Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 25, No. 1, 65-74
April - May 2012
ISSN: 1016-3255

Mechanical Properties and Kinetics of Thermal Degradation of Bioplastics based on Straw Cellulose and Whole Wheat Flour

Hesam Omrani Fard[1], Ahmad Ghazanfari Moghaddam[*1], Mohsen Shamsi[1], and S. Ahmad Ataei[2]

1. Department of Agricultural Machinery Mechanics, College of Agriculture;

2. Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, P.O. Box: 76169-133, Kerman, Iran

Received 21 December 2011, accepted 6 May 2012

ABSTRACT

During the past two decades the use of bioplastics, as a suitable alternative to petroleum-based plastics, has attracted researchers' attention to a great extent. In this study, the whole wheat flour and straw cellulose at different proportions were mixed with glycerol and bioplastics sheets were obtained by a press type molding machine. The mechanical properties of samples were examined on compositions prepared by whole wheat weight in three proportions of 70, 60 and 50% and the cellulose in three proportions 75, 70 and 65%. The tensile tests on the samples indicated that with lowering proportions of both flour and cellulose, the modulus of elasticity and tensile strength of the bioplastics dropped as well. The maximum modulus of elasticity achieved for the flour and cellulose compositions were 12.5, and 8.6 MPa, and the maximum tensile strengths were 878 and 202 kPa, respectively. The TGA tests indicated that the bioplastics prepared from whole wheat flour showed higher temperatures of thermal degradation. The activation energies calculated for the flour and cellulose bioplastics, as estimated by Arrhenius type equation, were 133.0 and 63.8 kJ/mol, respectively.

Key Words:
whole wheat flour,
straw cellulose,
bioplastic,
mechanical properties,
thermal degradation

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: aghazanfari@uk.ac.ir

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

تعیین برخی خواص مکانیکی و بررسی سینتیکی تخریب گرمایی زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده از سلولوز کاه و آرد گندم

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و پنجم، شماره ۱،
صفحه ۷۴-۶۵، ۱۳۹۱
ISSN: 1016-3255

حسام عمرانی فرد[۱]، احمد غضنفری مقدم[۱*]، محسن شمسی[۱]، سید احمد عطائی[۲]

کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، صندوق پستی ۱۳۳-۷۶۱۶۹:
۱ـ دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی مکانیک ماشین‌های کشاورزی
۲ـ دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

دریافت: ۹۰/۹/۳۰، پذیرش: ۹۱/۲/۱۷

چکیده

در ده سال گذشته استفاده از زیست‌پلاستیک‌ها یا پلاستیک‌های با منشأ گیاهی، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. این نوع پلاستیک‌ها می‌توانند جای‌گزین مناسبی برای پلاستیک‌های متداول در تولید انواع محصولات پلاستیکی باشند. در این پژوهش، آرد گندم و سلولوز تهیه شده از کاه در نسبت‌های مختلف با گلیسرول مخلوط و با استفاده از پرس هیدرولیکی و قالب، نمونه‌های زیست‌پلاستیک تهیه شد. سپس، اثر درصد وزنی آرد در ۳ سطح ۷۰٪، ۶۰٪ و ۵۰٪ و درصد وزنی سلولوز در ۳ سطح ۷۵٪، ۷۰٪ و ۶۵٪ بر خواص مکانیکی این زیست‌پلاستیک‌ها بررسی شد. نتایج آزمایش‌های مکانیکی نشان داد، با کاهش درصد وزنی آرد و سلولوز مدول کششی و استحکام کششی زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده کاهش می‌یابد. حداکثر مدول کششی برای نمونه‌های تهیه شده از آرد و سلولوز به ترتیب ۱۲/۵ و ۸/۶ MPs و حداکثر استحکام کششی به ترتیب ۸۷۸ و ۲۰۲ MPs به دست آمد. بررسی تخریب گرمایی زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده با استفاده از آزمون گرمایی نشان داد، پلاستیک‌های ساخته شده از آرد، مقاومت گرمایی بیشتری نسبت به پلاستیک‌های ساخته شده از سلولوز کاه دارند. انرژی فعال‌سازی با استفاده از معادله آرنیوس برای زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده از آرد و سلولوز کاه گندم به ترتیب ۱۳۳/۰ و ۶۳/۸ kJ/mol محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی

آرد گندم،
سلولوز کاه،
زیست‌پلاستیک،
خواص مکانیکی،
تخریب گرمایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
aghazanfari@uk.ac.ir

مقدمه

سالانه در حدود ۲۰۰ میلیون تن از انواع مواد پلاستیکی با رشد ۵٪ در جهان تولید می‌شود که تأمین منابع و دفع ضایعات آنها باعث ایجاد مشکلات فزاینده‌ای شده است [۱]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای برای تولید انواع پلاستیک با استفاده از پلیمرهای گیاهی مانند سلولوز و نشاسته، انجام شده است. این نوع پلاستیک‌ها که زیست‌پلاستیک نامیده می‌شوند، سازگار با محیط زیست و تجدیدپذیرند و وابستگی به مواد نفتی را کاهش می‌دهند. نشاسته را می‌توان به راحتی از محصولاتی مانند سیب‌زمینی، غلات و حبوبات به دست آورد، اما تهیه سلولوز خالص از مواد گیاهی، به دلیل چسبندگی آن با مواد لیگنین و همی‌سلولوز، کاری مشکل‌تر است و اغلب این ماده از راه آب‌کافت مواد لیگنوسلولوزی با استفاده از محلول‌های اسیدی یا قلیایی به دست می‌آید.

عمل‌آوری‌های مختلفی پیش از آب‌کافت روی مواد لیگنوسلولوزی انجام می‌شود، از آن جمله می‌توان به عمل‌آوری‌های فیزیکی (خرد کردن مکانیکی)، گرمایی، فیزیکی ـ شیمیایی (انفجار بخار، انفجار آمونیاک و انفجار کربن دی‌اکسید)، عمل‌آوری‌های شیمیایی (ازون‌کافت، آب‌کافت اسیدی و قلیایی، لیگنین‌زدایی اکسایشی، عمل‌آوری با حلال‌های آلی) و عمل‌آوری‌های زیستی اشاره کرد [۲].

در ساخت محصولات زیست‌پلاستیکی از نشاسته یا سلولوز، نرم‌کننده به این مواد پلیمری اضافه می‌شود تا باعث کاهش نیروهای بین‌مولکولی شود و به آنها قابلیت شکل‌پذیری بخشد [۳]. از انواع نرم‌کننده‌ها که در ساخت زیست‌پلاستیک‌ها استفاده می‌شوند، می‌توان به گلیسرول، ۱، ۲– بوتان دی‌ال، ۱، ۳– بوتان دی‌ال، پلی (اتیلن گلیکول) اشاره کرد. از صمغ گیاه سورگوم و سوربیتول نیز به عنوان روان‌کننده استفاده شده است [٤]. پژوهش‌ها نشان می‌دهد، نوع نرم‌کننده باعث تغییر خواص مکانیکی و گرمایی زیست‌پلاستیک‌ها می‌شود. Tummala و همکاران [٤] در پژوهشی با موضوع بررسی اثر نوع نرم‌کننده بر خواص مکانیکی، گرمایی و شکل‌شناسی زیست‌پلاستیک‌های ساخته شده از سویا، از دو ماده گلیسرول و سوربیتول به عنوان نرم‌کننده استفاده کردند. آنها نشان دادند که زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده از سوربیتول، مقاومت مکانیکی و گرمایی بیشتری نشان می‌دهند.

نوع ماده پلیمری نیز در تعیین خواص زیست‌پلاستیک‌ها نقش دارد. Salmoral و همکاران [۵] در پژوهشی پلاستیک‌های ساخته شده از آرد کامل نخود و سویا را با پلاستیک‌های ساخته شده از پروتئین‌های گرفته شده از این دو ماده مقایسه کردند. آنها به این نتیجه رسیدند، پلاستیک‌های ساخته شده از نخود نسبت به سویا، خواص مکانیکی مناسب‌تری دارند و پروتئین نخود بهترین خواص مکانیکی را نشان می‌دهد.

Salmoral و همکاران [٦] پلاستیک‌های ساخته شده از آرد کامل دو نوع لوبیای سیاه و سفید را با پلاستیک‌های ساخته شده از پروتئین این دو نوع لوبیا مقایسه کردند. آنها نشان دادند، پلاستیک‌های تهیه شده از پروتئین لوبیای سیاه بیشترین استحکام کششی و مدول کششی و نیز کمترین مقدار جذب آب را دارد.

Gonzalez و همکاران [۳] خواص زیست‌پلاستیک‌های تولید شده از گلوتن گندم و نشاسته سیب‌زمینی و ذرت را با زیست‌پلاستیک‌های تولید شده از پروتئین تخم‌مرغ (آلبومین) ارزیابی و تأیید کردند که زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده از پروتئین تخم‌مرغ استحکام کششی بیشتر دارد، ولی درصد افزایش طول آن نسبت به سایر زیست‌پلاستیک‌ها کمتر است. برای بهبود خواص مکانیکی زیست‌پلاستیک‌ها، مواد مختلفی به آنها اضافه می‌شود.

الماسی و همکاران [۷] در پژوهشی فیلم زیست‌نانوکامپوزیت جدید اصلاح شده با سیتریک اسید ـ کربوکسی متیل سلولوز ـ مونت‌موریلونیت را به روش ریخته‌گری تولید کردند و اثر مقدار خاک‌رس را روی ساختار و خواص فیزیکی فیلم حاصل مطالعه کردند. نتایج نشان داد، فیلم‌های با ۷٪ وزنی خاک‌رس بیشترین استحکام کششی و کمترین درصد افزایش طول را دارند. Gaspar و همکاران [۸] به منظور ساخت زیست‌پلاستیک، از نشاسته ذرت به همراه نرم‌کننده گلیسرول استفاده کردند و اثر افزودن زئین و پلی‌کاپرولاکتان را روی خواص مکانیکی، جذب آب و تخریب پلاستیک‌های حاصل، بررسی کردند. نتایج نشان داد، اضافه کردن زئین و پلی‌کاپرولاکتان باعث بهبود خواص مکانیکی زیست‌پلاستیک می‌شود، اما پلی‌کاپرولاکتان تخریب پلاستیک‌های حاصل را کاهش می‌دهد. علاوه بر بررسی خواص مکانیکی، خواص گرمایی زیست‌پلاستیک‌ها نیز اهمیت ویژه‌ای دارد و در بسیاری از پژوهش‌ها بررسی شده است [۹].

حین فرایند تجزیه گرمایی، زیست‌پلاستیک در اثر افزایش تدریجی دما، رطوبت و مواد فرار خود را از دست می‌دهد و تجزیه گرمایی می‌شود. به دنبال آن، بخش عمده‌ای از جرم نمونه به مواد فرار تبدیل شده و از آن خارج می‌شود و مواد معدنی آن به شکل زغال یا خاکستر برجا می‌ماند. Cheng و همکاران، اثر مقدار چوب را بر خواص گرمایی PHBV (پلی‌هیدروکسی بوتیرات ـ کو ـ والرات) بررسی کردند و نشان دادند با افزایش محتوای چوب، مقاومت گرمایی آمیخته PHBV افزایش می‌یابد. Gomez-Martinez و همکاران [۱۰] فرایند تجزیه گرمایی زیست‌پلاستیک تهیه شده از گلوتن و گلیسرول را با روش جداسازی اجزا بررسی و نشان دادند

که داده‌های تجربی با مدل ارایه شده، هم‌خوانی دارد. Liu و همکاران [۱۱] با آزمون TG اثر مقدار خاک‌رس را روی تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از اپوکسید روغن سویا و خاک‌رس بررسی کردند. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش مقدار خاک‌رس، مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت‌های حاصل، افزایش می‌یابد.

Kowalczyk و همکاران [۱۲] اثر اضافه کردن نانوسلولوز و الیاف با قطر استاندارد را روی تجزیه گرمایی آمیخته پلی‌لاکتید بررسی کردند. آنها نشان دادند که سلولوز خالص و الیاف با قطر استاندارد، باعث کاهش مقاومت گرمایی کامپوزیت حاصل نسبت به پلی‌لاکتید خالص می‌شود.

در سال‌های اخیر کشور ایران از لحاظ تولید گندم به خودکفایی رسیده و درصد زیادی از این گیاه در زمان برداشت به شکل ساقه‌های خشک، کاه و کلش روی مزارع باقی می‌ماند که استفاده چندانی ندارد و در مواردی سوزانده می‌شوند. کاه گندم با درصد زیاد سلولوز و ضایعات آرد سیلوها و کارخانه‌های تهیه آرد با درصد زیاد نشاسته و پروتئین می‌توانند در تهیه زیست‌پلاستیک استفاده شوند. در پژوهش حاضر، با استفاده از آرد و سلولوز تهیه شده از کاه گندم به کمک گلیسرول از راه قالب‌گیری، صفحات زیست‌پلاستیک تهیه شد و اثر درصد وزنی هر یک از این دو ماده (آرد یا سلولوز) بر خواص مکانیکی زیست‌پلاستیک‌ها ارزیابی شد. به منظور بررسی و مقایسه تجزیه گرمایی این زیست‌پلاستیک‌ها نیز از آزمون TG استفاده شد. به کمک داده‌های تجربی، انرژی فعال‌سازی و ضریب نمایی معادله آرنیوس نیز برای آنها محاسبه شد.

تجربی

مواد

آرد گندم مورد نیاز این پژوهش، آرد معمول خبازی بود که از نانوایی خریداری و برای کاهش رطوبت آن به مدت ۴۸ h درون گرم‌خانه‌ای با دمای ۵۰±۳°C گذاشته شد. سپس، آرد خشک در کیسه‌ای پلاستیکی قرار گرفت و تا زمان تولید نمونه، در یخچال نگه‌داری شد. آرد خشک در آزمایشگاه شناسایی شد. درصد مواد تشکیل دهنده این آرد عبارت از ۷۴٪ نشاسته، ۱۵٪ پروتئین، ۲٪ چربی، ۱٪ سبوس و ۸٪ مواد معدنی بود.

کاه گندم نیز از مزرعه‌ای در شهرستان کرمان تهیه و پس از انتقال به آزمایشگاه شسته شد تا گرد و خاک آن جدا شود. سپس، به مدت یک هفته روی پارچه پهن شد تا خشک شود. کاه خشک شده با استفاده از آسیاب چکشی خرد شد. کاه خرد شده روی الک‌های آزمایشگاهی ریخته شد و ذراتی که از مش ۳۰ عبور کرده و روی الک با مش ۴۰ قرار گرفتند، برای تهیه سلولوز استفاده شد.

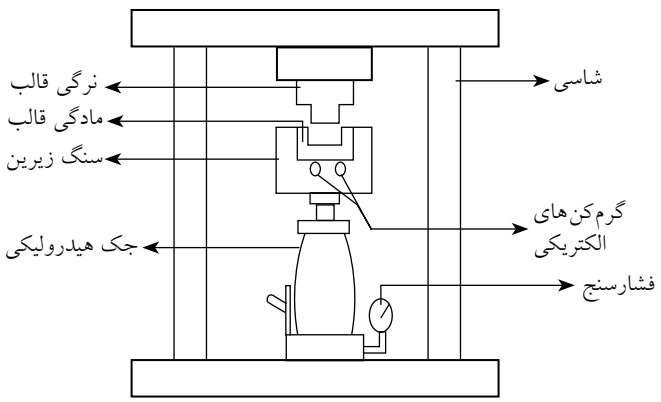
دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه سلولوز از کاه

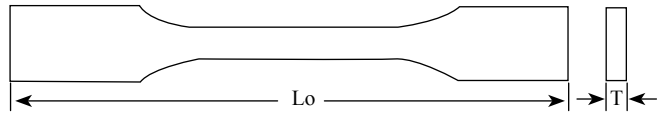
برای خالص‌سازی کاه از روش آب‌کافت اسیدی توضیح داده شده توسط Detroy و همکاران [۱۳] استفاده شد. در این روش g ۳۰ کاه آسیاب شده با mm ۴۵۰ سولفوریک اسید (w/w) ۵٪ مخلوط شده و به مدت h ٤ در دمای ۹۰±۳°C نگه داشته شد. پس از ته‌نشین شدن کاه، اسید روی آن جداسازی و یک مرتبه با آب مقطر شسته شد. pH مخلوط باقی‌مانده با استفاده از محلول NaOH (w/w) ۵٪ به ۷ رسانده شد. سپس، مخلوط به مدت h ۴۸ در گرم‌خانه با دمای ۵۰±۳°C قرار داده شد که بدین ترتیب سلولوز نسبتاً خالص تهیه شد.

ساخت نمونه‌های زیست‌پلاستیک

برای ساخت نمونه‌های زیست‌پلاستیک، اختلاط آرد یا سلولوز کاه با درصدهای مختلف وزنی گلیسرول به شکل دستی انجام شد تا مخلوط کاملا یکنواختی به دست آید. سپس، مواد به داخل قالب پیش‌گرم شده ریخته و در دستگاه پرس زیر فشار MPa ۱۰ و دمای ۱۲۰°C، به مدت min ۷ قرار داده شد و نمونه‌هایی با ابعاد mm ۱۸۳×۳۰×۵ از آن تهیه شد. شکل ۱، دستگاه پرس و قالب استفاده شده برای تولید نمونه‌های زیست‌پلاستیک را نشان می‌دهد. کنترل دمای قالب به وسیله گرم‌کن الکتریکی به طور خودکار انجام شد. پس از خارج کردن نمونه‌ها از داخل قالب، آنها به مدت h ۷۲ در دمای محیط نگه‌داری شدند. سپس، روی نمونه‌ها آزمون مکانیکی کشش و خمش انجام شد.



شکل ۱- دستگاه پرس استفاده شده برای تولید نمونه‌های پلاستیک.



شکل ۲- نمونه‌های بریده شده برای آزمون کشش (Lo = ۱۸۳ mm، ASTM D-638 و T = ۵ mm) [۱٤].

اثر درصد وزنی بر خواص مکانیکی زیست‌پلاستیک

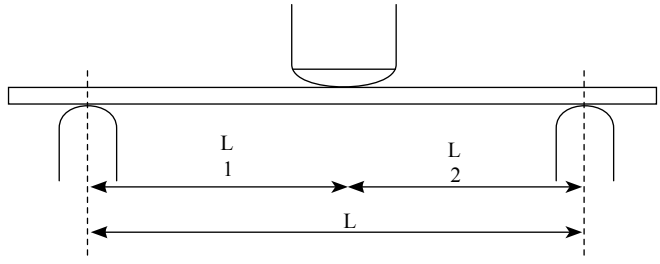
برای بررسی اثر درصد وزنی آرد یا سلولوز کاه بر خواص مکانیکی زیست‌پلاستیک‌های ساخته شده، آزمایش‌هایی در قالب دو طرح کامل تصادفی با ٤ تکرار انجام شد. عمل‌آوری‌ها در ۳ سطح ۷۵، ۷۰ و ٦۵٪ وزنی برای آرد و ۳ سطح ۷۰، ٦۰ و ۵۰٪ وزنی برای سلولوز کاه، انجام شد.

برای آزمون کشش قطعاتی به شکل دمبل از نمونه‌ها بریده شد (شکل ۲) و سپس از دستگاه آزمون کشش ساخت شرکت جاوا مکاترونیک مشهد استفاده شد. این آزمون به منظور اندازه‌گیری استحکام کششی، مدول کششی (مدول یانگ) و درصد افزایش طول طبق استاندارد ASTM D-638، با سرعت ۵ mm/min انجام شد. بیشینه تنش ثبت شده در نمودار تنش ـ کرنش، به عنوان استحکام کششی و درصد تغییر طول در نقطه شکست به عنوان درصد افزایش طول معرفی شد. مدول کششی نیز از شیب رگرسیون مجموعه نقاط ثبت شده در ناحیه خطی نمودار تنش ـ کرنش به دست آمد.

برای انجام آزمون خمش از دو تکیه‌گاه، به حالت نشان داده شده در شکل ۳ استفاده شد. در این آزمون استحکام و مدول خمشی اندازه‌گیری شد. فاصله L نشان داده شده در شکل ۱۰۰ mm بود. اعمال نیروی فشاری نیز همان طور که در شکل نشان داده شده است، به مرکز نمونه‌ها و به وسیله میله‌ای فشارنده با نوک گرد به قطر ٤/۵٦ mm انجام شد. اعمال نیرو با دستگاه آزمون تنش ـ کرنش با سرعت ۵ mm/min و طبق استاندارد ASTM D-790-02 انجام شد.

تجزیه گرمایی زیست‌پلاستیک (TGA)

برای بررسی رفتار تجزیه‌ای دو نوع زیست‌پلاستیک تهیه شده،



شکل ۳- تکیه‌گاه و نحوه قرار گرفتن نمونه‌های زیست‌پلاستیک هنگام انجام آزمون خمش [۱۵].

نمونه‌هایی از این زیست‌پلاستیک‌ها، در دستگاه آزمون گرمایی هم‌زمان مدل PC Luxx 409 ساخت شرکت NETZSCH آلمان قرار داده شد و نمودارهای به دست آمده تجزیه و تحلیل شد. از آن جا که درصد وزنی ۷۰٪، در دو نوع زیست‌پلاستیک تهیه شده مشترک بود، بنابراین در پژوهش حاضر برای بررسی تجزیه گرمایی تنها از این نمونه‌ها استفاده شد. نمودارهای تجزیه گرمایی مقدار کاهش جرم را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. زمانی که به جسمی گرما داده می‌شود، جرم آن (M) به تدریج کم می‌شود. تغییرات جرم نسبت به زمان (t) را می‌توان به شکل تابع زیر بیان کرد [۱٦]:

$$\frac{dM}{dt}=k(1-M) \qquad (۱)$$

در این معادله k ضریبی است که به آن ثابت سینتیکی گفته می‌شود. این ضریب تابعی از دمای جسم است و از معادله آرنیوس به شکل زیر پیروی می‌کند:

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (۲)$$

در این معادله، A ضریب ثابت نمایی یا ضریب بسامد (1/s)، E انرژی فعال‌سازی (J/mol)، T دمای مطلق جسم (K) و R ثابت عمومی گازهاست (۸/۳۱٤ J/molK).

چون در تجزیه گرمایی با افزایش دما، جرم جسم کاهش می‌یابد و از طرفی سرعت کاهش جرم در دماهای مختلف متفاوت است، از این‌رو در این نوع بررسی‌ها لازم است، سرعت تغییرات جرم بر اساس دما بیان شود. در این پژوهش، تجزیه گرمایی با دمای اولیه جسم T_0 شروع و با یک سرعت ثابت تغییر دما (β) ادامه می‌یابد، دمای لحظه‌ای جسم (T) را می‌توان به شکل زیر بیان کرد [۱۷]:

$$T = T_0 + \beta t \qquad (۳)$$

چون تغییر جرم خود تابعی از دماست، از این رو سرعت تغییر جرم بر پایه زمان را می‌توان به شکل زیر بیان کرد:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{dM}{dT}\times\frac{dT}{dt} \qquad (٤)$$

معادله (۳) نشان می‌دهد که $dT/dt = \beta$ است، از این رو با جای‌گذاری β و معادله‌های (۱) و (۲) در معادله (٤)، معادله (۵) برای بیان تغییرات جرم بر پایه دما به دست می‌آید:

$$\frac{dM}{dT} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-M) \qquad (۵)$$

و

$$\frac{d^2M}{dT^2}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\frac{E}{RT^2}(1-M)-\frac{dM}{dT}\right] \quad (٦)$$

اگر معادله (٦) مساوی صفر قرار داده شود، مقدار دمای بحرانی (T_c) که در آن سرعت کاهش جرم بیشترین مقدار خود را دارد، به دست می‌آید. برای این که معادله (٦) برابر با صفر باشد، لازم است که معادله (٧) برقرار باشد:

$$\frac{E}{RT^2}(1-M)-\frac{dM}{dT}=0 \quad (٧)$$

معادله (٧) را می‌توان با استفاده از معادله‌های (٢) و (٥) به شکل زیر ساده کرد:

$$\frac{RT^2}{\beta}=\frac{E}{A}\exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (٨)$$

معادله (٨) با گرفتن ln از دو طرف آن، به معادله (٩) تبدیل می‌شود:

$$\ln\left(\frac{RT^2}{\beta}\right)=\ln\left(\frac{E}{A}\right)+\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (٩)$$

معادله (٩)، معادله‌ای خطی بین طرف چپ این معادله و 1/T است که دماهای بحرانی برای هر سرعت گرمایی در معادله بالا صدق می‌کنند [١٨]. با توجه به معادله (٩)، چنان چه با استفاده از داده‌های تجربی دمای بحرانی برای هر عمل‌آوری مشخص شود و سپس $[\ln(RT^2/\beta)]$ محاسبه و بر حسب 1/T رسم شود، شیب خط برابر E/R است که بدین ترتیب انرژی فعال‌سازی (E) به دست می‌آید. در معادله خطی (٩) عرض از مبدأ خط برابر با ln(E/A) است که با به دست آمدن E می‌توان A را محاسبه کرد. در این پژوهش به منظور تعیین انرژی فعال‌سازی و ثابت نمایی، آزمایش‌های تجزیه گرمایی روی دو نوع پلاستیک ساخته شده از آرد و سلولوز کاه در ٤ سرعت گرمادهی ٥، ٧، ١٠ و ٢٠ K/min انجام شد. با استفاده از نمودارهای DTG به دست آمده مقادیر دمای بحرانی در هر یک از سرعت‌های گرمادهی و با استفاده از معادله (٩) مقادیر E و A معین شد.

نتایج و بحث

آزمون‌های مکانیکی

نتایج آزمون‌های کشش و خمش برای دو نوع پلاستیک تهیه شده از آرد و سلولوز کاه در جدول ١، نشان داده شده است. بررسی داده‌های ستون چهارم و ششم نشان می‌دهد، در پلاستیک‌های ساخته شده از آرد، با افزایش درصد وزنی آرد نسبت به گلیسرول، استحکام کششی و خمشی افزایش می‌یابد. بر اساس مطالعات Gonzalez [٣]، Tummala [٤] و Salmoral [٥،٦] وجود پروتئین در ساختار زیست‌پلاستیک، باعث افزایش استحکام کششی و خمشی زیست‌پلاستیک‌ها می‌شود. آرد استفاده شده در این پژوهش دارای ١٥٪ پروتئین است که با افزایش درصد آرد، سهم پروتئین به کار رفته در ساختار پلاستیک نیز افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان گفت، احتمالاً افزایش استحکام کششی و خمشی به دلیل این موضوع است. این در حالی است که در پلاستیک‌های تهیه شده از سلولوز کاه، با افزایش درصد وزنی سلولوز اضافه شده، استحکام کششی و خمشی کاهش می‌یابد. زیرا بر خلاف آرد، بیشتر ماده تشکیل‌دهنده آن سلولوز است و سهم سایر مواد ناچیز است. با مقایسه نتایج استحکام کششی و خمشی در دو نوع پلاستیک، می‌توان گفت به طور کلی پلاستیک‌های تهیه شده از آرد،

جدول ١- میانگین خواص مکانیکی به دست آمده برای زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده با مقادیر مختلف آرد یا سلولوز کاه.

نوع پلاستیک	مقدار (wt.٪)	کرنش (٪)	استحکام کششی (kPa)	مدول کششی (MPa)	استحکام خمشی (MPa)	مدول خمشی (MPa)
آرد	٧٥	١٠/٨^a	٨٧٨^a	١٢/٥^a	٩/١^a	١٩٦^b
	٧٠	١٥/١^b	٥٥٤^b	٥/٩^b	٣/٩^b	١١٥^b
	٦٥	٢٠/٨^c	٤٣٥^b	٢/٧^b	١/٩^b	٥٧^b
سلولوز کاه	٧٠	٢/٥^a	١٣٢^a	٨/٦^a	٣/٢^a	١٥٤٧^a
	٦٠	٤/٢^b	١٨٥^b	٥/١^b	٧/٦^b	١٠٩٦^b
	٥٠	٥/٦^c	٢٠٢^b	٤/٤^b	١٢/٩^c	٥٥٩^c

حروف غیرمشترک در ستون‌های هر نوع پلاستیک نشان‌دهنده معنی‌دار بودن تفاوت میانگین‌هاست ($p>٠/٠٥$). در ستون سوم افزایش طول مربوط به آزمون کشش است.

استحکام کششی و خمشی به مراتب بیشتری نسبت به پلاستیک‌های تهیه شده از سلولوز کاه دارند.

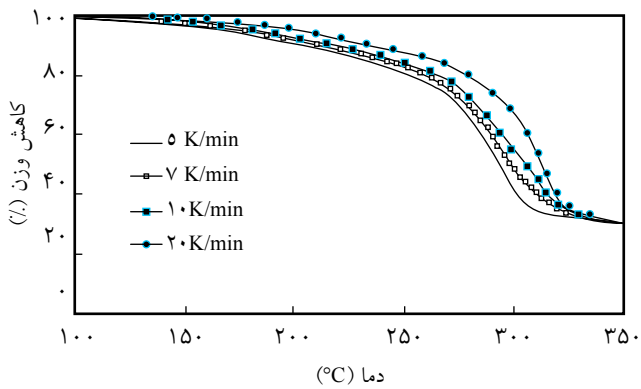
با توجه به نتایج مدول کششی و خمشی نشان داده شده در ستون پنجم و هفتم از جدول ۱، با افزایش درصد وزنی آرد ـ سلولوز کاه، مدول کششی و خمشی افزایش می‌یابد و پلاستیک‌ها سخت‌تر می‌شوند. به عبارت دیگر می‌توان گفت، با افزایش درصد وزنی گلیسرول، مدول کششی و خمشی در هر دو نوع پلاستیک کاهش می‌یابد. گلیسرول به عنوان نرم‌کننده به ماده پلیمری زمینه اضافه می‌شود و باعث کاهش اصطکاک و افزایش تحرک‌پذیری بین زنجیرهای پلیمری زمینه می‌شود [۳]. یعنی مولکول‌ها قادرند با نیروی کمتر جابه‌جایی بیشتری داشته باشند و در نتیجه مدول کششی که متناسب با نیروی اعمالی تقسیم بر جابه‌جایی جسم است، کاهش می‌یابد. با مقایسه نتایج ستون هفتم در دو نوع پلاستیک می‌توان گفت، به طور کلی مدول خمشی پلاستیک‌های تهیه شده از سلولوز کاه، به مراتب بیشتر از پلاستیک‌های تهیه شده از آرد است.

با توجه به نتایج درصد افزایش طول نشان داده شده در ستون سوم از جدول ۱، به طور کلی با افزایش درصد وزنی آرد یا سلولوز کاه، مقدار کرنش تا شکست کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، افزایش درصد وزنی گلیسرول در هر دو نوع پلاستیک باعث افزایش درصد ازدیاد طول می‌شود. به طوری که در پلاستیک‌های ساخته شده از آرد، با کاهش درصد وزنی آرد از ۷۵٪ به ۷۰٪ و ۶۵٪، مقدار افزایش طول به ترتیب ۳۹٪ و ۹۲٪ بیشتر می‌شود. در پلاستیک‌های ساخته شده از سلولوز کاه نیز با کاهش درصد وزنی سلولوز اضافه شده از ۷۰٪ به ۵۰٪ ، درصد افزایش طول ۲/۳ برابر می‌شود. به طور خلاصه با افزایش محتوای آرد در پلاستیک‌های تهیه شده از آرد، استحکام کششی و خمشی و هم چنین مدول کششی و خمشی افزایش، ولی درصد افزایش طول کاهش می‌یابد. در پلاستیک‌های تهیه شده از کاه نیز با افزایش محتوای سلولوز، مدول کششی و خمشی افزایش می‌یابد، ولی استحکام کششی و خمشی و هم چنین درصد افزایش طول کاهش می‌یابد. در مجموع با توجه به جدول ۱، می‌توان گفت پلاستیک‌های تهیه شده از آرد در مقایسه با پلاستیک‌های ساخته شده از سلولوز کاه، خواص مکانیکی مناسب‌تری دارند.

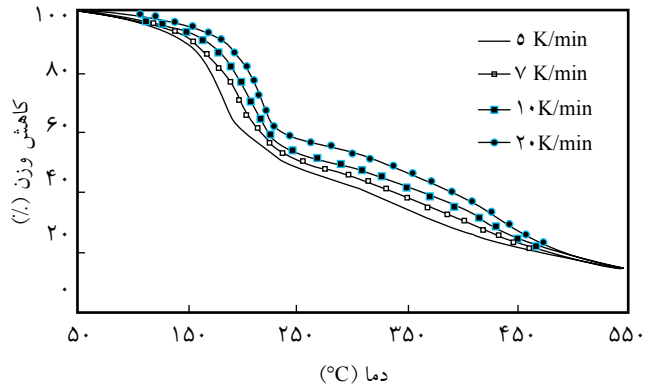
نتایج آزمون تخریب گرمایی

نتایج آزمون تخریب گرمایی برای دو نوع پلاستیک تهیه شده از آرد و سلولوز کاه هر یک با ۷۰٪ وزنی، در شکل‌های ٤ و ٥ نشان داده شده است. در این دو شکل، نمودار تغییر درصد وزنی دو نوع پلاستیک در سرعت‌های گرمادهی مختلف نشان داده شده است. با توجه به شکل‌های ٤ و ٥، کاهش جرم پیش از ۱۵۰°C~ در هر دو نوع پلاستیک تقریباً ناچیز است. شروع تجزیه گرمایی پلاستیک‌های ساخته شده از سلولوز کاه در حدود ۱۵۰°C است، در حالی که کاهش جرم پلاستیک‌های ساخته شده از آرد، تا دمای بیش از ۲۵۰°C به تأخیر می‌افتد. بنابراین می‌توان گفت، پلاستیک ساخته شده از آرد، دارای مقاومت گرمایی بیشتری نسبت به پلاستیک ساخته شده از سلولوز کاه است. باید توجه داشت،

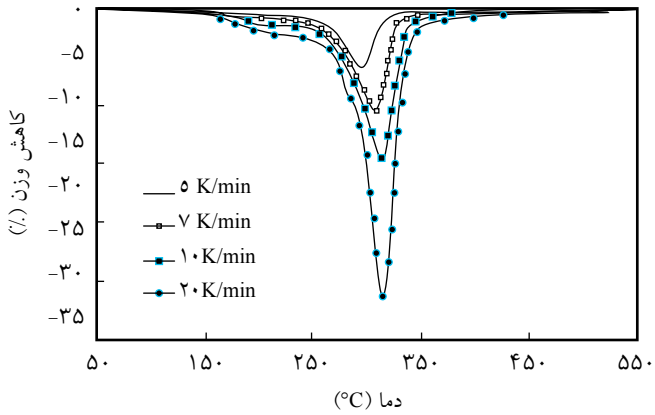
زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده از سلولوز کاه بیشتر از سلولوز تشکیل شده است، در حالی که آرد ترکیبات متفاوتی از جمله نشاسته و پروتئین دارد و این ترکیبات در برابر تجزیه گرمایی، مقاومت بیشتری نشان می‌دهند. نشاسته در بین این مواد، سهم بیشتری را به خود اختصاص می‌دهد. بر اساس مطالعات Avella و همکاران [۱۹]، شروع تجزیه گرمایی نشاسته در دمای ۲۹۰°C~ اتفاق می‌افتد. از طرفی، وجود پروتئین نیز باعث محبوس شدن گلیسرول در ساختار پلاستیک می‌شود و ایجاد پیوند بین مولکول‌های گلیسرول و پروتئین، خروج آن را از داخل زیست‌پلاستیک دشوار می‌کند [۱۰]. بنابراین، کاهش جرم تا پیش از ۲۹۰°C به واسطه تبخیر گلیسرول در زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده از آرد در مقایسه با پلاستیک‌های تهیه



شکل ٤- نمودار TG آرد در سرعت‌های گرمادهی مختلف.



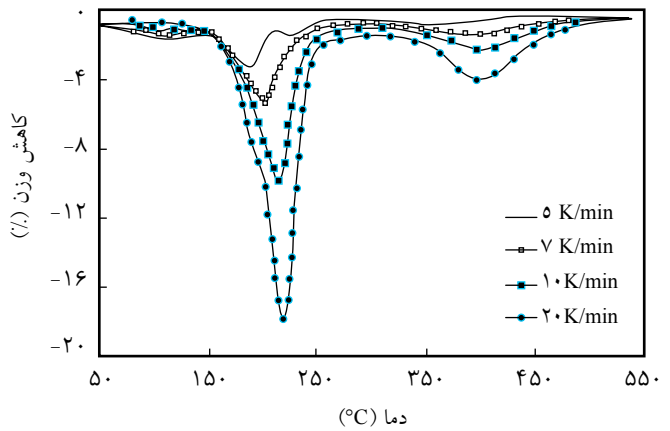
شکل ٥- نمودار TG سلولوز کاه در سرعت‌های گرمادهی مختلف.



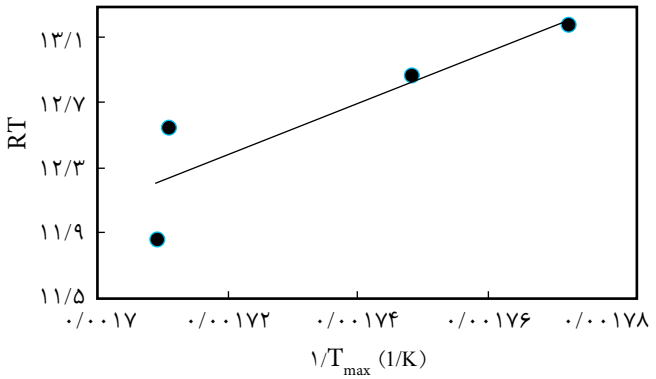
شکل ٦- نمودار مشتق TG (DTG) برای آرد در سرعت‌های گرمایی مختلف.

شده از سلولوز کاه کمتر است. در هر دو پلاستیک، با افزایش دما به تدریج گلیسرول دچار تبخیر سطحی شده و شدت آن در دماهای بالاتر افزایش می‌یابد. دمای جوش گلیسرول حدود ۲۹۰°C است که پس از رسیدن دمای نمونه به این دما، تمام گلیسرول از داخل آن تبخیر می‌شود. بنابراین با افزایش دما، کاهش اولیه جرم نمونه‌ها به واسطه تبخیر گلیسرول و خارج شدن آن از جسم است.

در تجزیه گرمایی مواد لیگنوسلولوزی، ابتدا در دمای ۲۶۰°C-۲۰۰ همی‌سلولوز، پس از آن در دمای ۳۵۰°C-۲۴۰ سلولوز و در دمای ۵۰۰°C-۲۸۰ لیگنین تجزیه می‌شود [۲۰]. با توجه به شکل ۵، بین دمای ۱۵۰°C تا ۲۵۰°C کاهش جرم پلاستیک‌های تهیه شده از سلولوز کاه را می‌توان به تبخیر تدریجی گلیسرول و شروع تجزیه گرمایی سلولوز نسبت داد. بین ۲۲۰°C و ۳۵۰°C، کاهش شدیدی در جرم نمونه‌ها رخ می‌دهد. زیرا، از ابتدای این ناحیه نمونه‌ها شروع به تجزیه کرده و مواد فرار حاصل، از نمونه خارج می‌شوند. با تجزیه و



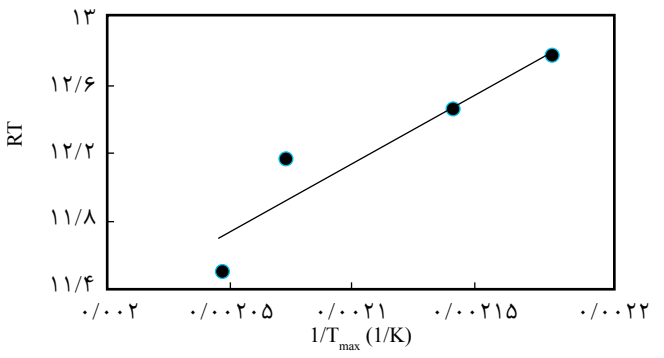
شکل ۷- نمودار مشتق TG (DTG) برای سلولوز کاه در سرعت‌های گرمادهی مختلف.



شکل ۸- نمودار تعیین انرژی فعال‌سازی و ثابت نمایی بر اساس معادله (۹) برای زیست‌پلاستیک‌های ساخته شده از آرد.

خروج این مواد حفره‌هایی در داخل نمونه ایجاد می‌شود که چگالی آن را کاهش می‌دهد.

بر اساس نتایج نمودارهای DTG نشان داده شده در شکل‌های ٦ و ۷، با افزایش سرعت گرمادهی، دمایی که در آن سرعت از دست رفتن جرم بیشینه است (T_c) به سمت دماهای بزرگ‌تر پیش‌روی می‌کند. در این حالت با به دست آوردن دمای بیشینه (متناظر با دمای بزرگ‌ترین قله در نمودار DTG در شکل‌های ٦ و ۷) برای سرعت‌های دمایی مختلف و در نهایت استفاده از معادله (۹)، نمودارهای نشان داده شده در شکل‌های ۸ و ۹ به دست می‌آید. دمای بیشینه از دست رفتن جرم برای آرد گندم در سرعت‌های گرمادهی ۵، ۷، ۱۰ و ۲۰K/min به ترتیب ۲۹۲/۱، ۲۹۹/۸، ۳۱۲/٤ و ۳۱۳/۰°C و برای سلولوز کاه به ترتیب ۱۸٦/۲، ۱۹۵/۳، ۲۱۰/۵ و ۲۱٦/۷°C مشاهده شد. با توجه به شکل‌های ٦ و ۷، در دماهای بیش از ۳۵۰°C سرعت افت جرم کاهش می‌یابد. در شکل‌های ۸ و ۹ به ترتیب نمودار حاصل از معادله (۹) برای زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده از آرد و سلولوز کاه گندم در سرعت‌های گرمادهی مختلف نشان داده شده است. با توجه به



شکل ۹- نمودار تعیین انرژی فعال‌سازی و ثابت نمایی بر اساس معادله (۹) برای زیست‌پلاستیک‌های ساخته شده از سلولوز کاه.

شکل ۸ انرژی فعال‌سازی (E) و ضریب نمایی (A) معادله آرنیوس (معادله ۵) برای پلاستیک‌های تهیه شده از آرد گندم به ترتیب ۱۳۳/۰ kJ/mol و ۱۰۹ 1/s × ۸/۲ به دست آمد. در شکل ۹ نیز این ضرایب به ترتیب ۶۳/۸ kJ/mol و ۱۰۵ 1/s × ۱/۸ برای پلاستیک‌های تهیه شده از سلولوز کاه محاسبه شد. در مطالعات Camino و همکاران روی تجزیه گرمایی پلی‌دی‌متیل سیلوکسان، ضرایب E و A به ترتیب ۱۱۲/۰ kJ/mol و ۱۰۳ 1/s×۰/۵ محاسبه شد [۲۱].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با استفاده از آرد و سلولوز کاه گندم به کمک دستگاه پرس، نمونه‌های زیست‌پلاستیک تهیه شد و خواص مکانیکی و گرمایی این دو نوع پلاستیک، ارزیابی شد. نتایج نشان داد، با کاهش محتوای آرد ـ کاه گندم، مدول کششی و خمشی در هر دو نوع پلاستیک کاهش یافته، ولی درصد ازدیاد طول افزایش می‌یابد. در پلاستیک‌های تهیه شده از آرد گندم، با افزایش محتوای آرد از ۶۵٪ به ۷۵٪، استحکام کششی و خمشی افزایش می‌یابد. در حالی که در پلاستیک‌های تهیه شده از سلولوز کاه، با افزایش درصد سلولوز، استحکام کششی و خمشی کاهش می‌یابد.

با توجه به نتایج، بیشترین استحکام کششی برای زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده از ۷۵٪ وزنی آرد ۸۷۸ kPa و بیشترین استحکام خمشی برای زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده از ۵۰٪ وزنی سلولوز کاه ۱۲/۹ MPa است. نتایج آزمون TG نیز نشان داد، پلاستیک‌های ساخته شده از آرد گندم، مقاومت گرمایی بیشتری نسبت به پلاستیک‌های تهیه شده از سلولوز کاه دارند و انرژی فعال‌سازی برای زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده از آرد و سلولوز کاه گندم به ترتیب ۱۳۳/۰ و ۶۳/۸ kJ/mol محاسبه شد.

مراجع

1. Siracusa V., Rocculi P., Romani S., and Dalla Rosa M., Biodegradable Polymers for Food Packaging: a Review, *Trend Food Sci. Technol*., **19**, 634-643, 2008.
2. Sun Y. and Cheng J., Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: a Review, *Bioresou. Technol*., **83**, 1–11, 2002.
3. Gonzalez G.J., Partal P., Garcia M.M., and Gallegos C., Effect of Processing on the Viscoelastic; Tensile and Optical Properties of Albumen/Starch-based Bioplastics, *Carbohyd. Polym*., **84**, 308–315, 2011.
4. Tummala P., Liu W., Drzal L.T., Mohanty A.K., and Misra M., Influence of Plasticizers on Thermal and Mechanical Properties and Morphology of Soy-based Bioplastics, *Ind. Eng. Chem. Res*., **45**, 7491-7496, 2006.
5. Salmoral E.M., Gonzalez M.E, Mariscala M.P., and Medina L.F., Comparison of Chickpea and Soy Protein Isolate and Whole Flour as Biodegradable Plastics, *Indust. Crops Prod*., **11**, 227–236, 2000.
6. Salmoral E.M., Gonzalez M.E., and Mariscal M.P., Biodegradable Plastic Made from Bean Products, *Indust. Crops Prod*., **11**, 217–225, 2000.
7. Almasi H., Ghanbarzadeh B., and Entezami A.A., Preparation and Study of Physical Properties of Starch CMC Biodegradable Composite Film Containing Montmorillonite Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technnol. (In Persian),* **22**, 225-232, 2009.
8. Gaspar M., Benko Zs., Dogossy G., Reczey K., and Czigany T., Reducing Water Absorption in Compostable Starch-based Plastics, *Polym. Degrad. Stab*., **90**, 563–569, 2005.
9. Ouajai S. and Shanks R.A., Composition, Structure and Thermal Degradation of Hemp Cellulose after Chemical Treatments, *Polym. Degrad. Stab*., **89**, 327-335, 2005.
10. Gomez-Martinez D., Barneto A.G., Martinez I., and Partal P., Modelling of Pyrolysis and Combustion of Gluten–Glycerol based Bioplastics, *Bioresou. Technol*., **102**, 6246–6253, 2011.
11. Liu Z., Erhana S.Z., and Xub J., Preparation, Characterization and Mechanical Properties of Epoxidized Soybean Oil/Clay Nanocomposites, *Polymer*, **46**, 10119–10127, 2005.
12. Kowalczyk M., Piorkowska E., Kulpinski P., and Pracella M., Mechanical and Thermal Properties of PLA Composites with Cellulose Nanofibers and Standard Size Fibers, *Composite*, **42**, 1509–1514, 2011.
13. Detroy R.W., Lindenfelser L.A., Sommer S., and Orton W.L., Bioconversion of Wheat Straw to Ethanol: Chemical Modification, Enzymatic Hydrolysis, and Fermentation, *Biotech. Bio-*

eng., **23**, 1527-1535, 1981.

14. ASTM International, Standard Test for Tensile Properties of Plastics, Annual Book of ASTM Standards, 46-52, 2002.
15. ASTM International, Standard Test for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, Annual Book of ASTM Standards, 146-151, 2002.
16. Flynn J.H. and Wall L.A., General Treatment of Thermogravimetry of Polymers, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A – Phys. Chem*., **A70**, 487-523, 1966.
17. Bonelli P.R., Della Rocca P.A., Cerrella E.G., and Cukierman A.L., Effect of Pyrolysis Temperature on Composition, Surface Properties and Thermal Degradation Rates of Brazil Nut Shells, *Bioresou. Technol*., **76**, 15-22. 2001.
18. Mehrabian R., Scharler R., and Obernberger I., Effects of Pyrolysis Conditions on the Heating Rate in Biomass Particles and Applicability of TGA Kinetic Parameters in Particle Thermal Conversion Modeling, *Fuel*, **93**, 567-575, 2012.
19. Avella M., Errico M.E., Rimedio R., and Sadocco P., Preparation of Biodegradable Polyesters/High-Amylose-Starch Composites by Reactive Blending and their Characterization, *Appl. Polym. Sci*., **83**, 1432, 2002.
20. Enayati A.A., Hosseinaei O., Wang S., Mirshokraie S.A., and Tajvidi M., Thermal Properties of Wood-Plastic Composites Prepared from Hemicelluloses-Extracted Wood Flour, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 171-181, 2009.
21. Camino G., Lomakin S.M., and Lazari M., Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects, *Polymer*, **42**, 2395-2402, 2001.