

key words

Biodegradable blends
Mechanical properties
Water vapor permeability
Optimization

Optimization of Ternary Blends based on Poly(lactic acid) According to Physical and Biological Properties

Sina Kazemi Pasarvi, Nadereh Golshan Ebrahimi*

Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering,
Tarbiat Modares University, P. O. Box 14115-114, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: Increasing plastic wastes of the packaging industry and concerns about their environmental problems have attracted many researchers to use biopolymers. Therefore, the preparation of cheap biodegradable films with desirable properties for using in the packaging industry can be an attractive challenge.

Research approach: In this study, poly(lactic acid) (PLA)-based ternary blends were prepared by experimental design (mixture method). For this purpose, thermoplastic starch (TPS) was first prepared using 28 wt% sorbitol and 14 wt% glycerol. Then, PLA/PCL (polycaprolactone, PCL)/TPS ternary blends at different concentrations were prepared using the melt mixing method. Morphological, physical (tensile and water vapor permeability), biodegradability, and rheological tests were also carried out. Finally, the optimum sample was determined using Minitab software.

Main results: Scanning electron microscope (SEM) images revealed incompatibility and phase separation in the blends. Moreover, with increasing PCL and TPS contents, flexibility enhanced due to the plasticization effect of PCL and mechanical properties declined, respectively. The permeability test results showed that the samples containing less TPS due to its hydrophilic nature and more PCL with increased crystallinity of the matrix, had lower water vapor permeability. The effect of TPS on the biodegradability test was also well established. In this way, the sample containing 35 wt% TPS lost about %50 of its weight within 14 weeks. Finally, the sample with 50/25/25 (PLA/PCL/TPS) composition was selected as the optimum sample by Minitab software. The results showed that the formulated films in this study have the potential to be used in biodegradable packaging materials with good mechanical and barrier properties.

*To whom correspondence should be addressed:

*ebrahimn@modares.ac.ir

بهینه سازی آمیخته های سه تایی بر پایه پلی (لاکتیک اسید) طبق خواص فیزیکی و زیستی

سینا کاظمی پاسروی، نادره گلشن ابراهیمی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی
۱۴۱۱۵-۱۱۴

چکیده

افزایش ضایعات پلاستیکی صنعت بسته بندی و نگرانی ها درباره ی مشکلات زیست محیطی آن ها، استفاده از زیست پلیمرها را مورد توجه محققان بسیاری قرار داده است. بنابراین تهیه فیلم های زیست تخریب پذیر ارزان با خواص مطلوب، به منظور استفاده در صنعت بسته بندی می تواند چالشی جذاب تلقی شود.

در پژوهش حاضر آمیخته هایی سه تایی بر پایه پلی (لاکتیک اسید) (Poly(lactic acid), PLA) بر مبنای طراحی آزمایش (روش مخلوط) تهیه شد. بدین منظور، ابتدا نشاسته گرمانرم (Thermoplastic Starch, TPS) با استفاده از ۲۸ درصد وزنی سوربیتول (Sorbitol) و ۱۴ درصد وزنی گلیسرول (Glycerol) تهیه شد. سپس با استفاده از روش اختلاط مذاب (Melt Mixing)، آمیخته های سه تایی پلی (لاکتیک اسید)/ پلی کاپرولاکتون (Polycaprolactone, PCL) / نشاسته گرمانرم در ترکیب درصدهای مختلف تهیه شدند. آزمون های ریخت شناسی، فیزیکی (کشش و تراوایی بخار آب)، زیست تخریب پذیری و همچنین رئولوژیکی بر نمونه ها انجام شد. در پایان نمونه ی بهینه با استفاده از نرم افزار Minitab تعیین شد.

با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی، ناسازگاری و جدایی فازی در آمیخته ها مشاهده شد. با افزایش مقادیر PCL و TPS، به ترتیب افزایش انعطاف پذیری به دلیل اثر نرم کنندگی ((Plasticization Effect) PCL و کاهش خواص مکانیکی مشاهده شد. نتایج آزمون عبورپذیری نشان داد که نمونه های حاوی مقادیر کمتر از TPS، به دلیل ماهیت آب دوستی، و بیشتر از PCL، به دلیل افزایش بلورینگی زمینه، دارای تراوایی بخار آب کمتری بودند. همچنین تأثیر TPS در آزمون زیست تخریب پذیری کاملاً مشخص شد، بدین گونه که نمونه ی حاوی ۳۵ درصد وزنی TPS، حدود ۵۰ درصد از وزن خود را در مدت ۱۴ هفته از دست داد. در انتها نمونه ی ۵۰/۲۵/۲۵ (PLA/PCL/TPS) به عنوان نمونه ی بهینه توسط نرم افزار Minitab انتخاب شد. نتایج نشان دادند که فیلم های فرمول بندی شده در این تحقیق قابلیت استفاده در مواد بسته بندی زیست تخریب پذیر با خواص مکانیکی و سدگری مناسب را دارند.

کلمات کلیدی

آمیخته های زیست تخریب پذیر

خواص مکانیکی

تراوایی بخار آب

بهینه سازی

*عهده دار مکاتبات:

*ebrahimn@modares.ac.ir

۱ مقدمه

طی چند دهه گذشته، پلاستیک ها با توجه به انعطاف پذیری، شفافیت، ثبات و وزن کمی که دارند توانسته اند سهم زیادی از بازار بسته بندی را به تصرف خود دریاورند. البته پلاستیک ها، با وجود خواص خوب، باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی بسیاری از جمله آلودگی هوا، زمین و آب می شوند که اثرات ناخوشایندی بر انسان و حیات وحش می گذارند. براساس گزارش آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا، میزان بازیافت پلاستیک ها در سال ۲۰۱۵ تنها ۹/۱ درصد بوده است؛ درحالی که بیش از ۷۵ درصد از آن ها دفن شده اند که ۶۳ درصد از این ضایعات پلاستیکی متعلق به صنعت بسته بندی بوده است [۱].

امروزه تحقیقات بسیاری بر توسعه پلاستیک های زیست تخریب پذیر (Biodegradable) متمرکز شده است. زیست پلیمرها می توانند به عنوان جایگزین برای پلاستیک های غیرقابل تجزیه، به همراه سایر مواد طبیعی و سازگار با محیط زیست، برای کاهش وابستگی به نفت و تأثیر بر محیط زیست استفاده شوند. این دسته از پلیمرها از منابع تجدیدپذیر مانند ذرت، سیب زمینی، چغندر قند، نیشکر و یا روغن های گیاهی به دست می آیند. این پلیمرها، خوراکی یا زیست تخریب پذیر هستند ولی خواص مکانیکی و سدگری (Barrier) رطوبت پایین تری نسبت به پلیمرهای مصنوعی دارند. برای بهبود خواص مکانیکی آن ها، تلاش شده است با اضافه کردن پلیمر دیگری به زمینه ی (Matrix) پلیمری، آمیخته (Blend) تشکیل شود. پلی (لاکتیک اسید)

(Poly(lactic acid), PLA) در میان انواع مواد زیست پلاستیکی، با توجه به استحکام کششی و مدول کشسانی بالا، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. PLA گرمانرمی (Thermoplastic) نیمه بلوری است که از تخمیر منابع صد درصد قابل تجدید و زیست تخریب پذیر و توسط پلیمری شدن حلقه گشا (Ring Opening Polymerization, ROP) از مونومرهای لاکتاید (Lactide) و لاکتاید اسید تهیه می شود [۲ و ۳]. PLA بسیار شکننده است که برای بهبود آن از نرم کننده (Plasticizer)، پلیمرهای زیست تخریبناپذیر و زیست تخریب پذیر استفاده می شود. برای غلبه بر شکنندگی PLA از پلیمرهایی با ازدیاد طول بالا نظیر پلی کاپرولاکتون (Polycaprolactone, PCL) استفاده می شود. PCL پلی استر (Polyester) گرمانرم نیمه بلوری خطی، با خواص زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری است. همچنین پلیمری چکش خوار (Ductile)، با ازدیاد طول ۷۰۰ درصد، دمای ذوب نسبتاً پایینی ۶۰ درجه سانتی گراد (C°) و دارای فرایندپذیری ساده است [۴]. طبق مطالعات انجام شده، آمیخته PLA و PCL تا حد زیادی

کمبودهای یکدیگر را تکمیل می کنند. با این حال، هزینه بالای این زیست پلیمرها هنوز یکی از محدودیت های استفاده صنعتی از آن ها است [۵ و ۶]. نشاسته (Starch) پلیمری زیست تخریب پذیر است که فراوانی و قیمت کم آن موجب جذابیت پلیمرهای بر پایه نشاسته نسبت به پلیمرهای بر پایه نفت شده است. این پلیمر در بسیاری از منابع طبیعی مانند سیب زمینی، ذرت و گندم موجود است. نشاسته به علت ترکیب آمیلوز خطی (Linear Amylose) و آمیلوپکتین شاخه ای (Branched Amylopectin) ماده ای بلوری شناخته می شود. نشاسته ی گرمانرم (Thermoplastic Starch, TPS) معمولاً توسط اصلاح نشاسته از طریق ژلاتینه شدن (Gelatinization) تهیه می شود؛ بدین ترتیب که پس از افزودن نرم کننده (آب، گلیسرول (Glycerol) و یا سوربیتول (Sorbitol))، برای از بین بردن ساختار بلوری نشاسته، در اکسترودر حرارت داده می شود [۴ و ۷]. البته نشاسته در مقایسه با دیگر پلیمرهای بر پایه نفت، دارای خواص مکانیکی ضعیف تری است. همچنین، هنگامی که بحث رطوبت پیش می آید، TPS بسیار حساس و ناپایدار است. برخی مطالعات نشان دادند که می توان بر این نقص ها توسط ترکیب آن با پلیمرهای دیگر مانند PLA و PCL غلبه کرد [۷-۱۰]. مطالعات مختلفی تا کنون در ارتباط با آمیخته ی سه تایی PLA/PCL/TPS انجام شده است. به عنوان مثال در سال ۲۰۰۸ سارازین و همکاران [۹]، اثر گلیسرول را بر روی خواص آمیخته های دوتایی و سه تایی از PLA، PCL و TPS بررسی کردند. در این تحقیق از دو ترکیب درصد وزنی گلیسرول (۲۴ و ۳۶ درصد وزنی) به منظور تهیه نشاسته گرمانرم استفاده شد. آن ها دریافتند که نمونه های حاوی درصدی بیشتری از گلیسرول، دارای چقرمگی بیشتری بودند و همچنین این اثر با افزایش میزان TPS افزایش یافت. در تحقیقی دیگر در سال ۲۰۱۵ میتال و همکاران [۷]، آمیخته هایی دوتایی و سه تایی از PLA، PCL و TPS در درصد وزنی ثابت از PLA (۵۰ درصد وزنی) و متفاوت از PCL و TPS (صفر تا ۵۰ درصد وزنی) تهیه کردند. همچنین از ۱۲ درصد وزنی گلیسرول به منظور تهیه نشاسته گرمانرم استفاده شد. با توجه به نتایج آزمون های مکانیکی و مورفولوژی مشخص شد که افزایش PCL انعطاف پذیری نمونه ها را افزایش و همچنین اندازه نواحی PLA و TPS را کاهش داد. در سال ۲۰۱۸ کاریلو و همکاران [۸]، آمیخته ی سه تایی PLA/PCL/TPS را به منظور بهبود خواص مکانیکی و زیست تخریب پذیری زمینه، در ۶۰ درصد وزنی ثابت از PLA و متفاوت از PCL و TPS (صفر تا ۴۰ درصد وزنی) تهیه کردند. همچنین نشاسته گرمانرم استفاده شده در تحقیق به صورت گرانول و از شرکت نوامونت (Novamont) تهیه شد. نتایج نشان داد که

مخلوط شدند. در مجموع از ۴۲ درصد وزنی نرم کننده استفاده شد [۱۱]. در ادامه برای تهیه آمیخته سه تایی، PLA و TPS به مدت زمان ۴ ساعت، تحت دمای ۸۰ °C و PCL ۱۲ ساعت تحت دمای ۳۰ °C، داخل آون خلاء قرار داده شدند. به منظور اختلاط، پلیمرها به طور هم زمان در داخل دستگاه مخلوط کن داخلی ریخته شدند و تحت دمای ۱۶۰ °C، دور ۶۰ rpm و مدت زمان ۱۰ دقیقه مخلوط شدند. نمونه های مورد نیاز آزمون ها توسط دستگاه پرس گرم و دمای ۱۶۰ °C تهیه شده، سپس در دمای محیط سرد شدند [۱۲]. همچنین ضخامت فیلم ها به طور میانگین حدود ۳۰۰ میکرومتر (μ) در نظر گرفته شد.

۳-۲ شناسایی

۳-۲-۱ بررسی مورفولوژی

ابتدا سطح نمونه ها، برای افزایش رسانش آن ها، با لایه ای از طلا به ضخامت ۲۵ نانومتر (nm) پوشش داده شد و سپس نمونه ها درون نیتروژن مایع شکسته شدند. به منظور بررسی مورفولوژی (Morphology) آن ها، توسط دستگاه SEM با انرژی الکترونی ۱۰ کیلوولت (kV)، تصاویری از سطح شکست نمونه ها تهیه شد.

۳-۲-۲ آزمون کشش

خواص مکانیکی نظیر مدول کشسانی (Elastic Modulus) و ازدیاد طول در نقطه شکست (Elongation at Break)، توسط دستگاه کشش (Gotech, Al-3000) تعیین شد. برای این آزمون که طبق استاندارد ASTM D882-12 و نرخ کرنش ۵۰ میلی متر بر دقیقه (mm/min) انجام شد (۳ بار تکرار)، نمونه های فیلم به صورت مستطیل هایی به عرض ۱ و طول ۱۰ سانتی متر (cm) بریده شدند [۱۲].

۳-۲-۳ آزمون تراوایی بخار آب

این آزمون طبق استاندارد ASTM E96-95 انجام شد. به این ترتیب که آب مقطر برای ایجاد رطوبت نسبی (Relative Humidity, RH) ۱۰۰ درصد در ظرف های شیشه ای، ریخته شد. سپس نمونه ها بر روی دهانه ظروف قرار داده شده و با استفاده از لاستیک (Rubber)، پارافین و چسب، محکم و آب بندی شدند. ظرف ها وزن شده و سپس درون محفظه ی دما و رطوبت ثابت قرار داده شدند. دما و رطوبت نسبی به ترتیب ۲۵ °C و ۵۰٪ قرار داده شدند. هر ۲۴ ساعت یک بار و به مدت ۱۲۰ ساعت، ظرف ها از محفظه خارج شده، دوباره وزن شدند. سرعت انتقال بخار آب (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) و تراوایی آن به ترتیب از معادله های (۱) و (۲) محاسبه شدند [۱۳].

$$WVTR = G / tA = (G / t) / A \quad (1)$$

$$WVP = WVTR \cdot e / \Delta p = WVTR \cdot e / S(R_1 - R_2) \quad (2)$$

نشاسته گرمانرم و پلی کاپرولاکتون به خوبی توانستند، فاز زمینه یا PLA را که ذاتاً پلیمری شکننده است را چقرمه کنند و همچنین این آمیخته ی زیست تخریب پذیر می تواند جایگزین مناسبی برای بسته بندی های صلب باشد. در آخرین مطالعه ای در سال ۲۰۱۹ بولاتوویچ و همکاران [۱۰]، آمیخته هایی دوتایی و سه تایی از PLA/PCL/TPS در سه ترکیب درصد وزنی ۳۰، ۵۰ و ۷۰ از PLA و PCL و ۳۰ درصد وزنی ثابت از TPS تهیه کردند. همچنین از ۳۰ درصد وزنی گلیسرول به منظور فرایند ژلاتینه شدن نشاسته استفاده شد. نتایج نشان داد که، افزودن نشاسته به آمیخته دوتایی PLA/PCL زیست تخریب پذیری آن ها را به طور چشم گیری افزایش داد که این امر نیز به دلیل افزایش تراوایی بخار آب به دلیل خاصیت آب دوستی نشاسته بود. همچنین این آمیخته ها برای بسته بندی های زیست تخریب پذیر پیشنهاد شد.

با توجه به ادبیات موضوع و مطالعات انجام شده مرتبط، در تحقیق حاضر برای نخستین بار آمیخته ی سه تایی PLA/PCL/TPS در ترکیب درصدهای متفاوت از هر سه پلیمر و با استفاده از نشاسته گرمانرم شده با گلیسرول و سوربیتول به طور هم زمان، تهیه شد. بدین منظور آزمون های میکروسکوپ الکترونی پویشی (Scanning Electron Microscope, SEM)، کشش، عبورپذیری بخار آب (Water Vapor Permeability, WVP)، زیست تخریب پذیری و رئولوژیکی (Rheological)، بر آمیخته ها انجام شد. در پایان به منظور انتخاب نمونه ی مطلوب، از طراحی آزمایش (Design of Experiment, DOE) به روش مخلوط (Mixture) استفاده شد.

۲ تجربی

۲-۱ مواد

پلیمرهای PLA و PCL به ترتیب از شرکت های نیچرورکس (NatureWorks) آمریکا و سالوی (Solvay) بلژیک خریداری شدند. نشاسته ذرت از شرکت گلوکوزان ایران تهیه شد. گلیسرول و سوربیتول به عنوان نرم کننده به ترتیب از شرکت های نوترون ایران و دایجونگ (Daejung) کره جنوبی خریداری شدند. همچنین ورمی کمپوست (Vermicompost) از شرکت گل آویز ایران به عنوان بستر تخریب زیستی استفاده شد.

۲-۲ تهیه نمونه

در ابتدا برای تهیه TPS، نشاسته تحت دمای ۱۰۵ °C و طی مدت زمان ۲۴ ساعت در داخل آون قرار داده شد [۲]. سپس سوربیتول و گلیسرول با نسبت ۲ به ۱ توسط دستگاه مخلوط کن داخلی (Internal Mixer,) (Brabender-50 EHT) تحت دمای ۱۲۰ °C و ۶۰ دور بر دقیقه (rpm) به مدت زمان ۱۰ دقیقه با نشاسته

ساعت تحت دمای 40°C خشک و وزن شدند. میزان تخریب از رابطه (۳) محاسبه شد [۱۵]:

$$(3) \quad \text{درصد تخریب} = (A-B)/A \times 100$$

که در آن A، وزن اولیه و B، وزن نهایی نمونه است.

۲-۳-۵ آزمون رئولوژیکی

برای بررسی خواص رئولوژیکی، از دستگاه رئومتر (Anton Paar-MCR ۵۰۲) در دمای 160°C استفاده شد. قطر و ضخامت نمونه ها و فاصله صفحات به ترتیب ۲۵، ۱/۵ و ۱ میلی متر (mm) بود. آزمون روبش بسامد (Frequency Sweep) از بسامد زاویه ای ۰/۱ تا ۱۰۰

که در آن G، تغییرات وزن به دست آمده از قسمت خطی نمودار بر حسب گرم (g)؛ t، مدت زمان بر حسب ثانیه (s)؛ A، سطح مقطع نمونه بر حسب متر مربع (m^2)، G/t؛ شیب قسمت خطی منحنی وزن بر حسب زمان؛ e، ضخامت نمونه بر حسب متر (m) و Δp ، اختلاف فشار بخار بر حسب پاسکال (Pa) است. اختلاف فشار بخار در اختلاف رطوبت ۵۰ درصد، برابر با ۱۵۸۴ Pa است [۱۴]. همچنین S، فشار بخار اشباع در دمای آزمون بر حسب پاسکال و ($R_p - R_v$)، اختلاف رطوبت نسبی به صورت کسری است که در اینجا برابر با ۰/۵ است.

۲-۳-۴ آزمون زیست تخریب پذیری

جدول ۱. متغیرها و حدهای پایین و بالای آن ها

Table 1. Variables and their lower and upper bounds

Variables	Lower bound (wt%)	Upper bound (wt%)
PLA	40	50
PCL	15	25
TPS	25	35

جدول ۲. آزمایش های تعیین شده توسط نرم افزار Minitab

Table 2. Experiments obtained from Minitab software

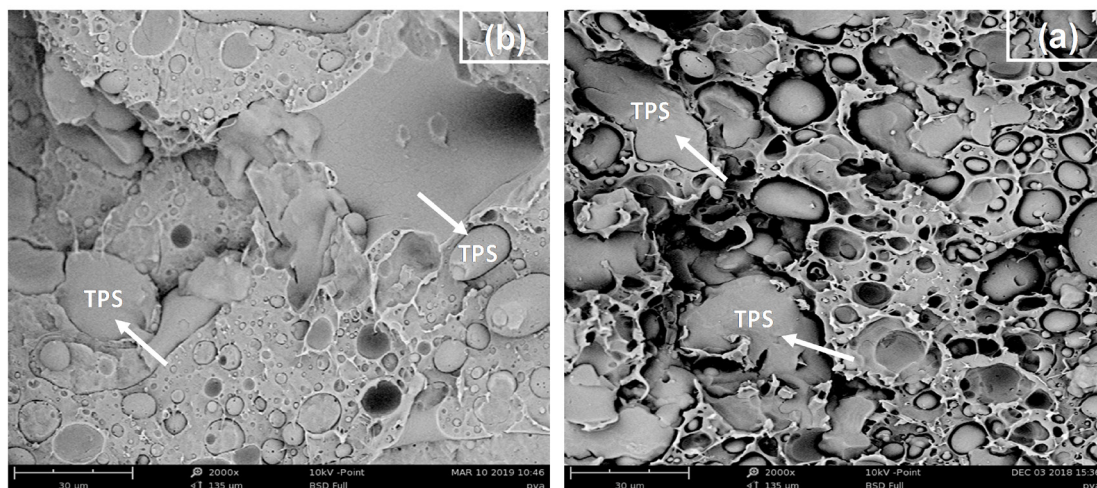
Sample	Component percentages (wt%)		
	PLA	PCL	TPS
1	50	15	35
2	46.6	21.7	31.7
3	43.4	23.3	33.3
4	40	25	35
5	50	25	25
6	48.4	18.3	33.3
7	48.4	23.3	28.3

رادیان بر ثانیه (rad/s) در کرنش ۱ درصد، پس از انجام آزمون روبش دامنه (Strain Sweep) و تعیین ناحیه گرانروکشسانی خطی (Linear Viscoelastic)، انجام شد.

۲-۳-۶ طراحی آزمایش

از طراحی آزمایش به روش مخلوط به منظور انتخاب نمونه ی بهینه از بین آمیخته های سه تایی استفاده شد. متغیرها و حدهای پایین و بالای (Lower and Upper Bounds) مورد نظر برای هر متغیر بر حسب درصد وزنی (%wt) در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین، جدول ۲ طراحی آزمایش انجام شده توسط نرم افزار Minitab 18 را نشان می دهد.

برای بررسی میزان زیست تخریب پذیر بودن نمونه ها، از ورمی کمپوست جامد استفاده شد. ابتدا نمونه ها به صورت مستطیل شکل در ابعاد $2 \times 2/5$ سانتی متر مربع (cm^2) بریده، در آون کاملاً خشک شدند. سپس در عمق ۱۰ سانتی متری کود، در ظروف پلاستیکی، قرار گرفتند. خاک داخل ظروف، در مدت زمان آزمایش، با اضافه کردن آب مقطر در فواصل زمانی معین مرطوب نگه داشته شد. آب اضافی موجود در ظروف از طریق سوراخ های زیرین خارج شد. در فواصل زمانی یک هفته، فیلم ها به آرامی از ظروف خارج و توسط آب مقطر شست و شو داده شدند. سپس به مدت زمان ۲۴



شکل ۱. تصاویر SEM مربوط به نمونه های (الف) (۵۰/۱۵/۳۵) ۱ و (ب) (۵۰/۲۵/۲۵) ۵، با بزرگنمایی ۲۰۰۰X
Figure 1. SEM images of Samples (a) 1 (50/15/35) and (b) 5 (50/25/25) , at 2000x magnification

کنش بین سطحی ضعیف آن با فاز زمینه (PLA) و عدم تمایل آن به پخش شدن در زمینه بود. همچنین با افزایش PCL (شکل ۱ ب)، تعداد فازهای کوچک TPS در زمینه افزایش یافت. همان طور که مشاهده می شود، نمونه ۵ دارای پیوستگی و چسبندگی بیشتری نسبت به نمونه ۱ بود.

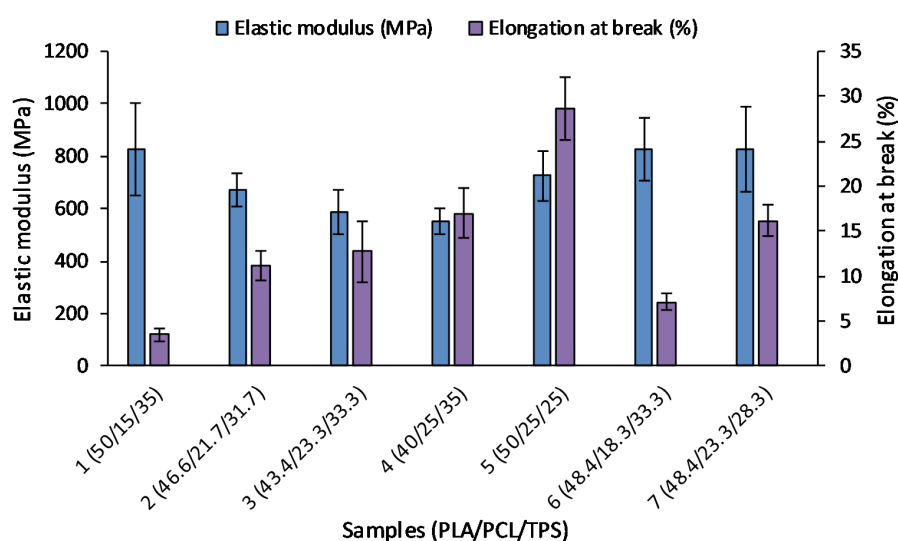
۳-۲ آزمون کشش

یکی از خواص مهم در فیلم های بسته بندی، خواص مکانیکی آن از جمله مدول کافی و انعطاف پذیری مناسب است. بر همین اساس، مدول کشسانی و ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه ها به دست آمد (شکل ۲). همان طور که مشخص است، مدول آمیخته ها با افزایش PLA و کاهش PCL و TPS، به دلیل مدول بالای PLA و کم PCL و TPS، افزایش یافت. همچنین با افزایش

۳ نتایج و بحث

۳-۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی

برای بررسی مورفولوژی آمیخته ها (PLA/PCL/TPS)، از سطح شکست آن ها تصاویر SEM گرفته شد. شکل ۱ تصاویر SEM نمونه های ۱ (۵۰/۱۵/۳۵) و ۵ (۵۰/۲۵/۲۵) را نشان می دهد. همان طور که در تصویر مشخص است، شاهد مورفولوژی قطره-زمینه هستیم که ریزقطرات PCL در زمینه (PLA) پخش شده اند ولی به دلیل ماهیت آب دوستی (Hydrophilic) نشاسته و آب-گریزی (Hydrophobic) پلی (لاکتیک اسید) و پلی کاپرولاکتون، جدایی فازی (Phase Separation) در نمونه ها کاملاً مشخص است (فاز TPS به صورت فلش نشان داده شده است). با افزایش مقدار TPS (شکل ۱ الف)، تعداد و اندازه فاز TPS افزایش یافت که نشان دهنده برهم



شکل ۲. مدول کشسان و ازدیاد طول در نقطه شکست آمیخته ها
Figure 2. Elastic modulus and elongation at break of the blends

جایی که بخار آب مولکولی قطبی است، ماهیت پلیمر بسیار حائز اهمیت بوده و افزایش پلیمر آب دوست منجر به افزایش تراوایی بخار آب می شود. همان طور که پیشتر اشاره شد رقابت بین درجه بلورینگی و میل ترکیبی با آب تعیین کننده میزان تراوایی بخار آب است. طبق مطالعات انجام شده [۱۰ و ۱۹]، TPS بلورینگی زمینه (PLA) را افزایش می دهد که در نتیجه منجر به کاهش تراوایی می شود، اما از طرفی به دلیل ماهیت آب دوستی اش باعث افزایش تراوایی می شود. با توجه به جدول ۳ و مقایسه نمونه های حاوی مقادیر ثابت از PLA و متفاوت از PCL و TPS (نمونه ۱ با ۵ و ۶ با ۷)، مشاهده می شود که نمونه های حاوی درصد بالاتر از TPS دارای مقادیر WVP بیشتری بودند. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که ماهیت آب دوستی TPS به افزایش بلورینگی زمینه غلبه کرده و منجر به افزایش مقادیر WVP شده است. همچنین افزودن TPS

PCL همان طور که انتظار می رفت به دلیل اثر نرم کنندگی (Plasticization Effect) آن [۱۶]، ازدیاد طول نهایی افزایش پیدا کرد. ریزقطرات PCL پخش شده در فاز زمینه در تصاویر SEM این رفتار را توجیه می کند زیرا این ریزقطرات با جذب انرژی و رفتار کشسانی منجر به افزایش چقرمگی آمیخته می شوند. در مجموع به دلیل خواص کششی ضعیف و نیز ناسازگار بودن TPS با PLA و PCL، کاهش در خواص آمیخته مشاهده شد. تأثیر TPS بر ازدیاد طول در نقطه شکست، بستگی به نوع و مقدار نرم کننده های آن دارد. بر همین اساس در مراجع [۸ و ۹] افزایش انعطاف پذیری نمونه ها به دلیل افزودن TPS گزارش شده است. نتایج نشان داد که نمونه ۵ (۵۰/۲۵/۲۵) به دلیل بیشترین میزان PLA و PCL و کمترین مقدار TPS، دارای خواص مکانیکی مطلوبی (مدول کشسان ۷۲۵ مگاپاسکال (MPa) و کرنش شکست ۲۸/۵ درصد) در مقایسه با سایر نمونه ها بود.

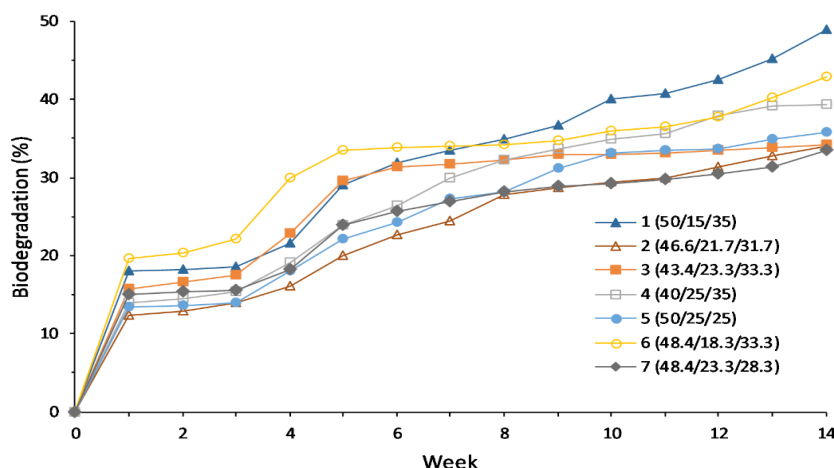
جدول ۳. نتایج آزمون تراوایی بخار آب
Table 3. Water vapor permeability results

Sample	Blends composition (wt%) (PLA/PCL/TPS)	WVP (g.m/m ² .s.Pa) × 10 ⁻¹⁰
1	50/15/35	3.7
2	46.6/21.7/31.7	2.24
3	43.4/23.3/33.3	2.18
4	40/25/35	1.87
5	50/25/25	1.05
6	48.4/18.3/33.3	2.7
7	48.4/23.3/28.3	1.5

باعث کاهش نیروهای بین مولکولی بین PLA و PCL و به تبع آن منجر به افزایش شکاف هایی در ساختار آمیخته شده است (تصاویر SEM) که این نیز دلیلی بر کاهش میزان تراوایی بخار آب می باشد. در ارتباط با PLA و PCL که دارای ماهیت آب گریز هستند، این امر موجب کاهش تراوایی بخار آب می شود. همچنین با افزایش غلظت PCL در آمیخته میزان بلورینگی زمینه افزایش می یابد [۱۰ و ۱۶]. با توجه به جدول ۳ مشاهده می شود که نمونه های حاوی مقادیر بیشتر از PCL دارای تراوایی بخار آب کمتری بودند که این امر را می توان به افزایش بلورینگی زمینه، کاهش شکاف ها و همچنین ایجاد ساختاری فشرده نسبت داد. نمونه ۵ (۵۰/۲۵/۲۵) دارای کم ترین میزان تراوایی بخار آب بود که این امر به دلیل ترکیب درصد اجزاء آن یعنی بیشترین مقدار PLA و PCL و کم ترین مقدار TPS بود.

۳-۳ آزمون تراوایی بخار آب

برای کاهش انتقال رطوبت بین مواد غذایی و محیط پیرامون آن، تراوایی بخار آب در بسته بندی ها باید تا حد امکان کم باشد [۱۷] نتایج آزمون تراوایی بخار آب، در جدول ۳ آمده است. میزان تراوایی بخار آب به رقابت بین عواملی نظیر درجه بلورینگی و به تبع آن پیچ در پیچ شدن (Tortuosity) مسیر عبور گاز و میل ترکیبی با آب (Water Affinity) بستگی دارد [۱۸]. بلورها در ساختار پلیمر نقش مهمی را در بازداری از تراوایی بخار آب ایفا می کنند. بلورینگی بیشتر، به معنی مقادیر بیشتر بلورچه در ساختار و به تبع آن کاهش فاز آریخت (Amorphous) است که مولکول گاز می تواند از آن طریق نفوذ کند. در واقع بلورهای غیرتراوا، منجر به افزایش پیچ در پیچ شدن مسیر نفوذ گاز می شوند [۱۰]. علاوه بر این، از آن



شکل ۳. میزان زیست تخریب پذیری نمونه ها طی ۱۴ هفته
Figure 3. Samples biodegradation during 14 weeks

میزان زیست تخریب پذیری بود (حدود ۵۰ درصد). شکل ۴، نمونه ی ۱ (۵۰/۱۵/۳۵) را در شروع و پایان آزمون نشان می دهد. تغییر رنگ مشاهده شده را می توان به آبکافت (Hydrolysis) و افزایش بلورینگی PLA نسبت داد [۲۰].

۳-۵ آزمون رئولوژیکی

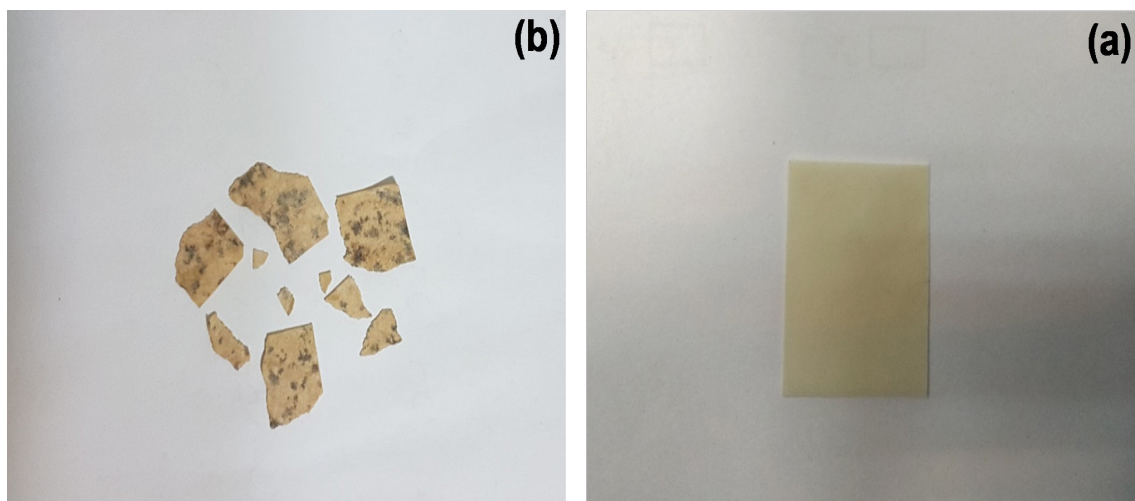
رئولوژی به عنوان روشی مناسب که اطلاعات با ارزشی در ارتباط با ریز ساختار آمیخته ها و نانوکامپوزیت های پلیمری در اختیار ما قرار می دهد، شناخته می شود [۲۱]. بر این اساس، رفتار گرانتروکشسانی خطی نمونه ها بررسی و نتایج آن در شکل های ۵ و ۶ آورده شده است. شکل ۵ تغییرات گرانیروی پیچیده (Viscosity)، مدول های ذخیره (Storage Modulus) و اتلاف (Loss Modulus) آمیخته ها را بر حسب بسامد نشان می دهد. همان طور که در شکل ۵ الف مشاهده می شود، رفتار روان شوندگی برشی (Shear Thinning) در تمامی نمونه ها مشخص بود. همچنین با افزایش بسامد، افزایش مدول های ذخیره و اتلاف مشاهده شد (شکل ۵ ب و ج). همچنین با افزایش مقدار PCL (کاهش مقدار TPS)، (نمونه ی ۱ تا ۵)، مقادیر گرانیروی و مدول کاهش یافته که در بسامد های کم محسوس تر بود. در بسامد های بیشتر نمودارها به یکدیگر نزدیک شدند و کمتر به اجزاء آمیخته وابسته بودند.

امتزاج پذیری آمیخته ها توسط نمودار هان (Han) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). هرچه منحنی آمیخته به منحنی PLA خالص نزدیک تر شود، امتزاج پذیری بیشتر است. با توجه به شکل ۶ مشاهده می شود که با افزایش مقدار PCL، منحنی آمیخته به PLA خالص نزدیک تر شد که نشان دهنده افزایش امتزاج پذیری بود. نمونه ی ۵ (۵۰/۲۵/۲۵) نزدیک ترین منحنی به منحنی PLA بود که امتزاج پذیری بیشتر این نمونه نسبت به سایر نمونه ها را نشان داد.

۳-۴ آزمون زیست تخریب پذیری

آزمون زیست تخریب پذیری برای ارزیابی اثرات زیست محیطی مواد پلاستیکی و یافتن راه حل برای جلوگیری از انباشت پلیمرها، پس از عمر مفید (Shelf Life) آن ها ضروری است. بنابراین یکی از مهم ترین خواص مورد نیاز برای فیلم های بسته بندی، زیست تخریب پذیری آن ها است. بدین منظور آزمون زیست تخریب پذیری در خاک بر روی فیلم ها انجام شد. ابتدا نمونه ها در کود کوکوپیت (Cocopeat) به مدت ۱۰ هفته قرار داده شدند که به غیر از هفته اول تغییری در وزن آن ها مشاهده نشد. بنابراین از ورمی کمپوست استفاده شد که تغییر وزن قابل ملاحظه ای طی هفته های متوالی مشاهده شد. این موضوع نشان دهنده اهمیت نوع بستر زیست تخریب پذیری بود. میزان تخریب نمونه ها طی هفته های مختلف در شکل ۳ قابل مشاهده است. همان طور که مشخص است نرخ زیست تخریب پذیری در هفته اول بیشترین مقدار را داشت. از طرفی نمونه های حاوی میزان کمتر از TPS (نمونه های ۲، ۵ و ۷)، از کمترین میزان زیست تخریب پذیری برخوردار بودند. این امر تأثیر TPS را در این آزمون نشان داد.

نشاسته به دلیل فعالیت آنزیمی می تواند توسط باکتری یا قارچ تخریب شده و این امر منجر به تولید دی اکسید کربن، آب و شکر می شود. همچنین به دلیل ماهیت آب دوستی آن، به سرعت و به عنوان اولین ماده در آمیخته تخریب می شود. PLA نیز به دلیل ساختار آریخت، محیطی جذاب برای ریز جاندارها به حساب می آید اما PCL به دلیل بلورینگی بالا و ساختار آب گریز می تواند نرخ تخریب پایین تری داشته باشد [۱۰]. بر این اساس و همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، نمونه ۱ (۵۰/۱۵/۳۵) به دلیل داشتن بیشترین مقدار TPS و PLA و کم ترین میزان PCL، دارای بیشترین



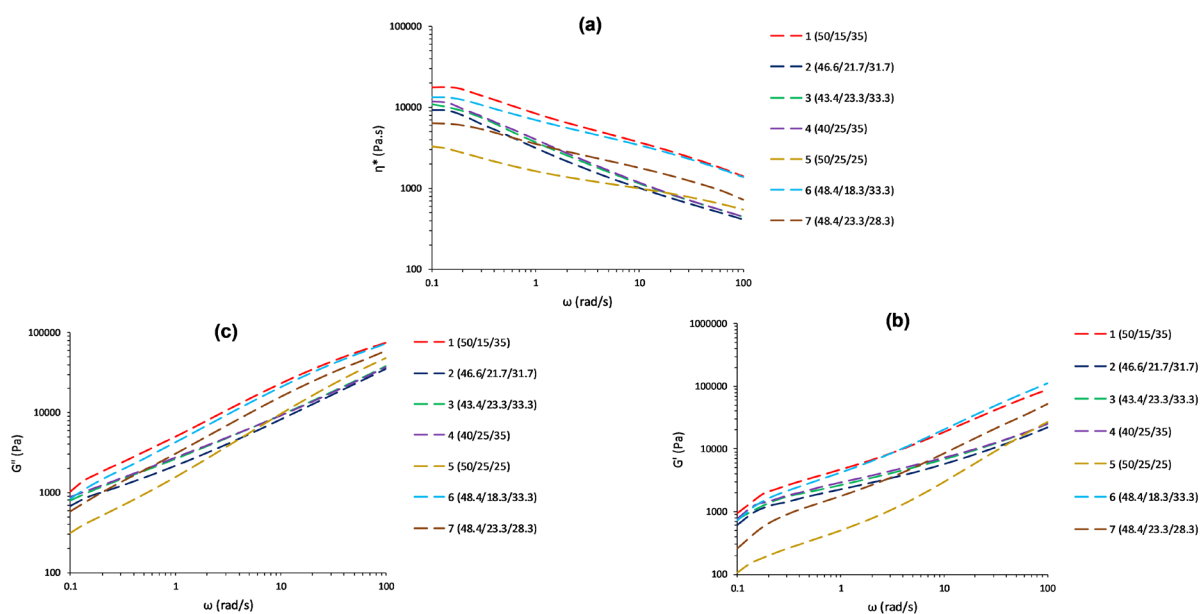
شکل ۴. شکل ظاهری نمونه ی ۱ (۵۰/۱۵/۳۵) (الف) در شروع آزمون و (ب) پس از ۱۴ هفته
Figure 4. Visual appearance of sample 1 (50/15/35) (a) at the beginning of the test (b) after 14 weeks

مکانیکی و زیست تخریب پذیری هدف بیشتر بهتر و برای تراوایی بخار آب هدف کمتر تعیین شد. پس از ورود مقادیر کمینه و هدف در قسمت بهینه ساز پاسخ (Response Optimizer) نرم افزار Minitab و تجزیه و تحلیل آن، نمونه ی پیشنهادی توسط نرم افزار تعیین شد که در شکل ۸ مشخص است. همان طور که مشاهده می شود نمونه ی حاوی ۵۰ درصد PLA، ۲۴/۵۷ درصد PCL و ۲۵/۴۳ درصد TPS به عنوان نمونه ی بهینه انتخاب شد. همچنین نرم افزار مقادیر مدول، ازدیاد طول در نقطه شکست، میزان زیست تخریب پذیری و نیز تراوایی بخار آب را برای این ترکیب درصد، به ترتیب ۷۷۱ MPa، ۲۶/۶٪، ۳۶/۵٪ و $1/1 \times 10^{-10}$ g/m.s.Pa

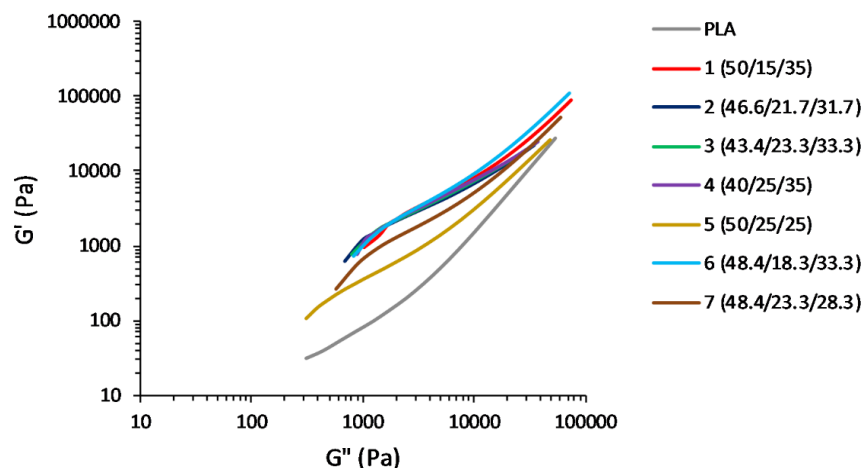
۳-۶ انتخاب نمونه بهینه

بهینه یابی در واقع یک سری محاسبات ریاضی محض است که خصوصیت مطلوب پاسخ را طوری تعریف می کند که شرایط تهیه نمونه بهینه فراهم شود. به عبارت دیگر در این روش یک یا چند تابع هدف تعریف می شود، سپس عملیات بیشینه کردن و کمینه کردن آن صورت می پذیرد [۲۲].

در این تحقیق نمونه ی بهینه با تعیین هدف مشخص (کمتر بهتر، هدف بهتر و یا بیشتر بهتر)، حدود بالا و پایین پاسخ ها، وزن (Weight) و اهمیت (Importance) هر پاسخ مشخص شد که در شکل ۷ تصویر مربوط به آن در نرم افزار مشاهده می شود. برای خواص



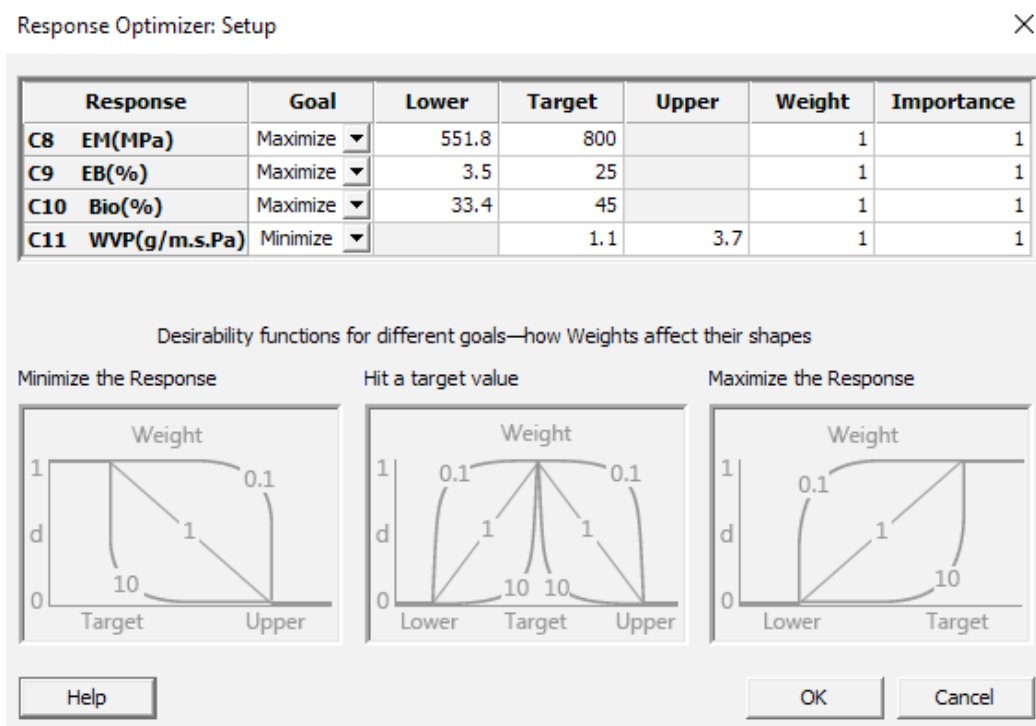
شکل ۵. منحنی تغییرات (الف) گرانشی پیچیده، (ب) مدول ذخیره و (ج) مدول اتلاف نمونه ها بر حسب بسامد
Figure 5. Variation curves of (a) complex viscosity, (b) storage modulus, and (c) loss modulus of the samples versus frequency



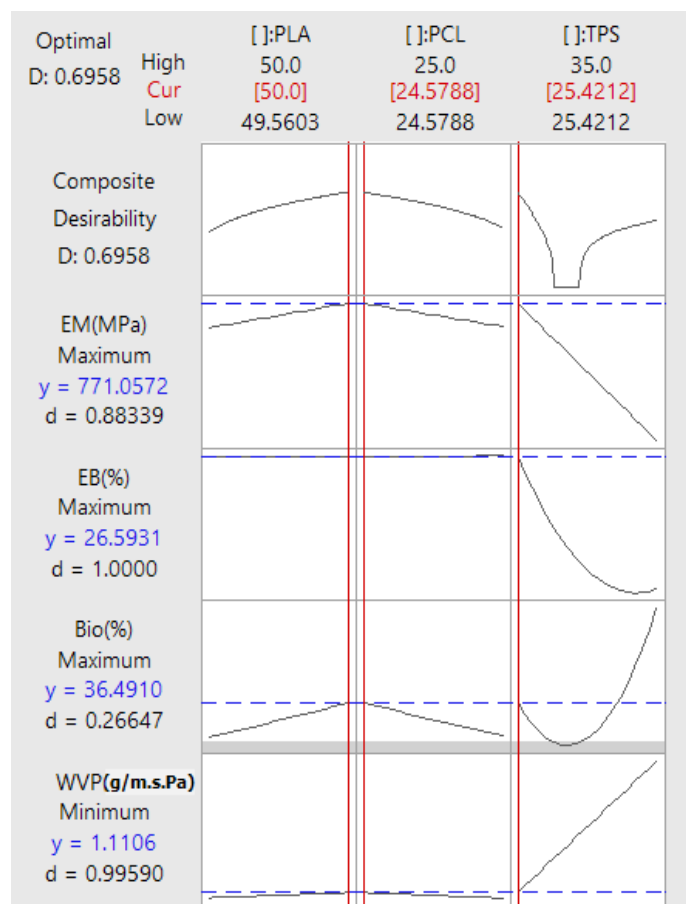
شکل ۶. منحنی Han نمونه ها و PLA خالص
Figure 6. Han plot of the samples and neat PLA

نمودار می توان به صورت دیداری ناحیه ی دارای پاسخ های قابل قبول را مشاهده کرد. با توجه به شکل ۹، ناحیه سفید ناحیه ای را نشان می دهد که پاسخ ها در محدوده قابل قبولی هستند و همچنین خطوط خاکستری در شکل، نمایانگر محدوده ی طراحی هستند. بنابراین هر ترکیب درصدی از ناحیه سفید که در داخل خطوط خاکستری باشد می تواند محصولی با خواص قابل قبول و مطلوب به ما ارائه بدهد.

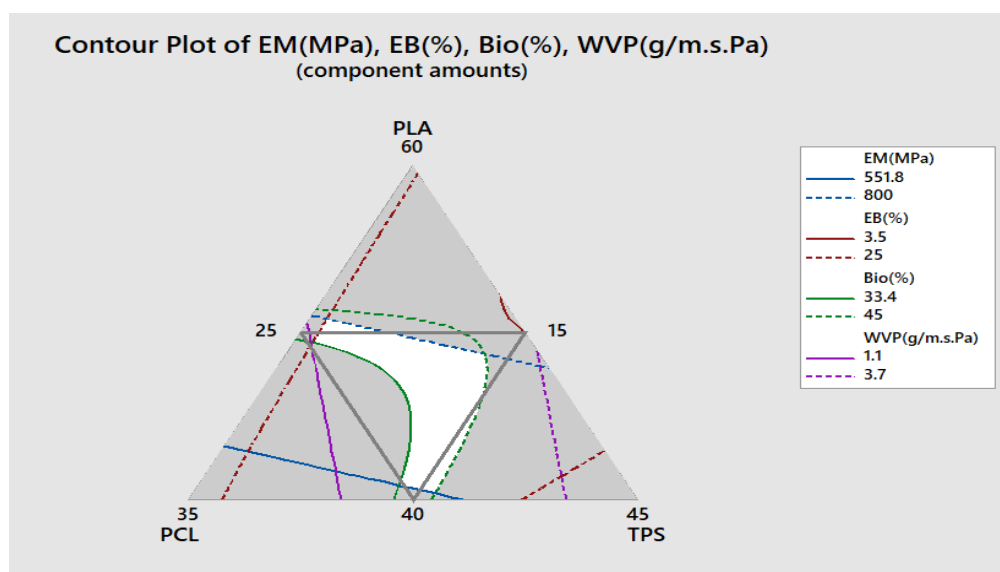
پیش بینی کرد. با توجه به ترکیب درصد اجزای نمونه ی انتخابی نرم افزار و نزدیک بودن آن به نمونه ی ۵ (۵۰/۲۵/۲۵) می توان آن را به عنوان نمونه ی بهینه در نظر گرفت. این نتایج با نتایج تجربی نیز مطابقت داشت؛ به طوری که نمونه ی ۵ دارای بیشترین انعطاف پذیری، کم ترین تراوایی بخار آب و همچنین یکدستی و امتزاج پذیری بیشتر نسبت به سایر نمونه ها بود. همچنین در پایان، نمودار تراز (Contour Plot) پاسخ ها در شکل ۹ نشان داده شده است. با استفاده از این



شکل ۷. مشخصات وارد شده برای پاسخ های مختلف در نرم افزار به منظور بهینه سازی
Figure 7. Specifications entered for different responses in the software for optimization



شکل ۸. منحنی بهینه سازی آمیخته ها برای تمامی پاسخ ها
Figure 8. Blends optimization plot of all responses



شکل ۹. نمودار تراز برای تمامی چهار پاسخ
Figure 9. The overlaid contour plot of all four responses

۴ نتیجه گیری

در این تحقیق، آمیخته های سه تایی PLA/PCL/TPS به روش اختلاط مذاب با استفاده از روش طراحی آزمایش مخلوط تهیه شدند. به منظور بررسی خواص مختلف فیلم های تهیه شده توسط دستگاه پرس گرم، آزمون های تعیین مورفولوژی، خواص مکانیکی، تراوایی بخار آب، زیست تخریب پذیری و رئولوژیکی انجام شد. در تصاویر SEM، ناسازگاری اجزاء آمیخته و جدایی فازی TPS با PLA و PCL مشخص بود. با بررسی خواص کششی فیلم ها، انعطاف پذیری خوب نمونه های حاوی درصد بالا از PCL و درصد پایین از TPS مشاهده شد. دلیل این نتایج اثر نرم کنندگی PCL و خواص مکانیکی (مدول و کرنش شکست) ضعیف TPS بود. همچنین نتایج آزمون تراوایی بخار آب نمایان گر اثر

منفی TPS و مثبت PCL در این آزمون بود، به طوری که مقدار تراوایی بخار آب برای نمونه ی حاوی کمترین میزان TPS و بیشترین مقدار PCL، $1/05 \text{ g.m}^{-2}.\text{s.Pa}$ ، بود. نتایج آزمون زیست-تخریب پذیری نشان داد که نمونه ی حاوی ۳۵ درصد وزنی TPS در مدت ۱۴ هفته، نیمی از وزن خود را از دست داد. علاوه بر این، رفتار گرانشی خطی آمیخته ها که توسط آزمون رئومتری بررسی شد، نشان داد که با افزایش مقادیر PCL گرانشی و مدول های ذخیره و اتلاف کاهش یافت. در خاتمه، نمونه ی بهینه (۵۰/۲۵/۲۵) توسط نرم افزار انتخاب شد. با توجه به نتایج به دست آمده، استفاده از این آمیخته های زیست تخریب پذیر و ارزان در صنعت بسته بندی مواد غذایی پیشنهاد می شود.

مراجع

- [1] Muller, J., González-Martínez, C., & Chiralt, A., Combination of Poly(Lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging, *Materials*, 10(8), 952, 2017.
- [2] Davachi, S. M., Et Al., Interface Modified Polylactic Acid/Starch/Poly ϵ -Caprolactone Antibacterial Nanocomposite Blends for Medical Applications, *Carbohydrate Polymers*, 155, 336-344, 2017.
- [3] Mittal, V., Akhtar, T., Luckachan, G., & Matsko, N., PLA, TPS and PCL Binary and Ternary Blends: Structural Characterization and Time-Dependent Morphological Changes, *Colloid and Polymer Science*, 293(2), 573-585, 2015.
- [4] Pawar, P. A., & Purwar, A. H., Biodegradable Polymers in Food Packaging, *American Journal of Engineering Research*, 2(5), 151-164, 2013.
- [5] Ferri, J. M., Fenollar, O., Jorda-Vilaplana, A., García-Sanoguera, D., & Balart, R., Effect of Miscibility on Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid)/Polycaprolactone Blends, *Polymer International*, 65(4), 453-463, 2016.
- [6] Navarro-Baena, I., Et Al., Design of Biodegradable Blends Based on PLA and PCL: From Morphological, Thermal and Mechanical Studies to Shape Memory Behavior, *Polymer Degradation and Stability*, 132, 97-108, 2016.
- [7] Mittal, V., Akhtar, T., & Matsko, N., Mechanical, Thermal, Rheological and Morphological Properties of Binary and Ternary Blends of PLA, TPS and PCL, *Macromolecular Materials and Engineering*, 300(4), 423-435, 2015.
- [8] Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Pineiro, F., Jorda-Vilaplana, A., & Torres-Giner, S., Ductility and Toughness Improvement of Injection-Molded Compostable Pieces of Polylactide by Melt Blending with Poly(ϵ -Caprolactone) and Thermoplastic Starch." *Materials*, 11(11), 2138, 2018.
- [9] Sarazin, P., Li, G., Orts, W. J., & Favis, B. D., Binary and Ternary Blends of Polylactide, Polycaprolactone and Thermoplastic Starch, *Polymer*, 49(2), 599-609, 2008.
- [10] Bulatović, V. O., Grgić, D. K., Slouf, M., Ostafinska, A., Dybal, J., & Jozinović, A., Biodegradability of Blends Based on Aliphatic Polyester and Thermoplastic Starch, *Chemical Papers*, 73(5), 1121-1134, 2019.
- [11] Esmaeili, M., Pircheraghi, G., & Bagheri, R., Optimizing the Mechanical and Physical Properties of Thermoplastic Starch via Tuning the Molecular Microstructure Through Co-Plasticization by Sorbitol and Glycerol, *Polymer International*, 66(6), 809-819, 2017.
- [12] Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, *Annual Book of ASTM Standard*, D882-12, 2012.
- [13] Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material, *Annual Book of ASTM Standard*, E96-95, 1995.
- [14] Lide, David R., Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Vol. 85. CRC Press, 2004.
- [15] Bashir, A., Jabeen, S., Gull, N., Islam, A., Sultan, M., Ghaffar, A., Khan, S.M., Iqbal, S.S. and Jamil, T., Co-Concentration Effect of Silane with Natural Extract on Biodegradable Polymeric Films for Food Packaging, *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 351-359, 2018.
- [16] Ferri, J. M., Fenollar, O., Jorda-Vilaplana, A., García-Sanoguera, D., & Balart, R., Effect of Miscibility on Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid)/Polycaprolactone Blends, *Polymer International*, 65(4), 453-463, 2016.
- [17] Azevedo, V. M., Silva, E. K., Pereira, C. F. G., da Costa, J. M. G., & Borges, S. V., Whey Protein Isolate Biodegradable Films: Influence of The Citric Acid and Montmorillonite Clay Nanoparticles on the Physical Properties, *Food Hydrocolloids* 43, 252-258, 2015.
- [18] Díez-Pascual, A. M., & Díez-Vicente, A. L., ZnO-Reinforced Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) Bionanocomposites with Antimicrobial Function for Food Packaging, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(12), 9822-9834, 2014.
- [19] Ferri, J. M., Garcia-Garcia, D., Carbonell-Verdu, A., Fenollar, O., & Balart, R., Poly(Lactic Acid) Formulations with Improved Toughness by Physical Blending with Thermoplastic Starch, *Journal of Applied Polymer Science* 135(4), 45751, 2018.
- [20] Tawakkal, I. S., Cran, M. J., & Bigger, S. W., The Influence of Chemically Treated Natural Fibers in Poly(Lactic Acid) Composites Containing Thymol, *Polymer Composites*, 39(4),

1261-1272, 2018.

[21] Ahmadzadeh, Y., Babaei, A., & Goudarzi, A., Assessment of Localization and Degradation of ZnO Nano-Particles in the PLA/PCL Biocompatible Blend Through a Comprehensive Rheological Characterization, Polymer Degradation and Stability, 158, 136-147, 2018.

[22] Erdogan, Ferruh. Optimization in Food Engineering. CRC Press, 2008.