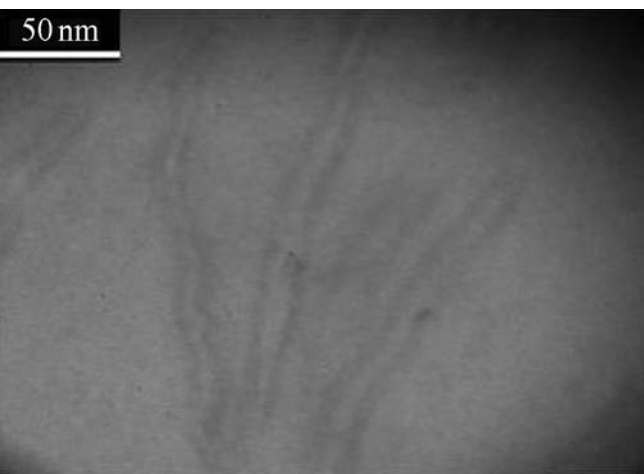
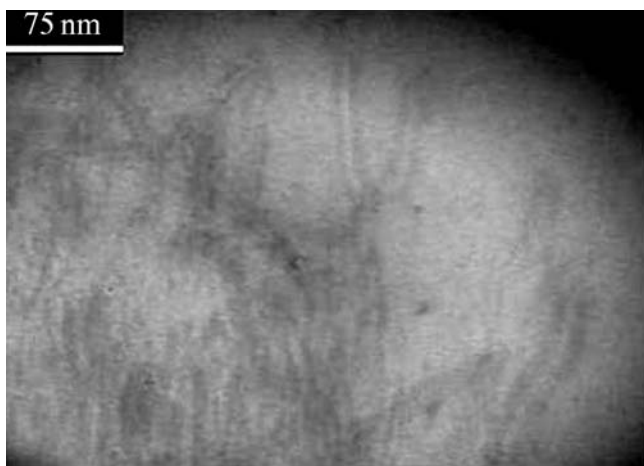
مشخصه	A	EVA-0	MA-0	EVA-3	MA-3	EVA-5	MA-5
استحکام کششی (MPa)	۶/۷ (±۰/۲)	۷/۱ (±۰/۳)	۱۴/۲ (±۰/۱)	۸/۹ (±۰/۲)	۱۴/۹ (±۰/۱)	۱۰/۰ (±۰/۲)	۱۵/۵ (±۰/۳)
مدول یانگ (MPa)	۵/۷ (±۰/۳)	۵/۵ (±۰/۶)	۶/۰ (±۰/۳)	۶/۱ (±۰/۲)	۷/۴ (±۰/۲)	۷/۰ (±۰/۳)	۱۰/۲ (±۰/۱)
ازدیاد طول تا پارگی (%)	۶/۳ (±۰/۳)	۱۷/۹ (±۰/۲)	۸/۲ (±۰/۱)	۲۲/۲ (±۰/۷)	۴/۸ (±۰/۳)	۱۹/۴ (±۰/۶)	۴/۲ (±۰/۴)

ساختار EVA-5 احتمالاً مخلوطی از ساختارهای بین‌لایه‌ای و ورقه‌ای بوده است. در نانوکامپوزیت MA-5 هم نشانه‌هایی از بین‌لایه‌ای شدن بخشی از لایه‌های سیلیکاتی دیده می‌شود. در الگوهای پراش پرتو X برای ذرات نانوخاک‌رس با افزایش فاصله لایه‌های سیلیکاتی پیک واپاشی به سمت  $2\theta$  های کوچک‌تر جابه‌جا می‌شود و با جدایش کامل صفحات از یکدیگر پیک واپاشی حذف می‌شود [۲۲، ۲۳].

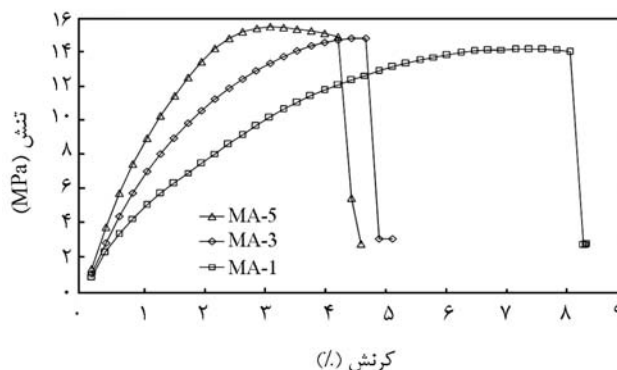
Lai و همکاران اثر سازگارکننده PP-g-MA را بر باز شدن لایه‌های سیلیکاتی بررسی کردند. برای نانوکامپوزیت PP/Clay (۶ phr) فواصل لایه‌های سیلیکاتی از الگوهای پراکنش  $2/\theta$  محاسبه شد. درحالی‌که با وجود سازگارکننده، فواصل لایه‌های سیلیکاتی به  $2/\theta$  افزایش می‌یابد [۲۴].

### تصاویر TEM

در شکل ۴، تصاویر TEM مربوط به نانوکامپوزیت EVA-5 آمده است. با تصاویر TEM پراکنش مناسب ذرات نانوخاک‌رس، بین‌لایه‌ای



شکل ۴ - تصاویر TEM مربوط به نانوکامپوزیت EVA-5.

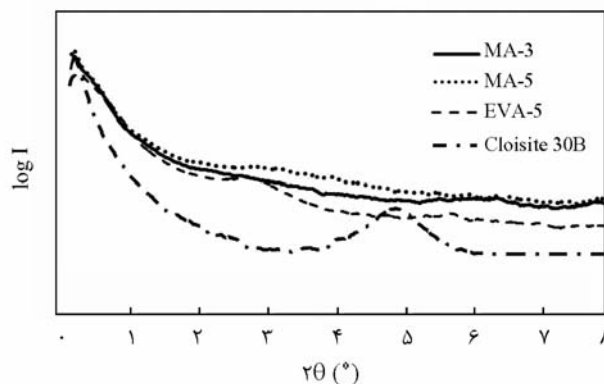


شکل ۲ - نمودار تنش - کرنش آمیزه‌های سازگار شده با PP-g-MA.

### الگوهای پراش پرتو X (SAXS)

شکل ۳ الگوهای SAXS مربوط به نانوذرات کلویزیت 30B و نانوکامپوزیت‌ها را در محدوده  $2\theta$  برابر  $8^\circ - 0^\circ$  نشان می‌دهد. در این پژوهش، رفتار تبلور در  $2\theta$  های بزرگ‌تر بررسی نشده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک واپاشی مربوط به نانوخاک‌رس در MA-3 محو شده است که نشان‌دهنده ورقه‌ای شدن نانوذرات است.

عوامل مؤثر بر جدایش صفحات می‌تواند تنش‌های برشی در طول فرایند اختلاط، نفوذ زنجیرهای پلیمری و احتمالاً نفوذ مولکول‌های گلیسرول آزاد بین لایه‌های سیلیکاتی باشند [۲۰، ۲۱]. افزایش مقدار خاک‌رس در زمینه پلیمری ممکن است، باعث افزایش تجمع نانوذرات و کاهش مقدار جدایش صفحات از یکدیگر شود. پیک واپاشی در حدود  $2\theta$  ( $d = 3/08 \text{ nm}$ ) برابر  $2/87^\circ$  مربوط به نانوکامپوزیت EVA-5 نشان‌دهنده بین‌لایه‌ای شدن نانوذرات خاک‌رس است که احتمالاً افزایش مقدار نانوخاک‌رس در بستر پلیمر، باعث تجمع نانوذرات و مانع از ورقه‌ای شدن کامل شده است. بنابراین،



شکل ۳ - الگوهای SAXS خاک‌رس و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در مجاورت سازگارکننده‌های EVA و PP-g-MA.

جدول ۳- مقادیر پیک‌های FTIR به همراه شیوه‌های ارتعاش، گروه عاملی و عدد موجی.

شيوه ارتعاش	گروه عاملی	عدد موجی (cm <sup>-1</sup> )
کششی نامتقارن	-CH <sub>2</sub>	۲۹۱۹
کششی نامتقارن	-CH <sub>3</sub>	۲۹۶۶
خمشی نامتقارن	-CH <sub>3</sub>	۱۴۵۷
خمشی متقارن	-CH <sub>3</sub>	۱۳۵۷
کششی	C=O	۱۶۴۰
کششی	C=O استری	۱۷۰۰ - ۱۷۳۰
کششی	-OH	۳۱۰۰ - ۳۶۰۰

سازگارکننده‌ها در سطح مشترک بین فاز ماتریس و فاز پراکنده قرار می‌گیرند و بین این دو چسبندگی ایجاد می‌کنند. نقش سازگارکننده‌ها کاهش اندازه ذرات فاز پراکنده شده، کاهش کشش سطحی، افزایش چسبندگی سطحی و پایداری فاز پراکنده است [۶]. سازگارکننده زمانی بهترین عملکرد را دارد که در سطح مشترک بین دو فاز قرار گیرد و باعث بهبود برهم‌کنش بین فازها شود.

#### بررسی اثر پرتو فرابنفش بر آمیژه‌ها با طیف‌سنجی FTIR

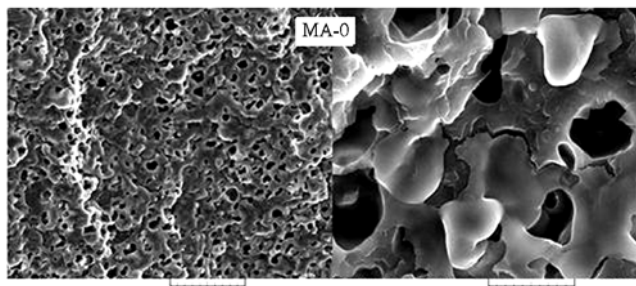
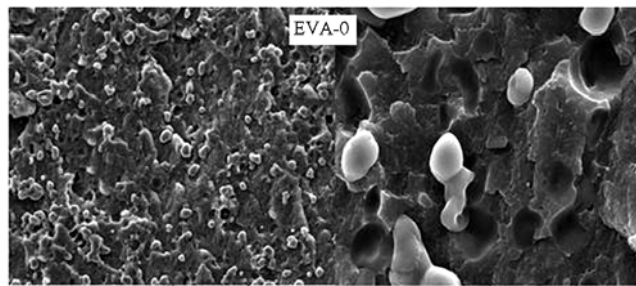
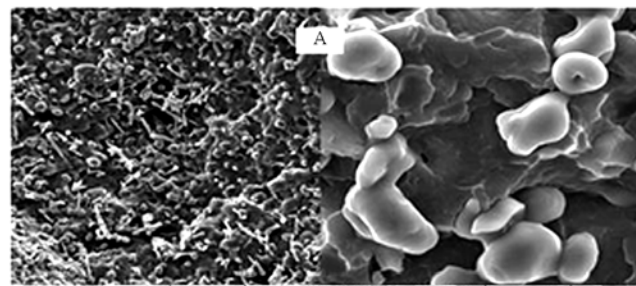
برای بررسی تخریب نمونه‌های EVA-5، EVA-3 و MA-5 در معرض پرتو UV، از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. در جدول ۳ گروه‌های عاملی ارتعاش‌کننده، عدد موجی و شیوه‌های ارتعاش و در شکل ۶ نیز طیف‌های FTIR نمونه‌ها پیش و پس از ۴۸ h عمل‌آوری در معرض تابش پرتو فرابنفش آمده است [۲۵]. با توجه به نتایج حاصل از طیف‌سنجی، پیک جذبی ارتعاشی در عدد موجی ۱۷۳۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به گروه‌های کربوکسیل EVA است که در طیف FTIR نمونه‌های EVA-3 و EVA-5 قابل مشاهده است. همچنین، پیک جذبی در عدد موجی ۱۷۰۰ cm<sup>-1</sup> برای نمونه MA-5 احتمالاً مربوط به گروه‌های کربوکسیل حاصل از واکنش استری بین مالئیک انیدرید سازگارکننده و هیدروکسیل نشاسته است.

ظاهرشدن پیک جذبی مربوط به گروه‌های کربونیل در محدوده ۱۶۴۰ cm<sup>-1</sup> پس از عمل‌آوری در معرض تابش پرتو فرابنفش دلیلی بر اکسایش و تخریب نوری نمونه‌هاست. هنگامی که نمونه‌ها در معرض تابش پرتو فرابنفش قرار می‌گیرند، در اثر جذب تابش پرتو فرابنفش رادیکال‌های آزاد روی کربن نوع سوم تشکیل می‌شود، این رادیکال‌ها با اکسیژن وارد واکنش می‌شوند و به دنبال آن زنجیرها می‌شکنند. با واکنش‌های اکسایش پی‌درپی، آلدهیدها و کربوکسیلیک اسیدها تشکیل می‌شوند [۲۶].

شدن و ورقه‌ای شدن صفحات سیلیکاتی را می‌توان به‌وضوح بررسی کرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نانوکامپوزیت EVA-5 ساختار بین‌لایه‌ای - ورقه‌ای تشکیل شده است.

#### تصاویر SEM

شکل ۵ تصاویر SEM از سطح شکست آمیژه‌ها در دو بزرگ‌نمایی مختلف است. تصاویر نشان می‌دهد، ذرات نشاسته زیر پوشش ماتریس پلیمری قرار نگرفته و از آن بیرون کشیده شده‌اند. این اثر ناشی از برهم‌کنش بسیار ضعیف مولکول‌های نشاسته و PP است. شکل‌شناسی قطره‌ای و وجود فاصله در سطح مشترک بین دو فاز نیز نشانگر ضعیف بودن چسبندگی بین سطحی است که می‌تواند باعث افت خواص مکانیکی شود [۱۴]. با توجه به تصاویر SEM، در نبود سازگارکننده (آمیزه A) تجمع ذرات نشاسته مشاهده می‌شود. ناصاف بودن سطح مشترک بین فازها در تصاویر مربوط به آمیژه‌های EVA-0 و MA-0 نیز دلیلی بر عملکرد مؤثر سازگارکننده PP-g-MA نسبت به EVA است.



شکل ۵- تصاویر SEM حاصل از سطح شکست آمیژه‌ها.

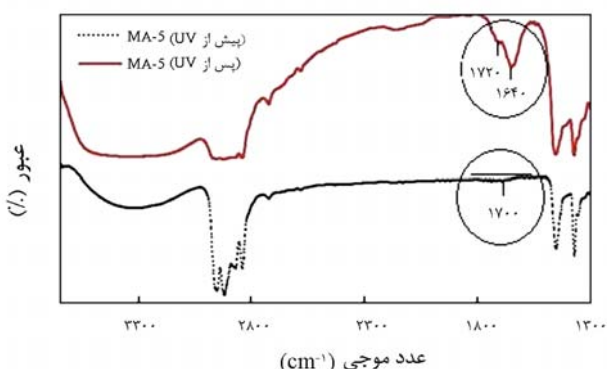
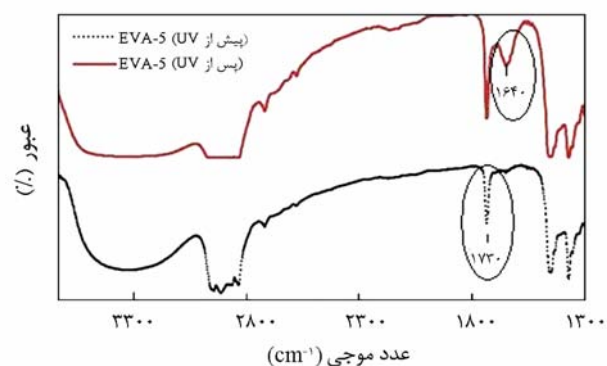
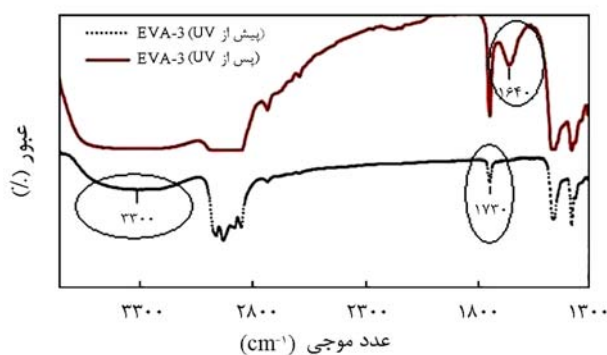
جدول ۵ - درصد افت وزن نمونه ها پس از هر دوره زمانی مشخص شده در آزمون زیست تخریب پذیری در لجن فعال.

نمونه	افت وزن نمونه ها (%)				
	دو هفته اول	ماه اول	ماه دوم	ماه سوم	ماه چهارم
EVA-3	۳/۸	۷/۹	۱۵/۲	۲۴/۰	۲۸/۴
EVA-5	۲/۷	۹/۹	۲۱/۰	۳۲/۹	۳۷/۹
MA-5	۲/۰	۵/۸	۱۳/۵	۱۵/۵	۲۰/۷

#### اثر نانو خاک کرس و نوع سازگار کننده بر زیست تخریب پذیری در محیط لجن فعال

نتایج آزمون زیست تخریب پذیری نمونه ها در جدول های ۴ و ۵ و شکل ۷ آمده است. مقایسه مقدار زیست تخریب پذیری نمونه ها پس از هر دوره زمانی مشخص نشان می دهد، زیست تخریب پذیری نمونه های سازگار شده با EVA در مقایسه با PP-g-MA بیشتر است. همچنین، نتایج نشان دهنده زیست تخریب پذیری بیشتر نمونه ها با افزایش مقدار خاک کرس است. به عنوان مثال، مقدار افت وزن نمونه های EVA-5، MA-3، EVA-5، MA-3 و EVA-5 پس از ۱۲۰ روز قرار گرفتن در محیط لجن فعال به ترتیب ۲۰/۷، ۲۸/۴ و ۳۷/۹ درصد نتیجه شد. همان طور که دیده می شود، در این مدت، مقدار افت وزن آمیزه EVA-5 نسبت به MA-5 حدود ۱۷٪ و نسبت به آمیزه EVA-3 حدود ۹٪ بیشتر است که نشان دهنده اثر سازگار کننده و خاک کرس بر شدت زیست تخریب پذیری است.

به طور کلی، پلیمرهای طبیعی در سامانه های زیستی به وسیله آبکافت و به دنبال آن اکسایش تخریب می شوند [۲۷]. در این محیط میکروارگانیسم ها با ترشح آنزیم، تخریب ماتریس نشاسته - پلیمر به الکل و اسیدهای آلی را کاتالیز می کنند [۲۸]. بیشتر بودن سرعت تخریب آمیزه ها با مقدار خاک کرس بیشتر هم، احتمالاً به علت وجود موقعیت های اسیدی لوئیس ناشی از آلومینیم ( $Al^{+3}$ ) است که باعث



شکل ۶ - طیف FTIR نانوکامپوزیت ها پیش و پس از عمل آوری در معرض پرتو فرابنفش.

جدول ۴ - اندازه گیری وزن نمونه ها در هر دوره زمانی مشخص شده در آزمون زیست تخریب پذیری در لجن فعال.

نمونه	وزن نمونه ها (g)									
	دو هفته اول		ماه اول		ماه دوم		ماه سوم		ماه چهارم	
EVA-3	۰/۲۵۰۱	۰/۲۴۰۶	۰/۲۳۶۵	۰/۲۱۷۹	۰/۲۲۹۰	۰/۱۹۴۳	۰/۲۶۶۵	۰/۲۰۲۵	۰/۲۲۱۱	۰/۱۵۸۳
EVA-5	۰/۱۷۲۴	۰/۱۶۷۷	۰/۱۶۶۲	۰/۱۴۹۸	۰/۱۶۸۳	۰/۱۳۲۹	۰/۱۶۲۸	۰/۱۰۹۱	۰/۱۶۷۱	۰/۱۰۳۷
MA-5	۰/۱۴۸۳	۰/۱۴۵۴	۰/۱۶۱۳	۰/۱۵۱۹	۰/۱۹۰۶	۰/۱۶۴۸	۰/۱۸۵۲	۰/۱۵۶۵	۰/۱۷۲۳	۰/۱۳۶۶



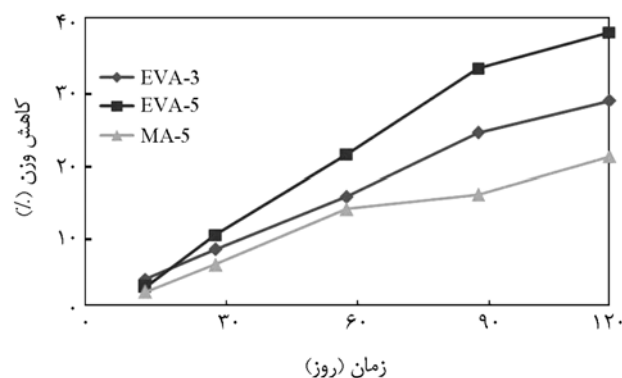
کششی، مدول یانگ و درصد ازدیاد طول تا پارگی نانوکامپوزیت‌های سازگار شده با PP-g-MA بیشتر از نانوکامپوزیت‌های سازگار شده با EVA است. همچنین، نانوکامپوزیت‌های سازگار شده با EVA انعطاف‌پذیری بیشتری نسبت به نانوکامپوزیت‌های سازگار شده با PP-g-MA نشان دادند.

در واقع، EVA افزون بر بهبود سازگاری مانند نرم‌کننده عمل می‌کند و باعث نرم‌تر شدن نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. همچنین، با الگوهای پراش SAXS و تصاویر TEM تشکیل ساختار ورقه‌ای تأیید شد. تصاویر SEM سطح مشترک بین دو فاز پلی‌پروپیلن و نشاسته را در مجاورت PP-g-MA ناصاف‌تر نشان داد. بنابراین، سازگار کننده PP-g-MA عملکرد مناسب‌تری نسبت به EVA داشته است. بررسی زیست‌تخریب‌پذیری این آمیزه‌ها در محیط لجن فعال در مدت زمان ۴ ماه نشان داد، زیست‌تخریب‌پذیری نانوکامپوزیت‌های سازگار شده با EVA به مراتب بیشتر از نانوکامپوزیت‌های سازگار شده با PP-g-MA است.

همچنین، نانوذرات اثر کاتالیزوری بر زیست‌تخریب‌پذیری نمونه‌ها دارند. مقدار تخریب و افت وزن نمونه‌های حاوی ۵ درصد نانوخاک‌کارس از نمونه‌های حاوی ۳ درصد نانوخاک‌کارس بیشتر است. نتیجه کلی اینکه، نانوکامپوزیت‌های سازگار شده با EVA زیست‌تخریب‌پذیرترند و نانوکامپوزیت‌های سازگار شده با PP-g-MA خواص مکانیکی بهتری دارند.

## مراجع

- Griffin G.J.L., *Particulate Starch Based Products in Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, Springer Blackie, London, Chap. 3, 1994.
- Chandra R. and Rustgi R., *Biodegradable Polymers*, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1273-1335, 1998.
- Rosa D., Guedes C.G.F., and Carvalho C., Processing and Thermal, Mechanical and Morphological Characterization of Post-consumer Polyolefins/Thermoplastic Starch Blends, *J. Mater. Sci.*, **42**, 551-557, 2007.
- Krzan A., Highly Oxidized Polymers as an Extreme of (Bio) Degradable Polymer, *J. Mol. Struct. Theochem.*, **902**, 49-53, 2009.
- Varma A.J., *Biodegradable Polymers from Sugars*, National Chemical Laboratory, ChemInform, India, 2006.
- Chapman G.M. and Maddever W.J., *Modified Starch-Based Biodegradable Plastics*, *Plast. Eng.*, **45**, 31-34, 1989.
- Scott G., *Polymers and the Environment*, Springer, Royal Society of Chemistry, 1999.
- Hamdan S., Hashim D.M.A., Ahmad M., and Embong S., Compatibility Studies of Polypropylene (PP)-Sago Starch (SS) Blends Using DMTA, *J. Polym. Res.*, **7**, 237-244, 2004.
- Kalambur S. and Rizvi S.S.H., An Overview of Starch-Based Plastic Blends from Reactive Extrusion, *J. Plast. Film Sheeting*, **22**, 39-55, 2006.
- Azhari C.H. and Wong S.F., Morphology-Mechanical Property Relationship of Polypropylene/Starch Blends, *Pakistan J. Biolog. Sci.*, **4**, 693-695, 2001.
- Bardi M.A.G., Machado L.D.B., Guedes C.G.F., and Derval S.R., Influence of Processing on Properties of Additived Poly-



شکل ۷- تغییرات درصد افت وزن نمونه‌ها بر حسب زمان در آزمون زیست‌تخریب‌پذیری در لجن فعال.

کاتالیز شدن فرایند آبکافت می‌شود [۱۶]. وجود نانوذرات باعث افزایش قطبیت ماتریس و جذب آب می‌شود که قابلیت تخریب آبکافتی نشاسته را افزایش می‌دهد. اما سازوکار اثر سازگار کننده بر زیست‌تخریب‌پذیری نمونه‌ها، هنوز معلوم نیست.

## نتیجه‌گیری

مقایسه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها نشان داد، مقادیر استحکام

- propylene, Starch Plasticized with Glycerol from Biodiesel and Their Blends, *Anais do Congresso Brasileiro de Polimeros – Foz do Iguaçu, São Carlos: ABpol*, 1, 2009.
12. Kim Y.C. and Kim J.C., Study on the Silicate Dispersion and Rheological Properties of PP/Starch-MB/Silicate composites, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 1029-1034, 2007.
  13. Tang X., Alavi S., and Herald T., Effects of Plasticizers on the Structure and Properties of Starch-Clay Nanocomposite Films, *Carbohydr. Polym.*, **74**, 552-558, 2008.
  14. Ahmadi J. and Mohadespour A., *Layered Silicate/Polymer Nano Composites (In Persian)*, Zolal Kowsar, Nuclear Science and Technolgy Institute, Tehran, 2008.
  15. Tessier R., Lafranche E., and Krawczak P., Development of Novel Melt-Compounded Starch-Grafted Polypropylene/Polypropylene-Grafted Maleic Anhydride/Organoclay Ternary Hybrids, *eXPRESS Polym. Lett.*, **6**, 937-952, 2012.
  16. Rohani A.M., Hanafi I., and Razaina M.T., Effects of Polyethylene-g-Maleic Anhydride on Properties of Low Density Polyethylene/Thermoplastic Sago Starch, *Reinforc. Kenaf Fibre Compos.*, **19**, 501-510, 2010.
  17. Kadlecova Z., Puffr R., Baldrian J., Schmidt P., Roda J., and Brozek J., Homoionic Inorganic Montmorillonites as Fillers for Polyamide 6 Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2798-2806, 2008.
  18. Chiou B.S., Yee E., Glenn G.M., and William J., Rheology of Starch-Clay Nanocomposites, *Carbohydr. Polym.*, **59**, 467-475, 2005.
  19. Hanifi S., Oromiehie A., Ahmadi S., and Farhadnejad H., The Effect Corn Strach and Monmoritlonite Nanocomposites Reinforeced Polypropylene: Preparation and Investigation of the Properties and Biodegradability, *J. Vinyl Add. Technol.*, In Press, 2012.
  20. Ahmadi S., Morshedian J., Hashemi A., J Carreau P., and Leelapornpisit W., Novel Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam Towards Polyamide 6 Containing Nanofibrils, *Iran. Polym. J.*, **19**, 229-240, 2010.
  21. Lai S.M., Chen W.C., and Zhu X.S., Melt Mixed Compatibilized Polypropylene/Clay Nanocomposites: Part I-The Effect of Compatibilizers on Optical Transmittance and Mechanical Properties, *Compos., Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **40**, 754-765, 2009.
  22. Deepika N., Kaur I., and Kumar A., Starch Grafted Polypropylene: Synthesis and Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 602-629, 2011.
  23. Gijsman P., Meijersa G., and Vitarelli G., Comparison of the UV-degradation Chemistry of Polypropylene, Polyethylene, Polyamide 6 and Polybutylene Terephthalate, *Polym. Degrad. Stabil.*, **65**, 433-441, 1999.
  24. Chapman G.M. and Maddever W.J., Modified Starch-Based Biodegradable Plastics, Additives, *Plast. Eng.*, 31-34, 1989.
  25. Ogah A.O. and Afiukwa J.N., Effects of Starch Blend on the Mechanical Properties and Biodegradability of Polypropylene, *Continental J. Biolog. Sci.*, **5**, 20-25, 2012.