



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

تخریب پذیر نمودن زیست محیطی پلی اتیلن توسط نشاسته

منوچهر نیک آذر*، بابک صفری، زهره میلانی تبریزی، بابک بنکدارپور

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

ایران، تهران، خیابان حافظ، شماره ۴۲۴

nikazarm@yahoo.com

چکیده

شش ترکیب مختلف از پلی اتیلن و نشاسته به همراه مقادیری از تولید کننده های رادیکال آزاد و عامل اتصال سنتز شد. در صد نشاسته در ترکیب مذکور از ۵ تا ۴۰ درصد متغیر است. از نمونه ها تست کشش و تصاویر SEM به عمل آمد. نمونه ها در معرض کشت قارچ قرار گرفتند و پس از کشت نیز مجدداً تست کشش و تصاویر SEM تکرار شدند. تصاویر SEM نشان می دهند که در تمام موارد نمونه ها مورد حمله قرار گرفته و تخریب شدند. مقادیر تست کشش نشان می دهد که افزودن حدود ۲۰٪ نشاسته باعث تخریب قابل توجهی می شود. بیشترین مقدار تخریب در ترکیب با ۴۰ درصد نشاسته مشاهده شد.

کلمات کلیدی: پلی اتیلن - تخریب پذیر زیست محیطی - نشاسته

مقدمه

بطور کلی مواد قابل تجزیه توسط میکروارگانیسم ها به سه گروه عمده تقسیم می شوند. گروه اول، پلیمر ها و افزودنی هایی که به راحتی قابل مصرف توسط میکروارگانیسم ها می باشند [3-1]. دومین گروه، پلیمرهای مصنوعی با گروه های عاملی حساس به هیدرولیز توسط میکروارگانیسم ها [5,4,1] و گروه سوم نیز مربوط به موادی می شود که ترکیبی از پلیمر های قابل هضم در چرخه طبیعی سوخت و ساز میکروارگانیسم هستند [6,4,1]. هنگامی که یک ماده پلیمری درون خاک قرار می گیرد اولین اتفاق، حمله میکروب به پلیمر می باشد، که پس از گذشت زمان اندک، میکروب شروع به تولید آنزیم هایی به منظور هیدرولیز سوبسترا می نماید. این آنزیم ها با حمله به زنجیره پلیمری اقدام به شکستن زنجیره نموده و بخش های کوچکی برای مصرف میکروب تولید می کنند.

برای انجام تجزیه بیولوژیکی، وجود عوامل زیر ضروری است:

۱. حضور میکروارگانیسم ها مثل قارچ ها، میکروب ها، آکتینومایست ها

۲. حضور اکسیژن، رطوبت و مواد مغذی

۳. دمای بین محدوده ۲۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد با توجه به نوع میکروارگانیسم ها

۴. pH بین ۵ تا ۸

در حال حاضر تجزیه پذیری پلیمرهای مصنوعی با مشکلات زیادی مواجه می باشد که مهم ترین آنها عبارتند از: وزن ملکولی خیلی بالا، حساس نبودن زنجیره پلیمری به شکست زنجیره از پیوند های میان زنجیره ای، مقاومت بالا در برابر آب، نسبت سطح به حجم بسیار پایین [7,5,4,1]. در این راستا به منظور کاهش مقاومت پلیمرهای مصنوعی نسبت به تجزیه پذیری بیولوژیکی از یک افزودنی تجزیه پذیر بیولوژیکی مانند نشاسته در ترکیب پلیمرهای مصنوعی استفاده می شود [11,8]. استفاده از نشاسته باعث ترشح آنزیم ها و شروع رشد میکروارگانیسم ها شده و پس از مصرف نشاسته با ایجاد یک شبکه متخلخل باعث افزایش نسبت سطح به حجم شده و بنوبه خود روی تجزیه پذیری پلیمرهای مصنوعی تاثیر گذار خواهد بود، همچنین استفاده از یک عامل اتصال باعث کاهش میزان آب گریزی پلیمرها خواهد شد. به منظور تسریع عمل تجزیه پذیری و کمک به تخریب پلیمر توسط میکروارگانیسم توسط ایجاد زنجیره های کوچک تر از اسید لوئیس (اتو اکسیدان) و تولید کننده های رادیکال آزاد نیز در ترکیب فیلم پلیمری استفاده می شود [14,12]. اتو اکسیدان ها در مجاورت نمک های فلزی تولید پر اکسید نموده که ضمن شکست زنجیره پلیمری، کربوکسیلیک اسید با جرم ملکولی پایین تولید می نماید.

عامل هیدرولیز، منابع کربن موجود در نمونه پلیمری آنزیم ها می باشند که پروتئین هایی با ساختار شیمیایی پیچیده و جرم ملکولی بالا بوده و دارای گروه های عاملی آب دوست نیز می باشند. عمده آنزیم هایی که هنگام هیدرولیز ترشح می شوند عبارتند از [16,15,10,9,1]:

β - amylase - Glucoamylase

آزمایش میزان تجزیه پذیری نمونه پلیمری، تست ASTM G21 بوده و از قارچ ها برای انجام این تست استفاده می شود. این آزمایش در حضور مواد مغذی و در غیاب منابع کربن برای سوخت و ساز قارچ ها صورت گرفته و کوچک ترین میزان رشد قارچ ها نشان دهنده توانایی قارچ ها برای تخریب نمونه خواهد بود.

آزمایشات

جهت بررسی آزمایشگاهی، آمیزه های مختلفی از مواد زیر ساخته شد:

پلی اتیلن

Low Density Polyethylene
MFI = 2/0, Density = 0/919

نشاسته

Corn Starch, Odour and Tasteless Powder, White Color
Commercial Grade, pH between 4/5-7/0
Starch Content 86% min., Ash Content 0/2% max.

بنزونیل پر اکسید

White crystalline Powder, Tasteless, Faint odour of Benzaldehyde
Melting Point: 103-105 Deg. C, Sp. Gr. 1/3340
Technical Grade

مالئیک انیدرید

Colorless Needles, Sp. Gr. 0/934, Melting Point 53 Deg. C
Boiling Point 200 Deg. C, Flash Point 103 Deg. C
Soluble in Water, Acetone, Alcohol, and Dioxane, Technical Grade

اسید اولئیک

Purified, Water- White Liquid, Sp. Gr. 0/895
Freezing Point 4 Deg. C, Boiling Point 286 Deg. C,
Refractive Index 1/4599, Acid Value 196-204, Iodine Value 83-103
Saponification Value 196-206, Flash Point 189 Deg. C, Technical Grade

اختلاط توسط میکسر HAAKE در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد و دور میکسر ۶۰ rpm صورت پذیرفت. (باید توجه نمود که قبل از افزودن نشاسته، باید آن را به مدت ۱۲ ساعت درون یک آون در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار داد تا رطوبت آن به حداکثر ۱٪ برسد، زیرا در شرایط معمولی رطوبت نشاسته بین ۱۲-۱۵٪ بوده و این مقدار رطوبت هنگام تولید فیلم باعث تخلخل و کاهش در خواص فیزیکی خواهد شد.) ترکیب درصد شش فیلم پلیمری با درصدهای گوناگون از نشاسته، مالئیک انیدرید و اولئیک اسید تولید شده به روش فوق در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ - فرمولاسیون نمونه های مورد آزمایش

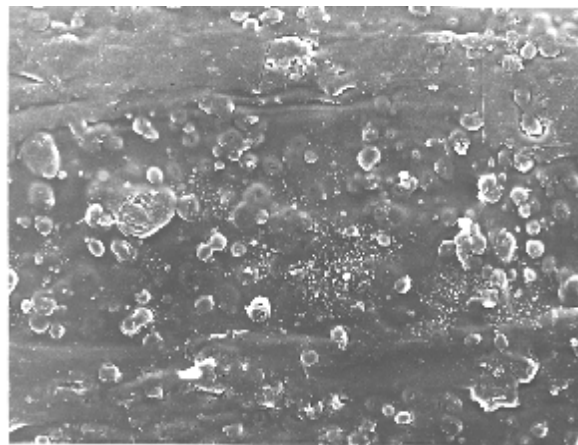
اجزاء	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴	نمونه ۵	نمونه ۶
	%	%	%	%	%	%
Benzoyl Peroxide	0/25	0/1	0/1	0/1	0/1	0
Starch	5	20	30	40	40	40
M.A.	10	2	2	2	2	0
Oleic Acid	10	۵	5	5	10	0
PE	74/5	70/9	62/9	52/9	47/9	60

از نمونه های فوق قبل از انجام تست زیست تخریب پذیری، تست کشش انجام یافته و تصاویر SEM گرفته شد. سپس نمونه ها به مدت سه هفته تحت آزمایش کشت قارچ قرار گرفته و میزان رشد قارچ ها ثبت گردید. پس از گذشت سه هفته قارچ ها را شسته و مجدداً از نمونه ها تست کشش و تصاویر SEM تهیه شد. نتایج حاصل از تست کشش قبل و بعد از کشت قارچ در جدول ۲ آورده شده است [۱۷،۱۸].

جدول ۲ - نتایج حاصل از تست کشش، قبل و بعد از کشت قارچ

Sample No.	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴	نمونه ۵	نمونه ۶
Yield Str. Before Test,MPa	5/137	7/669	9/580	9/059	6/345	3/547
Yield Str. After Test,MPa	5/140	6/902	7/586	6/700	4/632	3/121
El. Before Test, %	34/96	20/83	25/85	18/915	11/597	53/41
El. After Test, %	34/26	16/04	15/50	9/390	6/030	43/80

اشکال ۱ و ۲ به ترتیب تصاویر SEM مربوط به نمونه ۳ قبل و بعد از کشت قارچ می باشند.



شکل ۱ - تصویر SEM نمونه ۳ قبل از کشت قارچ (بزرگ نمایی ۴۰۰)



شکل ۲ - تصویر SEM نمونه ۳ بعد از کشت قارچ (بزرگ نمایی ۴۰۰)

بحث و نتیجه گیری

با مطالعه مقادیر حاصله از تست کشش ASTM D638 معلوم می شود که مقادیر مدول الاستیسیته با افزایش درصد نشاسته افزایش یافته و با افزودن حدود ۴۰٪ نشاسته مقدار مدول الاستیسیته ۶۳٪ افزایش می یابد. نتایج حاصله بر اساس استاندارد ASTM G21 برای قارچ *Penicillium Funiculosum* در جدول ۳ آورده شده است. با بررسی نتایج تست کشش ASTM D638 قبل و بعد از تست قارچ ASTM G21 مشاهده می شود که حضور ۵٪ نشاسته در ترکیب فیلم پلیمری تاثیری روی خواص مکانیکی (ازدیاد طول و تنش کششی) نداشته و هیچگونه رشد قارچی روی این نمونه دیده نمی شود. همچنین حضور ۲۰٪ نشاسته باعث کاهش میزان ازدیاد طول تا ۲۳٪ و کاهش تنش کششی تا ۱۰٪ خواهد شد. در نمونه های با ۴۰٪ نشاسته (نمونه های ۴ و ۵ و ۶) بیشترین میزان تخریب مربوط به نمونه های ۴ و ۵ با حدود ۶٪ کاهش در تنش کششی و ۵۰٪ کاهش ازدیاد طول می باشد.

جدول ۳- نتایج حاصله استاندارد ASTM G21 برای قارچ *Penicillium Funiculosum*

Sample No.	Starch Content(%)	Incubation Time	Rating
1	5	3 Weeks	0
2	20	3 Weeks	3
3	30	3 Weeks	4
4	40	3 Weeks	4
5	40	3 Weeks	2
6	40	3 Weeks	1

در نمونه ۵، حضور ۱۰٪ اسید چرب تنها مقدار اندکی روی کاهش ازدیاد طول و تنش کششی تاثیر گذاشته است و با توجه به وجود ۱۰٪ اسید چرب در نمونه شماره یک، بنظر می رسد استفاده از نشاسته درون ماتریس پلی اتیلن برای قارچ ها خوشایند تر از استفاده از اسید چرب بوده است و مقدار اسید چرب مناسب حدود ۵٪ می باشد.

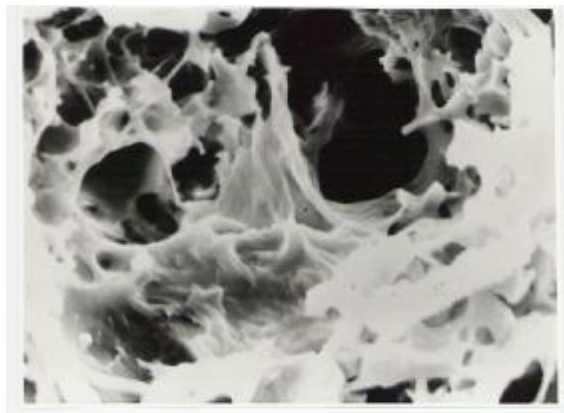
از طرف دیگر در نمونه ۶ بدلیل عدم استفاده از عامل اتصال و دیگر افزودنی ها، پلیمر حاصله کاملاً ناهمگن بوده و این امر با مقایسه مقادیر حاصل از تست کشش قبل از تست ASTM G21 بخوبی مشهود است. نتایج مقایسه تست کشش قبل و بعد از تست ASTM G21 در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴ - نتایج مقایسه تست کشش قبل و بعد از تست ASTM G21

Sample No.	Tensile Strength Decrease, %	Elongation Decrease, %
1	0	2
2	10	23
3	21	40
4	26	50
5	27	48
6	12	18

همچنین با مقایسه تصاویر SEM قبل و بعد از تست ASTM G21 مشاهده می شود که در تمام موارد نمونه های پلیمری مورد حمله میکروارگانیزم ها قرار گرفته و اثر تخریب میکروارگانیزم ها روی نمونه های با درصد نشاسته بالا بیشتر می باشد و تنها با گذشت سه هفته از تلقیح میکروارگانیزم ها تغییرات حاصله بسیار محسوس می باشد. با توجه به اینکه نمونه های پلیمری فقط به مدت سه هفته مورد آزمایش قرار گرفته اند و طی این سه هفته تغییرات قابل توجه بوده و از طرف دیگر ضخامت نمونه ها بسیار بیشتر از مقدار واقعی در طبیعت می باشد، انتظار می رود که در نمونه پلیمری، با قرار گرفتن در شرایط مناسب برای رشد میکروارگانیزم ها، مقدار تخریب پذیری کل بیشتر، ولی نرخ تخریب پذیری در مقایسه با آزمایشگاه به دلیل فراهم بودن تمام شرایط رشد، کمتر باشد.

تصاویر SEM با بزرگ نمایی ۱۲۰۰ از نمونه یک در شکل ۳ و بزرگ نمایی ۲۳۰۰ از نمونه شش در شکل ۴ آورده شده است. تصاویر فوق بیانگر توانایی نفوذ قارچ ها به داخل شبکه پلیمری و استفاده از نشاسته درون شبکه می باشند، بدین معنی که این قارچ ها با مصرف نشاسته یک شبکه خلل و فرج دار ایجاد نموده و باعث کاهش خواص فیزیکی و افزایش سطح تماس بین قارچ ها و نمونه پلیمری می شود و بنوبه خود روی تخریب پذیری پلیمر مصنوعی تاثیر می گذارد.



شکل ۳ - تصویر SEM نمونه یک با بزرگ نمایی ۱۲۰۰



شکل ۴ - تصویر SEM نمونه شش با بزرگ نمایی ۲۳۰۰

منابع و مراجع

1. Biodegradable plastics: A Review, Jan-Chan Huang, Advances in polymer technology, Vol. 10, No. 1, 23-30 (1990).
2. Biodegradable polyethylene composition chemically bonded with starch and a process for preparing thereof, Yong-Deuk Yoo, et. al., US Patent No. 5,461,094, Oct. 24, 1995.
3. Biodegradable polyethylene composition chemically bonded with starch and a process for preparing thereof, Yong-Deuk Yoo, et. al., US Patent No. 5,461,093, Oct. 24, 1995.
4. Plastics, Environmentally degradable, Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Supplementary Vol., pp. 638-668, Third ed., 1981, John Wiley & Sons. Inc.
5. 5. Plastics and biodegradability, Public Affairs Council, Society of the Plastic Industry, New York, 1976.
6. Biodegradable plastics and polymers, Y. Doi and K. Fukuda, 1994, Elsevier science B.V.
7. W.M. Heap and S.M. Morrell, J. Appl. Chem. 18, 189 (1968).
8. The use of Enzymes in starch hydrolysis, London South Bank University, Martin Chaplin, 29, Aug. 2003.
9. Starch-Iodine, Virtual Chembook, Elmhurst college, by Charles E. Ophadt, 2003.
10. Starch under the microscope, SCIMAT, bu M. Kalub, May, 21, 2002.
11. Food packaging principles and practice, Gordon L. Robertsob, Marcel Dekker Inc., 1993.
12. Process for manufacturing a biodegradable polymeric composition, Robert H.Downie, US Patent No. 6,482,872 B2, Nov. 19, 2002.
13. Biodegradable film compositions prepared from starch and copolymers of ethylene and acrylic acid, Flex H. Otey, US Patent No. 4,133,784, Jan. 9, 1979.
14. Biodegradable starch based blown films, Flex H. Otey, US Patent No. 4,337,181, Jun. 29, 1982..
15. Starch, Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Vol. 21, pp. 492-507, Third ed., John Wiley & Sons. Inc.1981.
16. Production of glucose syrup, London South Bank University, by Martin Chaplin, Aug. 29, 2003.
17. Annual book of ASTM standards, 1980, ASTM G21, Vol.14.04, pp. 670-673.
18. Annual book of ASTM standards, 1980, ASTM D638, Vol. 08.01, pp. 248-259.