

key words

biodegradability
low density polyethylene
poly lactic acid
thermoplastic starch

Investigation of the TPS Effect on the Biodegradability of Agricultural Mulches Based on PLA and LDPE

Mohammad Shahabi Ghoyonlo¹, *Mehdi Khojastehpour², Hassan Sadrnia², Ismaeil Ghasemi³

1 Ph. D student in Department of Biosystems Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

2 Professor Department of Biosystems Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

3 Professor Department of Plastic Processing & Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute. Tehran, Iran

Abstract

Research subject: The need to increase agricultural production in proportion to population growth and water crisis management requires initiatives that can increase the quantity and quality of crops by using soil moisture storage methods while preserving the environment. In this study, the effect of different wt. % of Thermoplastic starch (TPS) with maleic anhydride (MA) as compatibilizer and nanoclay (15A) on gel content and mechanical properties of Polylactic acid (PLA) and blends of Linear low-density polyethylene/ Low-density polyethylene (LLDPE / LDPE) was evaluated.

Research approach: Here, 20 ,10 ,0 and 30 wt. % TPS were added to the blends of LLDPE/LDPE (80/20) and also PLA. Independent parameters in the experimental design were wt. % of TPS, basic polymer type that was PLA or TPS and aging test. For dependent parameters were considered gel content, tensile strength, elongation at break and elastic modulus. Experiments were designed in General Full Factorial Design and performed in three replications.

Main results: Gel content in LLDPE/LDPE blends increased with the addition of TPS and decreased for PLA blends. The gel content change range for experimental samples before and after the aging test was between 10 to 21 and 2 to 5 percent, respectively. Tensile strength and elongation at break were reduced by adding TPS in both series of compounds before aging test. But this reducing rate was less in the 20 wt. % of TPS. The values of tensile strength and elongation at break were: 12 to 19 MPa and 50 to 350 percent, respectively. These values changed after the aging test between 7 and 11 MPa and from zero to 5 percent, respectively.

*To whom correspondence should be addressed:
mkhpour@um.ac.ir

بررسی اثر نشاسته گرمانرم بر میزان زیست تخریب پذیری خاکپوش های کشاورزی بر پایه پلی لاکتیک اسید و پلی اتیلن سبک

محمد شهابی قویونلوئی^۱، مهدی خجسته پور^۲، حسن صدرنیا^۲، اسماعیل قاسمی^۳

۱ دانشجوی دکتری گروه مهندسی بیوسیستم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران، کد پستی: ۹۱۷۷۹۴۸۹۷۴

۲ استاد گروه مهندسی بیوسیستم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران، کد پستی: ۹۱۷۷۹۴۸۹۷۴

۳ استاد پژوهشکده فرایند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، کد پستی: ۱۴۹۷۷-۱۳۱۱۵

چکیده

ضرورت افزایش محصولات کشاورزی به تناسب رشد جمعیت و مدیریت بحران کم‌آبی نیازمند ابتکاراتی است تا همزمان با حفظ محیط زیست، بتواند با به کارگیری روش‌های ذخیره رطوبت خاک بر کمیّت و کیفیت محصولات تولیدی بیفزاید. در این مطالعه، اثر درصدهای مختلف نشاسته گرمانرم به همراه سازگارکننده مالئیک انیدرید و همچنین نانوذره خاک رس (۱۵A) بر مقادیر محتوای ژلی و خواص مکانیکی خاکپوش‌های کشاورزی بر پایه پلی لاکتیک اسید و مخلوط پلی اتیلن سبک و پلی اتیلن خطی سبک مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از درصدهای ۰، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ نشاسته گرمانرم در مخلوط ۲۰/۸۰ پلی اتیلن سبک و پلی اتیلن خطی سبک و همچنین پلی لاکتیک اسید استفاده شد. در طرح آزمایشی انجام شده پارامترهای مستقل، شامل درصد نشاسته گرمانرم، نوع پلیمر پایه و پیرشدگی و پارامترهای وابسته نیز میزان محتوای ژلی، استحکام کششی، درصد ازدیاد طول در هنگام شکست و مدول کشسانی در نظر گرفته شد. محتوای ژلی در آمیزه‌های حاوی پلی اتیلن با افزودن نشاسته گرمانرم، افزایش و همچنین در آمیزه‌های حاوی پلی لاکتیک اسید به تدریج کاهش یافت. بازه تغییرات محتوای ژلی برای نمونه‌های آزمایشی قبل و بعد از آزمون پیرشدگی به ترتیب: بین ۱۰ الی ۲۱ و ۲ الی ۵ درصد به دست آمد. استحکام کششی و ازدیاد طول تا شکست با افزودن نشاسته گرمانرم، برای هر دو مجموعه ترکیبات قبل از آزمون پیرشدگی کاهش یافت. اما این روند کاهنده در اختلاط ۲۰ درصدی نشاسته گرمانرم، کمتر بود. مقادیر استحکام کششی و ازدیاد طول تا شکست به ترتیب بین ۱۲ الی ۱۹ مگاپاسکال و ۵۰ الی ۳۵۰ درصد متغیر بود. این مقادیر برای نمونه‌ها بعد از آزمون پیرشدگی به ترتیب بین ۷ الی ۱۱ مگاپاسکال و صفر تا ۵ درصد تغییر کرد.

کلمات کلیدی

پلی اتیلن سبک
پلی لاکتیک اسید
نشاسته گرمانرم
زیست تخریب پذیری

*عهدہ دار مکاتبات:

mkhpour@um.ac.ir

مقدمه

امروزه جمعیت روبه فزونی جهان برای برآورده کردن نیاز غذایی، وابسته به ابتکاراتی در حوزه کشاورزی است تا ضمن سازگاری با شرایط اقلیمی، با تکیه بر توانایی های تکنیکی بتواند بر کمیت و کیفیت محصولات تولیدی بیفزاید. خاکپوش کشاورزی باعث افزایش تولید و کارایی نهاده های کشاورزی از طریق کاهش هزینه ها و زمان مورد نیاز می شوند و می توان در برخی موارد برای محدودسازی نور خورشید و حفظ رطوبت خاک و بهینه سازی مصرف آب به ویژه در مناطق خشک بهره گرفت [۱]. همچنین موجب بهبود محیط رشد گیاه با افزایش دمای خاک و نیز جلوگیری از نفوذ آفات و بیماری ها و علف هرز و در نتیجه حفظ منابع خاکی می شوند [۲].

صنعت پلاستیک در دنیای امروز به یکی از معضلات بزرگ محیط زیست تبدیل شده است. بر اساس تحقیق صورت گرفته در سال ۲۰۱۷ چیزی در حدود ۷۵ درصد از تولیدات پلاستیکی تا سال ۲۰۱۵ به ضایعات پلاستیکی تبدیل شده است. تا سال ۲۰۱۹ کشورهای ژاپن، امریکا و آلمان بالاترین رتبه را در صادرات ضایعات پلاستیک به نقاط مختلف جهان داشته اند [۳]. از این مقدار ضایعات تنها ۹ درصد بازیافت شده و ۱۲ درصد آن سوزانده شده است. بنابراین حدود ۷۹ درصد به صورت مدفون یا در محیط زیست انباشته شده است [۴].

مقوله حفاظت از محیط زیست از یک سو و کاهش ذخائر پتروشیمی از سوی دیگر، محققان را بر این داشته است تا تولید پلیمرهای جدید بر پایه گیاهی و یا آکسازیبست تخریب پذیر (Oxo-biodegradation) را از اعم اهداف تحقیقاتی خود قرار دهند. این پلیمرها با شکست زنجیرهای درشت مولکولی به اجزای کوچک تر موجب اکسایش و تولید آب و دی اکسیدکربن از ماده پلیمری می شوند. جایگزینی پلیمرهای نفتی با پلیمرهای زیست تخریب پذیر باعث آسانی از بین بردن زباله های پلاستیکی و کاهش مقدار ضایعات حاصل از آن ها می شود [۵ و ۶].

انواع خاکپوش پلی اتیلنی در رنگ های مختلف جزء پرکاربردترین خاکپوش ها در بین کشاورزان است که برای اولین بار در ژاپن در سال ۱۹۶۰ میلادی استفاده شد و خیلی سریع در اروپا و امریکا و سایر نقاط جهان گسترش یافت [۷]. استحکام مکانیکی، بهبود دما و رطوبت بستر خاک و خواص منحصر به فرد نوری از صفات برجسته این محصول است که باعث رغبت استفاده از آن شده است [۸].

هر ساله پس از پایان کشت در مزارعی که از خاکپوش های پلاستیکی استفاده کرده اند، مشکلات ناشی از جمع آوری خاکپوش ها برای آماده سازی مزرعه برای

کشت بعدی وجود دارد و به موجب آن نیاز به صرف انرژی بسیار برای جمع آوری آن ها است. با استفاده از خاکپوش زیست تخریب پذیر پس از پایان فصل کشت دیگر نیازی به برداشت خاکپوش نیست؛ چراکه این محصول پس از چند ماه ماندن در مزرعه به آب و دی اکسیدکربن تبدیل شده و توسط میکروارگانیسم های خاک جذب خواهد شد. از طرفی دیگر مشکل انباشت پلاستیک ها در محیط زیست پس از استفاده ایجاد نخواهد شد.

با توجه به افزایش آلودگی محیط زیست و کاهش منابع فسیلی، مطالعات زیادی برای جایگزینی خاکپوش های مرسوم با پلاستیک های به دست آمده از منابع تجدیدپذیر در صنعت کشاورزی از حیث کاربردی و عملکرد مزرعه ای [۹ و ۱۰]، تأثیرگذاری بر کیفیت خاک زراعی [۱۱ و ۱۲]، خواص فیزیکی و مکانیکی [۱۳ و ۱۴]، زیست تخریب پذیری [۱۵ و ۱۶] و مواد سازنده [۱۷ و ۱۸] صورت گرفته است. این محصولات در اوایل دهه ۱۹۸۰ با ترکیبات بر پایه نشاسته، پلی هیدراکسی بوتیرات (PHB) و پلی لاکتیک اسید (PLA) توسعه داده شد [۱۹].

در میان پلیمرهای زیست تخریب پذیر حاصل از منابع زیستی، انواع نشاسته به دلیل فراوانی، سهولت تولید انبوه و ارزانی نسبی به عنوان ماده اولیه برای تهیه پلاستیک های زیست تخریب پذیر مورد توجه زیادی واقع شده اند. اما به دلیل خواص مکانیکی ضعیف و بالاتر بودن دمای ذوب نسبت به دمای شروع تخریب آن، نمی تواند به تنهایی در انجام فرایندهای تولید و تهیه پلاستیک های زیست تخریب پذیر استفاده شود [۲۰]. ذرات نسبتاً بزرگ دانه نشاسته (۵ تا ۱۰۰ میکرون) بخاطر داشتن گروه هیدروکسیلی فراوان به راحتی با مولکول های آب پیوند هیدروژنی برقرار می کنند. برای مقابله با این موضوع و ایجاد قابلیت جاری شدن نشاسته، از فرایند ژلاتینه شدن استفاده می شود که با عنوان نشاسته گرمانرم (TPS) معرفی می شود [۲۱].

به منظور مقابله با قابلیت جذب آب بالا و خواص مکانیکی پایین نشاسته به سه شکل ماده پرکننده، ترکیب شونده به صورت کوپلیمری شدن پیوندی یا به صورت پلیمر منفرد استفاده می شود که از بین آن ها روش کوپلیمری شدن به منظور ایجاد پیوند کووالانسی، خواص مکانیکی و بازدارندگی بیشتری در برابر بخار آب دارند. از پلیمرهای سنتزی مورد استفاده در این ترکیبات می توان به پلی اتیلن سبک به خاطر کاربرد وسیع و ارزان تر بودن آن اشاره کرد و همچنین پلی لاکتیک اسید نیز به عنوان پلیمر زیست تخریب پذیر با قابلیت های بالای خواص فیزیکی و مکانیکی نسبت به سایر زیست پلیمرها مورد بررسی قرار می گیرد.

غنی سازی بستر خاک از مواد آلی و حفاظت از محیط زیست، قدم های مفیدی برداشت.

مواد و روش ها

تهیه مواد اولیه

نشاسته ذرت طبیعی با محتوای رطوبت کم تر از ۱۴ درصد با چگالی $1/3 \text{ gr/cm}^3$ به صورت پودری سفید رنگ از شرکت مهشاد یزد خریداری شد. پلی لاکتیک اسید از نوع BIOKAS Ö5 از تخمیر محصولات جانبی کشاورزی شامل گندم، ذرت و شکر حاصل می شود که توسط آنتی باکتریال محافظت شده و به عنوان افزودنی در پلیمرهای حاصل از مشتقات نفتی استفاده می شود. لاکتیک اسید دو ایزومر فضایی نوری فعال D (Dextro) و L (Levo) دارد که تخمیر طبیعی معمولاً محصولی مخلوط از هر دو ایزومر لاکتیک اسید با نسبت تقریبی $99/5\%$ و (L) و $0/5\%$ (D) تولید می کند [۲۶]. چگالی این محصول $1/25 \text{ gr/cm}^3$ که به همراه تأییدیه مواد با پایه زیستی ۴ ستاره استاندارد اروپا از شرکت Chemiekas gmbh کشور اتریش تأمین شد. پلی اتیلن سبک (LDPE) از نوع تجاری L1922T با چگالی gr/cm^3 ۰/۹۱۹ از مجتمع پتروشیمی لاله تهیه شد. برای اصلاح خواص مکانیکی و فیزیکی ترکیبات، پلی اتیلن خطی سبک (LLDPE) از نوع تجاری AA LL0209 با چگالی gr/cm^3 ۰/۹۲ از مجتمع پتروشیمی امیرکبیر تهیه شد. گلیسرول با چگالی $1/26$ گرم بر سانتی متر مکعب و جرم مولکولی $92/1 \text{ gr/mol}$ با خلوص ۹۹ درصد به عنوان نرم کننده نشاسته از شرکت Merck آلمان تهیه شد. LDPE-g-MA و PLA-g-MA به کار گرفته شده به عنوان سازگارکننده واکنشی که در آن مالئیک انیدرید پیوند خورده با پلی اتیلن و پلی لاکتیک اسید از شرکت کرانگین و خاتم پلیمر تهیه شد. برای افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی خاکپوش ها، نانوذره سلیکاتی با نام تجاری Closite15A از شرکت Southern Clay تهیه شد.

روش تهیه نمونه ها

در ابتدا تمامی مواد گفته شده به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داده شدند تا رطوبت آن ها گرفته شود. در تهیه نشاسته گرمانرم ابتدا نشاسته ذرت طبیعی، گلیسرول با نسبت وزنی نشاسته به گلیسرول ۷۰ به ۳۰ به صورت دستی با هم مخلوط شدند. سپس این مواد به مدت حدوداً ۵ دقیقه توسط مخلوط کن با ۲۰۰۰ دور بر دقیقه ترکیب شدند. آمیزه تهیه شده به منظور نفوذ بهتر گلیسرول به نشاسته به مدت ۲۴ ساعت درون کیسه آلومینیومی قرار داده شد. جهت تعیین گرانول های نشاسته گرمانرم از دستگاه اکسترودر ۲ مارپیچه همسوگرد مدل 25 ZSK ساخت آلمان استفاده شد. مخلوط از محل خوراک دهی وارد

اما به دلیل عدم سازگاری نشاسته با پلیمرهای ذکر شده و همچنین قطبی و آب دوست بودن آن، ترکیبات حاصل از آن ها دارای خواص مکانیکی ضعیفی هستند. به همین خاطر استفاده از سازگارکننده ها در این ترکیبات، امری اجتناب ناپذیر می شود. مالئیک انیدرید پیوند خورده بر روی پلی اتیلن (LDPE-g-MA) بر روی سطح مشترک بین دو فاز، سبب اختلاط بهتر دو فاز پلیمری می شود، زیرا گروه های مالئیک انیدرید با گروه های هیدروکسیل موجود در زنجیره های نشاسته واکنش می دهند و گروه های استری تشکیل می شود. از طرفی زنجیره های غیرقطبی آن از طریق گره خوردگی با زنجیره های بستر پلی اتیلن برهم-کنش مناسبی ایجاد می کند. این واکنش ها موجب بهبود چسبندگی بین دو فاز شده و با انتقال تنش بین دو فاز، افزایش قابل-توجه کرنش پارگی و کاهش مدول کششی آمیزه حاصل می شود که بیشتر به خاطر افزایش انعطاف پذیری زنجیره های نشاسته بعد از افزایش سازگارکننده است [۲۲ و ۲۳].

رایج ترین سازگارکننده که برای آلیاژ پلی لاکتیک اسید (PLA) / نشاسته استفاده شده است نیز شامل مالئیک انیدرید پیوند خورده بر روی پلی لاکتیک اسید (PLA-g-MA) است که سبب بهبود خواص رئولوژی، کشش و ریختار می شود. با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی، پراکنش بین PLA و TPS بهبود پیدا کرده و اندازه ذرات TPS به شدت کاهش می یابد که موجب پخش بهتر و یکنواخت تر این ذرات در فرایند تولید دارند [۲۴ و ۲۵].

بررسی مطالعات انجام شده در حوزه تولید و ارزیابی خاکپوش های کشاورزی نشان می دهد که به ندرت روش های استفاده شده در آن ها بر اساس استانداردهای تعریف شده در زمینه زیست تخریب پذیری پلاستیک های فیلم نازک است. در آن تحقیقات به آزمون هایی که منجر به اثبات زیست تخریب پذیر بودن خاکپوش ها شود، اشاره ای نشده است و معمولاً بررسی عملکردی و نتایج حاصل شده از مزرعه که مستلزم صرف زمان بسیار است، ملاک عمل قرار گرفته است. اما در این تحقیق با هدف گذاری تعیین زیست تخریب پذیری محصولات تولید شده از طریق انجام آزمون های آزمایشگاهی، از بررسی میدانی آن ها صرف نظر شد تا نتایج سریع تری از کیفیت محصولات تولیدی حاصل شود که می توان از آن به عنوان نوآوری در حوزه ارزیابی خاکپوش های کشاورزی نام برد. بنابراین با تحقیق و بررسی میزان زیست تخریب پذیری از طریق انجام آزمون های استاندارد برای خاکپوش های تولیدی و مقایسه خواص کاربردی آن ها با خاکپوش های مرسوم پلی اتیلنی می توان در جهت توجیه استفاده از این مواد گام برداشته و بر

دستگاه شده و تنظیمات دما در نقاط مختلف از محل ورود مخلوط تا قالب گیری به طور میانگین بین ۱۲۰ تا ۱۴۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. مخلوط پس از خروج از منافذ قالب توسط دمنده هوا در مسیر نوار

های نازک توسط دستگاه تهیه فیلم دمشی (Blown film) با تنظیم دمای دستگاه در ۸ نقطه ۱۴۰ الی ۱۷۵ در فواصل ۵ درجه سانتی گراد و تنظیم مارپیچ ۲۵ الی ۳۰ دور در دقیقه صورت پذیرفت (شکل ۱). تعیین

جدول ۱ اجزای تشکیل دهنده ترکیبات تهیه شده (مقدار هر ماده بر اساس درصد وزنی wt%)
Table 1 Components of the compounds prepared (amounts according to % wt)

row	Sample code	TPS	LLDPE	LDPE	PLA	LDPE-g-MA	PLA-g-MA	Closite15A
1	L10T	10	12.15	68.85	0	5	0	4
2	L20T	20	10.65	60.35	0	5	0	4
3	L30T	30	9.15	51.85	0	5	0	4
4	P10T	10	0	0	81	0	5	4
5	P20T	20	0	0	71	0	5	4
6	P30T	30	0	0	61	0	5	4
7	L0T	0	15	85	0	0	0	0
8	P0T	0	0	0	100	0	0	0

ضخامت توسط ساعت اندازه گیری دیجیتال در ده نقطه از سطوح مختلف فیلم ها در ابعاد ۱۰ سانتی متر مربع با سه تکرار انجام شد. میانگین ضخامت فیلم ها با توجه به استاندارد ISO 4593 به دست آمد. نمونه های

نقاله، خنک شد و در انتهای نوار نقاله وارد دانه ساز مدل ۷۵۰ شرکت Accrapak systems کشور انگلستان شد. پس از تهیه نشاسته گرمانرم (TPS)، براساس فرمول بندی تعریف شده به ازای هر آمیزه مطابق



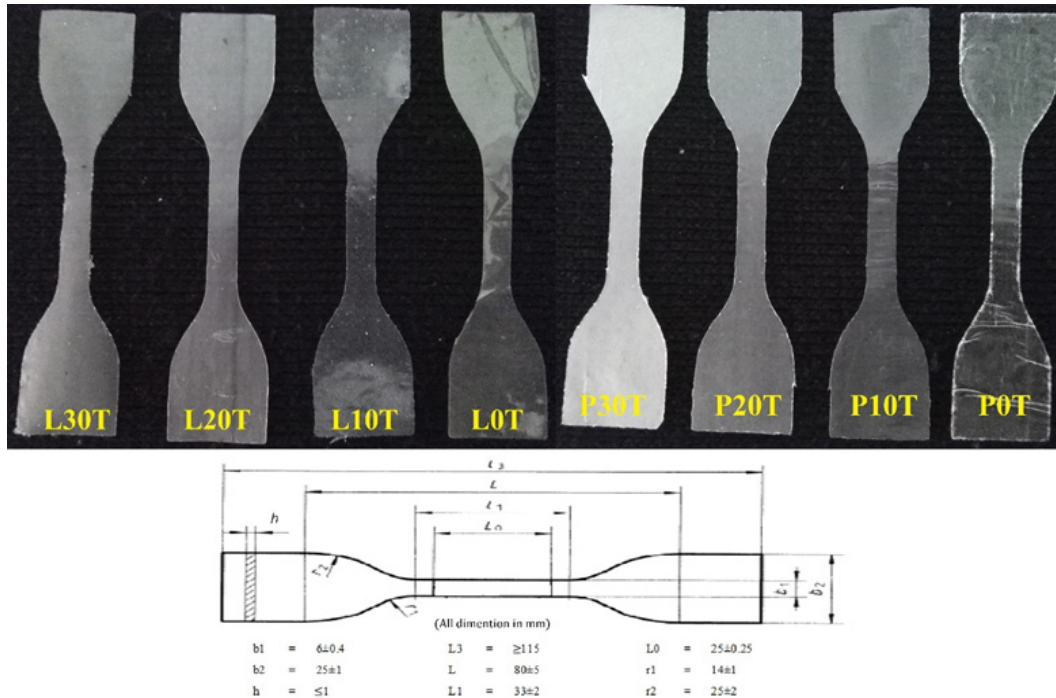
شکل ۱ تولید نمونه ها در حین خروج از دستگاه تهیه فیلم دمشی
Figure 1 Production of samples during leaving the film blowing machine

مورد آزمایش مطابق شکل ۲ توسط گیوتین قالبی تهیه شد.

آزمون پیرشدگی فرابنفش (UV Ageing)

بررسی تخریب پذیری نیاز به صرف مدت زمان طولانی (بسته به نوع محصول زیست تخریب پذیر از شش تا ۲۴ ماه) دارد و به منظور شبیه سازی شرایط بیرونی در مدت زمان کوتاه، از آزمون پیرشدگی فرابنفش استفاده

جدول ۱ مقادیر مورد نیاز از هر مواد به ترکیبات اضافه شد و به صورت دستی مخلوط شدند. در مرحله بعدی اکسترودر کردن مخلوط صورت پذیرفت که تنظیمات مربوط به دستگاه اکسترودر شامل افزایش پلهای دمای اولیه ۱۴۰ تا ۱۶۵ درجه سانتی گراد به فواصل ۵ درجه ای و تنظیم سرعت چرخش ۱۵۰ دور در دقیقه مارپیچه همسوگرد، توسط دستگاه اکسترودر جفت مارپیچ و در نهایت منجر به تولید مسترچ شد [۲۷]. تهیه فیلم



شکل ۲ تصاویر واقعی و ابعاد آن‌ها از نمونه‌های تولید شده پس از برش توسط گیوتین قالبی
Figure 2 Actual images and their dimensions of samples after cutting by guillotine mold

ساعت، جرم بخش باقی مانده از نمونه از طریق توزین تعیین شد. در نهایت، میزان محتوای ژل نمونه طبق رابطه ۱ به دست آمد:

$$\%gel = (w_2/w_1) * 100 \quad (1)$$

w_1 وزن اولیه نمونه؛ w_2 وزن باقیمانده از نمونه پس از خروج از آون.

آزمون استحکام کششی

تعیین شرایط آزمون برای اندازه‌گیری خواص کششی فیلم‌های پلاستیکی با ضخامت کمتر از ۱ میلی‌متر بر اساس اصول ارائه شده در استاندارد ISO 572-3 صورت پذیرفت [۲۹]. تعیین ضخامت نمونه‌ها مطابق با استاندارد ISO 4591 انجام شد. نمونه‌های آزمایشی مطابق با ابعاد ارائه شده در استاندارد توسط گیوتین قالبی تهیه شد. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها در دما و رطوبت اتاق به ترتیب ۲۵ درجه سانتی‌گراد و ۵۵ درصد نسبی به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. فک نگه دارنده پایینی ثابت و فک بالایی در حین انجام آزمون در جهت محور طولی با سرعت ثابت (۵ میلی‌متر بر دقیقه) حرکت کرده تا زمانی که نمونه‌ها پاره شود. ازدیاد طول در حین آزمون و نیروی کششی توسط دستگاه Santam STM-50 ثبت شد.

می‌شود. نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM G 154 به مدت ۲۰۰ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت تابش لامپ فرابنفش نوع A (در بازه طول موج ۳۲۰ تا ۴۰۰ نانومتر) با شدت تابش $0.2 \pm w/m^2nm$ و اشباع رطوبت در ۰/۸۹ مربوط به طول موج ۳۴۰ nm و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند [۲۸]. در هر چرخه ۱۲ ساعته به مدت ۸ ساعت تابش لامپ و ۴ ساعت شرایط بخار اشباع صورت پذیرفت. پس از پایان آزمون، نمونه خاکپوش‌ها برای آزمون‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفتند.

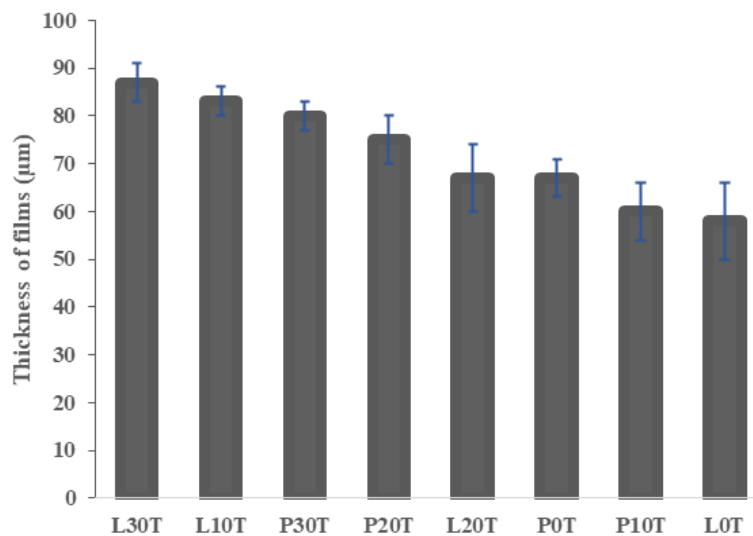
آزمون تعیین محتوای ژلی (Gel Content)

اندازه‌گیری محتوای ژل طبق روش استاندارد ASTM D 2765-1 و به منظور تعیین بخشی از پلیمر که در جریان تخریب غیرزنده، شبکه‌ای و در نتیجه غیرقابل حل شده است، انجام می‌گیرد [۲۳]. ابتدا نمونه‌ای با جرم مشخص از فیلم‌های تولیدی و مواد باقی مانده پس از آزمایش پیرشدگی، در حالی که داخل توری سیمی فولادی با مش ۱۲۰ قرار دارد، در حلال جوشان پارازیلن به مدت ۱۲ ساعت غوطه‌ور شد. طی این مدت، بخش قابل حل از نمونه در حلال حل شد و تنها بخش غیرقابل حل (ژل) داخل توری سیمی باقی ماند. پس از خارج کردن توری و خشک کردن آن در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴

اندازه گیری ضخامت برای تیمارهای مختلف در شکل ۳ ارائه شده است. با توجه به اینکه برای انجام آزمایش های تعیین تخریب پذیری از استاندارد تعریف شده برای فیلم های با ضخامت زیر $100 \mu\text{m}$ استفاده شده است، بنابراین محصولات تولید شده مطابق با هدف تعیین شده به دست آمد [۳۰].

تحلیل واریانس

با هدف تعیین اثر درصدهای مختلف اختلاط نشاسته گرمانرم و نوع پایه پلیمری و آزمون پیرشدگی بر شاخص های اندازه گیری شده، جدول تحلیل واریانس تهیه شد. نتایج نشان داد که اثر سطوح مختلف نشاسته گرمانرم بر میزان درصد محتوای ژلی به دست آمده



شکل ۳ نتایج اندازه گیری ضخامت بر اساس استاندارد ISO 4593 فیلم های تولید شده
Figure 3 Thickness of specimens produced according to ISO 4593

از تمام نمونه ها با سطوح مختلف نشاسته گرمانرم و با پایه های مختلف پلیمری تفاوت معناداری نداشته است. به طوری که با تغییر مقدار درصد نشاسته برای نمونه های مختلف به ازای هر کدام از پایه های پلیمری، تغییر محسوسی در میزان محتوای ژلی حاصل نشد. اما با بررسی اثر متقابل درصد نشاسته و پایه پلیمری مشاهده می شود که با تغییر پایه پلیمری اختلاف مقدار محتوای ژلی معنادار شده است. در نمونه های با پایه LDPE با افزایش میزان نشاسته بر مقدار محتوای ژلی افزوده شده و این روند با تغییر پایه پلیمری به PLA شکل نزولی به خود گرفته است. اما تفاوت میزان محتوای ژلی برای نمونه ها در زمان قبل و بعد از آزمون پیرشدگی معنادار شد. همچنین اثر متقابل نشاسته گرمانرم با نوع پایه پلیمری و آزمون پیرشدگی معنادار شد (جدول ۲). مقادیر ضریب تبیین (R^2) که نشان دهند هماهنگی مناسب مدل نهایی برازش داده شده بر داده های آزمایشگاهی است

تجزیه و تحلیل آماری

بررسی اثر متغیرهای مستقل شامل تغییر درصد نشاسته گرمانرم ذرت در ۴ سطح صفر، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد، نوع پلیمر پایه در ۲ سطح بر پایه PLA و بر پایه LDPE و آزمون پیرشدگی نیز در ۲ سطح قبل و بعد از آزمون UV Weathering Test بر متغیرهای وابسته شامل میزان استحکام، درصد ازدیاد طول در نقطه شکست و درصد مواد دارای اتصالات عرضی (Crosslinking) در هر یک از خاکپوش های تولید شده توسط تهیه فرمول بندی مواد (جدول ۱) و طراحی آزمایشات در محیط نرم افزار Minitab 19.11 صورت پذیرفت. پس از تعیین تعداد آزمایش و انجام آن ها به اهمیت هر یک از متغیرها

و همچنین اثر متقابل آن ها می توان دست یافت. در مجموع ۴۸ آزمایش به روش General full factorial design با سه تکرار، طراحی و انجام شد. در پایان آزمایش ها، داده های حاصل براساس تحلیل واریانس (ANOVA) تجزیه و تحلیل شد و به منظور تأیید وجود اختلاف بین میانگین ها از آزمون توکی (Tukey) استفاده شد.

نتایج و بحث

ضخامت فیلم های تولیدی

براساس استاندارد پلاستیک های زیست تخریب پذیر ارائه شده توسط سازمان ملی استاندارد ایران، مقدار مجاز رواداری ضخامت برای محصولات تولیدی به میزان $10 \pm$ میکرومتر در نظر گرفته شده است. بنابراین تنظیمات مربوط به دستگاه فیلمساز دمشی در طول فرایند تولید خاکپوش ها کنترل شد تا مقدار ضخامت محصولات بیش از حد مجاز تغییر نکند. نتایج حاصل از

شکل (۵) بررسی پایداری نانوذرات پس از گذشت ۷ روز
Figure 5. Stability of nanoparticles after 7 days

Indexes	Sources of change	DF	MSE	F-value	P-value
Gel content	Model	12	110.50	32.9	*0.000
	TPS	3	8.84	2.63	ns0.065
	Polymer base	1	5.8	1.73	ns0.197
	UV Aging	1	1146.51	341.3	*0.000
	TPS*Polymer base	3	27.07	8.06	*0.000
	TPS*UV Aging	3	21.87	6.51	*0.001
	Error	35	3.36		
Tensile strength	Model	12	38.731	180.28	*0.000
	TPS	3	20.066	93.4	*0.000
	Polymer base	1	12.751	59.35	*0.000
	UV Aging	1	324.48	1510.3	*0.000
	TPS*Polymer base	3	1.783	8.3	*0.000
	TPS*UV Aging	3	18.907	88.00	*0.000
	Error	35	0.215		
% Elongation in break	Model	12	42087	43.42	*0.000
	TPS	3	149.01	15.37	*0.000
	Polymer base	1	125740	129.72	*0.000
	UV Aging	1	137622	141.98	*0.000
	TPS*Polymer base	3	10841	11.18	*0.000
	TPS*UV Aging	3	13238	13.66	*0.000
	Error	35	969		
Elastic mudouls	Model	12	246600	191.14	*0.000
	TPS	3	347543	269.38	*0.000
	Polymer base	1	949583	836.02	*0.000
	UV Aging	1	283826	219.99	*0.000
	TPS*Polymer base	3	187287	145.17	*0.000
	TPS*UV Aging	3	11488	8.9	*0.000
	Error	35	1290		

*: Significance at the level of confidence ۹۰%. ns: no significance. DF: Degree of freedom. MSE: Mean square error.

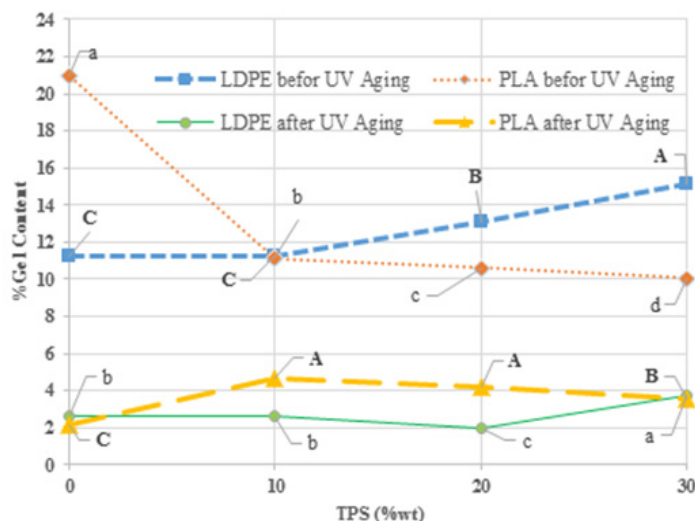
مستقل بر مقادیر به دست آمده از اندازه گیری خواص مکانیکی نمونه ها نشان داد که اختلاف معناداری در سطح معنی داری ۹۹ درصد بین نمونه ها وجود دارد. همچنین اثرات متقابل درصد اختلاط نداشتن گرمانرم با نوع ماده پایه پلیمری و با اثر آزمون پیرشدگی معنادار شد. به طوری که با تغییر نوع ماده پایه

و ضریب تعیین پیش بینی ($Pred-R^2$) که مقدار بالایی آن نشان می دهد مدل پیشنهادی قادر است به گونه موثری مجموعه ای از داده های جدید را پیش بینی کند. در تعیین مقدار محتوای ژلی به ترتیب ۹۱/۸۶ و ۸۴/۶۸ درصد به دست آمد. نتایج تحلیل واریانس در رابطه با اثر فاکتورهای

افزافه شده به ترکیبات، سبب ایجاد اتصالات عرضی در بین زنجیره‌های پلیمری محصولات تولید شده بر پایه پلی اتیلن سبک شده است. به طوری که میزان درصد باقی مانده نمونه‌های شاهد فاقد نشاسته کم تر از نمونه‌های حاوی نشاسته شد. از طرفی وجود محتوای ژلی خیلی بالا نشان دهنده ایجاد دگرگونی در ماکرومولکول‌های حل نشده که ناشی از ساختار شبکه ای و میانگین وزن مولکولی بالای پلیمر باشد و احتمال می رود که این اتفاق در فیلم های با درصد بالای نشاسته گرمانرم و پایه پلیمری پلی اتیلن سبک رخ داده باشد [۳۱]. اما کاهش محتوای ژلی در فیلم های با پایه پلی لاکتیک اسید نشان می دهد مولکول های افزودنی در بین مولکول های پلیمر پایه پیوند و برهم کنش ایجاد کرده است که در زمان قرار گرفتن در

پلیمری از پلی-لاکتیک اسید به پلی اتیلن سبک، با افزایش درصد اختلاط نشاسته گرمانرم از میزان استحکام کششی نمونه ها به طور معناداری کاسته و بر میزان درصد ازدیاد طول در نقطه شکست نیز به طور معناداری اضافه شد. همچنین مقادیر شاخصه های مکانیکی برای نمونه ها در قبل و بعد از آزمون پیرشدگی به طور معناداری تغییرات حاصل شد. مقادیر ضریب تعیین و ضریب تعیین پیش بینی به ترتیب در مدل های ارائه شده برای استحکام کششی ۹۸/۴۱ و ۹۷/۰۱، ازدیاد طول در نقطه شکست ۹۳/۷۱ و ۸۸/۱۶ و مدول کشسانی ۹۸/۵۰ و ۹۷/۱۷ به دست آمد.

ارائه مقدار ضریب تغییرات (CV) بر پراکندگی مقادیر به دست آمده در تکرار آزمایش ها از مقدار میانگین داده های به دست آمده (جذر میانگین مربعات خطا



شکل ۴ مقادیر درصد محتوای ژلی در فیلم های با درصد های مختلف نشاسته گرمانرم (حروف لاتین غیر یکسان بیانگر معنی داری در سطح احتمال $p < 0.05$)

Figure 4 Gel content for films with different percentages of TPS (non-identical Latin letters indicates significant in level of $p < 0.05$)

حلال هیدروکربنی، سبب سست شدن زنجیره پلیمری و در نتیجه کاهش درصد باقی مانده نمونه می شود و این امر نشان دهنده رفتار گرانروکشسان خطی است که رفتار طبیعی در نقاط انتهایی زنجیره ها است [۳۲، ۳۳]. مشخصات کاربردی پلیمر حاصل شده از اتصالات عرضی، بر اساس تعیین محتوای ژلی قابل تعریف و بررسی است. به طوری که با افزایش عامل اتصال دهنده عرضی به ترکیب پلیمری، درصد محتوای ژلی افزایش می یابد و به دنبال آن سبب افزایش استحکام می شود [۳۴، ۳۵]. شاخه های زنجیره ای و اتصالات عرضی می توانند در تحلیل رفتار بلورینگی پلیمر نیز تأثیرگذار باشند؛ به طوری که با افزایش میزان اتصالات عرضی می توان احتمال ایجاد تبلور و ساختار بلوری را در اتصالات پلیمری شاهد بود [۳۴]. با تحقیق در مطالعات گذشته همواره تلاش برای افزایش

تقسیم بر میانگین داده ها)، اشاره دارد. مقادیر محاسبه شده CV برای متغیرهای وابسته محتوای ژلی، استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه شکست و مدول کشسانی به ترتیب ۸/۴، ۳، ۴/۶ و ۱۳ درصد به دست آمد.

مقایسه مقادیر محتوای ژلی

نتایج حاصل از تغییر محتوای ژلی قبل و بعد از آزمون پیرشدگی فرابنفش برای فرمول بندی های مختلف در شکل ۴ آورده شده است. تعیین محتوای ژلی به منظور بررسی نقش عوامل واکنش دهنده در ترکیبات تهیه شده صورت پذیرفت. با توجه به گروه بندی به وجود آمده از آزمون توکی در میانگین ها، با افزایش درصد اختلاط نشاسته گرمانرم در نمونه های بر پایه پلیمری پلی اتیلن سبک، درصد محتوای ژلی افزایش یافت. نتایج آزمایش ها در این تحقیق نشان داد که نشاسته

ایجاد اتصالات عرضی در پلیمرها از طریق استفاده از پراکسیدها به-عنوان عامل اتصال دهنده صورت گرفته و بررسی تأثیرگذاری این افزودنی ها با تعیین کسر ژلی انجام شده است که افزایش این درصد نشانگر افزایش اتصالات عرضی بوده است [۳۳، ۳۵].

تغییر محتوای ژلی پس از آزمون پیرشدگی

نتایج به دست آمده از اندازه گیری درصد محتوای ژلی پس از آزمون پیرشدگی در تیمارهای مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. بررسی ها نشان می دهد که فیلم های مورد آزمایش پس از طی کردن دوره تخریبی تعریف شده توسط استاندارد ASTM G 154 از میزان درصد ژلی تعیین شده تجاوز نکرده اند. هرچه میزان محتوای ژلی پس از قرار گرفتن فیلم ها در محیط فرسایشی و تخریبی بیشتر باشد، احتمال مقاومت در تخریب پذیری نیز بیشتر خواهد بود، چراکه مواد باقی مانده دارای ساختار شبکه ای بسیار سخت هستند که به راحتی قابل حل شدن یا واکنش پذیری نیستند. اکثر ترکیبات موجود در این مواد دارای پیوند کربن-کربن بوده که در برابر حل شدن مقاومت بسیاری دارند [۳۶]. بنابراین میزان بیشینه مجاز برای محتوای ژلی (کم تر از ۱۰ درصد) به منظور تأیید تخریب پذیری پلیمرها بعد از آزمون پیرشدگی تعریف شده است [۳۷]. زمانی که در پایان آزمون پیرشدگی درصدی از کسر ژلی باقی می ماند در واقع پلیمر خالصی حاصل شده است که درون آن اتصالات عرضی مستحکم بین زنجیره های پلیمری وجود دارد [۳۱]. تغییرات در مقدار محتوای ژلی با افزایش درصد غلظت نشاسته برای نمونه ها، بعد از آزمون پیرشدگی دارای سیر صعودی برای ترکیبات دارای پلی اتیلن سبک و نزولی در ترکیبات دارای پلی لاکتیک اسید است که تقریباً مشابه زمان قبل از آزمون شده است و می توان به همان دلایل اشاره شده در قسمت قبل استناد کرد.

مقایسه استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه ها

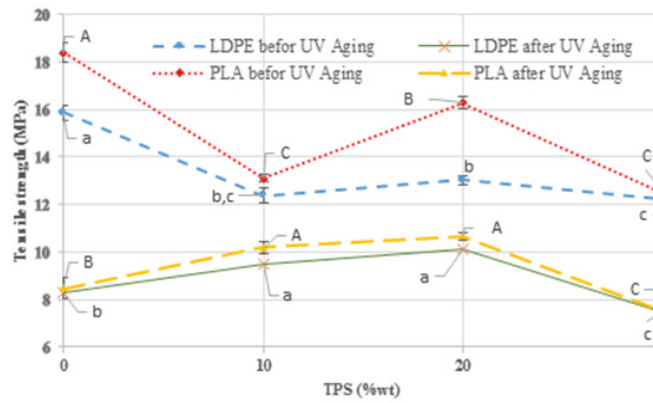
نتایج حاصل از آزمون کشش در نمونه های مختلف در اشکال ۵ تا ۷ آورده شده است. مقدار استحکام کششی در نمونه های حاوی پلی لاکتیک اسید بیش تر از نمونه های حاوی ترکیب پلی اتیلن سبک و پلی اتیلن خطی سبک (LDPE/LLDPE) شد. این در حالی است که مقادیر ازدیاد طول در نقطه شکست برای نمونه های حاوی LDPE/LDPE بیش تر بود. روند کاهشی استحکام کششی در هر دو دسته ترکیبات با افزایش درصد نشاسته گرمانرم به ماده پایه پلیمری امری قابل پیش بینی بود ولی افزایش استحکام کششی در اختلاط ۲۰ درصد نشاسته و سپس کاهش مجدد در اختلاط ۳۰ درصد می تواند ناشی از این باشد که نانورس به دلیل

طبیعت دوگانه ی خود در سطح مشترک دو فاز قرار گرفته و مانند سازگارکننده عمل کرده و باعث بهبود خواص شدند. از طرف دیگر با افزایش غلظت نشاسته گرمانرم سطح تماس بین دو فاز نیز افزایش می یابد. در نتیجه با افزایش سطح و ثابت ماندن غلظت نانوذرات، سطح کم تری توسط نانوذرات و مالئیک انیدرید پیونده خورده با پایه های پلیمری پوشانده شده و در نتیجه اثر سازگارکنندگی آن ها نیز تا حدودی افت کرده و کاهش خواص مکانیکی را به دنبال داشت [۳۸].

همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود با افزایش اختلاط نشاسته از میزان استحکام فیلم ها کاسته شده است، ولی درصد کاهش استحکام نسبت به سایر گزارش های ارائه شده توسط محققین در استفاده از سازگارکننده مالئیک اسید و نانورس کم تر بوده و از مقدار حداقلی مجاز تعیین شده توسط استاندارد فیلم های مورد استفاده در کشاورزی تجاوز نکرده است [۳۹ و ۴۰]. استفاده از نانوذرات خاک رس در غلظت های کم نشاسته سبب افزایش در خواص مکانیکی شد. دلیل بهبود این خواص می تواند به خاطر پراکنش مناسب و تشکیل شبکه فیزیکی لایه های سیلیکاتی در زمینه پلیمر باشد [۴۱]. ولی در ادامه احتمالاً به خاطر تجمع ذرات خاک رس در ماتریس پلیمری موجب ایجاد نقاط تمرکز تنش شده است و سبب کاهش تحرک مولکولی زنجیره های پلیمری ماتریس شده و به دنبال آن کاهش خواص مکانیکی از جمله کاهش استحکام کششی و درصد ازدیاد طول در نقطه شکست شده است [۴۲]. همچنین کاهش مقادیر ازدیاد طول در نقطه شکست هم احتمالاً ناشی از نبود برهم کنش بین زنجیره های پلیمری و لایه های سیلیکاتی است [۴۳]. در درصدهای بالای اختلاط نشاسته به دلیل تشکیل تجمع بزرگی از مولکول های نشاسته گرمانرم عامل دیگر کاهش استحکام و درصد ازدیاد طول در نقطه شکست می تواند باشد.

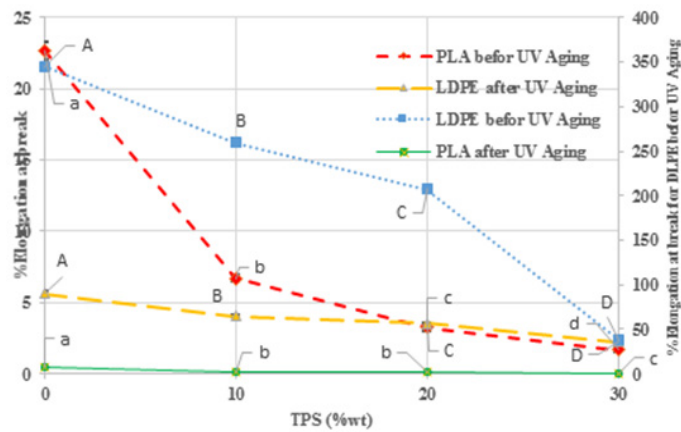
به دلیل وجود سازگارکننده ها امکان افزایش تحرک زنجیره های درشت مولکولی در ترکیبات وجود ندارد و همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود، از کاهش بیش از اندازه درصد ازدیاد طول در نقطه شکست برای غلظت های مختلف نشاسته گرمانرم جلوگیری شده است. اما در ترکیبات با پایه پلی اتیلن با درصد بالای اختلاط نشاسته گرمانرم به دلیل اینکه مقادیر سازگارکننده ها جوابگوی این میزان از سطح مشترک دوفازی نیستند و اینکه امکان تشکیل فاز جداگانه ای از سازگارکننده ها وجود داشته است، کاهش چشمگیر درصد ازدیاد طول در نقطه شکست در نمونه های L30T مشاهد شد.

استحکام کششی پلی لاکتیک اسید در زمان قرار گرفتن در اکسترودر مذاب در حین فرایند تولید گرانول برای تهیه فیلم، در مقایسه با سایر مطالعاتی که در رابطه



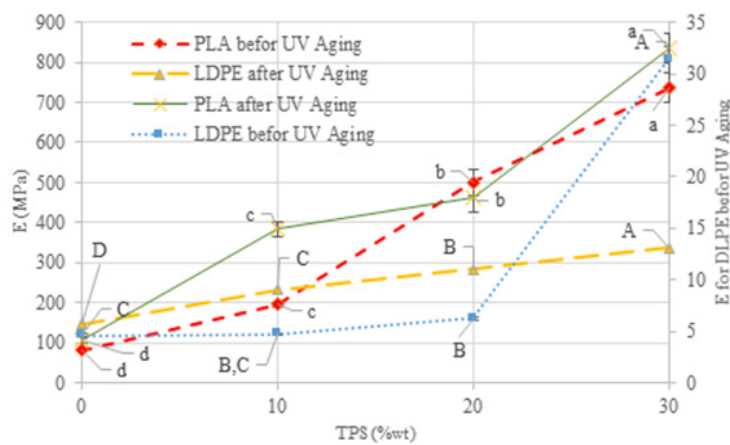
شکل ۵ مقادیر استحکام کششی در فیلم های با درصدهای مختلف نشاسته گرمانرم (حروف لاتین غیریکسان بیانگر معنی داری در سطح احتمال $(0,05 > p)$)

Figure 5 Tensile strength for films with different percentages of TPS (non-identical Latin letters indicates significant in level of $p < 0.05$)



شکل ۶ تغییرات درصد ازدیاد طول در نقطه شکست در فیلم های با درصدهای مختلف نشاسته گرمانرم (حروف لاتین غیریکسان بیانگر معنی داری در سطح احتمال $(0,05 > p)$)

Figure 6 Elongation at break for films with different percentages of TPS (non-identical Latin letters indicates significant in level of $p < 0.05$)



شکل ۷ تغییرات مدول کشسانی در فیلم های با درصدهای مختلف نشاسته گرمانرم (حروف لاتین غیریکسان بیانگر معنی داری در سطح احتمال $(0,05 > p)$)

Figure 7 Elasticity modulus changes for films with different percentages of TPS (non-identical Latin letters indicates significant in level of $p < 0.05$)

مکانیکی بوده است [۵۰]. با توجه با اینکه از مشکلات اصلی تهیه فیلم توسط دستگاه دمشی میزان پایداری حباب مواد در زمان خروج از دستگاه و در نتیجه عدم پارگی در سطح فیلم است استفاده از LLDPE موجب ارتقای استحکام سطح فیلم و سهولت و پیوستگی خروج مواد در دستگاه تهیه فیلم دمشی شد [۵۱].

تغییرات مقادیر خواص مکانیکی نمونه ها پس از آزمون پیرشدگی

نتایج حاصل از اندازه گیری خواص مکانیکی نشان می دهد که اختلاف معناداری در تمام شاخص های مکانیکی بین نمونه ها بعد از آزمون پیرشدگی با نمونه های قبل از آزمون پیرشدگی وجود دارد. با دقت در گروه بندی ایجاد شده برای درصدهای مختلف نشاسته گرمانرم در اشکال ۵ تا ۷ می توان نتیجه گرفت که افزایش نشاسته از ۲۰ درصد به ۳۰ درصد سبب ایجاد اختلاف بسیار زیادی در خواص مکانیکی شد. در حالی که بین درصدهای نشاسته ۱۰ و ۲۰ پس از آزمون پیرشدگی اختلاف معناداری در مقدار استحکام کششی و درصد ازدیاد طول در نقطه شکست مشاهده نشد. همچنین مقادیر ازدیاد طول در نقطه شکست برای نمونه ها بعد از آزمون پیرشدگی به شدت کاهش پیدا کرده است؛ به طوری که بازه محدودی از مقادیر ازدیاد طول در نقطه شکست برای تمام نمونه ها به وجود آمد (بین صفر تا ۵ درصد). بنابراین نمی توان بین نمونه ها اختلاف معناداری را در این بازه متصور شد. با این حال باز هم برای نمونه های حاوی پلی اتیلن سبک با افزایش مقادیر نشاسته گرمانرم از میزان ازدیاد طول در نقطه شکست به طور معنادار کاسته شد. مقادیر استحکام کششی در نمونه های با پایه پلی لاکتیک اسید بیش از نمونه های با پایه پلی اتیلن سبک به دست آمد. اما درصد ازدیاد طول در نقطه شکست آن ها در مقایسه با تیمارهای با پایه پلی اتیلنی کم تر بود. بررسی مطالعات گذشته نشان می دهد با قرار گرفتن پلی لاکتیک اسید در محیط تخریبی دارای اکسیژن و اشعه UV، بر اثر نرم سازی (Plasticization) و تخریب فتوشیمیایی (Photochemical degradation) حاصل از واکنش اکسایش بر اثر تابش اشعه UV و تشکیل ترک های سطحی، باعث کاهش انعطاف پذیری و به دنبال آن کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست آن ها می شود [۵۲ و ۵۳].

نتیجه گیری

در این پژوهش اثر افزودن مقادیر مختلف نشاسته گرمانرم بر شاخص های کاربردی و زیست تخریب پذیری فیلم های نازک بر پایه پلیمری پلی لاکتیک اسید و مخلوط پلی اتیلن سبک با پلی اتیلن خطی سبک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون ها

با استحکام این ماده وجود دارد (استحکام کششی ۴۰ الی ۶۰ مگاپاسکال) بسیار کم تر شد [۴۴ و ۴۵]. دلیل اصلی آن می تواند کاهش طول زنجیره های پلیمری ناشی از نیروهای برشی ایجاد شده در اکسترودر در حین فرایند باشد در نتیجه کاهش معنی دار در وزن مولکولی آن باشد. در مطالعات قبلی در فرایند تولید فیلم از روش دمشی استفاده نشده بود. این در حالی است که در این تحقیق برای ترکیبات حاوی PLA فرایند مذاب در دو مرحله اکسترودر و فیلم-ساز دمشی طی شد [۴۶]. تفاوت عمده فرایندهای طی شده در این تحقیق با مطالعات گذشته در استفاده از فیلم ساز دمشی برای تولید محصول با ضخامت کم (کم تر از ۱۰۰ میکرون) مورد استفاده در سطح وسیع مزارع کشاورزی بود. با توجه به اینکه تهیه فیلم از ترکیب نشاسته خالص همراه با اندکی مواد دیگر منجر به تولید فیلم های با استحکام کششی پایین می شود؛ به طوری که حداکثر تنش کششی قابل تحمل حدوداً ۶ الی ۸ مگاپاسکال و ازدیاد طول در نقطه شکست ۸۰ الی ۱۲۰ درصد خواهد بود؛ بنابراین استفاده از پلیمرهای با استحکام کششی بالاتر به عنوان پایه پلیمری در ترکیب با نشاسته گرمانرم امری اجتناب ناپذیر خواهد بود [۴۷]. چراکه محصول نهایی تولید شده باید با استانداردهای تعریف شده برای مشخصات فیلم های پلاستیکی مورد استفاده در کشاورزی از لحاظ خصوصیات فیزیکی و مکانیکی به عنوان خاکپوش مزارع مطابقت داشته باشد [۹].

در ترکیب پلی اتیلن سبک آب گریز و نشاسته آب دوست به دلیل عدم سازگاری، بدون استفاده از افزودنی های استحکام دهنده و افزایش چسبندگی سطحی و سازگار کننده ها نمی توان به مقدار مورد نیاز استحکام مورد نیاز در موارد استفاده کشاورزی از فیلم ها دست یافت؛ به طوری که تنها به مقدار استحکام کششی بین ۴ تا ۷ مگاپاسکال در درصدهای مختلف نشاسته و ازدیاد طول در نقطه شکست بین ۲۰ الی ۱۲۰ درصد می توان بسنده کرد [۴۸]. با وجود انواع مختلف پلی اتیلن سبک، میزان استحکام آن ها پس از تولید فیلم با یکدیگر متفاوت خواهد بود (مقدار استحکام کششی بین ۸ الی ۱۸ مگاپاسکال و ازدیاد طول در نقطه شکست بین ۱۳۰ الی ۸۰۰ درصد) [۹، ۱۳، ۴۸ و ۴۹]. بنابراین در این تحقیق سعی شد تا از نوعی استفاده شود که استحکام محصول تولیدی با استاندارد تعریف شده برای پلاستیک های مورد استفاده در کشاورزی تطابق داشته باشد و صرفاً میزان نسبی تغییرات در استحکام آن ها برای غلظت های مختلف نشاسته ترکیب شده در پلی اتیلن سبک مورد بررسی قرار گرفته شد. با اضافه کردن LLDPE به مخلوط می توان با حفظ هزینه تولید بر خواص مکانیکی و کیفیت ظاهری محصول تولیدی افزود. براساس نتایج محققین گذشته ترکیب ۲۰/۸۰ از LLDPE/LDPE دارای بالاترین خواص

نشان می دهد که با افزایش درصد اختلاط نشاسته گرمانرم بر میزان محتوای ژلی فیلم های بر پایه پلی اتیلنی افزوده شد و از میزان محتوای ژلی فیلم های بر پایه پلی لاکتیک اسیدی کاسته شد. این موضوع نشان می دهد که سرعت کاهش استحکام کششی با افزودن نشاسته در نمونه های حاوی پلی لاکتیک اسید بیشتر خواهد بود. چراکه با کاهش عامل اتصال دهنده عرضی به ترکیب پلیمری، درصد محتوای ژلی کاهش می یابد و به دنبال آن سبب کاهش استحکام می شود. همچنین با افزایش درصد اختلاط نشاسته گرمانرم از خصوصیات مکانیکی در هر دو دسته فیلم ها با پایه های پلیمری مختلف کاسته شد. اما در اختلاط ۲۰ درصد نشاسته گرمانرم، بیش ترین استحکام کششی مشاهده شد. استفاده از سازگارکننده های مالئیک انیدرید و نانوذرات رس موجب شد تا سرعت کاهش استحکام نمونه ها در طی افزودن درصد نشاسته به ترکیبات در طی مراحل مختلف کم شود. استفاده از پلی اتیلن خطی سبک (LLDPE) موجب شد تا در فرایند تولید فیلم با استفاده از فیلم ساز دمشی از پارگی و عدم پایداری حباب جلوگیری به عمل آید. نمونه های حاوی پلی لاکتیک اسید دارای استحکام کششی بالاتر و ازدیاد طول در نقطه شکست کمتری نسبت به نمونه های حاوی مخلوط پلی اتیلن سبک و پلی اتیلن خطی سبک داشتند و پس از آزمون پیرشدگی تفاوت محسوسی بین این دو در اندازه گیری شاخص های مکانیکی مشاهده نشد. در مجموع نتایج بررسی خواص مکانیکی نشان می دهد که تیمارهای با پایه پلی لاکتیک اسید براساس تعاریف ارائه شده در استانداردهای مربوطه به دلیل عدم داشتن کرنش مورد نیاز نسبت به فیلم های با پایه پلی اتیلن سبک و پلی اتیلن خطی سبک قابلیت استفاده کم تری به عنوان خاکپوش کشاورزی را خواهد داشت، اما برای هر دو گروه با پایه های پلیمری مختلف نتایج آزمون های زیست تخریب پذیری، مثبت ارزیابی شد.

قدردانی: نویسندگان این مقاله از گروه مهندسی بیوسیستم دانشگاه فردوسی مشهد و پژوهشکده فرایند پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران و صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور به دلیل فراهم کردن فضا و امکانات مناسب در طول انجام تحقیق کمال تشکر و سپاس گزاری را دارند.

مراجع

- [1] Tindall, J.A., Beverly, R. And Radcliffe, D., Mulch Effect on Soil Properties and Tomato Growth Using Micro-Irrigation. *Agronomy Journal*, 83(6), 1028-10, 1991.
- [2] Díaz-Pérez, J.C., Gitaitis, R. And Mandal, B., Effects of Plastic Mulches on Root Zone Temperature And on The Manifestation of Tomato Spotted Wilt Symptoms And Yield of Tomato. *Scientia Horticulturae*, 114(2), 90-95, 2007.
- [3] Buchholz, K., The Biggest Exporters of Plastic Waste In The World, Available From: <https://www.statista.com/chart/18229/biggest-exporters-of-plastic-waste-and-scrap>, 2019.
- [4] Geyer, R., Jambeck, J.R. And Law, K.L., Production, Use, And Fate of All Plastics Ever Made, *Science Advances*, 3(7), 2017.
- [5] Davis, G. And Song, J., Biodegradable Packaging Based on Raw Materials From Crops And Their Impact on Waste Management. *Industrial Crops And Products*, 23(2), 147-161, 2006.
- [6] Takahashi, Y., Cellulose Nanoparticles: A Route From Renewable Resources To Biodegradable Nanocomposites, State University of New York, College of Environmental Science And Forestry. 2007.
- [7] Jafari, P., Mollahoseini, H. And Silspoor, M., Investigation Effect of Cantaloupe Planting Pattern In Two Methods of Traditional And Use Mulch, 2(2), 61-71, 2007.
- [8] Shahabi, M., Khojastehpour, M. And Sadrnia, H., Comparison of Optical And Mechanical Properties Polyethylene And Biodegradable Mulches, 11th National Congress on Biosystem Engineering And Mecanization, Hamedan, Iran, 2018.
- [9] Touchaleaume, F., Martín-Closas, L., Angellier-Coussy, H. And Chevillard, A., Performance And Environmental Impact of Biodegradable Polymers As Agricultural Mulching Films. *Chemosphere*, 144, 433-439, 2016.
- [10] Costa, R., Saraiva, A., Carvalho, L. And Costa, E., The Use of Biodegradable Mulch Films on Strawberry Crop In Portugal. *Scientia Horticulturae*, 173, 65-70, 2014.
- [11] Hongsriphan, N. And Pinpueng, A., Properties of Agricultural Films Prepared From Biodegradable Poly (Butylene Succinate) Adding Natural Sorbent And Fertilizer. *Journal of Polymers And The Environment*, 27(2), 434-44, 2019.
- [12] Sforzini, S., Oliveri, L., Chinaglia, S. And Viarengo, A., Application of Biotests For The Determination of Soil Ecotoxicity After Exposure To Biodegradable Plastics. *Frontiers In Environmental Science*, 4, 68-80, 2016.
- [13] Briassoulis, D., Mechanical Behaviour of Biodegradable Agricultural Films Under Real Field Conditions. *Polymer Degradation And Stability*, 91(6), 1256-72, 2006.
- [14] Briassoulis, D., An Overview on The Mechanical Behaviour of Biodegradable Agricultural Films. *Journal of Polymers And The Environment*, 12(2), 65-81, 2004.
- [15] Brodhagen, M., Peyron, M., Miles, C. And Ann Inglis, D., Biodegradable Plastic Agricultural Mulches And Key Features of Microbial Degradation. *Applied Microbiology And Biotechnology*, 99(3), 1039-1056, 2015.
- [16] Feuilletoy, P., Cesar, G., Benguigui, L., Grohens, Y., Pillin, I., Bewa, H., Lefaux, S. And Jamal, M., Degradation of Polyethylene Designed For Agricultural Purposes. *Journal of Polymers And The Environment*, 13(4), 349-55, 2005.
- [17] Akrami, M., Ghasemi, I., Azizi, H., Karabi, M. And Seyedabadi, M., A New Approach In Compatibilization of The Poly (Lactic Acid)/ Thermoplastic Starch (PLA/TPS) Blends. *Carbohydrate Polymers*, 144, 254-262 2016.
- [18] Suyatma, N.E., Copinet, A., Tighzert, L. And Coma, V., Mechanical And Barrier Properties of Biodegradable Films Made From Chitosan And Poly (Lactic Acid) Blends. *Journal of Polymers And The Environment*, 12(1), 1-6, 2004.
- [19] Zhang, Y., Han, J.H. And Kim, G.N., Biodegradable Mulch Film Made of Starch-Coated Paper And Its Effectiveness on Temperature And Moisture Content of Soil. *Communications In Soil Science And Plant Analysis*, 39(7-8), 1026-40, 2008.
- [20] Abdollahi, M.M.R., Razavi, S.M.A. And Jahani, Y., Optimization of The Effects of Thermoplastic Starch And Glycerol Concentration on Physicomechanical Properties of Poly(lactic Acid)/Thermoplastic Starch Blend By Response Surface Methodology. *Research And Innovation*

- In Food Science And Technology, 7(3), 309-322, 2018.
- [21] Ahmed, J., Tiwari, B.K., Imam, S.H. And Rao, M.A. Eds., Starch-Based Polymeric Materials And Nanocomposites: Chemistry, Processing, And Applications, CRC Press, 2012.
- [22] Sailaja, R.R.N., Reddy, A.P. And Chanda, M., Effect Of Epoxy Functionalized Compatibilizer on The Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene/Plasticized Tapioca Starch Blends. Polymer International, 50(12), 1352-59, 2001.
- [23] Taguet, A., Huneault, M.A. And Favis, B.D., Interface/Morphology Relationships In Polymer Blends With Thermoplastic Starch. Polymer, 5(24), 5733-5743, 2009.
- [24] Wootthikanokkhan, J., Wongta, N., Sombatsompop, N., Kositchaiyong, A., Wong-On, J., Isarankura Na Ayutthaya, S. And Kaabuathong, N., Effect of Blending Conditions on Mechanical, Thermal, And Rheological Properties of Plasticized Poly (Lactic Acid)/Maleated Thermoplastic Starch Blends. Journal Of Applied Polymer Science, 124(2), 1012-19. 2012.
- [25] Huneault, M.A. And Li, H., Morphology And Properties of Compatibilized Polylactide/ Thermoplastic Starch Blends. Polymer, 48(1), 270-28, 2007.
- [26] Sawyer, D.J., Bioprocessing—No Longer A Field Of Dreams. In Macromolecular Symposia, Wiley Online Library, 2003.
- [27] Mortazavi, S., Oromiehie, A. And Ghaseimi, I., Investigation of Mechanical, Rheological And Biodegradation Properties of Low Density Polyethylene/Thermoplastic Starch/Nanoclay, In Faculty of Processing. Iran Polymer And Petrochemical Institute: Tehran, Iran, P. 15., 2013.
- [28] Standard Practice For Operating Fluorescent Light Apparatus For UV Exposure of Nonmetallic Materials, ASTM, G154-00a, In ASTM, Conshohoken, USA, 2000.
- [29] Ireland, N.S.A.O. And E.C.F. Standardization, CEN EN ISO 527-3, National Standards Authority Of Ireland, 1996.
- [30] Standard, E., Plastics Mulching Thermoplastic Films For Use In Agriculture And Horticulture., AFNOR — French Standard Institute. P. 22, 2003.
- [31] Khankrua, R., Pongpanit, T., Paneetjit, P., Boonmark, R., Seadan, M. And Suttiruengwong, S., Development of PLA/EVA Reactive Blends For Heat-Shrinkable Film. Polymers, 11(12): P. 1925, 2019.
- [32] Wu, J., Tomba, J.P., Winnik, M.A., Farwaha, R. And Rademacher, J., Effect of Gel Content on Polymer Diffusion In Poly (Vinyl Acetate-Co-Dibutyl Maleate) Latex Films. Macromolecules, 37(11), 4247-4253, 2004.
- [33] Yamoum, C., Maia, J. And Magaraphan, R., Rheological And Thermal Behavior of PLA Modified By Chemical Crosslinking In The Presence of Ethoxylated Bisphenol A Dimethacrylates. Polymers For Advanced Technologies, 28(1), 102-11., 2017.
- [34] Zhang, X.H., Yang, H.M., Song, Y.H. And Zheng, Q., Influence of Crosslinking on Physical Properties of Low Density Polyethylene. Chinese Journal of Polymer Science, 30(6), 837-844, 2012.
- [35] Andreopoulos, A.G. And Kampouris, E.M., Mechanical Properties of Crosslinked Polyethylene. Journal of Applied Polymer Science, 31(4), 1061-1068, 1986.
- [36] Scott, G., Abiotic Control of Polymer Biodegradation. Trends In Polymer Science, 11(5), 361-36, 1997.
- [37] Standard Guide For Exposing And Testing Plastics That Degrade In The Environment By A Combination of Oxidation And Biodegradation, ASTM, D 6954, 2004.
- [38] Mortazavi, S., Ghasemi, I. And Oromiehie, A., Effect of Phase Inversion on The Physical And Mechanical Properties of Low Density Polyethylene/Thermoplastic Starch. Polymer Testing, 32(3), 482-49, 2013.
- [39] Sabetzadeh, M., Bagheri, R. And Mas-somi, M., Preparation And Study on The Properties of LDPE-Thermoplastic Starch Blends; Part I: Effect of PE-G-MA on The Mechanical Properties And Flow Behavior. Nashrieh Shimi Va Mohandesi Shimi Iran, 32(4), 59-69, 2013.
- [40] Beg, M.D.H., Kormin, S., Bijarimi, M. And Zaman, H.U., Preparation And Characterization of Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Composites. Advances In Polymer Technology, 35(1), 2016.
- [41] Hanifi, S., Oromiehie, A., Ahmadi, S. And Farhadnejad, H., The Effect Corn Strach And Monmorillonite Nanocomposites Reinforced Polypropylene: Preparation And Investigation of The Properties And Biodegradability. J. Vinyl Add. Technol, 2012.
- [42] Arroyo, O.H., Huneault, M.A., Favis, B.D.

- And Bureau, M.N., Processing And Properties of PLA/Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Composites*, 31(1), 114-127, 2010.
- [43] Hanifi, S., Ahmadi, S. And Oromiehie, A., Mechanical Properties And Biodegradability of Polypropylene/Starch Reinforced Nanoclay Blends. *Iranian Journal of Polymer Science And Technology*, 26(2), 139-148, 2013.
- [44] Shafiee Nasab, M., Tabari, M. And Azizi, M.H., Morphological And Mechanical Properties of Poly (Lactic Acid)/Zinc Oxide Nanocomposite Films. *Nanomedicine Research Journal*, 3(2), 96-101, 2018.
- [45] Salaberria, A.M., H Diaz, R., Andrés, M.A., Fernandes, S. And Labidi, J., The Anti-fungal Activity of Functionalized Chitin Nanocrystals In Poly (Lactid Acid) Films. *Materials*, 10(5), 54, 2017.
- [46] Kiangkitiwan, N. And Srikulkit, K., Poly (Lactic Acid) Filled With Cassava Starch-G-Soybean Oil Maleate. *The Scientific World Journal*, 2013.
- [47] Zhang, Y. And Han, J., Mechanical And Thermal Characteristics of Pea Starch Films Plasticized With Monosaccharides And Polyols. *Journal Of Food Science*, 71(2), 109-118. 2006.
- [48] Kormin, S., Kormin, F., Hossen Beg, M.D. And Mat Piah, M.B., Physical And Mechanical Properties Of LDPE Incorporated With Different Starch Sources, In *IOP Conference Series: Materials Science And Engineering*, 226, 1-9, 2017.
- [49] Yamak, H.B., Thermal, Mechanical And Water Resistance Properties of LDPE/Starch Bio-Based Polymer Blends For Food Packing Applications. *Journal of The Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 3(3), 637-656, 2016.
- [50] Cho, K., Lee, B.H., Hwang, K.M., Lee, H. And Choe, S., Rheological And Mechanical Properties In Polyethylene Blends. *Polymer Engineering & Science*, 38(12), 1969-7, 1998.
- [51] Micic, P., Bhattacharya, S. Andfield, G., Transient Elongational Viscosity of LLDPE/LDPE Blends And Its Relevance To Bubble Stability In The Film Blowing Process. *Polymer Engineering & Science*, 38(10), 1685-93, 1998.
- [52] Farah, S., Anderson, D.G. And Langer, R., Physical And Mechanical Properties of PLA, And Their Functions In Widespread Applications—A Comprehensive Review, 107, 367-392, 2016.
- [53] Joseph, P.V., Rabello, M.S., Mattoso, L.H.C., Joseph, K. And Thomas, S., Environmental Effects on The Degradation Behaviour of Sisal Fibre Reinforced Polypropylene Composites, *Composites Science And Technology*, 62(10-11), 1357-72, 2002.