

خاصیت زیست تخریب پذیری چندسازه طبیعی بر مبنای پلی اتیلن / سلولز

بهجت تاج الدین^{*۱}

۱- دکترای مهندسی بسته بندی، عضو هیئت علمی گروه صنایع غذایی و مسائل پس از برداشت، موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی
(تاریخ دریافت: ۹۴/۶/۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۱۶)

چکیده

مقاله حاضر بخشی از پژوهشی است که طی آن، ساخت و فرمولاسیون یک چندسازه طبیعی بر مبنای سلولز، پلی اتیلن (PE)، و پلی اتیلن گلیکول (PEG) انجام گرفت. سلولز با دو نوع پلیمر سبک (LDPE) و سنگین (HDPE) با استفاده از دستگاه اختلاط پلیمرها به ترتیب در دو دمای ۱۲۵ و ۱۴۵°C مخلوط شد تا خاصیت زیست تخریب پذیری چندسازه حاصل بررسی گردد. بدین منظور، با استفاده از روش استاندارد دفن در خاک، نمونه‌ها در خاک تدفین و در دوره‌های زمانی مشخصی، از خاک خارج و توزین شدند. بررسی تغییرات وزنی نمونه‌های تدفین شده در خاک نشان داد که نمونه‌ها از یک روند کاهش وزن برخوردار هستند که به معنای تجزیه و فروپاشی نمونه‌ها در خاک است. بنابراین، چندسازه‌های پلی اتیلن سبک/سلولز و پلی اتیلن سنگین/سلولز خاصیت زیست تخریب پذیری قابل توجهی را نشان دادند که بسته به هدف از کاربرد چندسازه‌ها، ممکن است مطلوب یا نامطلوب باشد.

کلید واژگان: آزمون تدفین در خاک، پلی اتیلن، زیست تخریب پذیری، چندسازه طبیعی، سلولز.

۱- مقدمه

طی سالیان اخیر، پلاستیک‌ها نقش مهمی را در تغییر شکل زندگی مردم ایفا کرده‌اند طوری که مقدار مصرف آن‌ها در جوامع توسعه یافته و در حال توسعه همچنان در حال افزایش است. این مواد که از مشتقات نفتی تولید می‌شوند، بخش مهمی از مواد یکبار مصرف را تشکیل می‌دهند و عمدتاً در صنعت بسته‌بندی کاربرد دارند. اما، یکی از بزرگترین مشکلات این مواد، عدم زیست تخریب پذیری آن‌ها و در نتیجه آلودگی محیط زیست می‌باشد. از این رو، تحقیق و مطالعه روی تهیه چندسازه‌های طبیعی^۱ که از الیاف یا ذرات طبیعی و پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر مشتق شده از نفت تشکیل شده‌اند، به دلیل هزینه پایین و مزایای زیست محیطی مواد طبیعی از یک طرف و مشکلات زیست محیطی پلاستیک‌ها از طرف دیگر، رو به فزونی گذاشته است. اگرچه سال‌هاست که ورود چندسازه‌های الیاف/پلاستیک به صنایع مختلف و تجارت راه باز کرده است اما کاربرد آن در صنعت بسته‌بندی بویژه بسته‌بندی مواد غذایی، همچنان موضوعی نسبتاً نو و قابل تامل و پژوهش است. از آنجایی که صنایع غذایی مقدار قابل توجهی پلاستیک به عنوان ماده بسته‌بندی مصرف می‌کند، کاهش مقدار جزئی در استفاده از آن می‌تواند به مزایای اقتصادی و زیست محیطی زیادی منجر شود [۱-۲]. به همین دلیل، برخی از پلیمرهای طبیعی مثل پلی لاکتیک اسید (PLA)، پلی هیدروکسی بوتیریت (PHB) و کوپلیمرهای آن، به علت برخورداری از خواص زیست تخریب پذیری خیلی خوب، جایگاه ویژه‌ای در صنایع بسته بندی پیدا کرده‌اند اما هزینه خیلی زیاد تولید، مانع از استفاده وسیع تجاری آن‌ها می‌شود و فقط در کاربردهای خاصی به کار می‌روند [۳-۴]. از طرف دیگر، نشاسته و سلولز، بهترین منابع شناخته شده برای تهیه پلاستیک‌های طبیعی و زیست تخریب پذیر هستند [۲، ۴-۶]. به هر حال، مواد سلولزی به علت خواص مکانیکی و حرارتی قابل توجهی که دارند به عنوان الیاف تقویتی در ساختمان چندسازه‌ها به کار می‌روند [۷] و اهمیت زیادی در فرمولاسیون چندسازه‌های طبیعی دارند [۸] که شاید بتوان آن‌ها را در کاربردهای بسته بندی استفاده کرد.

میزان زیست تخریب پذیری چندسازه‌های طبیعی به عوامل متعددی از جمله مقدار لیف در ترکیب، زیست تخریب پذیری هر ترکیب و کیفیت اختلاط آن‌ها بستگی دارد. معمولاً اضافه کردن الیاف طبیعی به چندسازه‌ها، تخریب پذیری آن‌ها را افزایش می‌دهد [۱]. مطابق نظر نیشینو و همکاران (۲۰۰۴)، سلولز حاصل از گیاه کنف با نام علمی *Hibiscus cannabinus L.* گیاهی یک ساله از خانواده مالواسه با مزایای زیست محیطی قابل توجه، منبع خیلی خوبی برای پلیمرهای زیست تخریب پذیر به شمار می‌آید [۹]. از طرف دیگر، بنا به اظهارات گیلبرت و گانتارد (۲۰۰۵)، افزودن دنی‌هایی مثل پلاستی‌سایزرها و همچنین نوع پلیمر اصلی با توجه به وزن مولکولی، ساختمان و بلوری بودن آن در زیست تخریب پذیری موثر هستند [۸]. در واقع، زیست تخریب پذیری در اثر فعالیت آنزیمی میکروارگانیسم‌های زنده رخ می‌دهد. تقریباً همه تخریب‌های میکروبی توسط هر دوی قارچ‌ها و باکتری‌ها انجام می‌شود. چهار محیط اصلی زیست تخریب پذیری برای فرآورده‌های پلیمری وجود دارد که عبارتند از: خاکی، آبی،^۲ دفن زباله‌ای^۳ و کود^۴. هر محیطی حاوی میکرو ارگانیسم‌های مختلفی است و شرایط خاص خود را برای تجزیه دارد. در خاک، عمدتاً قارچ‌ها مسئول تجزیه مواد آلی هستند [۱۴-۱۰، ۵، ۲].

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

سلولز (پوسته خشک شده ساقه کنف از مغز آن جدا و با آسیاب چکشی خرد گردید. سپس، با گذر از الک مش ۴۰، به پودری یکسان و یکدست تبدیل شد. به روش شیمیایی مطابق استاندارد ASTM D1104، از پودر حاصله، سلولز استخراج گردید؛ پلی اتیلن گلیکول با متوسط وزن مولکولی ۸۰۰۰؛ و دو نوع پلی اتیلن سبک (LDPE) و سنگین (HDPE) که مشخصات آن‌ها در جدول ۱، نشان داده شده است.

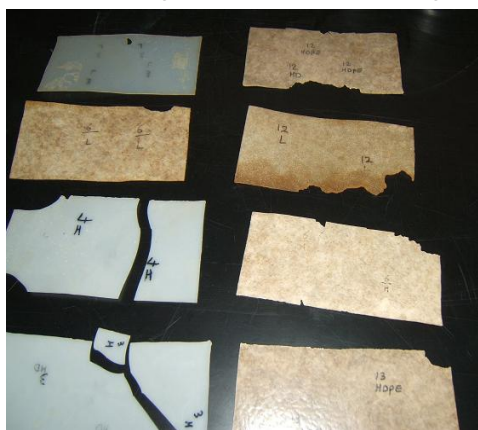
2. Soil burial
3. Aquatic
4. Landfill
5. Compost

1. Biocomposites

خاک روی آن‌ها با آب شسته و بعد در آون با دمای 105°C -
 ۱۰۰ به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند و سپس با استفاده از
 ترازوی الکترونیکی با دقت 0.1 mg توزین گردیدند.

۳- نتایج و بحث

از دست دادن تمامیت و شکسته شدن نمونه‌ها بعد از حدود
 ۴۰ روز مشاهده شد و طی مدت زمان تدفین افزایش یافت.
 مقدار بالاتر سلولز در چندسازه، مقدار بالاتری از تخریب را به
 دنبال داشت. شکل ۱، فروپاشی تمامیت و شکستگی چندسازه-
 ها را طی دوران تدفین در خاک، نشان می‌دهد.



شکل ۱ فروپاشی تمامیت و شکسته شدن نمونه‌ها پس از مدتی

تدفین در خاک

شکل‌های ۲ و ۳، تاثیر میزان سلولز را بر زیست‌تخریب‌پذیری
 پلیمرهای LDPE و HDPE نشان می‌دهد. این نمودارها
 نشانگر آن است که با افزایش مقدار سلولز در ترکیب
 چندسازه، زیست‌تخریب‌پذیری نمونه‌ها بطور قابل توجهی
 افزایش می‌یابد. این مشاهدات با یافته‌های گزارش شده توسط
 الداک و همکاران [۱۵]، و کازمرک و الداک [۱۶] موافق است.
 آن‌ها متوجه شدند که مقدار خیلی کم سلولز (۵-۱۵٪) در پلی-
 اتیلن، ممکن است تجزیه‌پذیری را افزایش ندهد اما در فیلم-
 های پلی‌اتیلن حاوی ۳۰٪ و بالاتر اثر معنی‌داری دارد. به‌طور
 کلی زیست‌تخریب‌پذیری برای نمونه‌های LDPE حدود ۲۰٪
 و برای نمونه‌های HDPE حدود ۲۵٪ بعد از ۱۲۰ روز بدست
 آمد. این میزان زیست‌تخریب‌پذیری ممکن است کم باشد اما
 به اندازه کافی هست تا نمونه‌ها در محیط شکسته شوند و
 یکپارچگی خود را از دست بدهند. اگرچه فرمول مولکولی این
 دو پلیمر یکی است ولی به دلیل تفاوت فرمول ساختمانی که
 اولی دارای انشعابات شاخه‌ای است و دومی ساختمانی خطی

جدول ۱ مشخصات پلیمرهای پلی‌اتیلن سبک و سنگین

نوع پلیمر		ویژگی
HDPE	LDPE	
HI1600	LDI 305YY	نام تجاری ^۶
۰/۹۵۷	۰/۹۲۳	دانسیته یا چگالی ^۷
۲۰	۶	شاخص ذوب ^۷
252°F	189°F (۸۷/۲۲)	دمای نرم شدن ^۸

۲-۲- روش‌ها

چندسازه‌های پلی‌اتیلن/ سلولز با استفاده از مخلوط پلی‌اتیلن‌ها
 و سلولز به مقادیر ۱۰۰، ۷۰، ۶۰، و ۵۰٪ وزنی و همچنین پلی-
 اتیلن گلیکول به عنوان عامل ارتباطی این دو پلیمر به نسبت ۵
 و ۷٪، توسط دستگاه مخلوط کن Haake PolyDrive تهیه
 شد. عملیات اختلاط برای LDPE در دمای 125°C با
 سرعت چرخش ۳۰ rpm در ۱۰ دقیقه و برای HDPE در
 دمای 145°C در ۱۲ دقیقه با سرعت مشابه صورت گرفت.
 سپس پلیمرهای مختلط توسط ماشین کمپرس مخصوص به
 شکل قالب‌های ۱ و ۳ میلیمتری در آمدند تا آزمایشات
 مختلف روی آن‌ها صورت گیرد. بررسی خاصیت زیست
 تخریب‌پذیری نمونه‌ها یکی از انواع آزمون‌ها بود که با استفاده
 از روش تدفین در خاک در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت.
 برای این کار، ابتدا ورقه‌های مستطیلی شکل نمونه‌ها به ابعاد
 حدود ۱۰ cm در ۱۵ cm و ضخامت ۱ mm با الگوی
 تصادفی در خاک قرار گرفتند و کاملاً روی آن‌ها با خاک
 پوشانده شد. همچنین برای جلوگیری از تبخیر سطحی آب،
 روی ظروف با فیلم پلاستیکی پوشانده شد. سپس ظرف
 محتوی خاک و نمونه‌ها در دمای نسبتاً ثابت محیط (26°C) به
 مدت چهار ماه قرار گرفتند. رطوبت داخل خاک در حدود ۴۰
 تا ۵۰٪ حداکثر ظرفیت نگهداری آب خاک، ثابت ماند. این
 رطوبت، رطوبتی مناسب برای فعالیت میکروبی در خاک می-
 باشد [۵]. زیست‌تخریب‌پذیری با پایش منظم تغییرات وزنی
 به عنوان تابعی از زمان تدفین، تخمین زده شد. بدین‌منظور،
 نمونه‌ها هر ۲۰ روز، از خاک بیرون آورده شدند، نخاله‌های

6. Grade
 7. Melt index
 8. Softening point

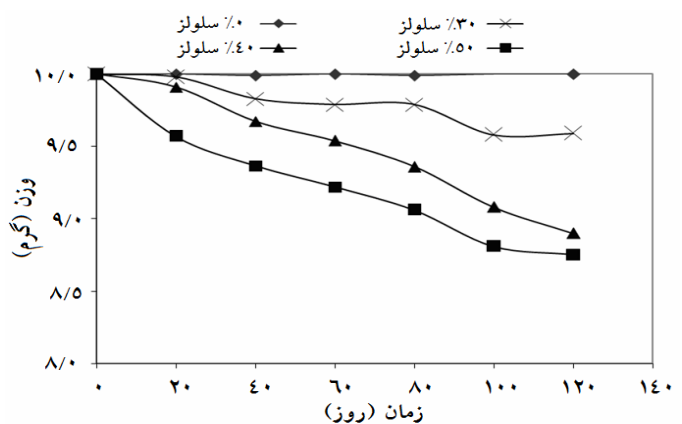
۴- نتیجه گیری

همان طور که آزمون زیست تخریب پذیری طی ۱۲۰ روز پیش رفت، تخریب پذیری نمونه‌ها نیز با افزایش میزان سلولز زیاد شد. نتایج پیشنهاد می‌کند که اختلاط پلی اتیلن تخریب ناپذیر با سلولز امکان پذیر است. زیست تخریب پذیری موفق نمونه‌ها ممکن است کماکان با درصد سلولز بیشتر در فرمولاسیون ادامه یابد اما به دلیل ارائه خواص مکانیکی ضعیفتر که کمتر از سطح قابل قبول برای بسته بندی می‌باشد، امکان پذیر نیست. به طور کلی، نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که تهیه چندسازه‌های مرکب از پلی اتیلن و سلولز موضوع مناسب و قابل تاملی برای جایگزینی آن با پلیمرهای سنتتیک است. اما از آنجایی که بحث چندسازه‌های طبیعی پیچیدگی‌های خاص خود را دارد، به نظر می‌رسد کار و مطالعه در این حوزه، فرصت‌های بیشتری را می‌طلبد.

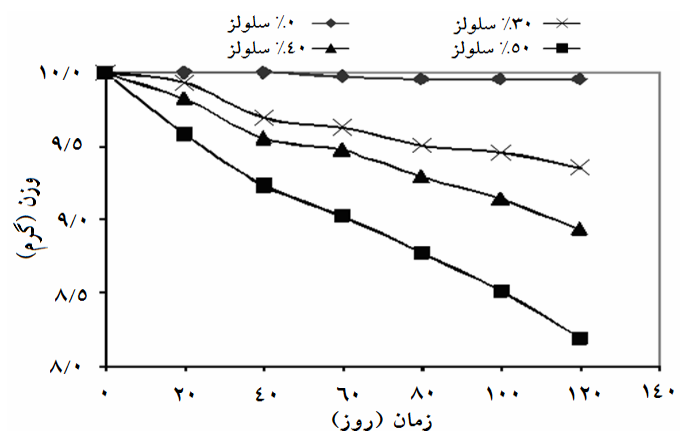
۵- منابع

- [1] Plackett, D., and Vazquez, A. 2004. Natural polymers sources, in "Green Composites, Polymer Composites and the Environment", (Baillie, C., Ed.), 123-153. CRC Press.
- [2] Tajeddin, B. 2014. Cellulose-based polymers for packaging applications, in "Lignocellulosic Polymer Composites", (Thakur, V.K., Ed.), pp. 477-498, Scrivener Publishing LLC.
- [3] Avella, M., De Vlieger, J.J., Errico, M.E., Fischer, S., Vacca, P., and Volpe, M.G. 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. Food Chemistry, 93(3), 467-474.
- [4] Tajeddin, B. 2015. Natural nano based polymers for packaging applications, in "Eco-Friendly Polymer Nanocomposites: Chemistry and Applications", (Thakur, V.K. and Thakur M.K., Eds.), pp. 239-277, Springer India.
- [5] Chandra, R., and Rustgi, R. 1998. Biodegradable polymers Program Polymer science. progress in polymer science, 23, 1273-1335.
- [6] Selke, S.E. 2000. Plastics recycling and biodegradable plastics, in "Modern plastics handbook", (Harper, C.A., Ed.), pp. 12.11-12.108. McGraw - Hill.

دارد، این تفاوت مشاهده می‌گردد. بطور کلی، پلیمرهای خطی نسبت به پلیمرهای شاخه‌ای زیست تخریب پذیری بیشتری دارند [۱۱].



شکل ۲ زیست تخریب پذیری چندسازه‌های LDPE طی مدت زمان تدفین در خاک



شکل ۳ زیست تخریب پذیری چندسازه‌های HDPE طی مدت زمان تدفین در خاک

علاوه بر تعیین مقاومت کششی نمونه‌ها قبل از آزمون زیست تخریب پذیری (که نتایج آن در دیگر مقالات از همین نویسنده منتشر شده است)، مقاومت کششی نمونه‌ها پس از آزمون زیست تخریب پذیری هم اندازه گیری، و با هم مقایسه شد. بسته به میزان سلولز داخل چندسازه، مقاومت کششی با افزایش سلولز موجود در ترکیب، طی دوران تدفین در خاک، کاهش یافت. این یافته با آن چه که عبدالرحیم و همکاران [۱۷] کار کرده اند، مطابقت دارد. وی متوجه شد که مقاومت کششی مخلوط نشاسته/LDPE در آزمون تدفین در خاک بسته به مقدار نشاسته موجود، حدود ۱۰ تا ۲۶٪ نسبت به مقدار اولیه آن کاهش می‌یابد.

- [13] Sridach, W., Hodgson, K.T., & Nazhad, M.M. 2006. Biodegradation and recycling potential of barrier coated paperboards. *BioResources*, 2(2), 179-192.
- [14] Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C.G., Ogawa, H., and Kawasaki, N. 1998. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers*, 36(2-3), 89-104.
- [15] Oldak, D., Kaczmarek, H., Buffeteau, T., and Sourisseau, C. 2005. Photo- and biodegradation processes in polyethylene, cellulose and their blends studied by ATR-FTIR and Raman spectroscopies. *Journal of materials science*, 40 (16), 4189-4198.
- [16] Kaczmarek, H., & Oldak, D. 2006. The effect of UV-irradiation on composting of polyethylene modified by cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 91 (10), 2282-2291.
- [17] Abd El-Rehim, H. A., Hegazy, El-S. A., Ali, A. M., and Rabie, A. M. 2004. Synergistic effect of combining UV-sunlight-soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 547-556
- [7] Thakur, V.K., and Thakur, M.K. 2014. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, 109, 102- 117.
- [8] Guilbert, S., and Gontard, N. 2005. Agropolymers for edible and biodegradable films: review of agricultural polymeric materials, physical and mechanical characteristics, in "Innovations in food packaging", (Han, J.H., Ed.), pp. 263-276. Elsevier Academic Press.
- [9] Nishino, T. 2004. Natural fiber sources, in "Green Composites, Polymer Composites and the Environment", (Baillie, C., Ed.), pp.
- [10] Baker, A.M.M., and Mead, J. 2000. Thermoplastics, in "Modern Plastics Handbook", (Harper, C.A., Ed.), pp. 1.1-1.92, McGraw - Hill.
- [11] El-Hadi Abdel Ghaffar, A.M. 2002. Development of a biodegradable material based on poly (3-hydroxybutyrate) PHB. Dissertation, Ph.D Thesis. Martin-Luter University, Halle-Wittenberg.
- [12] Hodzic, A. 2004. Re-use, recycling and degradation of composites, in "Green Composites, Polymer Composites and the Eenvironment", (Baillie, C., Ed.), pp. 252-271, CRC Press.

Biodegradability property of a biocomposite based on polyethylene/cellulose

Tajeddin, B. ^{1*}

PhD in Packaging Engineering, Food Engineering and Post-Harvest Technology Research Department,
Agricultural Engineering Research Institute (AERI), Karaj, Iran

(Received: 94/6/7 Accepted: 94/9/16)

This article is part of a research in which the possibility of preparing and formulation a biocomposite based on cellulose, polyethylene (PE) and polyethylene glycol (PEG) was studied. Therefore, the cellulose was blended with two kinds of PE, LDPE and HDPE in different formulations using internal blending machine at 125 and 145 °C, respectively. The biodegradability of the obtained composites was investigated via soil burial test. Thus in the certain periods, soil buried samples were taken out of the soil, removed of the soil and weighed. Analysis of the weight changes of the soil buried samples showed that their weight loss had a reducing trend, which means the biodegradability and disintegration had occurred in the samples. Therefore, the LDPE and HDPE- cellulose composites showed the significant biodegradability properties that depending on the aim of the composites applications, this property of samples may be desirable or undesirable.

Key Words: Biocomposite, Biodegradability, Cellulose, Polyethylene, Soil burial test.

* Corresponding Author E-mail Address: behjattajeddin@gmail.com