

بهینه‌سازی اثرات غلظت نشاسته گرمانرم و گلیسرول بر خواص فیزیکومکانیکی آمیزه نشاسته گرمانرم/پلی‌لاکتیک اسید به روش سطح پاسخ

محمد رضا عبدالهی مقدم^۱، سید محمد علی رضوی^{۳*}، یوسف جهانی^۴

۱- دانش آموخته دکتری، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲- استادیار، گروه شیمی مواد غذایی، مؤسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد، ایران

۳- استاد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

* نویسنده مسئول (s.razavi@um.ac.ir)

۴- استاد، گروه پلاستیک، پژوهشکده فرایند پلیمرها، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۳/۱۳

واژه‌های کلیدی

بهینه‌یابی
پلی‌لاکتیک اسید
سطح پاسخ
فیزیکومکانیکی
نشاسته گرمانرم

آمیزه‌های نشاسته گرمانرم/پلی‌لاکتیک اسید به‌عنوان مواد کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر، قابلیت جایگزینی با پلیمرهای به‌دست‌آمده از منابع نفتی را برای کاربردهای بسته‌بندی و به‌ویژه تولید ظروف یک‌بار مصرف دارا می‌باشند. در پژوهش حاضر آمیزه‌های ذکر شده در حضور سازگارکننده به روش اختلاط مذاب تهیه شدند و تأثیر هم‌زمان فاکتورهای درصد وزنی نشاسته گرمانرم گندم در آمیزه در دامنه ۱۰ تا ۵۰ درصد و درصد وزنی گلیسرول در مخلوط با سوربیتول به‌عنوان نرم‌کننده نشاسته در دامنه صفر تا ۱۰۰ درصد بر مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و رطوبت تعادلی آمیزه‌ها، با انجام آزمایش‌هایی مطابق روش آماری سطح پاسخ بهینه‌یابی شد. مطابق نتایج به‌دست‌آمده، آمیزه با مقادیر درصد وزنی نشاسته گرمانرم گندم در آمیزه و درصد وزنی گلیسرول در مخلوط با سوربیتول به‌ترتیب برابر با ۳۴/۹ و ۲۸/۷ درصد، دارای مقادیر مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و رطوبت تعادلی به‌ترتیب برابر با ۲۸ مگاپاسکال، ۲۵/۵ ژول/متر و ۱۴/۳ درصد بود. آمیزه نشاسته گرمانرم/پلی‌لاکتیک اسید با مقادیر درصد وزنی نشاسته گرمانرم گندم در آمیزه و درصد وزنی گلیسرول در مخلوط با سوربیتول بهینه به‌ترتیب برابر با ۳۴/۹ و ۲۸/۷ درصد و با فاز نشاسته گرمانرم شامل ۳۵ درصد وزنی مخلوط نرم‌کننده با اکسترودر دوپیچ تهیه شد و مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و رطوبت تعادلی آن اندازه‌گیری شد. انحراف نسبی داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل‌های رگرسیونی برای مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و رطوبت تعادلی آمیزه به‌ترتیب برابر با ۴/۴، ۲/۴ و ۱۰/۶ درصد بود.

مقدمه

مصرف‌کننده را نام برد. توسعه روزافزون صنایع پتروشیمی و پیشرفت سریع فناوری‌های مربوط به تولید پلاستیک‌های صنعتی طی دهه‌های اخیر، موجب کاربرد هرچه بیشتر پلیمرهای سنتزی با منشأ نفتی در صنایع بسته‌بندی و به‌ویژه بسته‌بندی مواد غذایی شده است. اغلب پلیمرهای سنتزی با منشأ

از جمله اهداف بسته‌بندی مواد غذایی می‌توان جلوگیری از ضایعات و اتلاف مواد غذایی، ممانعت از تخریب توسط عوامل محیطی و عوامل فساد درونی و بیرونی، سهولت حمل‌ونقل، افزایش زمان ماندگاری و نیز نگهداری و عرضه آنها به‌صورت سالم به

یکبارمصرف بسته‌بندی مواد غذایی (Lorcks, 1998) و نیز فیلم‌های پلاستیکی مورد استفاده در کشاورزی (Mugnozza *et al.*, 2006) می‌باشند. محصولات بسته‌بندی ساخته‌شده از نشاسته گرمانرم با وجود دارا بودن ویژگی‌های مطلوبی چون خاصیت ممانعت‌کنندگی خوب در برابر عبور اکسیژن (Dole *et al.*, 2004)، زیست‌تخریب‌پذیری (Iovino *et al.*, 2008) و قابلیت کمپوست‌شدن (Lorcks, 1998)، نسبت به پلیمرهای سنتزی، دارای خواص مکانیکی ضعیف به‌ویژه مقاومت کششی^۴ و مدول الاستیک^۵ پایین و پایداری حرارتی کم (Arboleda *et al.*, 2015) بوده و به‌علاوه بسیار آبدوست می‌باشند (Teixeira *et al.*, 2009) که موجب حساسیت زیاد آنها به رطوبت و در نتیجه افت خواص مکانیکی و ممانعت‌کنندگی آنها در محیط‌های با رطوبت متوسط و بالا می‌شود (Yu *et al.*, 2009; Lu *et al.*, 2006). تدابیر اتخاذشده تاکنون برای رفع نواقص ذکرشده شامل اصلاح شیمیایی نشاسته، اختلاط مذاب نشاسته گرمانرم با پلیمرهای زیست‌تخریب‌ناپذیر با منشأ نفتی یا پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، تقویت آن با الیاف و بالاخره تهیه نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته گرمانرم می‌باشد (Zhang *et al.*, 2012). در این میان یکی از روش‌های بسیار توصیه‌شده برای بهبود خواص پلاستیک‌های بر پایه نشاسته گرمانرم و در عین حال حفظ خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری محصول نهایی، ترکیب کردن نشاسته گرمانرم با پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر سنتزی می‌باشد (Ren *et al.*, 2009; Huneault & Li, 2007). در میان انواع پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر سنتزی، پلی‌لاکتیک اسید^۶ به‌عنوان یک پلی‌استر زیستی آلیفاتیک که از بسپارش اسیدلاکتیک به‌عنوان یک منبع تجدیدپذیر به‌دست می‌آید با دارا بودن مقاومت کششی و مدول الاستیک بالا، فرایندپذیری حرارتی و خاصیت آب‌گریزی خوب و قیمت پایین‌تر بیشترین توجه را به خود برای اختلاط با پلیمرهای به‌دست‌آمده از منابع زیستی و کشاورزی جلب کرده است (Auras *et al.*, 2004).

نفتی، مانند پلی‌الفین‌ها^۱، پلی‌وینیل‌ها^۲، نایلون‌ها و غیره در برابر تخریب بیولوژیکی مقاوم می‌باشند و پیوندهای کربنی آنها توسط آنزیم‌های ریزجانداران شکسته نمی‌شوند. بنابراین تجمع و انباشته‌شدن ضایعات این پلاستیک‌ها، موجب آلوده‌شدن محیط‌زیست شده ضمن آنکه دفن آنها در خاک نیز باعث آلوده‌شدن خاک و آب‌های زیرزمینی می‌شود (Yokesahachart & Yoksan, 2011). از طرف دیگر منابع نفتی به‌عنوان مواد اولیه برای تهیه پلیمرهای سنتزی زیست‌تخریب‌ناپذیر، محدود و تجدیدناپذیر می‌باشند بنابراین یافتن منابع جایگزین تجدیدپذیر به‌عنوان مواد اولیه ساخت پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر برای کاربردهای مختلف و از جمله بسته‌بندی مواد غذایی از اهمیت روبه‌رشدی برخوردار شده و در سال‌های اخیر موضوع تحقیق‌های زیادی بوده است. در میان پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر حاصل از منابع زیستی، انواع نشاسته به‌دلیل فراوانی، سهولت تولید انبوه و ارزانی نسبی به‌عنوان ماده اولیه برای تهیه پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر مورد توجه زیادی واقع شده‌اند. نشاسته خالص خشک دارای دمای ذوب ۲۲۰-۲۴۰ درجه سانتی‌گراد یعنی بالاتر از دمای شروع تخریب آن (۲۲۰ درجه سانتی‌گراد) می‌باشد (Souza & Stepto, 2003; Andrade, 2002). بنابراین با فرایندهای معمول در صنایع پلیمری نمی‌توان از آن ماده بسته‌بندی تهیه کرد اما در مواردی به‌منظور پایین‌آوردن قیمت محصول و هم‌زمان افزایش زیست‌تخریب‌پذیری آن، به‌عنوان ماده پرکننده و یا تقویت‌کننده در تهیه مواد مرکب پلیمری استفاده شده است. نشاسته در حضور آب و یا مواد نرم‌کننده غیرفرار و تحت فرایندهای حرارتی و مکانیکی تبدیل به نشاسته گرمانرم^۳ می‌شود که با دارا شدن قابلیت شکل‌پذیری توسط حرارت می‌توان از آن در تولید انواع مواد بسته‌بندی و فیلم‌ها استفاده کرد. مواد بر پایه نشاسته گرمانرم جزء ارزان‌ترین مواد اولیه گرمانرم برای کاربردهای یکبارمصرف به‌ویژه برای تهیه ظروف

⁴ Tensile Strength, TS

⁵ Elastic Modulus, EM

⁶ Polylactic Acid, PLA

¹ Polyolefines

² Polyviniles

³ Thermoplastic Starch

دوپیچه تهیه‌کرده و تأثیر غلظت نشاسته گرمانرم ذرت (۳۰، ۴۵ و ۶۰ درصد وزنی مخلوط نشاسته گرمانرم ذرت و پلی‌لاکتیک اسید) و غلظت نانورس (۱، ۳ و ۵ قسمت در ۱۰۰ قسمت^۵ آمیزه) را بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت مورد مطالعه قرار دادند. درصد وزنی سوربیتول در نشاسته گرمانرم ذرت تهیه‌شده ۳۶ بود. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که برای هر غلظت نانورس، با افزایش درصد وزنی نشاسته گرمانرم ذرت، مقاومت کششی نانوکامپوزیت کاهش و مقاومت ضربه‌ای آن افزایش یافت. Zhang و همکاران (۲۰۱۲) آمیزه‌های پلی‌لاکتیک اسید نرم‌شده/نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی سازگار شده با ۱ قسمت در ۱۰۰ قسمت آمیزه، ماده توسعه‌دهنده زنجیر پلیمری تجاری با نام جانکرل و آمیزه‌های غیرسازگار را تهیه کرده و تأثیر نسبت‌های وزنی مختلف نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی را بر مقدار جذب رطوبت آمیزه‌ها مورد مطالعه قرار دادند. مطابق نتایج به‌دست‌آمده، برای تمام رطوبت‌های تعادلی، با افزایش نسبت وزنی نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی در آمیزه، مقدار جذب رطوبت تعادلی هر دو آمیزه سازگار و غیرسازگار افزایش یافت. در یک کار پژوهشی Li و Huneault (۲۰۱۱) آمیزه‌های نشاسته گرمانرم/پلی‌لاکتیک اسید غیرسازگار و آمیزه‌های سازگار شده با پلی‌لاکتیک اسید پیوندخورده با انیدرید مالئیک را با اکسترودر دوپیچه تهیه کرده و تأثیر نسبت وزنی سوربیتول به گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده برای نشاسته گرمانرم را بر خواص کششی آمیزه‌هایی با ۲۷ درصد وزنی نشاسته گرمانرم بررسی کردند. مطابق نتایج به‌دست‌آمده، مقاومت کششی و مدول کششی آمیزه‌ها (سازگار و غیرسازگار) با افزایش نسبت وزنی سوربیتول به گلیسرول، افزایش یافت. از آنجاکه در پژوهش‌های پیشین اثر هم‌زمان دو عامل یادشده بر خواص مورد نظر آمیزه، مورد بررسی قرار نگرفته است هدف اصلی از انجام این تحقیق، بهینه‌یابی تأثیر غلظت نشاسته گرمانرم در آمیزه و غلظت گلیسرول در مخلوط گلیسرول و سوربیتول بر مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها بود.

شکندگی، نداشتن گروه‌های جانبی فعال در زنجیر اصلی و زیست‌تخریب‌پذیری پایین نسبت به پلیمرهای زیستی نام برد به‌طوری‌که زیست‌تخریب‌پذیری درجه‌های مختلف آن از چند ماه تا دو سال می‌باشد (Nampoothiri *et al.*, 2010). اختلاط پلی‌لاکتیک اسید و نشاسته گرمانرم روش خوبی برای به‌دست‌آوردن ماده اولیه با خواص فیزیکی مکانیکی، زیست‌تخریب‌پذیری و قیمت مناسب برای کاربردهای بسته‌بندی می‌باشد. اما نشاسته گرمانرم آب‌دوست و پلی‌لاکتیک اسید آب‌گریز به دلیل تفاوت در ساختار و خواص شیمیایی، به لحاظ ترمودینامیکی امتزاج‌ناپذیر بوده و چسبندگی بین سطحی فازها در آمیزه آنها ضعیف می‌باشد (Wang *et al.*, 2007). پلی‌لاکتیک اسید پیوندخورده با انیدرید مالئیک^۱ به‌عنوان یک سازگارکننده واکنشگر به‌طور گسترده‌ای برای سازگار کردن آمیزه‌های غیرامتزاج‌پذیر پلی‌لاکتیک با سایر پلیمرها مورد استفاده واقع شده است. در این تحقیق، سازگارکننده پلی‌لاکتیک اسید پیوندخورده با انیدرید مالئیک طی فرایند اکستروژن واکنشی تهیه شد و از آن برای سازگار کردن آمیزه‌های نشاسته گرمانرم/پلی‌لاکتیک اسید استفاده شد. بسیاری از خواص مهم و کاربردی آمیزه ذکرشده از جمله خواص مکانیکی و ممانعتی در برابر نفوذ بخار آب می‌تواند متأثر از دو عامل غلظت نشاسته گرمانرم در آمیزه (CTPS)^۲ و غلظت گلیسرول در مخلوط گلیسرول و سوربیتول (CGLY)^۳ به‌عنوان نرم‌کننده برای فاز نشاسته گرمانرم باشد. تأثیر درصد وزنی نشاسته‌های گرمانرم ذرت و تاپیوکا^۴ (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی نسبت به کل آمیزه) بر خواص کششی آمیزه نشاسته گرمانرم/پلی‌لاکتیک اسید نرم‌شده توسط Phetwarotai و همکاران (۲۰۱۲) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که با افزایش درصد وزنی نشاسته گرمانرم (برای هر دو نشاسته گرمانرم) مقاومت کششی آمیزه کاهش یافت. Ebrahimi و همکاران (۲۰۱۶) نانوکامپوزیت نشاسته گرمانرم/پلی‌لاکتیک اسید/نانورس را با اکسترودر

^۱ PLA-g-MA

^۲ Concentration of Thermoplastic Starch

^۳ Concentration of Glycerol

^۴ Tapioca

^۵ Per Hundred, phr

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

نشاسته گندم طبیعی با محتوای رطوبت ۱۰ درصد از شرکت نشاسته ممتاز ایران خریداری شد. پلی‌لاکتیک اسید تجاری نوع 2003D¹ با محتوای L - لاکتیک اسید ۹۶ درصد (از نمایندگی شرکت نیچرورکس آمریکا) تهیه شد. گلیسرول با چگالی ۱/۲۶، جرم مولکولی ۹۲/۱ گرم بر مول، نقطه جوش ۲۹۰ درجه سانتی‌گراد و خلوص ۹۹ درصد و D-سوربیتول جامد با جرم مولکولی ۱۸۲/۱۷ گرم بر مول، نقطه ذوب ۹۵ درجه سانتی‌گراد، نقطه جوش ۲۹۰ درجه سانتی‌گراد و خلوص ۹۸ درصد به‌عنوان نرم‌کننده برای نشاسته از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. پلی‌لاکتیک اسید پیوندخورده با انیدرید مالئیک به‌عنوان سازگارکننده برای آمیزه‌ها با درجه پیوند ۱/۲ درصد به روش اکستروژن واکنشی تهیه شد. نیترات منیزیم از نوع تجاری با خلوص بالا برای آزمون تعیین مقدار جذب رطوبت تعادلی نمونه‌ها از فروشندگان داخلی تهیه شد.

روش تهیه نشاسته گرمانرم گندم

ابتدا نشاسته گندم در آون (مدل ممرت، ساخت آلمان) ۱۳۵ درجه سانتی‌گراد مجهز به سیستم چرخش هوای گرم به مدت ۲ ساعت خشک‌شده و پس از سرد شدن در خشکانه حاوی سیلیکاژل، مطابق فرمولاسیون‌های جدول (۱) با گلیسرول، سوربیتول و آبمقطر با نسبت وزنی نشاسته خشک:مخلوط گلیسرول و سوربیتول:آبمقطر برابر ۶۱/۷۵:۳۳/۲۵:۵ برای تهیه نشاسته‌های گرمانرم گندم با ۳۵ درصد وزنی نرم‌کننده، توسط دستگاه توربو میکسر (Papenmeier، ساخت آلمان) با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه به‌خوبی مخلوط شد. مخلوط به‌دست‌آمده به مدت ۲۴ ساعت در کیسه آلومینیومی به‌منظور نفوذ گلیسرول به درون گرانول‌های نشاسته نگهداری شد. به‌منظور تهیه نشاسته گرمانرم، مخلوط یادشده به‌طور دستی و به تدریج وارد ناحیه خوراک‌دهی اکسترودر دوپیچه همسوگرد (BrabenderDSE 20، ساخت آلمان) دارای عملکرد

با شرایط نمایه دمایی از ناحیه خوراک تا ناحیه قالب ۱۲۰-۱۳۰-۱۳۰-۱۴۰-۱۴۰-۱۳۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت ماردون‌های ۶۰ دور بر دقیقه شد. رشته نشاسته گرمانرم گندم خروجی از قالب (با قطر منفذ ۳ میلی‌متر) ضمن حرکت روی نوارنقاله توسط دمنده هوا خشک‌شده و پس از خشک شدن در آون ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت، توسط گرانول‌ساز (Brabender، ساخت آلمان) تبدیل به گرانول شد.

روش تهیه آمیزه‌های سازگار نشاسته گرمانرم گندم/پلی‌لاکتیک اسید

ابتدا گرانول‌های پلی‌لاکتیک اسید، نشاسته گرمانرم گندم و پلی‌لاکتیک اسید پیوندخورده با انیدرید مالئیک به‌ترتیب در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت، ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت و تحت خلأ در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت خشک شدند. آنگاه برای تهیه آمیزه‌ها مطابق فرمولاسیون‌های جدول (۱)، اجزاء خشک‌شده آمیزه مربوطه به‌طور دستی با هم مخلوط‌شده و به تدریج وارد ناحیه خوراک‌دهی اکسترودر دارای عملکرد با شرایط نمایه دمایی از ناحیه خوراک تا ناحیه قالب ۱۶۵-۱۷۳-۱۸۰-۱۸۰-۱۷۳-۱۶۵ درجه سانتی‌گراد و سرعت ماردون‌های ۴۵ دور بر دقیقه شدند. آمیزه رشته‌ای خروجی از قالب ضمن حرکت روی نوارنقاله توسط دمنده هوا خشک‌شده و سپس توسط گرانول‌ساز تبدیل به گرانول شد. مقدار لازم از گرانول‌ها درون قالب‌هایی به ابعاد داخلی ۲۰۰×۲۰۰ میلی‌متر و ضخامت‌های مختلف قرار گرفته و آنگاه با دستگاه مینی‌پرس دستی (Tokyo, Toyoseiki Press)، ساخت ژاپن) به مدت ۳ دقیقه در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد پیش‌گرم و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در همان دما و فشار ۲۰ مگاپاسکال گرم‌شده و پس از سرد شدن با پرس سرد اتوماتیک تا دمای محیط، ورق‌های به‌دست‌آمده توسط کاتر از قالب جدا شدند. نمونه‌ها برای انجام آزمون‌های مختلف از ورق‌های یادشده جدا شدند. در جدول (۱)؛ CTPS، درصد وزنی نشاسته گرمانرم گندم در مخلوط با پلی‌لاکتیک اسید و GCLY، درصد وزنی گلیسرول در مخلوط با سوربیتول می‌باشد.

¹ Ingeo™ biopolymer 2003D, NatureWorks LLC, USA

جدول ۱ - فرمولاسیون‌های آمیزه‌های نشاسته گرمانرم گندم/پلی‌لاکتیک اسید با فاز نشاسته گرمانرم گندم تهیه شده با گلیسرول یا سوربیتول یا مخلوط آنها

| PLA-g-MA (در ۱۰۰ قسمت) | CGLY (درصد) | CTPS (درصد) | کد نمونه | شماره آزمایش |
|---------------------------|----------------|----------------|------------------|--------------|
| ۴ | ۵۰/۰ | ۱۰/۰ | CTPS10CGLY50 | ۱ |
| ۴ | ۵۰/۰ | ۳۰/۰ | CTPS30CGLY50 | ۲ |
| ۴ | ۱۰۰/۰ | ۳۰/۰ | CTPS30CGLY100 | ۳ |
| ۴ | ۵۰/۰ | ۵۰/۰ | CTPS50CGLY50 | ۴ |
| ۴ | ۱۴/۶ | ۱۵/۹ | CTPS15.9CGLY14.6 | ۵ |
| ۴ | ۱۴/۶ | ۴۴/۱ | CTPS44.1CGLY14.6 | ۶ |
| ۴ | ۵۰/۰ | ۳۰/۰ | CTPS30CGLY50 | ۷ |
| ۴ | ۸۵/۳ | ۱۵/۹ | CTPS15.9CGLY85.3 | ۸ |
| ۴ | ۵۰/۰ | ۳۰/۰ | CTPS30CGLY50 | ۹ |
| ۴ | ۰/۰ | ۳۰/۰ | CTPS30CGLY0 | ۱۰ |
| ۴ | ۸۵/۳ | ۴۴/۱ | CTPS44.1CGLY85.3 | ۱۱ |

اندازه‌گیری مقاومت کششی نمونه‌ها

مقاومت کششی نمونه‌های آمیزه‌ها با استفاده از دستگاه تست کشش و فشار^۱ (مدل Santa STM-20، ساخت ایران) و مطابق با استاندارد شماره D638-02a (ASTM, 2000) اندازه‌گیری شد. ۵ نمونه به شکل دمبل از هر ورق (با ابعاد ۲۰۰×۲۰۰×۳ میلی‌متر) پانچ‌شده و نمونه‌ها در رطوبت و دمای موردنظر (رطوبت نسبی ۵۳ درصد و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۴۸ ساعت مشروط‌شده و خواص کششی آنها را در دمای محیط اندازه‌گیری و پس از رسم منحنی تنش - کرنش، مقادیر مقاومت کششی تعیین و میانگین مقادیر کششی به‌دست‌آمده گزارش شد. از لودسل^۲ ۵۰۰۰ نیوتن برای دستگاه استفاده شد و فاصله دو فک ۶۵ میلی‌متر و سرعت حرکت فک بالایی در ۵ میلی‌متر بر دقیقه تنظیم شد.

اندازه‌گیری مقاومت ضربه‌ای نمونه‌ها

مقاومت ضربه‌ای ایزود شکافدار نمونه‌های آمیزه‌ها با دستگاه اندازه‌گیری مقاومت ضربه‌ای از نوع پاندولی (مدل ۵۱۰۲، شرکت زویک، ساخت آلمان) و مطابق با استاندارد شماره D256-10e1 (ASTM, 2010) و روی نمونه‌هایی به ابعاد ۶۳/۵×۱۲/۷×۳ میلی‌متر اندازه‌گیری شد. آزمون در ۵ تکرار انجام شد و

میانگین مقادیر به‌دست‌آمده به‌عنوان مقاومت ضربه‌ای ایزود شکافدار هر نمونه گزارش شد.

اندازه‌گیری مقدار جذب رطوبت تعادلی نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری مقدار جذب رطوبت نمونه‌ها ابتدا از هر ورق (با ضخامت ۰/۵ میلی‌متر) ۳ نمونه به ابعاد ۲۰×۲۰ میلی‌متر بریده شد. آنگاه نمونه‌ها در خشکانه حاوی محلول اشباع نمک نیترات منیزیم که رطوبت نسبی ۵۳ درصد در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ایجاد می‌کند قرار داده شدند (Spiess & Wolf, 1983). سپس خشکانه به مدت ۷ روز درون انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. نمونه‌ها پس از رسیدن به تعادل رطوبتی، از خشکانه خارج شده و پس از برطرف کردن رطوبت سطحی، بلافاصله با ترازوی با دقت ۰/۰۰۰۱ وزن شده (W) و سپس برای تبخیر رطوبت جذب‌شده، به مدت ۲۴ ساعت درون آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و پس از بیرون آوردن از آون به مدت ۱ ساعت درون خشکانه حاوی سیلیکاژل در دمای محیط سردشده و بلافاصله با ترازوی با دقت ۰/۰۰۰۱ وزن شدند (W₀). مقدار جذب رطوبت تعادلی نمونه‌ها (M) از رابطه (۱) به‌دست‌آمده و میانگین‌ها گزارش شد.

رابطه (۱)

$$M = \left(\frac{W - W_0}{W_0} \right) \times 100$$

¹ Universal Test Machine

² Load Cell

تجزیه و تحلیل آماری

بررسی تأثیر هم‌زمان دو تیمار درصد وزنی نشاستهٔ گرمانرم گندم در مخلوط با PLA در دامنهٔ ۱۰ تا ۵۰ و درصد وزنی گلیسرول در مخلوط با سوربیتول در دامنهٔ صفر تا ۱۰۰ بر مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و مقدار جذب رطوبت آمیزه‌های سازگار شدهٔ نشاستهٔ گرمانرم گندم/پلی‌لاکتیک اسید (PLA/TPS)^۱ برای تعیین مقادیر بهینهٔ تیمارها، با روش آماری سطح پاسخ (RSM)^۲ و در قالب طرح مرکب مرکزی^۳ با ۳ تکرار انجام و سطوح تیمارها تعیین شدند. برازش داده‌ها توسط معادلهٔ رگرسیونی چندجمله‌ای درجهٔ دوم (رابطهٔ ۲) انجام شد.

رابطهٔ (۲)

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j$$

در رابطهٔ (۲)، β_0 ، β_i ، β_{ii} و β_{ij} به ترتیب عرض از مبدأ (ضریب ثابت)، ضریب رگرسیونی خطی فاکتور (تیمار) X_i ، ضریب رگرسیونی درجهٔ دوم فاکتور X_i ،

ضریب رگرسیونی خطی اثر متقابل فاکتور X_i و X_j متغیرهای مستقل می‌باشند. تجزیه و تحلیل داده‌ها، رسم نمودارهای سطح پاسخ و بهینه‌یابی تیمارهای یادشده، با نرم‌افزار مینی‌تب نسخهٔ ۱۶ صورت گرفت.

نتایج و بحث

برای دو متغیر مستقل درصد وزنی نشاستهٔ گرمانرم گندم در مخلوط آن با پلی‌لاکتیک اسید و درصد وزنی گلیسرول در مخلوط آن با سوربیتول، سطوح متغیرهای مستقل کددار (به ترتیب X_1 و X_2) و بدون کد (به ترتیب CGLY و CTPS) تعیین شده توسط روش سطح پاسخ و نیز داده‌های آزمایشگاهی^۳ متغیر وابسته شامل مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها در جدول (۲) آورده شده است. همچنین ضرایب رگرسیونی اثرات خطی، اثرات درجه‌دو و اثرات خطی متقابل متغیرهای مستقل بر متغیرهای وابسته و معنی‌داری آنها حاصل از برازش مدل رگرسیونی درجه‌دو (رابطهٔ ۲) بر داده‌های آزمایشگاهی در جدول (۳) آورده شده است.

جدول ۲ - سطوح متغیرهای مستقل کددار و بدون کد و داده‌های آزمایشگاهی متغیرهای وابسته

| شمارهٔ آزمایش | متغیرهای کددار | | متغیرهای بدون کد | | متغیرهای وابسته | |
|---------------|----------------|--------|------------------|-------------|-------------------------|-----------------------------|
| | X_2 | X_1 | CGLY (درصد) | CTPS (درصد) | مقاومت کششی (مگاپاسکال) | مقاومت ضربه‌ای (ژول بر متر) |
| ۱ | ۱ | ۱ | ۸۵/۳ | ۴۴/۱ | ۲۰/۶ | ۲۸/۳ |
| ۲ | ۰ | ۰ | ۵۰/۰ | ۳۰/۰ | ۳۰/۳ | ۲۵/۰ |
| ۳ | ۰ | ۰ | ۵۰/۰ | ۳۰/۰ | ۳۱/۷ | ۲۴/۸ |
| ۴ | -۱/۴۱۴ | ۰ | ۰/۰ | ۳۰/۰ | ۳۱/۵ | ۲۳/۶ |
| ۵ | ۰ | ۰ | ۵۰/۰ | ۳۰/۰ | ۳۱/۱ | ۲۴/۳ |
| ۶ | -۱ | -۱ | ۱۴/۶ | ۱۵/۹ | ۴۳/۴ | ۲۰/۵ |
| ۷ | ۱ | -۱ | ۸۵/۳ | ۱۵/۹ | ۳۹/۱ | ۲۲/۱ |
| ۸ | ۰ | ۱/۴۱۴ | ۵۰/۰ | ۵۰/۰ | ۱۸/۱ | ۲۸/۸ |
| ۹ | ۱/۴۱۴ | ۰ | ۱۰۰/۰ | ۳۰/۰ | ۲۹/۵ | ۲۴/۹ |
| ۱۰ | -۱ | ۱ | ۱۴/۶ | ۴۴/۱ | ۲۱/۰ | ۲۷/۹ |
| ۱۱ | ۰ | -۱/۴۱۴ | ۵۰/۰ | ۱۰/۰ | ۴۳/۳ | ۲۱/۲ |

^۱ Poly(lactic Acid)/Thermoplastic Starch

^۲ Respond surface methodology

^۳ Central composite design

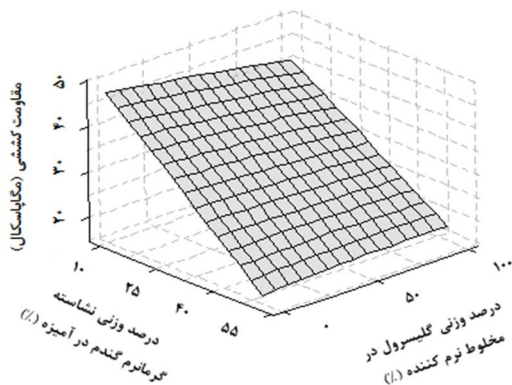
جدول ۳ - ضرایب رگرسیون اثرات خطی، اثرات درجه دو و اثرات متقابل متغیرهای مستقل بر متغیرهای وابسته و معنی‌داری آنها

| نماد ضرایب | مقاومت کششی | | مقاومت ضربه‌ای | | جذب رطوبت تعادلی | |
|--------------|--------------|-------|----------------|-------|------------------|-------|
| | ضریب رگرسیون | P | ضریب رگرسیون | P | ضریب رگرسیون | P |
| β_0 | ۳۱/۰۳۳۳ | - | ۲۴/۷۰ | - | ۱۲/۸۰ | - |
| β_1 | -۹/۵۶۷۳ | ۰/۰۰۳ | ۳/۰۴ | ۰/۰۰۹ | ۶/۳۱ | ۰/۰۰۵ |
| β_2 | -۰/۹۴۱۱ | ۰/۰۴۸ | ۰/۴۸ | ۰/۰۴۴ | ۱/۵۹ | ۰/۰۰۲ |
| β_{11} | -۰/۰۶۰۴ | ۰/۸۹۴ | ۰/۱۷ | ۰/۴۶۶ | ۰/۹۲ | ۰/۰۳۹ |
| β_{22} | -۰/۱۶۰۴ | ۰/۷۲۵ | -۰/۲۱ | ۰/۳۷۹ | ۰/۵۲ | ۰/۱۷۹ |
| β_{12} | ۰/۹۷۵۰ | ۰/۱۱۵ | -۰/۳۰ | ۰/۲۹۱ | ۰/۱۳ | ۰/۷۶۴ |

رابطه (۴)

$$Y_1 = 31.0333 - 9.5673X_1 - 0.9411X_2$$

نمودار سطح پاسخ اثر هم‌زمان CGLY و CTPS بر مقاومت کششی در شکل (۱) نشان داده شده است. باتوجه به شکل (۱) در هر مقدار CGLY، با افزایش CTPS مقاومت کششی آمیزه سازگار به شدت کاهش یافت، به طوری که آمیزه با CTPS و CGLY به ترتیب برابر با ۱۰ و ۵۰ درصد دارای مقاومت کششی برابر با ۴۳/۳ مگاپاسکال و آمیزه با CTPS و CGLY به ترتیب برابر با ۵۰ و ۵۰ درصد دارای کمترین مقدار مقاومت کششی و برابر با ۱۸/۱ مگاپاسکال بود. باتوجه به این که نشاسته گرمانرم گندم (شامل ۳۵ درصد وزنی نرم‌کننده) با مقاومت کششی حدود ۱ مگاپاسکال دارای نرمی و انعطاف بسیار بیشتری نسبت به پلی‌لاکتیک اسید با مقاومت کششی حدود ۶۰ مگاپاسکال می‌باشد بنابراین منطقی است که افزایش CTPS، منجر به کاهش قابل توجه مقاومت کششی آمیزه شد.



شکل ۱ - نمودار سطح پاسخ اثر هم‌زمان درصد وزنی نشاسته گرمانرم گندم در مخلوط آن با پلی‌لاکتیک اسید (CTPS) و درصد وزنی گلیسرول در مخلوط آن با سوربیتول (CGLY) بر مقاومت کششی آمیزه‌ها

بررسی تأثیر هم‌زمان CGLY و CTPS بر مقاومت کششی آمیزه‌ها

نتایج جدول (۳) نشان می‌دهد که اثرات خطی CTPS و CGLY بر مقاومت کششی آمیزه‌ها در سطح احتمال ۵ درصد معنی‌دار بودند ($P < 0.05$) در حالی که اثرات درجه دو و اثر خطی متقابل آنها بر مقاومت کششی با اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار نبودند ($P > 0.05$). علاوه بر این، در حالی که مقادیر ضریب رگرسیون اثر خطی CTPS و CGLY بر مقاومت کششی (به ترتیب -۹/۵۶۷۳ و -۰/۹۴۱۱) بیانگر تأثیرپذیری معکوس مقاومت کششی از دو فاکتور یادشده بود، اثر فاکتور CTPS بر مقاومت کششی نسبت به اثر CGLY بر آن بسیار شدیدتر بود. همچنین معنی‌دار نبودن اثر خطی متقابل دو فاکتور بر مقاومت کششی، نشان‌دهنده عدم وجود اثر رابطه خطی توأم بین دو فاکتور یادشده بر مقاومت کششی بود. مقادیر ضریب تبیین^۱ و ضریب تبیین تطبیق‌یافته^۲ و نیز مقدار عدم برازش^۳ مدل رگرسیونی درجه دو برای مقاومت کششی به ترتیب برابر ۰/۹۹۳، ۰/۹۸۶ و ۰/۲۶۸ بودند که نشان از مناسب بودن مدل رگرسیونی درجه دو به دست آمده برای پیش‌بینی اثرات متغیرهای مستقل بر مقاومت کششی داشت. مدل فوق برای مقاومت کششی با رابطه (۳) بیان می‌شود.

رابطه (۳)

$$Y_1 = 31.0333 - 9.5673X_1 - 0.9411X_2 - 0.0604X_1^2 - 0.1604X_2^2 + 0.9750X_1X_2$$

در رابطه (۳)، با حذف جملات غیرمعنی‌دار رابطه

(۴) برای آن به دست می‌آید.

^۱ R-squared, R^2

^۲ R^2 (adj)

^۳ Lack of Fit

یافت، به طوری که آمیزه‌های غیرسازگار با فاز نشاسته‌گرمانرم تهیه‌شده با سوربیتول و گلیسرول، به ترتیب دارای مقاومت کششی برابر با ۵۸ مگاپاسکال و ۴۶/۵ مگاپاسکال و آمیزه‌های سازگار با فاز نشاسته‌گرمانرم تهیه‌شده با سوربیتول و گلیسرول، به ترتیب دارای مقاومت کششی برابر با ۶۱ مگاپاسکال و ۵۲ مگاپاسکال بودند.

بررسی تأثیر هم‌زمان CGLY و CTPS بر مقاومت ضربه‌ای آمیزه‌ها

نتایج جدول (۳) نشان می‌دهد که اثرات خطی CTPS و CGLY بر مقاومت ضربه‌ای آمیزه‌ها در سطح احتمال ۵ درصد معنی‌دار بودند ($P < 0.05$)، درحالی‌که اثرات درجه‌دو و اثر خطی متقابل آنها بر مقاومت ضربه‌ای با اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار نبودند ($P > 0.05$). علاوه بر این، درحالی‌که مقادیر ضریب رگرسیون اثر خطی CTPS و CGLY بر مقاومت ضربه‌ای (به ترتیب ۳/۰۴ و ۰/۴۸) بیانگر تأثیرپذیری مستقیم مقاومت ضربه‌ای آمیزه‌ها از دو فاکتور یادشده بود، اثر فاکتور CTPS بر مقاومت ضربه‌ای نسبت به اثر CGLY بر آن بارزتر بود. همچنین معنی‌دار نبودن اثر خطی متقابل دو فاکتور بر مقاومت ضربه‌ای، نشان‌دهنده عدم وجود اثر رابطه خطی توأم بین دو فاکتور یادشده بر مقاومت ضربه‌ای بود.

مقادیر ضریب تبیین و ضریب تبیین تطبیق‌یافته و نیز مقدار عدم برازش مدل رگرسیونی برای مقاومت ضربه‌ای به ترتیب برابر ۰/۹۸۴، ۰/۹۶۷ و ۰/۲۸۶ بودند که بیانگر مناسب بودن مدل رگرسیونی درجه‌دو به دست‌آمده برای پیش‌بینی اثرات متغیرهای مستقل بر مقاومت ضربه‌ای بود. مدل فوق برای مقاومت ضربه‌ای با رابطه (۵) بیان می‌شود.

رابطه (۵)

$$Y_2 = 24.7000 + 3.0435X_1 + 0.4798X_2 + 0.1688X_1^2 - 0.2063X_2^2 - 0.3000X_1X_2$$

در رابطه (۵)، با حذف جملات غیرمعنی‌دار، رابطه

(۶) برای آن به دست می‌آید.

رابطه (۶)

$$Y_2 = 24.7000 + 3.0435X_1 + 0.4798X_2$$

Huneault و Li (۲۰۰۷) خواص آمیزه‌های نشاسته‌گرمانرم گندم/پلی‌لاکتیک اسید سازگار شده با پلی‌لاکتیک اسید پیوندخورده با انیدرید مالئیک و دارای فاز نشاسته‌گرمانرم شامل ۳۶ درصد وزنی گلیسرول را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج به دست‌آمده نشان داد که با افزایش محتوای نشاسته‌گرمانرم آمیزه‌ها، مقاومت کششی آنها به طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش یافت، به طوری که مقاومت کششی آمیزه با ۲۷/۵ درصد وزنی نشاسته‌گرمانرم برابر ۴۵ مگاپاسکال و آمیزه با ۸۰ درصد وزنی نشاسته‌گرمانرم برابر ۱۲ مگاپاسکال بود. در این زمینه نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران منتشر شده است (Li & Huneault, 2011; Ebrahim *et al.*, 2016). همچنین در هر مقدار CTPS (به استثناء آمیزه شماره ۳)، کاهش جزئی در مقاومت کششی آمیزه سازگار با افزایش CGLY مشاهده شد، به طوری که آمیزه با CTPS و CGLY به ترتیب برابر با ۳۰ درصد و صفر درصد دارای مقاومت کششی برابر با ۳۱/۵ مگاپاسکال و آمیزه با CTPS و CGLY به ترتیب برابر با ۳۰ درصد و ۱۰۰ درصد دارای مقاومت کششی برابر با ۲۹/۵ مگاپاسکال بود. باتوجه به شباهت ساختاری و سازگاری بیشتر نرم‌کننده گلیسرول نسبت به نرم‌کننده سوربیتول به نشاسته‌گندم، نشاسته‌های گرمانرم تهیه‌شده با گلیسرول دارای مقاومت کششی کمتری نسبت به نشاسته‌های گرمانرم تهیه‌شده با سوربیتول در محتوای نرم‌کننده یکسان می‌باشند (Yang *et al.*, 2015; Sanyang *et al.*, 2006)، بنابراین افزایش CGLY در فاز نشاسته‌گرمانرم آمیزه‌ها می‌تواند منجر به کاهش مقاومت کششی فاز TPS و متعاقباً کاهش مقاومت کششی آمیزه شود.

تأثیر نسبت وزنی سوربیتول به گلیسرول به عنوان نرم‌کننده برای نشاسته‌گرمانرم بر خواص کششی آمیزه‌های سازگار و غیرسازگار نشاسته‌گرمانرم/پلی‌لاکتیک اسید با ۲۷ درصد وزنی نشاسته‌گرمانرم در آمیزه و فاز نشاسته‌گرمانرم دارای ۳۶ درصد وزنی نرم‌کننده، توسط Li و Huneault (۲۰۱۱) مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج به دست‌آمده، مقاومت کششی آمیزه‌ها (سازگار و غیرسازگار) با افزایش نسبت وزنی گلیسرول به سوربیتول کاهش

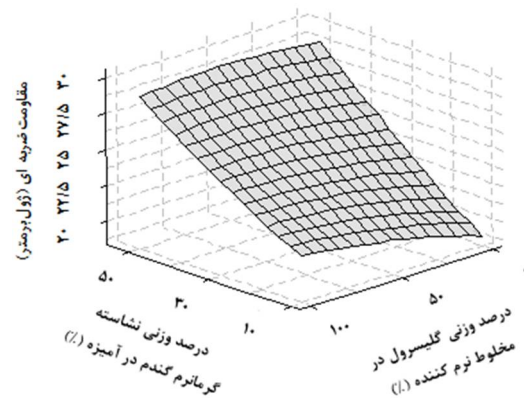
درصد وزنی نشاسته‌گرمانرم ذرت (تهیه‌شده با ۳۶ درصد وزنی سوربیتول) در نانوکامپوزیت، برای هر غلظت نانورس، مقاومت ضربه‌ای نانوکامپوزیت افزایش یافت، به طوری که نانوکامپوزیت با ۳۰ درصد وزنی نشاسته‌گرمانرم دارای مقاومت ضربه‌ای برابر با ۳۱/۵ ژول بر متر و نانوکامپوزیت با ۶۰ درصد وزنی نشاسته‌گرمانرم دارای مقاومت ضربه‌ای برابر با ۳۶/۵ ژول بر متر بود. نتایج مشابهی توسط Zhang و همکاران (۲۰۰۹) برای تأثیر افزایش غلظت نشاسته‌استیل‌گرمانرم بر مقاومت ضربه‌ای آمیزه آن با پلی‌لاکتیک اسید گزارش شد.

بررسی تأثیر هم‌زمان CGLY و CTPS بر مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها

همان‌طور که از نتایج جدول (۳) مشاهده می‌شود اثرات خطی فاکتورهای CTPS و CGLY و نیز اثر درجه‌دو CTPS بر مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها در سطح احتمال ۵ درصد معنی‌دار بودند ($P < 0.05$)، در صورتی که اثر درجه‌دو فاکتور CGLY و اثر خطی متقابل دو فاکتور یادشده بر مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها با اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار نبودند ($P > 0.05$). علاوه بر این، در حالی که مقادیر ضریب رگرسیون اثر خطی CTPS و CGLY و اثر درجه‌دو CTPS بر مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها (به ترتیب ۶/۲۱، ۱/۵۹ و ۰/۹۲) بیانگر تأثیرپذیری مستقیم مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها از آنها بود، اثر خطی فاکتور CTPS بر مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها مشهودتر از اثر خطی فاکتور CGLY و نیز اثر درجه‌دو CTPS بر آن بود. همچنین معنی‌دار نبودن اثر خطی متقابل دو فاکتور بر مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها، بیانگر عدم وجود اثر رابطه خطی توأم بین دو فاکتور یادشده بر مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها بود.

مقادیر ضریب تبیین و ضریب تبیین تطبیق‌یافته و نیز مقدار عدم برازش مدل رگرسیونی برای مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها به ترتیب برابر ۰/۹۹۱، ۰/۹۸۲ و ۰/۱۹۶ بودند که مناسب بودن مدل رگرسیونی درجه‌دو به‌دست‌آمده برای پیش‌بینی اثرات متغیرهای مستقل بر مقدار جذب رطوبت تعادلی

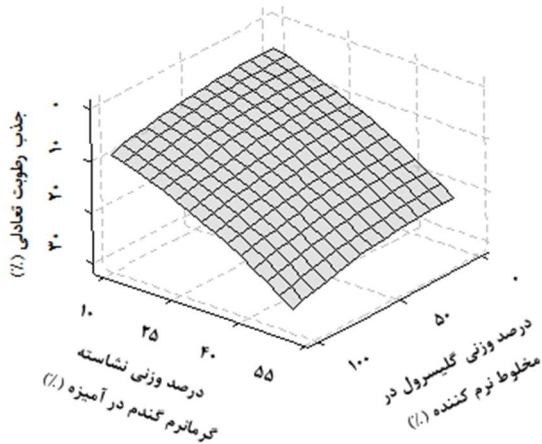
نمودار سطح پاسخ اثر هم‌زمان CGLY و CTPS بر مقاومت ضربه‌ای در شکل (۲) نشان داده شده است. باتوجه به شکل (۲) افزایش هر دو فاکتور CTPS و CGLY، موجب افزایش مقاومت ضربه‌ای آمیزه‌سازگار شد، به طوری که آمیزه با CTPS و CGLY به ترتیب برابر با ۱۰ و ۵۰ درصد دارای مقاومت ضربه‌ای برابر با ۲۱/۲ ژول بر متر و آمیزه با CTPS و CGLY به ترتیب برابر با ۵۰ و ۵۰ درصد دارای بیشترین مقدار مقاومت ضربه‌ای و برابر با ۲۸/۸ ژول بر متر بود. همچنین آمیزه با CTPS و CGLY به ترتیب برابر با ۳۰ و صفر درصد دارای مقاومت ضربه‌ای برابر با ۲۳/۶ ژول بر متر و آمیزه با CTPS و CGLY به ترتیب برابر با ۳۰ و ۱۰۰ درصد دارای مقاومت ضربه‌ای برابر با ۲۴/۹ ژول بر متر بود. ملاحظه می‌شود که اثر افزایش CTPS بر افزایش مقاومت ضربه‌ای آمیزه مشهودتر از اثر افزایش CGLY بر افزایش مقاومت ضربه‌ای آن بود. از آنجاکه نشاسته‌گرمانرم گندم جزء نرم‌تر و گرانبه‌تر آمیزه می‌باشد، بنابراین افزایش غلظت آن در آمیزه و یا افزایش غلظت گلیسرول در مخلوط نرم‌کننده می‌تواند منجر به کاهش شکنندگی و جذب بیشتر انرژی ضربه توسط آمیزه شده و در نتیجه افزایش مقاومت ضربه‌ای آمیزه را در پی داشته باشد.



شکل ۲ - نمودار سطح پاسخ اثر هم‌زمان درصد وزنی نشاسته‌گرمانرم گندم در مخلوط آن با پلی‌لاکتیک اسید (CTPS) و درصد وزنی گلیسرول در مخلوط آن با سوربیتول (CGLY) بر مقاومت ضربه‌ای آمیزه‌ها

Ebrahimi و همکاران (۲۰۱۶) نشان دادند که در نانوکامپوزیت‌های نشاسته‌گرمانرم/پلی‌لاکتیک اسید/نانورس تهیه‌شده با اکسترودر دوپیچه، با افزایش

مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه با افزایش CGLY باشد (Li & Huneault, 2011; Muller *et al.*, 2013; Sanyang *et al.*, 2015).



شکل ۳ - نمودار سطح پاسخ اثر هم‌زمان درصد وزنی نشاسته^۱ گرمانرم گندم در مخلوط آن با پلی‌لاکتیک اسید (CTPS) و درصد وزنی گلیسرول در مخلوط آن با سوربیتول (CGLY) بر مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها

بهبه‌یابی CGLY و CTPS در آمیزه‌های نشاسته^۱ گرمانرم/پلی‌لاکتیک اسید

سطوح بهینه برای متغیرهای مستقل CTPS و CGLY باتوجه به مقادیر مطلوب و هدف متغیرهای وابسته با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب نسخه ۱۶ تعیین شدند که نمودار و مقادیر مربوطه در شکل (۴) آورده شده است. باتوجه به کاربرد مدنظر آمیزه نشاسته^۱ گرمانرم/پلی‌لاکتیک اسید به‌عنوان ماده اولیه جایگزین انواع پلی‌استایرن برای ساخت ظروف یک‌بارمصرف کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر، مقادیر مطلوب و هدف مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه به ترتیب ۲۸ مگاپاسکال، ۲۶ ژول بر متر و حداقل مقدار در نظر گرفته شدند. پلی‌استایرن معمولی^۱ و پلی‌استایرن مقاوم به ضربه^۲ دو نوع پلی‌استایرن پرمصرف برای ساخت ظروف یک‌بارمصرف با مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و افزایش طول تا نقطه پارگی به ترتیب برابر ۲۴/۸-۵۲/۷ مگاپاسکال، ۱۱/۲-۲۴/۵ ژول بر متر و ۴-۱ درصد و

آمیزه‌ها را نشان داد. مدل فوق برای مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها با رابطه (۷) بیان می‌شود. رابطه (۷)

$$Y_3 = 12.8000 + 6.2091X_1 + 1.5860X_2 + 0.9188X_1^2 + 0.5188X_2^2 + 0.1250X_1X_2$$

در رابطه (۷)، با حذف جمله‌های غیرمعنی‌دار، رابطه (۸) برای آن به دست می‌آید.

رابطه (۸)

$$Y_3 = 12.8000 + 6.2091X_1 + 1.5860X_2 + 0.9188X_1^2$$

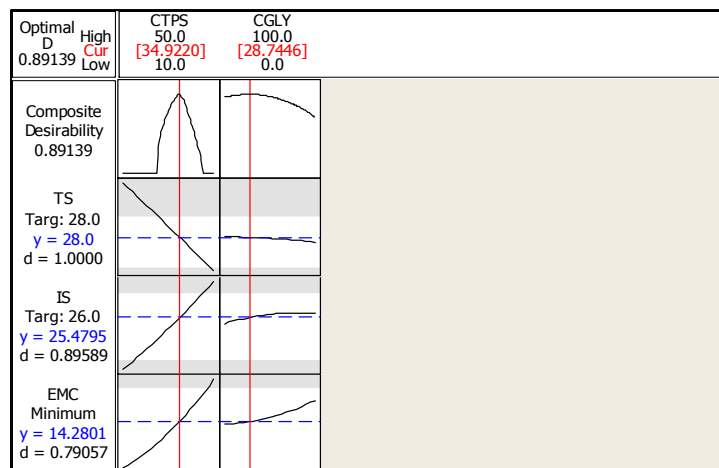
شکل (۳) نمودار سطح پاسخ اثر هم‌زمان CTPS و CGLY بر مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها را نشان می‌دهد. باتوجه به شکل فوق افزایش هر دو فاکتور CGLY و CTPS، موجب افزایش مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه سازگار شد، به طوری که آمیزه با CTPS و CGLY به ترتیب برابر با ۱۰ و ۵۰ درصد دارای مقدار جذب رطوبت تعادلی برابر با ۶/۳ درصد و آمیزه با CTPS و CGLY به ترتیب برابر با ۵۰ و ۵۰ درصد دارای بیشترین مقدار جذب رطوبت تعادلی و برابر با ۲۴/۱ درصد بود. همچنین آمیزه با CTPS و CGLY به ترتیب برابر با ۳۰ و صفر درصد دارای مقدار جذب رطوبت تعادلی برابر با ۱۲ درصد و آمیزه با CTPS و CGLY به ترتیب برابر با ۳۰ و ۱۰۰ درصد دارای مقدار جذب رطوبت تعادلی برابر با ۱۶/۸ درصد بود. ملاحظه می‌شود که اثر افزایش CTPS بر افزایش مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه مشهودتر از اثر افزایش CGLY بر افزایش مقدار جذب رطوبت تعادلی آن بود. ویژگی ذاتی آب‌دوست بودن نشاسته^۱ گرمانرم گندم، موجب می‌شود که با افزایش CTPS، مقدار جذب رطوبت تعادلی آمیزه افزایش یابد و از سوی دیگر قطبیت بیشتر سوربیتول از گلیسرول (سوربیتول دارای ۶ گروه هیدروکسیل در مولکول و گلیسرول دارای ۳ گروه هیدروکسیل در مولکول می‌باشد)، که باعث برهم‌کنش‌های قوی‌تر سوربیتول - نشاسته نسبت به گلیسرول - نشاسته می‌شود، می‌تواند باعث جذب رطوبت کمتر نشاسته^۱ گرمانرم تهیه‌شده با سوربیتول از نشاسته^۱ گرمانرم تهیه‌شده با گلیسرول شده که این به نوبه خود می‌تواند دلیلی برای افزایش

^۱ General Purpose Polystyrene, GPPS

^۲ High Impact Polystyrene, HIPS

متغیرهای مستقل CGLY و CTPS به ترتیب برابر ۳۴/۹ و ۲۸/۷ درصد و مقادیر پیش‌بینی شده برای مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و مقدار جذب رطوبت تعادلی به ترتیب برابر ۲۸ مگاپاسکال، ۲۵/۵ ژول برمتر و ۱۴/۳ درصد بود.

۲۷-۶۳ ژول برمتر و ۱۵۰-۶۴ مگاپاسکال، ۱۸/۳-۲۸/۳ درصد می‌باشند (Polystyrene, 2017). همان‌طور که از شکل (۴) مشاهده می‌شود مطلوبیت کل برابر ۰/۸۹ و مطلوبیت متغیرهای وابسته مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و مقدار جذب رطوبت تعادلی به ترتیب برابر ۰/۹ و ۰/۷۹ بود. همچنین سطوح بهینه برای



شکل ۴ - نمودار بهینه‌یابی و سطوح بهینه متغیرهای مستقل با توجه به مقادیر مطلوب و هدف متغیرهای وابسته برای آمیزه‌های نشاسته گرمانرم/پلی لاکتیک اسید

جدول ۴ - داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی شده متغیرهای وابسته و انحراف نسبی آنها

| متغیر | مقاومت کششی (مگاپاسکال) | مقاومت ضربه‌ای (ژول برمتر) | مقدار جذب رطوبت تعادلی (درصد) |
|--------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| پیش‌بینی شده | ۲۸/۰ | ۲۵/۵ | ۱۴/۳ |
| آزمایشگاهی | ۱/۵±۲۶/۸ | ۱/۳±۲۴/۹ | ۱/۴±۱۶/۰ |
| انحراف نسبی (درصد) | ۴/۴ | ۲/۴ | ۱۰/۶ |

همان‌طور که از نتایج جدول (۴) مشاهده می‌شود داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی شده متغیرهای وابسته اختلاف زیادی با هم نداشتند، لذا نتایج بهینه‌یابی قابل قبول می‌باشد.

نتیجه‌گیری

افزایش دو فاکتور غلظت نشاسته گرمانرم در آمیزه سازگار نشاسته گرمانرم/پلی لاکتیک اسید و غلظت گلیسرول در مخلوط گلیسرول و سوربیتول به‌عنوان نرم‌کننده برای فاز نشاسته گرمانرم، هر دو اما با

آمیزه نشاسته گرمانرم/پلی لاکتیک اسید با مقادیر CGLY و CTPS به ترتیب برابر با ۳۴/۹ و ۲۸/۷ درصد و با فاز نشاسته گرمانرم گندم شامل ۳۵ درصد وزنی مخلوط نرم‌کننده با اکسترودر دوپیچه تهیه شد و مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و مقدار جذب رطوبت تعادلی (برای اندازه‌گیری مقدار جذب رطوبت تعادلی، نمونه‌ها در رطوبت نسبی ۵۳ درصد و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ روز مشروط شدند) آن اندازه‌گیری شد. آزمون‌ها در ۵ تکرار انجام شدند و میانگین داده‌ها تعیین شدند. انحراف نسبی (RD) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی شده متغیرهای وابسته با رابطه (۹) محاسبه شد.

رابطه (۹)

$$RD = \left| \left(\frac{E - P}{E} \right) \right| \times 100$$

در رابطه (۹)، E: داده آزمایشگاهی و P: مقدار پیش‌بینی شده برای متغیر وابسته می‌باشند. مقادیر داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده متغیرهای وابسته و انحراف نسبی در جدول (۴) آورده شده است.

پیش‌بینی شده متغیرهای وابسته، قابل قبول بودن نتایج بهینه‌یابی را تأیید کرد. آمیزه سازگار نشاسته گرمانرم/پلی‌لاکتیک اسید با مقادیر CTPS و CGLY بهینه، قابلیت جایگزینی با پلی‌استایرن‌ها را به‌عنوان ماده اولیه برای تولید ظروف یک‌بار مصرف کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر دارا می‌باشد.

شدت‌های متفاوت مقاومت کششی آمیزه را کاهش و مقاومت ضربه‌ای و مقدار جذب رطوبت تعادلی آن را افزایش دادند. مدل رگرسیونی درجه‌دو به‌خوبی اثرات متغیرهای مستقل بر مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای و جذب رطوبت تعادلی آمیزه‌ها را پیش‌بینی نمود. برای آمیزه تهیه‌شده با شرایط بهینه، نبودن اختلاف زیاد میان داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر

منابع

- 1- Arboleda, G.A., Montilla, C.E., Villada, H.S., & Verona, G.A. 2015. Obtaining a flexible film elaborated from cassava thermoplastic starch and polylactic acid. *International Journal of Polymer Science*, Article ID 627268.
- 2- ASTM International. 2010. Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics, No, D256-10e1.
- 3- ASTM International. 2002. Standard test method for tensile properties of plastics, No, D638-02a.
- 4- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. 2004. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9):835-864.
- 5- Dole, P., Joly, C., Espuche, E., Alric, I., & Gontard, N. 2004. Gas transport properties of starch based films. *Carbohydrate Polymers*, 58(3):335-343.
- 6- Ebrahimi, H., Afshar Najafi, F.S., Seyed Shahabadi, S.I., & Garmabi, H. 2016. A response surface study on microstructure and mechanical properties of poly (lactic acid)/ thermoplastic starch/nanoclay nanocomposites. *Journal of Composite Materials*, 50(2):269-278.
- 7- Huneault, M.A., & Li, H. 2007. Morphology and properties of compatibilized polylactide/ thermoplastic starch blends. *Polymer*, 48(1):270-280.
- 8- Iovino, R., Zullo, R., Rao, M.A., Cassar, L., & Gianfreda L. 2008. Biodegradation of poly (lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 93(1):147-157.
- 9- Li, H., & Huneault, M.A. 2011. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4):2439-2448.
- 10- Lorcks, J. 1998. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3):245-249.
- 11- Lu, D.R., Xiao, C.M., & Xu, S.J. 2009. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, 3(6):366-375.
- 12- Mugnozza, G.S., Schettini, E., Vox, G., Malinconico, M., Immirzi, B., & Pagliara, S. 2006. Mechanical properties decay and morphological behavior of biodegradable films for agricultural mulching in real scale experiment. *Polymer Degradation and Stability*, 91(11):2801-2808.
- 13- Muller, C.M.O., Pires, A.T.N., & Yamashita, F. 2012. Characterization of thermoplastic starch/poly (lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(3):426-434.
- 14- Nampoothiri, K.M., Nair, N.R., & John, R.P. 2010. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101(22):8493-8501.
- 15- Phetwarotai, W., Potiyaraj, P., & Aht-Ong, D. 2012. Characteristics of biodegradable polylactide/ gelatinized starch films: effects of starch, plasticizer, and compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(S1): E162-E172.

- 16- Polystyrene (PS). Typical properties generic PS. Visited in June 2017. Available online at: <https://plastics.ulprospector.com/generics/43/polystyrene-ps>.
- 17- Ren, J., Fu, H., Ren, T., & Yuan, W. 2009. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, 77(3):576-582.
- 18- Sanyang, M.L., Sapuan, S.M., Jawaid, M., Ishak, M.R., & Sahari, J. 2015. Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*arenga pinnata*) starch. *Polymers*, 7(6):1106-1124.
- 19- Souza, R.C., & Andrade, C.T. 2002. Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch. *Advances in Polymer Technology*, 21(1):17-24.
- 20- Spiess, W.E.L., & Wolf, W.R. 1983. The Results of the COST 90 project on water activity. P. 65-91. IJowitt, R. Escher, F. Hallstron F.B. Meffer, M.F. Spiess, W.E.I. AOs, G. (eds.) *Physical properties of foods*. Applied Science Publishers, London.
- 21- Stepto, R.F.T. 2003. The processing of starch as a thermoplastic. *Macromolecular Symposia*, 201(1):203-212.
- 22- Teixeira, E.M., Pasquini, D., Curvelo, A.A.S., Corradini, E., Belgacem, M.N., & Dufresne, A. 2009. Cassava bagasses cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 78(3):422-431.
- 23- Wang, N., Yu, J., & Ma, X. 2007. Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion. *Polymer International*, 56(11):1440-1447.
- 24- Yang, J.H., Yu, J.G., & Ma, X.F. 2006. Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS). *Carbohydrate Polymers*, 66(1):110-116.
- 25- Yokesahachart, C., & Yoksan, R. 2011. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly (lactic acid). *Carbohydrate Polymers*, 83(1): 22-31.
- 26- Yu, L., Dean, K., & Li, L. 2006. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31(6):576-602.
- 27- Zhang, K.Y., Ran, X.H., Zhuang, Y.G., Yao, B., & Dong, L.S. 2009. Blends of poly (lactic acid) with thermoplastic acetylated starch. *Chemical Research in Chinese Universities*, 25(5):748-753.
- 28- Zhang, Y., Yuan, X., Liu, Q., & Hrymak, A. 2012. The effect of polymeric chain extenders on physical properties of thermoplastic starch and polylactic acid blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(2):315-325.

Optimization of the Effects of Thermoplastic Starch and Glycerol Concentration on Physicomechanical Properties of Polylactic acid/Thermoplastic Starch Blend by Response Surface Methodology

Mohammad Reza Abdollahi Moghaddam^{1,2}, Seyed Mohammad Ali Razavi^{3*},
Yousef Jahani⁴

- 1- Former PhD student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
- 2- Assistant Professor, Department of food Chemistry, Research Institute of Food Science and Technology, Mashhad, Iran
- 3- Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
- * Corresponding author (s.razavi@um.ac.ir)
- 4- Professor, Department of Plastics, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer & Petrochemical Institute, Tehran, Iran

Abstract

Poly(lactic acid) (PLA)/Thermoplastic starch (TPS) blends as fully biodegradable materials have the potential of substituting petroleum-derived synthetic polymers for packaging applications and, especially producing disposable containers. In the present research the mentioned blends with compatibilizer were prepared by melt mixing method and the simultaneous effect of the factors of TPS weight percentage (CTPS) on the blend in the range of 10-50% and the glycerol weight percentage in its mixture with sorbitol (CGLY) in the range of 0-100% on tensile strength, impact strength and equilibrium moisture content of the blends was investigated by the response surface methodology. According to the obtained results, the blend with the optimum amounts of CTPS and CGLY of 34.9% and 28.7% respectively had the tensile strength, impact strength and equilibrium moisture content of 28 MPa, 25.5 J/m, and 14.3% respectively. The compatibilized PLA/TPS blend with the optimum amounts of CTPS and CGLY of 34.9% and 28.7% respectively, and the TPS phase containing 35 wt% of mixed plasticizer was prepared by a co-rotating twin screw extruder and its tensile strength, impact strength and equilibrium moisture content were measured. The relative deviation of the experimental data and the data predicted by the regression model for tensile strength, impact strength and equilibrium moisture content were 4.4%, 2.4% and 10.6% respectively.

Keywords: Optimization, Physicomechanical, Polylactic Acid, Response Surface, Thermoplastic Starch