مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (40) العدد (5) 2018
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (40) No. (5) 2018

تحضير مزيج بوليميري من البولي إيتلِن منخفض الكثافة مع النشاء ودراسة تقادمه الحيوي

د. يمن الأتاسي*
ناريمان الداوود**

(تاريخ الإيداع 18 / 6 / 2018. قُبِل للنشر في 2 / 10 /2018)

□ ملخّص □

يهدف هذا البحث إلى تحضير مزيج بوليميري قابل للتحلل بيولوجياً (LDPE/AD+S)، يحقق متطلبات التغليف الصديق للبيئة ، تتألف الحاضنة البوليميرية بشكل أساسي من البولي إيتلِن منخفض الكثافة (LDPE)، ومن بوليمير طبيعي هو النشاء starch (S)، إضافة إلى مواد مضافة توافقية (AD) بنسب وزنية قليلة جداً هي حمض الماليك، حمض الخل، بيروكسيد البنزويل، ستيرات الزنك، بهدف تحسين التوافقية بين البوليميرين في المزيج. تم تحضير ثلاثة مزائج LDPE/AD+S تبعاً للنسبة الوزنية للنشاء فيها وهي (15,20,40%) بطريقة البثق بواسطة جهاز المازج– الباثق، ومن ثم تم تشكيل أفلام (أغشية) من المزائج الثلاثة فضلاً عن تشكيل أغشية من البولي ايتيلين منخفض الكثافة وذلك بالكبس الحراري الهيدروليكي. خضعت جميع الأغشية المحضرة للتوصيف البنيوي باستخدام المجهر الضوئي بتكبير 500 مرة، كما جرت دراسة التحلل البيولوجي في التربة وفي محلول موقٍ لأنزيم ألفا الأميلاز. بينت النتائج أن حبيبات النشاء قد توزعت بتجانس ضمن الحاضنة البوليميرية LDPE بشكل جيد بالنسبة إلى المزائج الثلاث، ولعبت المواد التوافقية AD دوراً مهماً في تحسين البنية المجهرية للمزائج المحضرة، كما أثبتت النتائج أيضاً أن وجود النشاء سهّل البدء بعملية التحلل الحيوي.

الكلمات المفتاحية: النشاء، مزيج بوليميري، تحلل بيولوجي للبوليميرات، مزيج بوليميري، عوامل توافقية

* أستاذ دكتورة في الكيمياء تعمل لدى المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا
** ماجستير علوم وهندسة المواد اختصاص بوليميرات تعمل لدى المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (40) العدد (5) 2018
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (40) No. (5) 2018

Formulation and biodegradation of polymer blend based on low density polyethylene with starch and compatibilizers

Dr. Yomen Atassi*
Nariman Aldawood**

(Received 18 / 6 / 2018. Accepted 2 / 10 /2018)

□ ABSTRACT □

The aim of this work is the preparation of a biodegradable polymeric blend (LDPE/AD+S) to be used for eco-friendly packaging purposes. The polymer matrix consists mainly of low density polyethylene(LDPE), starch (S), and low quantities of additives (AD) as compatibilizers. The additives are: maleic acid, acetic acid, benzoyl peroxide, and zinc stearate. The polymer blend LDPE/AD+S was prepared by extrusion, in three compositions according to the percentage of starch (15,20,40%). Then, films were prepared from the blend by thermal hydraulic compression to study their microstructure by optical microscopic at magnification of 500 The results showed that the starch granules were homogeneously distributed within the polymer matrix, and the compatibility additives played an important role in enhancing the microstructure of the prepared blends. The results also indicate that the starch promotes the onset of the bioegradation process.

Key words: starch, polymeric blends, biodegradation, LDPE, formulation polymer blend, compatibilizer

* **Professor and Director of Research at HIAST, Damascus, Syria**
Master in science and material engineering. Department of Applied Physics at Higher Instituite for Applied Science and Technology (HIAST), Damascus. Syria

مقدمة:

حظي انتاج البوليميرات القابلة للتحلل بيولوجياً، ولاسيما المستخدمة في مجال التغليف والتعليب باهتمام الباحثين خلال العقود الماضية كطريقة لتقليل التلوث البيئي بهذه المواد بسبب تراكمها كنفايات صلبة وتأثيرها السلبي على كافة أشكال الحياة، هذا، وتُعد صناعة التغليف من أكثر المجالات استهلاكاً للمواد البوليميرية ذات الأساس البترولي، ويعد LDPE من أكثر هذه المواد ضرراً للبيئة لأنه الأكثر استخداماً في هذا المجال [1,13]، إذ يرمى 90 بالمئة منه بعد وقتٍ قصيرٍ من استخدامه وتتجمع هذه النفايات في البيئة لتبقى على حالها لسنين طويلة بفضل ثباتيته الكيميائية العالية، وخموله تجاه عوامل التفكك البيولوجي مما يجعل التخلص من هذه النفايات بالطرق التقليدية كالحرق والترميد يسبب تلوث الهواء والتربة [2,3]. مع تطور الصناعات البلاستيكية الصديقة للبيئة كان لإضافة النشاء كبوليمير طبيعي إلى الحاضنة البوليميرية المكونة من LDPE بنسب وزنية قليلة نسبياً حلاً مناسباً ومرغوباً، إذ بينت الدراسات أن المواد الناتجة تتميز بمواصفات قريبة إلى حدٍ مقبولٍ من تلك التي يتمتع بها البلاستيك الموافق لها، والفرق أن المواد الجديدة قابلة للتحلل بيولوجياً بعد رميها في نهاية زمن استخدامها، وذلك في الشروط البيئية بفعل الجراثيم الموجودة في البيئة التي تقوم بهضم البوليمير الطبيعي الموجود في المزيج مما يؤدي في مراحل لاحقة إلى تحطيم السلاسل البوليميرية وتحويلها إلى CO_2 وH_2O وغاز الميتان CH_4، وكتلة عضوية مما يقلل من عمر هذه النفايات [3,4,5,6]. لقد كان النشاء خياراً جيداً لاستخدامه في هذه المزائج بسبب توافره ورخص ثمنه والخواص التي يتمتع بها من حيث الثباتية الحرارية بالإضافة إلى خواصه الفيزيائية الجيدة، إلا أن الصعوبات الرئيسية التي واجهت الباحثين في هذا المجال كانت في عدم تجانس المزيج البوليميري بسبب عدم التوافقية بين النشاء وLDPE، كما أن النشاء النقي قصف وصعب التشكيل بسبب ارتفاع درجة حرارة الانتقال الزجاجي الناتجة عن الروابط الهيدروجينية داخل الجزئيات مما يؤثر سلباً على الخواص الميكانيكية للبلاستيك، من ناحية أخرى فإن LDPE كاره للماء والنشاء مادة محبة للماء لذلك كان من الصعب المزج بينهما، من الحلول المطروحة للتغلب على هذه المشاكل كانت إضافة مواد ملدنة للنشاء مثل الماء أو الغليسيرول[2] ، أو إضافة مواد كيميائية بنسب قليلة جداً اثناء عملية المزج، تكون ذات تأثيرات متبادلة جيدة مع مركبي المزيج البوليميري تعمل على زيادة التوافقية بينهما إذ تأخذ مكانها بين السطوح البينية [7]، كما تلعب دوراً هاماً في تحسين الخواص الميكانيكية للمزيج البوليميري[6].

في هذا البحث تم تحضير مزائج بوليميرية من LDPE والنشاء كبوليمير طبيعي، مع إضافة حمض الماليك Maelic acid، وحمض الخل Acetic acid، وبيروكسيد البنزويل Benzoyl peroxide وستيرات التوتياء Zinc Stearate.[9,10,13] كعوامل توافقية بين البوليميرين الأساسيين. جرى تحضير المزائج البوليميرية (15,20,40)% تبعاً لنسبة النشاء فيها، ومن ثم تم تحضير رقائق منه لدراسة البنية المجهرية بالمجهر الضوئي، وقد بينت النتائج التأثير الإيجابي للمواد المضافة كعامل توافقي بين مركبات المزيج وتحقق توزع جيد لحبيبات النشاء ضمن الحاضنة البوليميرية من LDPE، جرى اقتراح آلية لتحضير المزائج، بعد ذلك تمت دراسة التحلل البيولوجي لعينات المزائج بالطمر في التربة [9,10]، والتحلل بمحلول موقٍ لأنزيم ألفا الأميلاز [11,12]، وقد بينت نتائج دراسة البنية المجهرية والقياسات الطيفية FTIR، حدوث بداية عملية التفكك للبوليمير إذ يُعد أنزيم الأميلاز بأنواعه المختلفة من عائلة الأنزيمات التي تحلل النشاء ويتم إنتاجه من قبل أنواع كثيرة من الجراثيم والأحياء الدقيقة.

تم هذا البحث في مخابر المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، في العام 2014، في إطار البحث عن مواد جديدة صديقة للبيئة ورفد القطاع الصناعي العامل في مجال التغليف بها.

الجزء العملي:

المواد:

استُخدم في هذا العمل المواد التالية: حبيبات LDPE (شركة سابك)،
(MFR 25g/10min, mp 116 ^{o}C, Tg -25 ^{o}C, Density 0.925g/ml at 25 ^{o}C)
نشاء القمح (مسحوق، mp 256^{o}C)، حمض الماليك Maleic acid (بودرة، mp 135 ^{o}C)، حمض الخل Acetic acid (حبيبات بلورية، mp117^{o}C)، بيروكسيد البنزويل Benzoylperoxide (حبيبات بلورية، mp 103-016 ^{o}c)، ستيرات التوتياء ZincStearate (مسحوق، mp 120-130 ^{o}C)، وأنزيم ألفا- الأميلاز (بودرة، الانحلالية 2g/L)، جميع هذه المواد عالية النقاوة (Analytical grade) وتستخدم عادة في التحاليل المخبرية من شركة (Merck)

الأجهزة المستخدمة:

- جهاز المزج والبثق الألماني من طراز Brabender mixer+extruder ، رأس المــزج من نوع Mixer-EH باستطاعة 50W. العزم الأعظمي للجهاز 200 N.m، و درجة حرارة التشغيل العظمى 500°C، ويعمل في مجال درجات الحرارة 45°C→5، وفي مجال الرطوبة الجوية 95%→5.
- المكبس الحراري الهيدروليكي من شركة CEAST الإيطالية.
- جهاز التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء من طراز FTIR- BRUKER VECTOR 22 من شركة Billerica, MA,USA الذي يعمل ضمن مجال الأعداد الموجية (cm^{-1} 7500→370).
- المجهر الضوئي من طراز LEITZDMR من شركة Leica السويسرية.

تحضير المزيج:

تم تحضير المزيج البوليميري بثلاثة تراكيب وزنية تبعاً لنسبة النشاء في المزيج وهي %(15,20,40)، بطريقة المزج الميكانيكي- الحراري ثم البثق ضمن جهاز المازج- الباثق عند درجة الحرارة عند 140^{o}C، وسرعة الدوران عند 50rpm، والضغط أقل من 200 بار، وزمن المزج الكلي 10min. لتحضير المزيج الأول (LDPE/AD+S 15) وُضع (7.8g) من حبيبات البولي إيتلن LDPE على دفعات في حجرة المزج ثم أُضيف (1.5g) من بودرة النشاء إلى LDPE، وأُغلقت حجرة المزج لإتمام عملية المزج عند الشروط السابقة لمدة 2 min، ثم أُضيفت المواد التوافقية (0.2g حمض الماليك، 0.2g حمض الخل، 0.01g بنزويل البيروكسيد، 0.01g ستيرات التوتياء) الواحدة تلو الأخرى إلى مزيج النشاء مع الـ LDPE واستمر المزج حتى انتهاء زمن المزج الكلي (10min)، بعد انتهاء عملية المزج الحراري للمواد، تم برمجة الجهاز للبدء بعملية البثق للحصول على المزيج النهائي.، تُركت العينات لتبرد بشكل حر حتى درجة حرارة المخبر. حُضّر المزيجين الآخرين بالطريقة ذاتها ولكن وفق نسب مختلفة من الـ LDPE والنشاء كما هو موضح في [الجدول (1)]، أما المواد المضافة التوافقية فقد كانت نسبتها الوزنية ثابتة في التراكيب الثلاثة للمزيج وتركيبها موضح في [الجدول (2)].

الجدول (1) النسب الوزنية للنشاء في عينات المزيج LDPE/AD+S.

رمز العينة	LDPE/AD+S 15	LDPE/AD+S 20	LDPE/AD+S 40
نسبة النشاء وزناً	**15%**	**20%**	**40%**

الجدول(2) النسب الوزنية للمواد التوافقية المضافة إلى المزيج البوليميري بتراكيبه الثلاث.

المادة المضافة	حمض الماليك	حمض الخل	بنزويل البيروكسيد	ستيرات التوتياء
النسبة الوزنية	**2%**	**2%**	**0.1%**	**0.1%**

تمثلت المرحلة الثانية في كبس رقائق من المزيج بتراكيبه الثلاثة باستخدام المكبس الحراري الهيدروليكي عند درجة الحرارة 140°C والضغط 25 MPa ولمدة دقيقة واحدة ضمن قالب معدني وبين شفافيتين حراريتين لتشكيل رقائق دائرية بقطر 5cm. أيضاً، تُركت الرقائق لتبرد بشكل حر حتى درجة حرارة المخبر بنفس الطريقة تم تحضير رقائق من LDPE لإجراء نفس الاختبارات عليها ومقارنة النتائج.

إنّ جميع عمليات التبريد التي تمت سواء عند البثق والمزج أو عند تشكيل الأفلام قد تمت فوق درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبولي إيثيلين منخفض الكثافة.

الاختبارات المجهرية والطيفية:

دُرست البنية المجهرية باستخدام المجهر الضوئي LEITZ DMR microscope بتكبير (500 مرة) لعينات المزائج الثلاث قبل وبعد اختبارات التحلل البيولوجي، أما القياسات الطيفية فقد تمت باستخدام جهاز التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FTIR BRUKER VECTOR 22 لعينات المزائج التي تعرضت لاختبار التحلل البيولوجي.

يتم تحضير عينات الاختبار على شكل أقراص اسطوانية رقيقة، بعد مزج العينة المراد اختبارها مع الـ KBr (بروميد البوتاسيوم وهي مادة حاملة للمادة المختبرة، لا تمتص الأشعة تحت الحمراء). تُوضع الأقراص على الحامل المخصص لها في طريق حزمة الـ IR.

اختبارات التحلل البيولوجي:

في التربة:

تتألف التربة المعدة لاختبار العينات فيها من:

- تربة زراعية بنسبة 50%.
- تُورب (مخلفات عضوية) بنسبة 25%،
- نوعين من الأسمدة العضوية بنسبة 25% . النوع الأول Humate-Super-Potassium، مورد من قبل شركة Beijing Multigrass Formulation Co,LTD (الصين) ، وهو عبارة عن بلورات سوداء، ويتألف من مادة عضوية بنسبة 70% وزناً وK_2O بنسبة 10% وزناً، بدرجة انحلالية 99%، و pH= 9-10. النوع الثاني سماد بَيوسول Biosol من إنتاج شركة SANDOZ (النمسا)، وهو سماد عضوي متكامل مصدره نباتي 100% محضر

بطريقة متوافقة مع البيئة الطبيعية للنبات والتربة ويساعد على تنشيط الأحياء الدقيقة والفطريات النافعة أما تركيبه فهو 85% مادة عضوية، 6-8% نتروجين، 0.5% فوسفور، 0.5% بوتاسيوم، 0.1% مغنيزيوم، و 1.5% كبريت.

وُضعت عينات الاختبار الرقيقة من المزائج الثلاثة ومن LDPE (ثلاثة عينات لكل نوع)بعد تجفيفها ووزنها في أوعية بلاستيكية، وطُمرت بالتربة على عمق 5-8cm وبنسبة رطوبة 50-75% في درجة حرارة الغرفة لمدة 45 يوماً.

تم سحب العينات على فترات زمنية مختلفة وجرى غسلها بالماء المقطر وتجفيفها، ثم وُزنت لحساب النسبة المئوية لفقد الوزن من العلاقة:

$$M(\%) = \frac{W_t - W_i}{W_i} \times 100$$

حيث:

M(%): النسبة المئوية للفقد في الوزن (%)

Wt: وزن العينة في الزمن t (g)

Wi: الوزن البدائي للعينة (g)

كما أجريت دراسة البنية المجهرية للعينات المدروسة باستخدام المجهر الضوئي، واختبارات طيفية FTIR.

التحلل البيولوجي في محلول موقٍ لأنزيم ألفا الأميلاز:

بعد تجهيز رقائق من المزيج ومن LDPE وتجفيفها، وزنت العينات ووضعت كل عينة في بيشر وغمرت بالمحلول الموقي Buffer solution (pH=7.2) والذي سنأتي على ذكره فيما بعد. ثم وضعت البياشر التي تحوي العينات في حمام مائي عند الدرجة 90C° لمدة 40 دقيقة و بُردت إلى الدرجة 25°C، ثم أضُيف أنزيم ألفا – الأميلاز لكل عينة بمعدل 320 وحدة لكل عينة. غطيت العينات وتُركت لمدة 30 يوم في درجة حرارة الغرفة ^{o}c (23–25). معدل التكرارية في هذه التجربة هو ثلاث عينات من نفس النوع لكل عينة مختبرة [5,12] .

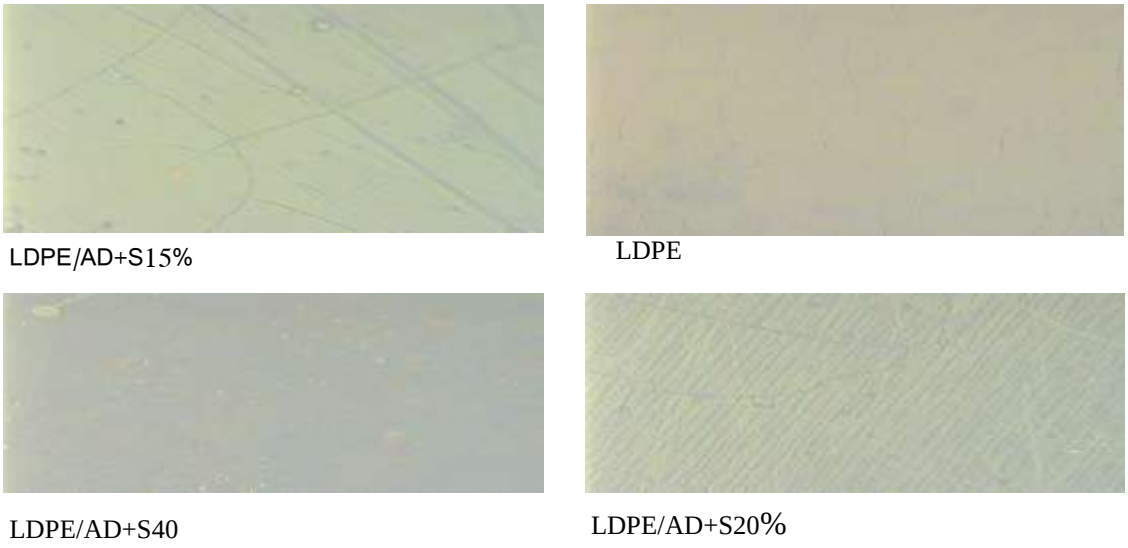
في نهاية زمن الاختبار رُفعت العينات من المحلول وغسلت بالكحول، وجُففت لمدة 24 ساعة عند الدرجة 80 C°، ثم وزنت لحساب النسبة المئوية للفقد في الوزن ودُرست البنية المجهرية بالمجهر الضوئي.

- يتألف المحلول الموقي (pH=7.2) من:
  - 100 ml من KH_2PO_4 (0.1M)
  - 69.2 ml من NaOH (0.1M)

النتائج والمناقشة:

البنية المجهرية:

يبين الشكل (1) البنية المجهرية لعينات المزيج LDPE/AD+S

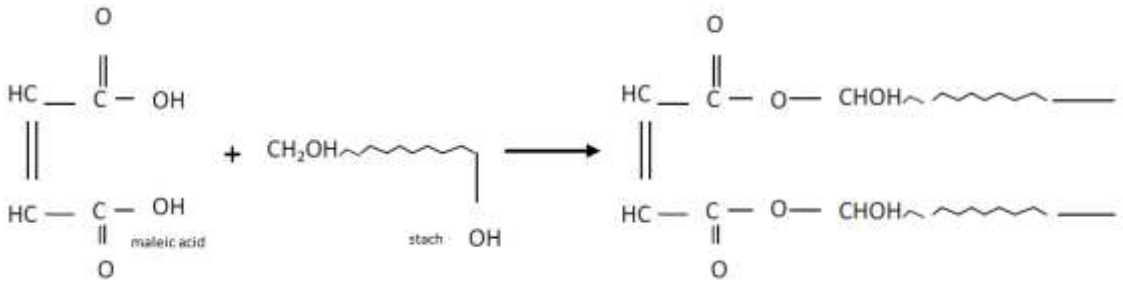


الشكل (1) البنية المجهرية للمزيج LDPE/AD+S للبوليمير LDPE باستخدام المجهر الضوئي وبتكبير500مرة

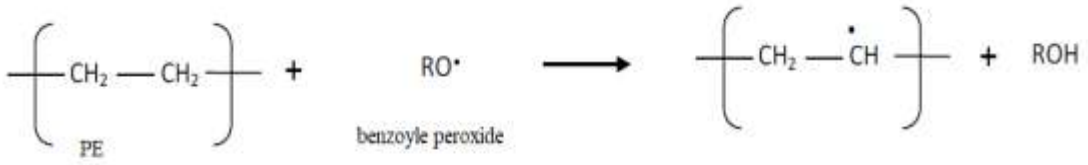
نلاحظ من الشكل أن حبيبات النشاء لم تعد واضحة في المزيج LDPE/AD+S، (النقط البيضاء الواضحة في الصورة ليست للنشاء وإنما تعود إلى فقاعات أو عيوب في تشكيل الفيلم)، مما يدل على حدوث تفاعلات كيميائية نتيجة وجود الإضافات مثل حمض الماليك وبيروكسيد البنزويل في المزيج، وهذا بدوره أدى إلى تحسين عملية المزج والربط بين مكونات المزيج غير المتوافقة بسبب الروابط الكيميائية التي تشكلت بين السطوح البينية. إذ لعب حمض الماليك ($C_4H_4O_5$) دور العامل التوافقي بين مكونات المزيج المكونة من الـ LDPE وحبيبات النشاء من خلال تفاعل التشكيل التصالبي بالأسترة [7,8,10]. أما بيروكسيد البنزويل ($(C_6H_5CO)_2O_2$) فكان دوره مولداً للجذور الحرة [13]، وكان لكلٍ من حمض الخل (CH_3COOH) وستيرات التوتياء ($C_{36}H_{70}O_4Zn$) دوراً في زيادة الثباتية الحرارية و الكيميائية للمزيج البوليميري وتحسين مقاومة الشّد وتسهيل عمليات التشكيل والقولبة التي تتم على المزيج البوليميري [14].

الآلية المقترحة للتفاعلات الكيميائية التي تمت في المزائج البوليميرية الثلاثة كانت على ثلاث مراحل وهي:

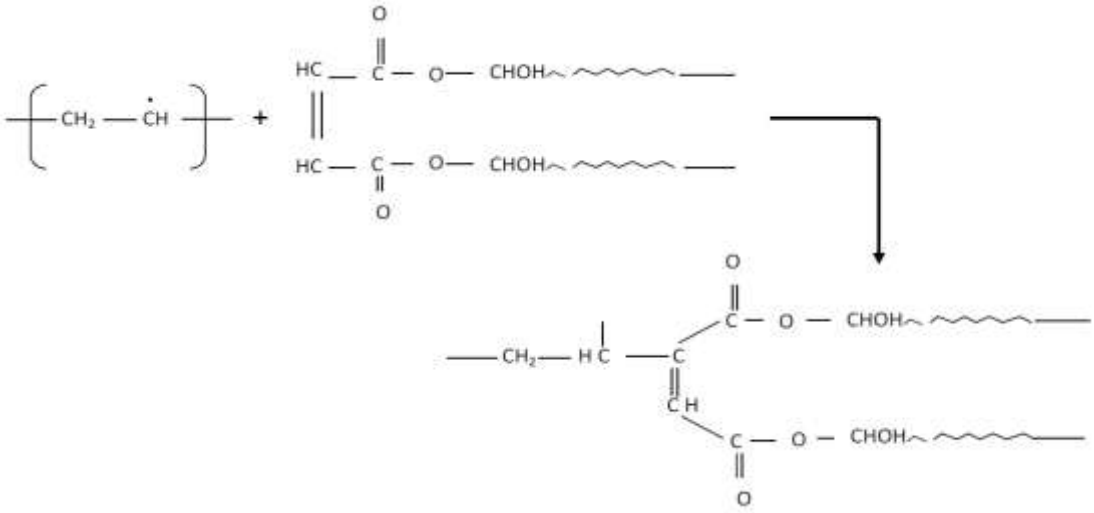
- **تفاعل التشكيل التصالبي بالأسترة** [8] :



- **تفاعل زرع الجذور الحرة على السلسة البوليميرية** [10,8]:



- **تفاعل التشبيك:**



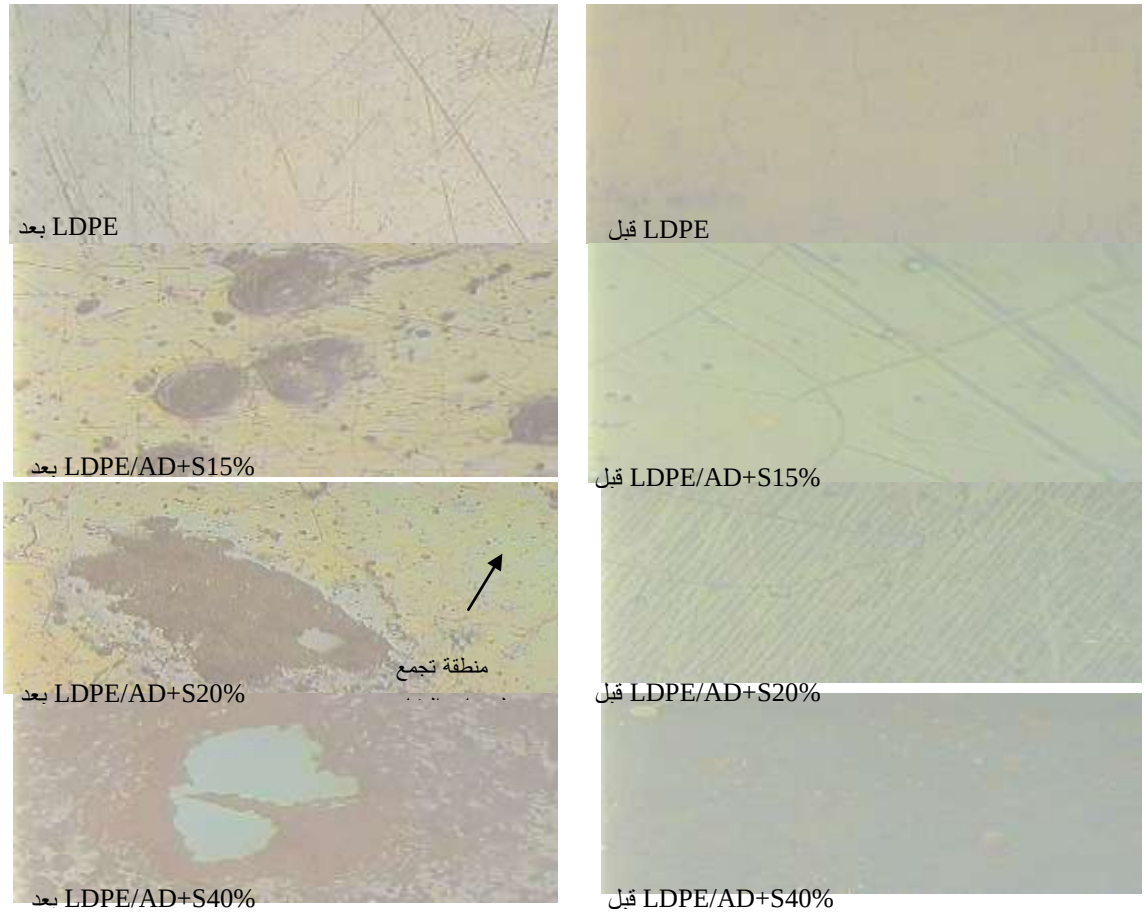
التحلل البيولوجي في التربة:

مناقشة نتائج الفقد في الوزن:

الجدول (3) نسبة الفقد في الوزن % حسب نسبة النشاء في عينات المزائج المحضرة

LDPE/AD+S				
40%	20%	15%	0%	نسبة النشاء% عدد الأيام
2.34	1.64	1.26	0	9
2.52	2.96	1.63	0	23
3.21	3.33	2.2	0	34
4.9	3.82	2.5	0	45

يبين الجدول (3) أن وزن عينة LDPE لم يطرأ عليه أي تغيير، في حين أن وزن عينة المزيج التي تحوي 15% نشاء تناقص وزنها بنسبة 1.26% بعد تسع أيام من الطمر في التربة، أما نسبة التناقص في الوزن لنفس العينة بعد 45 يوماً كانت 2.5%، أما العينة التي تحوي 40% نشاء، فكانت نسبة الفقد في الوزن بعد 9 أيام 2.34%، وبعد 45 أصبحت 4.9%. مما سبق يمكن القول أن نسبة الفقد في وزن عينات المزائج تتناسب طرداً مع نسبة النشاء في المزيج ومع زيادة زمن الطمر في التربة [10,11]. يرجع السبب في الفقد في وزن العينات إلى هضم النشاء من قبل الأحياء الدقيقة الموجودة في التربة مما أدى إلى تشكل الثقوب على سطح رقائق العينات، وهذا ما تبين بالعين المجردة وأكدته دراسة البنية المجهرية لرقائق العينات بعد نزعها من التربة بعد 45 يوم [الشكل (2)].



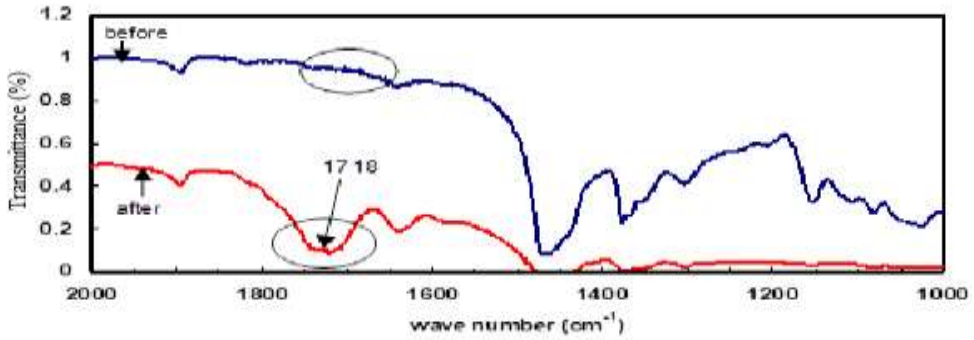
الشكل (2) البنية المجهرية لعينات المزيج LDPE/AD+S وعينة من LDPE قبل وبعد طمرها في التربة لمدة 45 يوماً بتكبير 500مرة.

من الواضح في الشكل (2) أن بنية الـ LDPE تبقى على حالها بدون تغيير بعد 45 يوماً من الطمر في التربة، وهذه النتيجة تتطابق مع دراسة الفقد في وزن العينة الذي كان معدوماً.

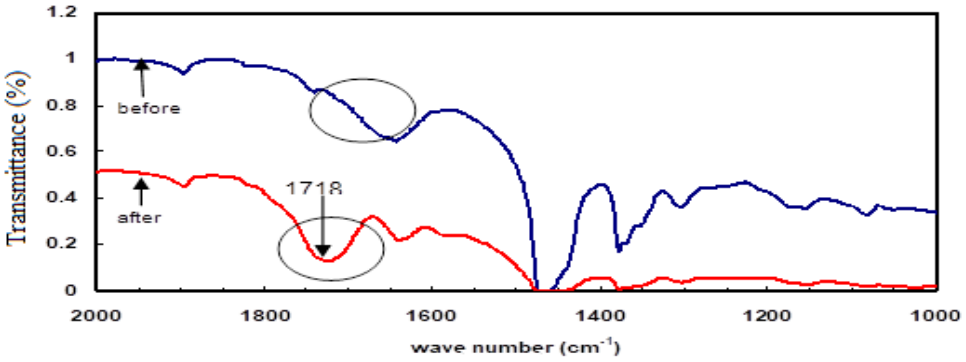
أما البنية المجهرية للمزائج الثلاثة المحضرة، فلوحظ وجود مناطق داكنة على شكل قُطيرات تحوي ضمنها بقعاً بيضاء عبارة عن الثقوب المتشكلة بسبب هضم النشاء الموجود في تلك الأماكن من قبل الأحياء الدقيقة، مما يدعم القول أن تلك البقع والقطيرات قد بدأت بالتعرض للتفكك البيولوجي. من جهةٍ أخرى، لم تُهضم الكمية الكلية للنشاء في العينات المدروسة خلال اختبار التقادم البيولوجي في التربة ويُعزى السبب بأن تجمعات النشاء في بعض مناطق العينات قد حظيت بحماية الحاضنة البوليميرية لـ LDPE ولم يكن من السهل على الأحياء الدقيقة مهاجمة تلك المواقع فبقيت غير متاحة لهجوم الأحياء الدقيقة والبكتريا.

عموماً، تسبب زيادة نسبة النشاء في المزيج بتسريع عملية فقد الوزن، يُعلل هذا التأثير بأن أجزاء من النشاء المتوزع ضمن الحاضنة البوليميرية تبدأ بالتجمع وتصبح أكثر ارتباطاً فيما بينها مشكلةً جزراً من النشاء ضمن الحاضنة البوليميرية، لذلك، وعند محتوى كبير من النشاء في المزيج تبقى كمية صغيرة منه محميةً من قبل الحاضنة البوليميرية ضد فعل البكتريا، [12] والأحياء الدقيقة .

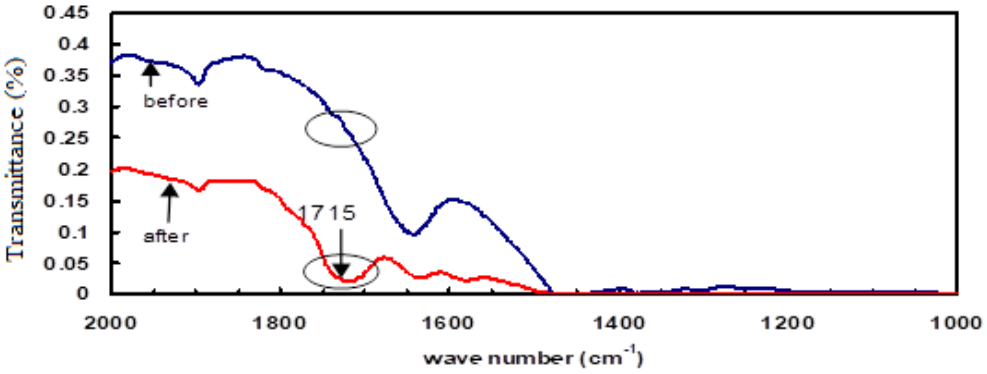
مناقشة أطياف الامتصاص FTIR:



الشكل (3) طيف الامتصاص FTIR لعينة LDPE/AD+S 15% قبل وبعد الطمر في التربة لمدة 45 يوماً.



الشكل(4) طيف الامتصاص FTIR للعينة LDPE/AD+starch 20 % قبل وبعد الطمر في التربة لمدة 45 يوماً.



الشكل (5) طيف الامتصاص FTIR للعينة LDPE/AD+starch 40 % قبل وبعد الطمر في التربة لمدة 45 يوماً.

تبين الأشكال (3) و(4) و(5) أطياف الامتصاص لعينات المزائج LDPE/AD+S المختبرة في التربة. أظهرت هذه الأشكال تشكل قمة امتصاص عريضة عند 1717 cm^{-1} وهي تعود لزمرة الكربونيل C=O، مما يدل على حدوث عمليات الأكسدة أثناء عملية هضم النشاء من قبل الأحياء الدقيقة، وهي نتيجة متوقعة نظراً لاحتواء المزيج في تركيبه الكيميائي على مواد تُسرع عمليات الأكسدة ومواد مولدة للجذور الحرة (بنزويل البيروكسيد) عند توافر الشروط المناسبة والتي تؤدي خلال مرحلة انتشار التفاعل إلى تحطيم السلاسل البوليميرية الطويلة لبوليمير LDPE، بالتالي يمكن القول بأن عملية التفكك لم تقتصر على هضم النشاء كمرحلة أولى وإنما صاحبها بوادر تفكك الحاضنة البوليميرية[9,10].

مناقشة نتائج اختبار التحلل البيولوجي في محلول موقٍ لأنزيم ألفا الأميلاز:

مناقشة نتائج الفقد في الوزن:

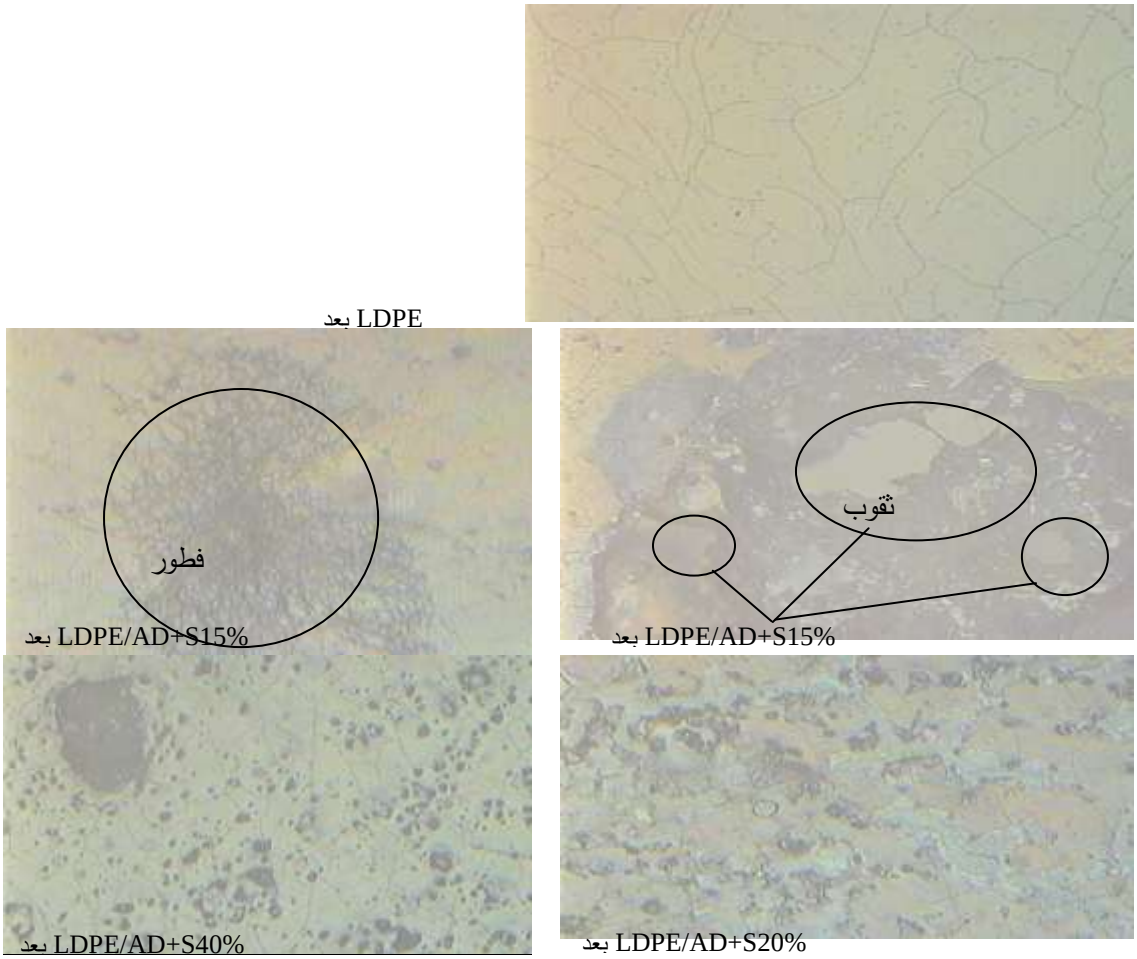
الجدول (4) النسب المئوية للفقد في وزن العينات المختبرة في محلول بأنزيم ألفا- الأميلاز بعد 30 يوم

LDPE/AD+S				
40	20	15	0	نسبة النشاء الابتدائية%
3.44	0.7	0.3	0	نسبة الفقد في الوزن %

يُلاحظ من الجدول (4) أن وزن العينات قد تناقص بعد 30 يوماً في محلول ألفا الأميلاز وهذه النتائج متطابقة مع نتائج اختبار التحلل البيولوجي في التربة من حيث أن نسبة الفقد في الوزن تتناسب طرداً مع نسبة النشاء في العينة، مما يدل على تفكك كمية من النشاء بواسطة الأنزيم [12].

مناقشة نتائج البنية المجهرية:

يبين الشكل (6) البنية المجهرية لعينات المزائج LDPE/AD+S و LDPE التي أُجري عليها الاختبار بمحلول ألفا- الأميلاز بتكبير 500مرة.



الشكل (6) البنية المجهرية لعينات المزيج LDPE/AD+S بعد تعرضها للتحلل بأنزيم ألفا- الأميلاز بتكبير 500مرة

يُبين الشكل (6) أن الأنزيم قد بدأ بهضم حبيبات النشاء الموجودة في المزيج، ويُلاحظ نمو الفطور ضمن بنية المزيج كما يبدو في صورة البنية المجهرية للعينة LDPE/AD+starch 15%.

من المعلوم أن أنزيم الأميلاز بأنواعه المختلفة من عائلة الأنزيمات التي تحلل النشاء ويتم إنتاجه من قبل أنواع كثيرة من الجراثيم والأحياء الدقيقة مثل Aspergillus niger. يعمل هذا الأنزيم على هضم النشاء ويحوله إلى جزيئات صغيرة من السكاريدات (مالتوز) وتدخل جزيئات الماء ضمن التفاعل لذلك يدعى هذا النوع من التفاعلات بتفاعلات الحلمهة وهي آلية عمل الأنزيم في تحطيم الروابط الكيميائية [11,12].

الاستنتاجات والتوصيات:

حُضّر في هذا البحث مزائج بوليميرية قابلة للتحلل بيولوجياً في البيئة الطبيعية. تتألف هذه المزائج من LDPE وبوليمير طبيعي هو النشاء، مع مواد مُضافة بنسبة وزنية قليلة جداً لتحسين التوافقية بين البوليميرين ولتسريع عملية التحلل البيولوجي للمزيج في الطبيعة.

كانت المزائج متجانسة على المستوى البصري، ولإثبات قابلية تحللها في البيئة الطبيعة أُخضعت عينات منها لاختبار التحلل البيولوجي في ظروف طبيعية تحاكي المكونات البيئية وفي ظروف اصطناعية بوجود أنزيم ألفا أميلاز، وكانت النتائج في كلا الحاتين واعدة وأثبتت بداية التفكك للمزائج البوليميرية بدءاً من المركبة الحيوية، وعليه فإنّ المزائج المحضرة صالحة للاستخدام في صناعة التغليف، سيما أنه يكفي إضافة كمية قليلة من النشاء إلى LDPE بحيث نحافظ على مواصفات البوليمير المستخدم في التغليف، وتسمح بتحقيق هدف تقليل التلوث البيئي وحماية كافة أشكال الحياة في بيئتها الطبيعية.

المراجع:

1. LEJA,K.; LEWANDOWICZ,G.,*Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers–a Review*. Polish J. of Environ. Stud Poland, Vol. 19, N^{o}. 2, 2010, 255-266.

2. HAMZAA,Z.P.;.ANNA,K.F.D.; THKURIANA, BHATB,S.G., *Biodegradability Studies on LDPE-Starch Blends using Amylase-Producing Vibrios*. International Journal of Polymeric Materials,Vol.58, N^{o}.5, 2009,257–266.

3. KORMIN,S.F.; BEG,M.D. H.; PIAH, M.M.,*Physical and mechanical properties of LDPE incorporated with different starch sources.* IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering Malaysia,226, 012157, 2017.

4. EUAPHANTASATE, N.; PRACHAYAWASIN, P.; UASOPON, S.; METHACANON, P.,*Moisture Sorption Characteristic and their Relative Properties of Thermoplastic Starch/ Linear Low Density Polyethylene Films for Food Packaging*. Journal of Metals, Materials and Minerals,Vol.18,N^{o}.2,2009, 103-109.

5. AIZANi,W.; ABDUL RAHMAN,W.R.; ALI,R.; ZAKARIA,N., *Studies on Biodegradability Morphology and Mechanical Properties of Low Density Polyehtylene/Sago Based Blends*. Proceedings of the 1st International Conference on Natural Resources Engineering & Technology Malaysia,2006, 434-444.

6. GARG, S.; JANA, A. K., *Effect of Starch Blends on Mechanical Properties of Low Density Polyethylene (LDPE) Film.* Indian Chemical Engr.india, Vol. 48, N^{o}.3,2006, Section A.

7. NIKAZAR, M.; SAFARI,B.; BONAKDARPOUR,B.; MILANI, Z., *Improving the Biodegradability and Mechanical Strength of Corn Starch-LDPE Blends through Formulation Modification.* Iranian Polymer Journal, Vol 14, N^{o} 12,2005, 1050-1057.
8. ISMAAIL,H.; NORDIN,R.; AHMAD,Z.;RASHID,A.,*Processability and Miscibility of Linear Low-density Polyethylene/Poly(vinylalcohol)Blends: In Situ Compatibilization with Maleic Acid.* Iranian Polymer Journal, Vol.19,N^{o}4,2010,297-308.
9. DATTA, D.; HALDER, G., *Enhancing degradability of plastic waste by dispersing starch into low density polyethylene matrix.* Process Safety and Environment Protection, 2017, <https://doi.org/10.1016>.
10. GAUTAM,N.; JUNE,I.K.; *Soil burial biodegradation studies of starch grafted polyethylene an identification of Rhizobium meliloti therefrom.* Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Vol 5, N^{o} 6, 2013, 147-158.
11. ARAUJOA,M.A.; CUNHAC,A.M.; MOTAA,M., *Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in protheses: identification of the degradation products in solution.* Biomaterials, Vol.25,2004, 2687–2693.
12. HAMZAA, Z.P.; DILFIA, K.F. A.; KURIANA,T.; BHATB, S.G., *Biodegradability Studies on LDPE-Starch Blends Using Amylase-Producing Vibrios.* International Journal of Polymeric Materials, vol.58, N^{o} 5, 2011, 257 – 266.
13. RAJENDRAN, M.; MANJUSRI, M.; AMAR, K.M., *Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review.* J. APPL. POLYM. SCI. 2018, DOI: 10.1002/APP.45726.
14. MARYUDI.; R. M.YUNUS.; A. H.NOUR.; M.D.HOSSEN Beg.; M.H.ABIDIN., *The degradation of high density polyethylene containing manganese stearate under accelerated weathering.* IC-GWBT2012, Ahmad Dahlan University. Indonesia. 2012.