

Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) Nanocomposite

Danial Bajelan, Azizeh Javadi*

Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology,
P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 13 May 2023, accepted: 11 July 2023

ABSTRACT

Hypothesis: In order to reduce the environmental pollution, it is an inevitable approach to replace petroleum polymers with biodegradable materials. Poly(lactic acid) (PLA) is one of the suitable alternatives for synthetic polymers, due to its biodegradability and biocompatibility as well as high tensile strength, but the application of PLA faces limitations due to its brittleness.

Methods: In this research, blends of PLA containing 25% (by wt) poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT), a biodegradable and flexible polymer, were prepared. Nanocomposites containing 1 and 3 phr nanoclay (Cloisite 20A) were prepared at the same time. The compatibilizing effect of chain extender (CE) (ADR 4368) (0.5 phr) for this system was investigated. The rheological, morphological, mechanical and thermal properties of all samples have been studied.

Findings: Rheology results show a significant increase in the storage modulus and complex viscosity of samples containing both nanoclay and chain extender. SEM images illustrate droplet-matrix morphology of all samples. It is shown that the size of PBAT dispersed phase in nanocomposites is decreased, especially in the sample containing 3 phr nanoclay and 0.5 phr chain extender (2.54 to 1.15 μm). The results of mechanical tests show that all nanocomposites, specially samples containing both nanoclay and chain extender have made a significant improvement in all mechanical properties, in comparison to a neat PLA (about 13.6 times in elongation-at-break and more than twice in impact strength for nanocomposite containing 3 phr nanoclay and 0.5 phr chain extender). These findings confirm the results of rheology and morphology and reveal a synergistic effect of using nanoclay and chain extender for the compatibilization of the system. The XRD analysis reveals an increase in the distance of nanoclay plates, which is due to diffusion of polymer chains into its layers. Finally, the DSC analysis shows that the crystallinity of the samples increases in the presence of nanoclay particles.

Keywords:

poly(lactic acid),
poly(butylene adipate-*co*-
terephthalate),
nanoclay,
Blend,
nanocomposite

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ajavadi@aut.ac.ir

Please cite this article using:

Bajelan D., Javadi A., Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 87-101, 2023.

تهیه و بررسی خواص نانوکامپوزیت زیست تخریب پذیر بر پایه پلی (لاکتیک اسید) - پلی (بوتیلن آدیپات - CO) ترفتالات

دانیال باجلان، عزیزه جوادی*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۴۰۲/۲/۲۳، پذیرش: ۱۴۰۲/۴/۲۰

چکیده

فرضیه: به منظور کاهش آلودگی‌های زیست محیطی، جایگزینی پلیمرهای پایه نفتی با مواد زیست تخریب پذیر اجتناب ناپذیر است. پلی (لاکتیک اسید) (PLA) به دلیل زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری و نیز استحکام کششی زیاد یکی از جایگزین‌های مناسب برای پلیمرهای سنتزی بوده اما استفاده از آن به دلیل شکنندگی با محدودیت‌هایی همراه است.

روش‌ها: در این پژوهش، آمیخته‌های PLA دارای ۲۵٪ وزنی پلی (بوتیلن آدیپات - CO) ترفتالات (PBAT) تهیه شد که پلیمری زیست تخریب پذیر و انعطاف پذیر است. نانوکامپوزیت‌های دارای ۱ و ۳ phr نانورس (کلویزیت 20A) نیز تهیه شدند. سپس، اثر سازگارکنندگی زنجیرافزا در این سامانه و خواص شکل شناسی، رئولوژیکی، مکانیکی و گرمایی تمام نمونه‌ها مطالعه شد. **یافته‌ها:** نتایج رئولوژی افزایش شایان توجه در مدول ذخیره و گرانروی مختلط را در نمونه‌های دارای نانورس و زنجیرافزا نشان داد. تصاویر SEM، شکل شناسی قطره-ماتریس را برای نمونه‌ها مشخص کرد. نشان داده شد، فاز پراکنده PBAT در نانوکامپوزیت‌ها، به ویژه در نمونه دارای ۳ phr نانورس و ۰/۵ phr زنجیرافزا، کاهش زیادی یافته است (۲/۵۴ μm به ۱/۱۵ μm). نتایج آزمون‌های مکانیکی نشان داد، همه نانوکامپوزیت‌ها، به ویژه نمونه‌های دارای نانورس و زنجیرافزا، بهبود شایان توجهی را در خواص مکانیکی نسبت به PLA خالص نشان دادند (حدود ۱۳/۶ برابر افزایش طول تا پارگی و بیش از ۲ برابر استحکام ضربه‌ای برای نانوکامپوزیت دارای ۳ phr نانورس و ۰/۵ phr زنجیرافزا). این یافته‌ها که نتایج رئولوژی و شکل شناسی را تأیید می‌کنند، اثر هم‌افزایی نانورس و زنجیرافزا را برای سازگارسازی آمیخته PLA/PBAT نشان می‌دهد. نتایج XRD افزایش فاصله صفحه‌های نانورس از یکدیگر را نشان داد که به نفوذ زنجیرهای پلیمری در لایه‌های آن نسبت داده شد. نتایج آزمون DSC نیز حاکی از افزایش بلورینگی نمونه‌ها با وجود ذرات نانورس بود.

واژه‌های کلیدی

پلی (لاکتیک اسید)،

پلی (بوتیلن آدیپات - CO)

ترفتالات،

نانورس،

آمیخته،

نانوکامپوزیت

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

امروزه با توجه به آلودگی های زیست محیطی، نیاز به استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر مانند پلی (لاکتیک اسید) (PLA) به عنوان جایگزین پلیمرهای پایه نفتی، نظیر پلی پروپیلن (PP) و پلی اتیلن (PE) بیش از پیش اهمیت یافته است [۱]. PLA، پلی استری خطی است که از منابع زیست تجدیدپذیر نظیر ذرت و نشاسته به دست می آید. مدول و استحکام زیاد PLA آن را به عنوان جایگزین مناسبی برای پلیمرهای متداول مطرح کرده اما شکنندگی زیاد و مقدار بلورش کم این پلیمر، کاربرد آن را در مصارف تجاری محدود کرده است [۲].

پژوهشگران مطالعات زیادی را برای رفع ضعف های PLA و تجاری سازی آن انجام داده اند. یکی از روش های بهبود خواص PLA، آمیخته سازی آن با پلیمرهای انعطاف پذیر و نیز تهیه نانوکامپوزیت های مناسب از آن است [۳-۶]. برای رفع مشکل شکنندگی PLA، بدون از دست دادن زیست سازگاری محصول نهایی، بسیاری از پژوهشگران از پلی (بوتیلن آدیپات-co-ترفتالات) (PBAT)، پلی کاپرولاکتام (PCL) و پلی (بوتیلن سوکسینات) (PBS) برای آمیخته سازی بهره گرفته اند [۳]. PBAT که کوپلی استری زیست تخریب پذیر با انعطاف پذیری عالی بوده یکی از انتخاب های مهم برای آمیخته سازی با PLA و تهیه محصولی چقرمه و زیست تخریب پذیر است. از آنجا که PLA و PBAT ناسازگارند، برای دستیابی به آمیخته ای با خواص مطلوب در این سامانه باید از سازگارکننده های مناسب بهره گرفت. مطالعات مختلفی در این زمینه انجام شده است. Lins و همکاران [۷] بیان کردند، سازگاری PLA و PBAT به دلیل برهم کنش های ضعیف میان این دو پلیمر در سطح مولکولی، ناچیز است. همچنین در برخی مطالعات نشان داده شده است، استفاده از زنجیرافزاهای دارای گروه های اپوکسی، با افزایش وزن مولکولی و گره خوردگی زنجیرها، موجب بهبود چسبندگی بین سطحی و افزایش سازگاری PLA و PBAT و در نتیجه افزایش خواص مکانیکی آمیخته آن ها می شود [۸]. از سوی دیگر، به دلیل مدول و استحکام کم PBAT، با افزایش این پلیمر به PLA، مدول و استحکام نهایی آمیخته حاصل، کاهش می یابد. یکی از راه های جلوگیری از کاهش خواص مکانیکی آمیخته نام برده، استفاده از نانوذرات مناسب و تهیه نانوکامپوزیت بر پایه آمیخته PLA/PBAT است. He و همکاران [۹] با تهیه سامانه سه جزئی PLA، PBAT و مونت موریلونیت (MMT) از راه اختلاط مذاب و جادادن نانوذرات، خواص مکانیکی و شکل شناسی آمیخته PLA/PBAT را بررسی کردند. نتایج آن ها نشان داد، MMT در فصل مشترک نانوکامپوزیت PLA/PBAT قرار گرفته و موجب بهبود مدول و استحکام آمیخته شده است. Correa و همکاران [۱۰] نانوکامپوزیت PLA/PBAT/Cloisite 30B را

با روش اختلاط مذاب تهیه کرده و بیان کردند، آمیخته PLA/PBAT شکل شناسی قطره-ماتریس تشکیل می دهد، اما وجود کلویزیت 30B (C30B) تا حدودی مانع به هم پیوستگی قطره ها و سبب کاهش اندازه فاز قطره (PBAT) می شود. همچنین با بهبود پنجره فرایندی، افزایش در مدول کششی و مقدار بلورش نیز با وجود C30B، مشهود است. به طور کلی، به دلیل اهمیت دستیابی به محصولی زیست تخریب پذیر با خواص مطلوب، در سال های اخیر پژوهشگران زیادی آمیخته ها و نانوکامپوزیت های بر پایه PLA/PBAT را مطالعه کرده اند، اما به دلیل اهمیت موضوع و وجود موارد حل نشده در این زمینه، پژوهش ها درباره آن تاکنون ادامه دارد [۱۱-۱۷].

Zheng و همکاران [۱۴] با استفاده از پلی کاپرولاکتون (PCL)، پلی (اتیلن گلیکول) (PEG) و نانوذرات تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) به عنوان سازگارکننده برای آمیخته PLA و PBAT از راه فرایند اکستروژن معمولی، فیلم نانوکامپوزیتی ضد میکروب با کاربرد بسته بندی مواد غذایی را تهیه کردند Silva و همکاران [۱۵] با بهره گیری از چاپگر سه بعدی و فناوری ساخت افزایشی (FDM)، چندرشته ای از ترکیبات بر پایه PLA/PBAT را تهیه کرده و با استفاده از بتونیت آلی دوست و کود گیاهی، سامانه ای را برای مدیریت زمان و مقدار رهایش کود در مصارف کشاورزی طراحی کردند. Thiyagu و همکاران [۱۶] نانوکامپوزیت PLA/PBAT و نانوذرات (NPs)، ZnO ، TiO_2 ، SiO_2 به همراه روغن کاردانول (CO، cardanol) را تهیه کرده و بیان کردند، وجود این روغن و نانوذرات در PLA/PBAT، خواص نوری و آب گریزی سطح را بهبود می بخشد. بنابراین، فیلم های زیست تخریب پذیر PLA/PBAT/NPs/CO، به دلیل عملکرد بهبود یافته، مانند انعطاف پذیری فیلم و نفوذ پذیری آب کمتر، قابلیت زیادی برای استفاده در کاربردهای بسته بندی مواد غذایی دارند. پژوهش های متعددی نیز به منظور استفاده از سامانه های بر پایه آمیخته PLA/PBAT در کاربردهای زیستی از قبیل مهندسی بافت، ساخت داربست های استخوانی و سامانه های دارورسانی انجام شده است [۱۷-۲۰].

هدف از انجام پژوهش حاضر، تهیه زیست نانوکامپوزیتی انعطاف پذیر با خواص مکانیکی مطلوب بود. بنابراین طی این پژوهش، ضمن تهیه آمیخته PLA/PBAT دارای ۲۵٪ وزنی PBAT، نانوکامپوزیت های دارای ۱ و ۳ phr نانورس کلویزیت 20A که در دسترس بود، همچنین نمونه های دارای ۰/۵ phr زنجیرافزا با روش اختلاط مذاب تهیه شده و خواص مختلف نمونه ها، از جمله خواص شکل شناسی، رئولوژیکی، گرمایی و مکانیکی و مقدار بازشدن صفحه های نانورس در نمونه های نانوکامپوزیتی مطالعه شد. این در حالی است که در پژوهش های پیشین، اغلب نانوکامپوزیت های دارای

تک مرحله‌ای و هم‌زمان انجام شده و اثر تغییر در ترتیب اختلاط و خوراک‌دهی مطالعه نشده است. سپس، نمونه‌ها برای آزمون‌های مختلف، با دستگاه قالب‌گیری فشاری در دمای 190°C و فشار 150 bar ، آماده شدند. نام‌گذاری نمونه‌ها و ترکیب درصد آن‌ها در جدول ۱ آمده است.

مشخصه‌یابی

آزمون پراش پرتو X (XRD) به منظور اندازه‌گیری فاصله بین لایه‌های صفحه‌های نانورس و مقدار بازشدن آن‌ها در ماتریس پلیمری، که به دلیل ورود زنجیرهای پلیمری به فضای بین لایه‌ها انجام می‌شود، بررسی شد. این آزمون بر اساس بازتاب پرتوهای X از لایه‌های موازی با یکدیگر در مواد انجام می‌شود. نمونه‌های فیلم تهیه شده با ضخامت تقریبی 1 mm ، با پراش‌سنج پرتو X، Philips ساخت هلند بررسی شدند. رئولوژی نمونه‌ها، با رئومتر RMS/MCR302 ساخت شرکت Anton-Paar از نوع صفحه‌های موازی با قطر 25 mm و فاصله بین صفحه‌ها 1 mm ، در محدوده بسامد $1-600\text{ rad/s}$ و کرنش 1% (محدوده گران‌روکشسان خطی) در دمای ثابت 180°C انجام شد. آزمون کشش با دستگاه کشش Sun 2500 ساخت شرکت Galdabini بر اساس استاندارد ASTM D638 با نمونه‌های دمبلی‌شکل و سرعت 5 mm/min انجام شد. آزمون استحکام ضربه‌ای با روش Izod مطابق استاندارد ASTM D 256 روی نمونه‌های شکافدار $2/5\text{ mm}$ با دستگاه اندازه‌گیری استحکام ضربه‌ای شرکت Ueshima انجام شد.

مطالعه گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) با دستگاه F3Maia200 ساخت شرکت Netzsch آلمان در جو نیتروژن روی نمونه‌های

جدول ۱- نام‌گذاری و ترکیب درصد نمونه‌ها.

Table 1. Names and compositions of samples.

Sample name	PLA (wt%)	PBAT (wt%)	C20A (phr)	CE (phr)
100-0-0-0	100	0	0	0
75-25-0-0	75	25	0	0
75-25-0-0.5	75	25	0	0.5
75-25-1-0	75	25	1	0
75-25-1-0.5	75	25	1	0.5
75-25-3-0	75	25	3	0
75-25-3-0.5	75	25	3	0.5
0-100-0-0	0	100	0	0

کلوزیت 30B (که در حال حاضر دسترسی به آن بسیار مشکل است) مطالعه شدند یا فقط از زنجیرافزا به منظور ایجاد سازگاری میان دو فاز پلیمری استفاده شد. استفاده هم‌زمان از زنجیرافزا و نانورس در یک پژوهش مطالعه شده بود که ضمن متفاوت بودن نوع پلیمرها و ترکیب درصد نمونه‌ها با پژوهش حاضر، بررسی خواص مکانیکی که هدف اصلی انجام این پژوهش است، مطالعه نشده بود. نتایج حاکی از بهبود شایان توجه خواص نانوکامپوزیت‌ها، به‌ویژه نمونه‌های دارای زنجیرافزا نسبت به پلی (لاکتیک اسید) خالص، آمیخته PLA/PBAT و نانوکامپوزیت‌های آمیخته‌ای بدون زنجیرافزا است. نوآوری پژوهش حاضر، دستیابی به اثر هم‌افزایی نانوذرات و زنجیرافزا، در بهبود شایان توجه خواص مکانیکی آمیخته PLA/PBAT است که در پژوهش‌های پیشین انجام نشده بود. محصولات این مطالعه می‌تواند در تهیه قطعات مختلف زیست تخریب پذیر با خواص مکانیکی مطلوب، فیلم‌های بسته‌بندی مواد غذایی و اسفنج‌های زیست‌سازگار مصرفی در مهندسی بافت استفاده شوند.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی (لاکتیک اسید) (PLA) نوع 4032D، با MFI برابر $5-6\text{ g/min}$ ($2/16\text{ kg}$ و 190°C) و چگالی $1/24\text{ g/cm}^3$ از شرکت Nature Works، پلی (بوتیلن آدیپات-co-ترفتالات) (PBAT) با MFI برابر $12-15\text{ g/min}$ ($2/16\text{ kg}$ و 190°C) و چگالی $1/25\text{ g/cm}^3$ از شرکت Ecoworld، کلوزیت 20A (Cloisite 20A, C20A) با چگالی $1/08\text{ g/cm}^3$ و زنجیرافزای Joncryl ADR4368 با چگالی $1/08\text{ g/cm}^3$ استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

پیش از اختلاط مذاب، مواد اولیه در دمای 60°C به مدت 24 h با استفاده از خشک‌کن رطوبت‌گیری شدند. تمام آمیخته‌ها، دارای 25% وزنی PBAT در نظر گرفته شده و نمونه‌ها با استفاده از میکروآمیزه‌ساز دوپیچی ناهمسان‌گرد با پیچ‌های موازی و ناحیه گرمایی با قابلیت کنترل دمایی در دمای 180°C و سرعت 150 rpm تهیه شدند. همچنین، آمیخته دارای $0/5\text{ phr}$ زنجیرافزا و نانوکامپوزیت‌های دارای 1 و 3 phr از C20A با $0/5\text{ phr}$ زنجیرافزا و بدون آن نیز تهیه شد. گفتنی است، با توجه به محدودیت مواد اولیه، اختلاط تمام نمونه‌ها

پرکننده از معادله متوسط هندسی استفاده می‌شود، زیرا این معادله برای کشش‌های سطحی بیشتر مناسب‌تر است. شایان ذکر است، با توجه به اینکه اغلب، اندازه‌گیری کشش بین سطحی پلیمر-نانوذره در دمای معمولی انجام می‌شود، در حالی که ایجاد شکل‌شناسی در اثر کشش بین سطحی در حالت مذاب است، بنابراین با توجه به تغییر کشش سطحی اجزا با دما، لازم است برای پیش‌بینی بهتر جاگیری نانوذرات، مقادیر کشش سطحی اجزا در دمای فرایند محاسبه و در معادله (۱) اعمال شود. مقادیر سهم پراکنشی، قطبی و کشش سطحی انواع مختلف PLA، PBAT و نانورس در مراجع مختلف [۹، ۲۱، ۲۲] آمده است. با جاگذاری مقادیر پارامترهای کشش سطحی در معادله مزبور، پارامتر ترشوندگی بر اساس معادله متوسط هندسی و هماهنگ محاسبه می‌شود. نتایج نشان می‌دهد، برای دو نوع نانورس C20A و C30B پارامتر $1 < W_{AB} < 1$ بوده و در نتیجه تمایل ترمودینامیکی این نانوذرات، به وجود در فصل مشترک میان دو پلیمر PLA و PBAT است.

پراش سنجی پرتو X (XRD)

پراکنش نانورس در نمونه‌های آمیخته‌ای با پراش سنجی پرتو X (XRD) بررسی شد. در شکل ۱ الگوهای XRD نانوذره خالص C20A و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PLA/PBAT نشان داده شده است. فاصله بین صفحه‌های نانورس را می‌توان با قانون Bragg (معادله (۲)) محاسبه کرد [۲۳]:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2)$$

در این معادله، d فاصله بین صفحه‌ها، λ طول موج تابش و برابر $1/54$ ، θ زاویه تابش و n عددی ثابت است که معمولاً برابر ۱ در نظر گرفته می‌شود. با جاگذاری مقادیر θ در معادله (۲)، مقدار فاصله لایه‌های نانورس از یکدیگر محاسبه می‌شود که در جدول ۲ آمده است. در جدول ۲، پارامتر Δd بیانگر مقدار اختلاف فاصله صفحه‌ها نسبت به C20A خالص است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای پودر C20A، پیک پراش مشخصه (مربوط به صفحه ۰۰۱) در 2θ برابر $4/8^\circ$ ظاهر شده است، در حالی که برای نانوکامپوزیت‌های PLA/PBAT، این پیک، به زاویه‌های کمتر منتقل شده است که نشان‌دهنده افزایش فاصله بین لایه‌های نانورس است. در واقع، نفوذ پلیمر در لایه‌های نانورس، سبب باز شدن لایه‌ها و افزایش فاصله آن‌ها شده است. از سوی دیگر، افزودن زنجیرافزا با وجود افزایش سازگاری میان دو فاز PLA و PBAT، اثر زیادی بر باز کردن لایه‌های نانورس نداشته و

۵ mg تا ۱۰ mg انجام شد. ابتدا، نمونه‌ها از دمای معمولی تا 200°C با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ گرم شده و سپس به مدت ۳ min در آن دما نگهداری شدند تا تاریخچه گرمایی آن‌ها از بین برود. پس از آن، نمونه‌ها با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 25°C سرد شدند. سپس، گرمایش دوم از 25°C تا 200°C با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد. به منظور بررسی شکل‌شناسی نمونه‌ها، سطح شکست آمیخته PLA/PBAT و نانوکامپوزیت‌های بر پایه آن، با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) Seron Technologied مدل AIS-2100 با ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰ kV بررسی شد. سطح شکست نمونه‌ها با طلا پوشانده شد تا از تخلیه الکتروستاتیکی طی تصویربرداری جلوگیری شود.

نتایج و بحث

پیش‌بینی جاگیری نانورس در آمیخته‌های PLA/PBAT

محل قرارگیری نانوذرات در آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر پلیمری اثر بسزایی در تعیین شکل‌شناسی و در نتیجه خواص نهایی نانوکامپوزیت حاصل دارد. با قرار گرفتن گزینشی نانوذرات در یکی از دو فاز یا فصل مشترک می‌توان به خواص مطلوبی دست یافت. قرارگیری گزینشی نانوذرات در یکی از دو فاز به شدت به نیروهای محرکه ترمودینامیکی بستگی دارد. در این بخش براساس دیدگاه ترمودینامیکی پیش‌بینی محل قرارگیری نانورس در آمیخته دوفازی PLA/PBAT بحث می‌شود. یکی از راه‌های بیان تمایل ترمودینامیکی نانوذرات، محاسبه پارامتر ترشوندگی (W_{AB}) است. این پارامتر، تمایل ترمودینامیکی را براساس کشش بین سطحی اجزای آمیخته بیان کرده و جاگیری نانوذرات را در آمیخته‌های پلیمری پیش‌بینی می‌کند (معادله (۱)) [۹]:

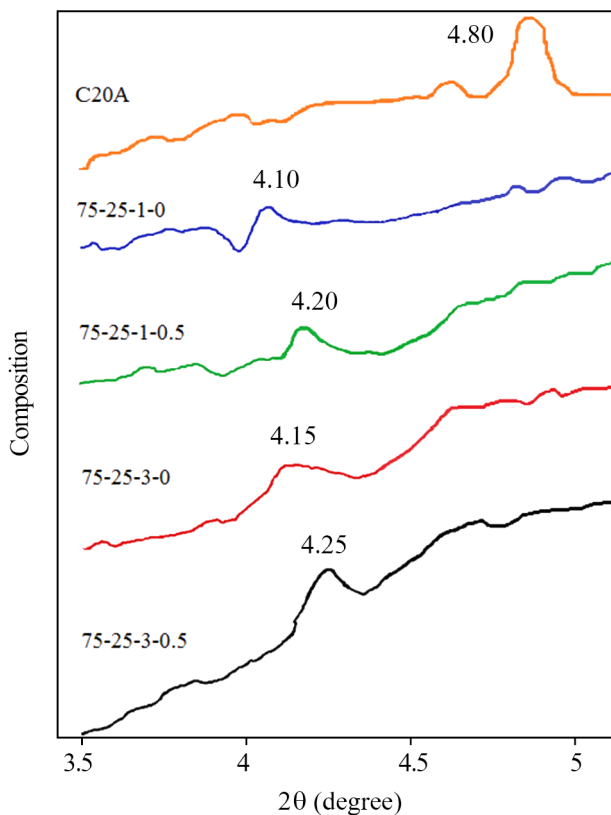
$$W_{AB} = \frac{\gamma_{\text{Particle, B}} - \gamma_{\text{Particle, A}}}{\gamma_{A, B}} \quad (1)$$

در این معادله، $\gamma_{\text{particle, B}}$ ، $\gamma_{\text{particle, A}}$ و γ_{AB} به ترتیب نشان‌دهنده کشش بین سطحی نانوذره-پلیمر B، نانوذره-پلیمر A و پلیمرهای A و B است. اگر $W_{AB} > 1$ باشد، ذرات در پلیمر A، اگر $1 < W_{AB} < 1$ باشد، ذرات در فصل مشترک دو پلیمر و اگر $W_{AB} < -1$ باشد، ذرات در پلیمر B جاگیری خواهند کرد.

کشش بین سطحی با استفاده از کشش سطحی اجزا محاسبه می‌شود. برای تعیین کشش بین سطحی دو پلیمر اغلب از معادله متوسط هماهنگ (harmonic) و برای تعیین کشش بین سطحی پلیمر و

طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

برای مشاهده واکنش احتمالی میان اجزای آمیخته با نانوذره و زنجیرافزا، آزمون طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) روی نمونه‌های خالص PLA و PBAT و آمیخته و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها انجام شد. طیف FTIR آمیخته خالص PLA/PBAT و نانوکامپوزیت‌های دارای زنجیرافزا در شکل ۲ نشان داده شده است. مطالعات نشان می‌دهد، گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل انتهایی PLA و PBAT می‌توانند با گروه‌های اپوکسی زنجیرافزا واکنش داده و ساختاری شاخه‌دار یا شبکه‌ای تشکیل دهند [۲۴-۲۶]. در طیف FTIR آمیخته PLA/PBAT و نانوکامپوزیت‌های دارای سازگارکننده (شکل ۳) شدت پیک جذب ناشی از ارتعاش‌های کششی گروه C=O مربوط به PLA و PBAT (1748 cm^{-1})، پس از افزودن زنجیرافزا در نمونه نانوکامپوزیتی دارای زنجیرافزا افزایش یافته است. همچنین شدت پیک هیدروکسیل در 2900 cm^{-1} برای آمیخته PLA/PBAT، در نمونه‌های دارای زنجیرافزا، کاهش نشان می‌دهد. پدیده افزایش پیک مربوط به گروه کربوکسیل PLA و PBAT و کاهش پیک گروه هیدروکسیل آن‌ها می‌تواند نشان‌دهنده واکنش میان این گروه‌ها و گروه اپوکسی زنجیرافزا باشد. از سوی دیگر، پیک‌های جذب در 850 cm^{-1} و 906 cm^{-1} که به حلقه گروه اپوکسی زنجیر مربوط است (شکل ۳) در هیچ یک از نمونه‌های آمیخته ساده و نانوکامپوزیت‌های دارای زنجیرافزا مشاهده نمی‌شود. این موضوع می‌تواند به ترکیب گروه اپوکسی با گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل PLA و PBAT و مصرف و در نتیجه ناپدید شدن آن‌ها نسبت داده شود. این مشاهدات با نتایج Coban و همکاران [۲۷] درباره آمیخته PLA/PBAT و نیز Wang و همکاران [۲۸] درباره ترکیبات PBAT/PLA دارای زنجیرافزا ADR مطابقت دارد.



شکل ۱- الگوهای XRD کلویزیت 20A خالص و نانوکامپوزیت‌های PLA/PBAT.

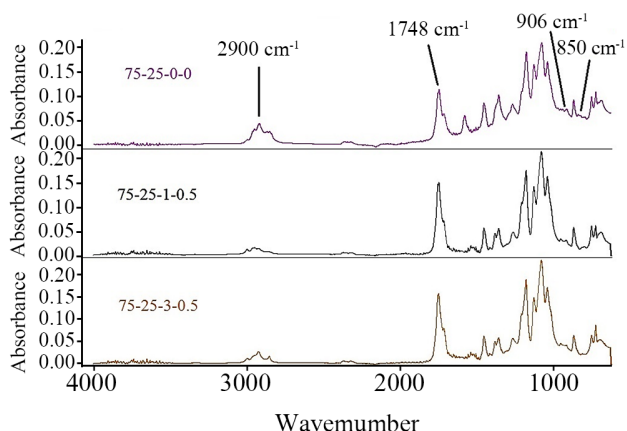
Fig. 1. XRD patterns of neat Cloisite 20A and PLA/PBAT nanocomposites.

حتی باعث کاهش جزئی فاصله بین لایه‌های آن شده است. البته Freitas و همکاران [۳] افزایش جزئی فاصله بین لایه‌های نانورس را با زنجیرافزا گزارش کرده‌اند.

جدول ۲- فاصله صفحه (d_{001}) برای نانورس و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PLA/PBAT.

Table 2. Plate (d_{001}) spacing for neat nanoclay and nanocomposites based on PLA/PBAT.

Sample name	2θ (degree)	d_{001}	Δd_{001}
C20A	4.80	19.25	-
75-25-1-0	4.10	22	2.75
75-25-1-0.5	4.20	21.09	1.84
75-25-3-0	4.15	21.38	2.13
75-25-3-0.5	4.25	20.81	1.56

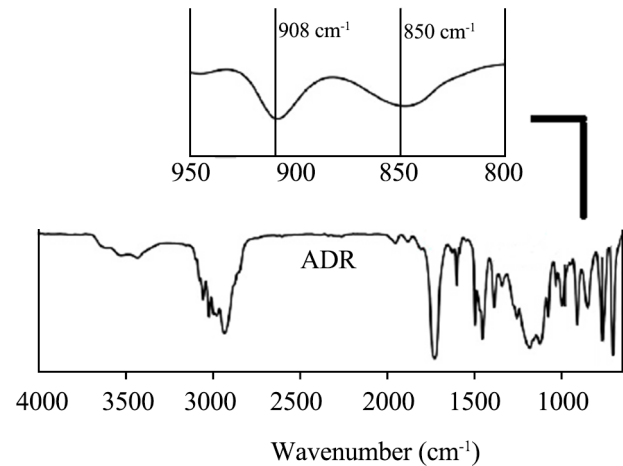


شکل ۲- طیف‌های FTIR نانوکامپوزیت‌های PLA/PBAT.

Fig. 2. FTIR Spectra of PLA/PBAT nanocomposites.

بیشتری نسبت به آمیخته خالص و نانوکامپوزیت دارای ۱ phr نانورس نشان می‌دهند. وجود نانورس با مدول و سطح ویژه زیاد، مانع از تحرک زنجیرهای پلیمری و در نتیجه افزایش مدول ذخیره و گرانروی مختلط آمیخته می‌شود، در حالی وجود زنجیرافزا با افزایش مدول ذخیره و گرانروی مختلط، می‌تواند به افزایش چگالی گره‌خوردگی زنجیرها و تشکیل ساختارهایی با وزن مولکولی بیشتر نسبت داده شود. بدیهی است، با افزودن زنجیرافزا به سامانه و احتمالاً با ایجاد برهم‌کنش بین گروه‌های اپوکسی زنجیرافزا و گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل PLA و PBAT، سازگاری بین دو پلیمر افزایش می‌یابد. احتمال تشکیل کوپلیمرهای PLA و PBAT نیز در فصل مشترک وجود دارد که می‌تواند نیروی بین‌مولکولی زنجیرهای پلیمری را افزایش دهد و با افزایش کشسانی مذاب، به افزایش مدول ذخیره و گرانروی مختلط منجر شود. همچنین با افزایش بسامد، گرانروی مختلط همه نمونه‌ها کاهش می‌یابند [۲۱].

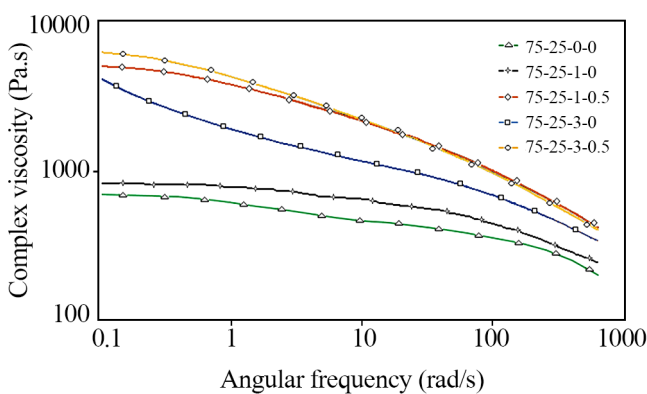
برهم‌کنش نانوذره-نانوذره و پلیمر-نانوذره، باعث به‌وجود آمدن شبکه فراگیر شبه‌جامد می‌شود که موجب افزایش شدید گرانروی و کشسانی نمونه‌ها می‌شود و این موضوع با افزایش مقدار نانوذره تقویت می‌شود. بنابراین در نمودار تغییرات گرانروی و مدول ذخیره برحسب بسامد زاویه‌ای نمونه دارای ۳ phr نانورس، افزایش شدید گرانروی و مدول ذخیره ثابت (رفتار غیرپایانی) (nonterminal behavior) را در بسامدهای کم نشان می‌دهد که می‌توان به ایجاد شبکه شبه‌جامد در این نمونه نسبت داد. البته امکان وقوع پدیده مشابه در نمونه‌های دارای سازگارکننده نیز وجود دارد که مدول ذخیره و گرانروی مختلط



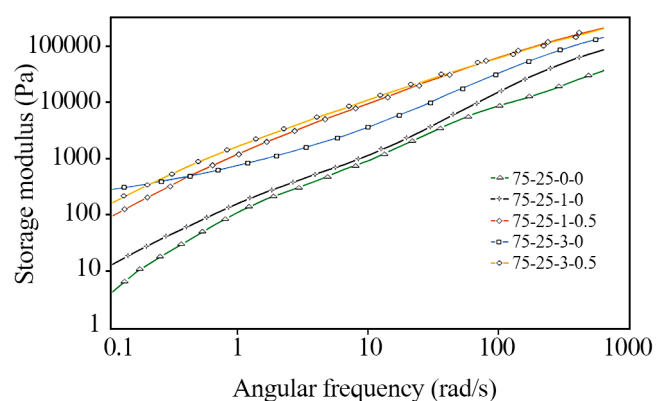
شکل ۳- طیف FTIR زنجیرافزای Joncryl ADR [۲۸].
Fig. 3. FTIR Spectra of chain extender of Joncryl ADR [28].

بررسی رئولوژی

ساختار پلیمرها همانند طول زنجیرها، توزیع وزن مولکولی و شاخه‌دار شدن، به‌طور مستقیم بر جریان‌پذیری و پاسخ مذاب به تنش‌های اعمالی اثرگذارند. به‌منظور بررسی رابطه بین ساختار مولکولی و خواص جریان، رئولوژی نمونه‌های آمیخته‌های PLA/PBAT و نانوکامپوزیت‌های آن مطالعه شد. شکل ۴ منحنی تغییرات مدول ذخیره و گرانروی مختلط نمونه‌ها را برحسب بسامد زاویه‌ای نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با توجه به حساسیت مدول ذخیره و گرانروی به کشسانی مذاب، نمونه دارای ۳ phr نانورس و نیز نمونه‌های دارای زنجیرافزا که کشسانی مذاب بیشتری دارند، مدول ذخیره و گرانروی مختلط بسیار



(a)



(b)

شکل ۴- تغییرات مدول ذخیره و گرانروی مختلط برحسب بسامد زاویه‌ای در آمیخته‌های PLA/PBAT و نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات و زنجیرافزا.

Fig. 4. Storage modulus and complex viscosity vs. angular frequency for PLA/PBAT blends and nanocomposites containing nanoparticles and/or chain extender.

نمودار Cole-Cole، متشکل از دو کمان دایره‌ای بوده که به معنای سازگاری کمتر سامانه است. از طرف دیگر، در نمونه‌های دارای نانوذره و زنجیرافزا، نمودار Cole-Cole، نشان‌دهنده کمان دایره‌ای است که به بهبود سازگاری میان فازها دلالت دارد.

خواص گرمایی

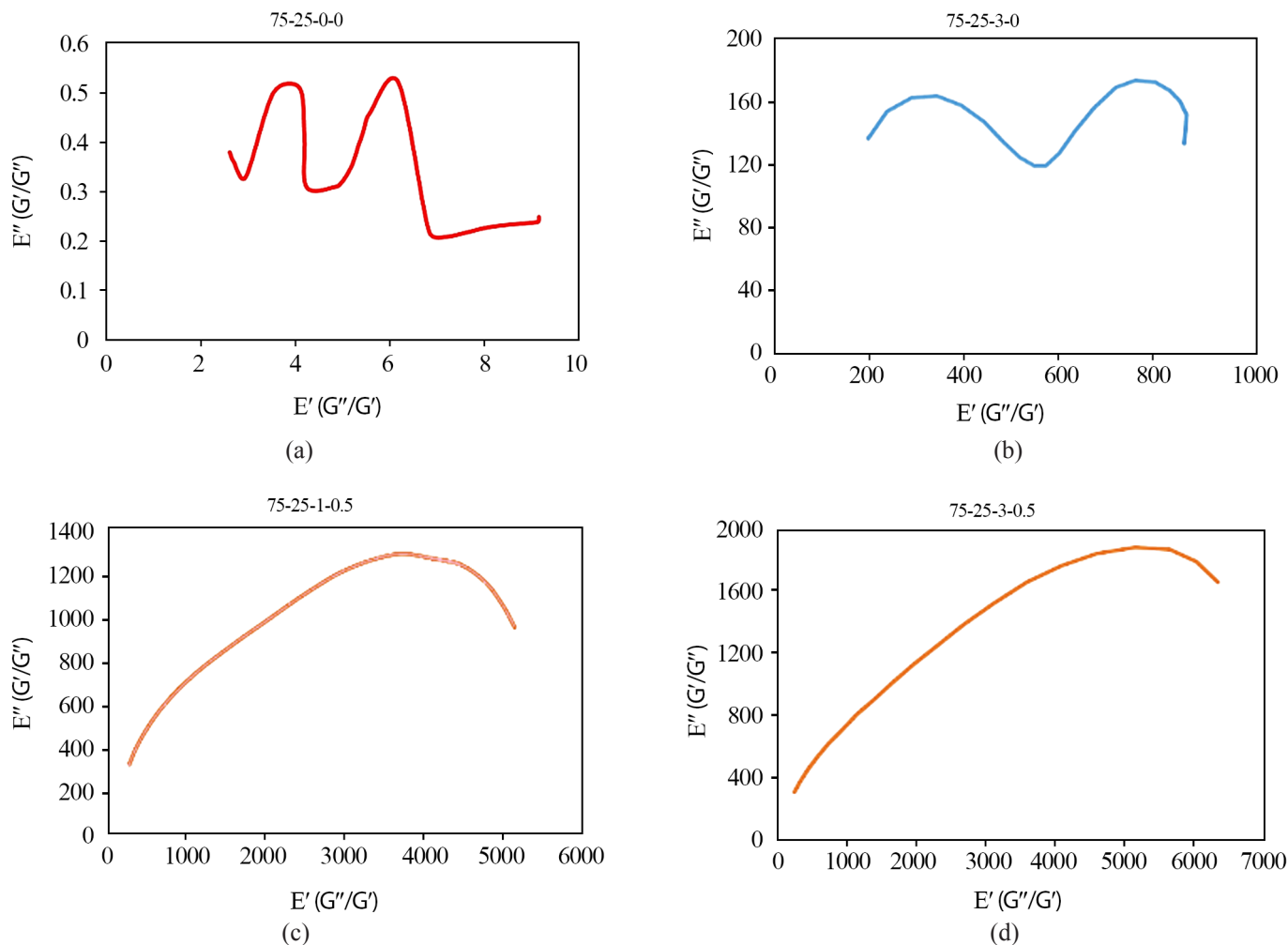
با توجه به اهمیت بلورینگی بر خواص نهایی آمیخته و نانوکامپوزیت‌های PLA/PBAT، درجه بلورینگی نمونه‌ها با استفاده از معادله (۳) محاسبه شد:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{(1-x)\Delta H_m} 100\% \quad (3)$$

در این معادله، ΔH_m و ΔH_m ۱۰۰٪، به ترتیب آنتالپی مذاب و آنتالپی

بزرگ‌تری از نمونه دارای ۳ phr نانورس دارند که در بسامدهای کمتر (۰/۰۰۱-۰/۱ rad/s) ظاهر می‌شوند.

یکی از روش‌های بررسی سازگاری آمیخته‌های پلیمری، استفاده از نمودارهای گرانروی مجازی (η^*) برحسب گرانروی حقیقی (η') (نمودارهای Cole-Cole) است. نمودار Cole-Cole پلیمرهای خالص و آمیخته‌های سازگار، به شکل کمان دایره‌ای بوده که نشان‌دهنده زمان آسایش در سامانه است. از طرف دیگر، در آمیخته‌های ناسازگار، نمودار Cole-Cole شامل دو کمان دایره‌ای یا یک کمان و یک دنباله در سمت راست آن بوده که نمایانگر سازوکارهای مختلف آسایش هر یک از فازهاست [۲۹]. نمودار Cole-Cole مربوط به آمیخته PLA/PBAT خالص و نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات رس و سازگارکننده رسم شده است (شکل ۵) و نشان داده شد، در نمونه‌های آمیخته خالص و نیز نانوکامپوزیت دارای ۳ phr نانوذره،



شکل ۵- نمودارهای Cole-Cole برای آمیخته PLA/PBAT و نانوکامپوزیت‌های آن.

Fig. 5. Cole-Cole diagrams for PLA/PBAT blend and its nanocomposites.

جدول ۳- نتایج آزمون DSC برای ترکیب درصدهای مختلف بر پایه PLA/PBAT.

Table 3. DSC tests result for different compositions based on PLA/PBAT.

Sample name	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
100-0-0-0	65.13	168.85	102.68	27.08	4.4
75-25-0-0	62.27	133.81, 167.56	100.92	34.15	12.92
75-25-0-0.5	62.74	168.79	101.69	34.21	12.84
75-25-1-0	61.48	169.12	101.46	33.12	13.29
75-25-1-0.5	60.03	168.64	101.58	33.24	13.05
75-25-3-0	61.28	170.30	100.89	31.84	13.68
75-25-3-0.5	62.41	169.04	101.51	32.16	13.38
0-100-0-0	-	115-120	-	15.96	14.1

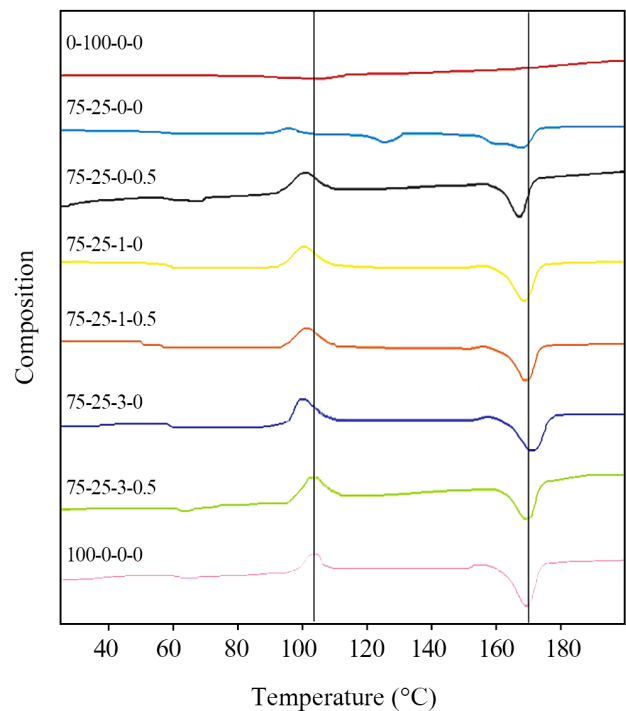
گفتنی است، دمای ذوب PBAT در آمیخته خالص، حدود ۱۲۰°C نشان می دهد. اما، در نمونه های نانوکامپوزیت سازگار شده این پیک حذف شده است. این موضوع که در نتایج سایر پژوهشگران نیز دیده شده است، به سازگاری نسبی اجزای آمیخته PLA/PBAT دارای مقادیر کمتر از ۳۰٪ وزنی PBAT و نیز به هم پوشانی احتمالی این پیک با پیک مربوط به بلورش سرد PLA نسبت داده شده است [۳۱، ۳۰، ۲۷].

شکل شناسی

به منظور بررسی شکل شناسی و چگونگی قرارگیری فازهای PLA و PBAT در نمونه ها و نیز اثر نانوذرات و زنجیرافزا، شکل شناسی نمونه ها با آزمون SEM روی سطح شکست ضربه نمونه های مختلف انجام شد. تصاویر SEM آمیخته PLA/PBAT با و بدون زنجیرافزا با بزرگنمایی ۳۰۰۰ در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود، شکل شناسی قطره-ماتریس با ابعاد بزرگ و نامتجانس قطره (PBAT) در آمیخته (شکل ۴ (a)) دیده می شود، که بیانگر برهم کنش ضعیف میان فاز قطره و ماتریس است. همچنین افزودن ۰/۵ phr زنجیرافزا (شکل ۷ (b))، به اندازه قطره های بسیار کوچک تر و شکل شناسی یکنواخت تری منجر می شود. به نظر می رسد، وجود زنجیرافزا، موجب کاهش کشش سطحی بین دو پلیمر و افزایش سازگاری آن ها و در نتیجه کاهش اندازه فاز پراکنده شده است. این موضوع می تواند به دلیل تشکیل کوپلیمرهای PLA/PBAT در فصل مشترک و نیز تغییر در نسبت گرانروی دو فاز به عنوان پارامتر مؤثری

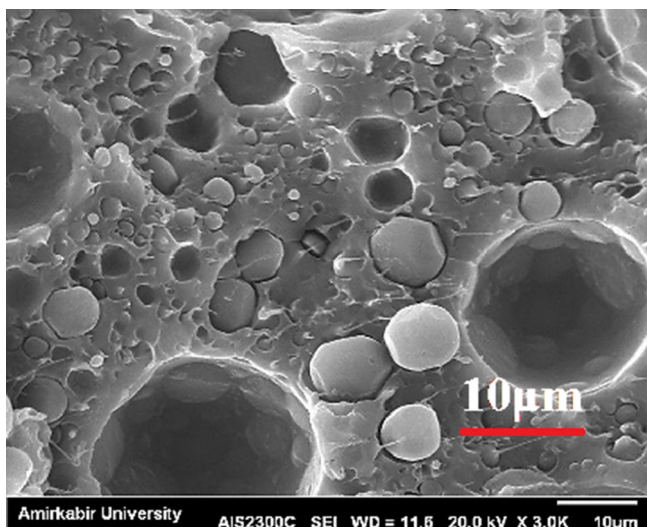
مذاب در حالت ۱۰۰٪ بلوری و مقادیر آن برای PLA و PBAT به ترتیب ۹۳/۷ و ۱۱۴ J/g است. همچنین، ΔH_{cc} آنتالپی بلورش سرد را نشان می دهد و X نشان دهنده ترکیب درصد هر یک از فازهاست [۲۲].

منحنی DSC (گرما دهی دوم) برای پلیمرهای خالص و آمیخته PLA/PBAT و نانوکامپوزیت های آن، در شکل ۶ نشان داده شده و مقادیر دمای ذوب، دمای گذار شیشه ای و دمای بلورش سرد (T_g، T_m و T_{cc}) و درصد بلورینگی نمونه ها در جدول ۳ آمده است. همان طور که مشاهده می شود، T_g مربوط به PLA خالص (۶۵/۱۳°C)، پس از آمیخته سازی آن با PBAT و نیز تهیه نانوکامپوزیت های دارای نانورس و سازگارکننده ADR، ۳۰ تا ۵۰ کاهش نشان می دهد که می تواند بیانگر امتزاج پذیری جزئی دو فاز پلیمری باشد. از سوی دیگر، افزودن PBAT به PLA، باعث کاهش دمای بلورش سرد و افزایش درصد بلورینگی آن شده است که به ترتیب حاکی از افزایش سرعت بلورش و مقدار بلورینگی PLA در اثر آمیخته سازی با PBAT است. وجود نانوذرات رس در نمونه های نانوکامپوزیتی، به دلیل اثر هسته زایی، می تواند دلیل دیگری بر کاهش دمای بلورش سرد و افزایش درصد بلورینگی و افزایش دمای ذوب نمونه ها باشد.

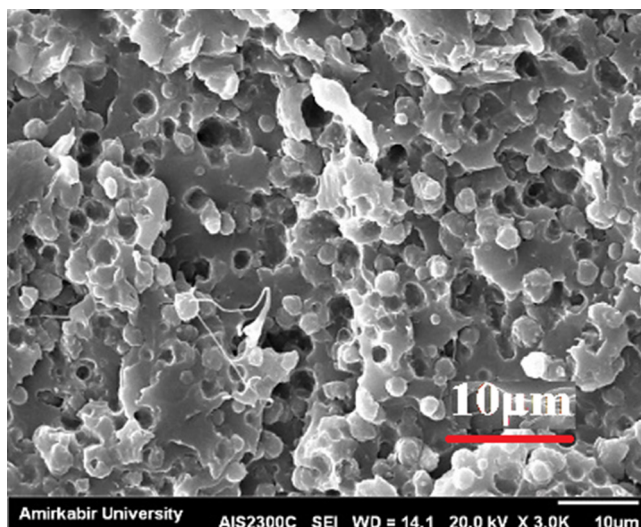


شکل ۶- گرمانگاشت های DSC نمونه های PLA و PBAT خالص و آمیخته و نانوکامپوزیت های آن.

Fig. 6. DSC thermograms of neat PLA, PBAT and their blend and nanocomposites.



(a)



(b)

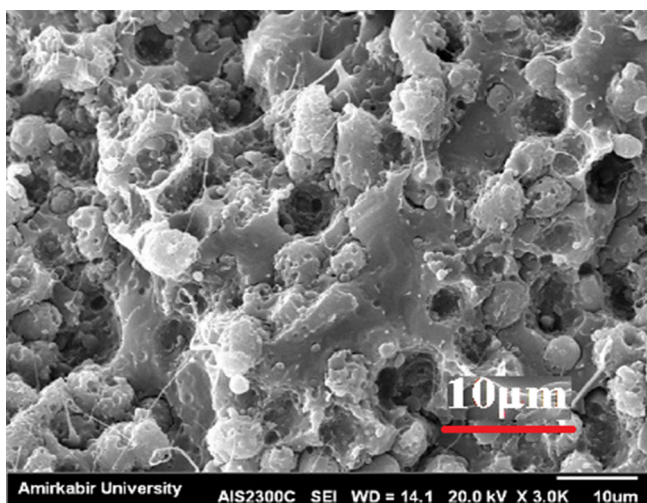
شکل ۷- تصاویر SEM آمیخته PLA/PBAT با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰: (a) بدون زنجیرافزا و (b) با زنجیرافزا.

Fig. 7. SEM images of PLA/PBAT blend at 3000 times magnification: (a) without chain extender and (b) with chain extender.

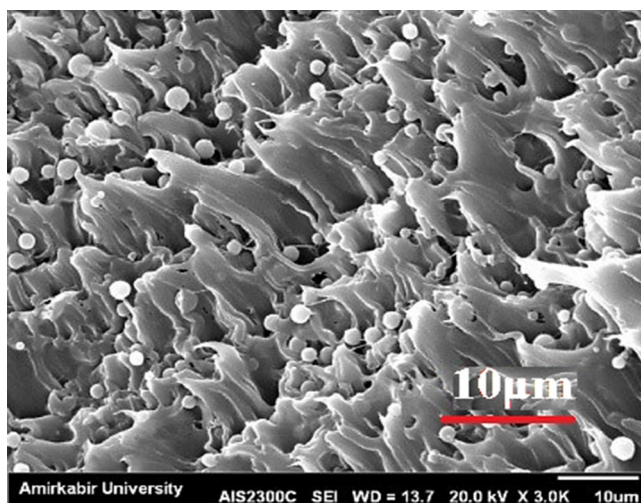
است. در واقع، لایه‌های سیلیکاتی نانورس می‌توانند با قرارگرفتن بین دو فاز، به‌عنوان موانع فیزیکی در فصل مشترک عمل کرده و از بهم‌پیوستگی قطره‌ها جلوگیری کنند [۳۲،۳۳]. تصویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت دارای ۱ phr نانورس و ۰/۵ زنجیرافزا (شکل ۸ (b)) بیانگر تغییر شکل‌شناسی از قطره-ماتریس به لیفچه‌ای است. این مسئله می‌تواند ناشی از بهبود سازگاری PLA و PBAT به‌دلیل اثر سازگاری هم‌زمان نانورس و زنجیرافزا باشد. نتایج مشابهی

بر کاهش اندازه فاز قطره باشد [۳].

تصاویر SEM مربوط به نمونه نانوکامپوزیتی بر پایه آمیخته PLA/PBAT دارای ۱ phr نانورس با و بدون زنجیرافزا با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰ در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تغییر اندازه قطر در نمونه دارای ۱ phr نانورس (شکل ۸ (a)) در مقایسه با نمونه آمیخته بدون نانورس (شکل ۷ (a))، مشهود بوده و مشخص است، ابعاد فاز پراکنده در نمونه دارای نانورس، بسیار کوچک‌تر



(a)



(b)

شکل ۸- تصاویر SEM نانوکامپوزیت PLA/PBAT/1phr C20A با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰: (a) بدون زنجیرافزا و (b) با ۰/۵ زنجیرافزا.

Fig. 8. SEM images of PLA/PBAT nanocomposites containing 1phr of C20A, at 3000 times magnifications: (a) without chain extender and (b) with 0.5 phr of chain extender.

جدول ۴- اندازه ذره فاز پراکنده در آمیخته و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PLA/PBAT.

Table 4. The particle size of the dispersed phase in the blend and nanocomposites based on PLA/PBAT.

Sample name	d (μm)
75-25-0-0	2.54
75-25-0-0.5	2.10
75-25-1-0	1.54
75-25-1-0.5	1.12
75-25-3-0	1.35
75-25-3-0.5	1.15

اندکی از نانوذرات معدنی چون نانورس، در صورت پراکنش مناسب در ماتریس‌های پلیمری، می‌تواند این کاهش خواص مکانیکی را تا حدود زیادی جبران کند. همچنین نانوذرات می‌توانند به‌عنوان سازگارکننده بین دو فاز عمل کنند و موجب بهبود خواص مکانیکی و چقرمگی آمیخته شوند [۹،۱۰]. در این پژوهش نیز همان‌طور که در شکل ۹ و جدول ۵ نشان داده شده است، افزودن ۱ phr نانورس، موجب افزایش مدول و استحکام کششی آمیخته شده اما به کاهش ازدیاد طول تا پارگی نیز منجر شده است، که می‌تواند ناشی از کاهش تحرک زنجیرها باشد. به‌نظر می‌رسد، در نمونه دارای ۱ phr نانوذره، مقدار نانوذرات برای وجود در فصل مشترک و ایجاد سازگاری بین دو فاز کافی نبوده است، در حالی‌که با افزایش مقدار نانورس به ۳ phr، ضمن افزایش مدول و استحکام، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام

جدول ۵- خواص کششی (ازدیاد طول تا پارگی، مدول یانگ و استحکام کششی) و استحکام ضربه‌ای آمیخته‌های PLA/PBAT و نانوکامپوزیت‌های آن.

Table 5. Tensile properties (elongation at break, Young's modulus and tensile strength) and impact strength of PLA/PBAT blends and its nanocomposites.

Sample name	Elongation at break (%)	Young's modulus (N/mm ²)	Tensile strength (N/mm ²)	Impact strength (kJ/m ²)
100-0-0-0	7.9 ± 0.3	2575.9 ± 50.0	48.6 ± 1.2	28.5 ± 0.9
75-25-0-0	23.6 ± 2.0	1321.8 ± 10.0	34.7 ± 2.2	32.4 ± 2.0
75-25-0-0.5	28.3 ± 3.0	1665.5 ± 60.0	36.5 ± 1.0	33.9 ± 1.6
75-25-1-0	9.5 ± 0.6	2177.4 ± 40.0	39.5 ± 1.3	30.5 ± 1.3
75-25-1-0.5	95.7 ± 4.0	2392.5 ± 90.0	43.4 ± 1.7	52.4 ± 1.7
75-25-3-0	18.6 ± 8.0	2238.2 ± 25.0	41.8 ± 1.2	47.9 ± 1.8
75-25-3-0.5	107.7 ± 5.0	2440.8 ± 20.0	47.4 ± 2.0	61.5 ± 1.1
0-100-0-0	551.4 ± 9.0	95.6 ± 5.0	28.5 ± 1.2	N.B *

* N.B : Not break

را Arruda و همکاران [۳۴] با افزودن ۳٪ وزنی C30B مشاهده کردند. تصاویر SEM تمام نمونه‌ها (برخی از تصاویر به دلیل محدودیت در ارائه تعداد، نشان داده نشده‌اند) و اندازه قطره‌های فاز پراکنده PBAT در آمیخته و نانوکامپوزیت‌های PLA/PBAT دارای مقدارهای مختلف نانوذرات و زنجیرافزا، با نرم‌افزارهای تحلیلی، اندازه‌گیری و نتایج آن در جدول ۴ آمده است. همان‌طور که در جدول ۴ دیده می‌شود، هر یک از نانوذرات و زنجیرافزا، به‌تنهایی اثر سازگارکنندگی روی این سامانه دارند و کاهش اندازه فاز پراکنده را باعث می‌شوند، اما اثر نانوذرات مشهودتر است. همچنین استفاده هم‌زمان از نانورس و زنجیرافزا هم‌افزایی در سازگارسازی ایجاد کرده و موجب کاهش حداکثری قطر فاز پراکنده شده است.

خواص مکانیکی

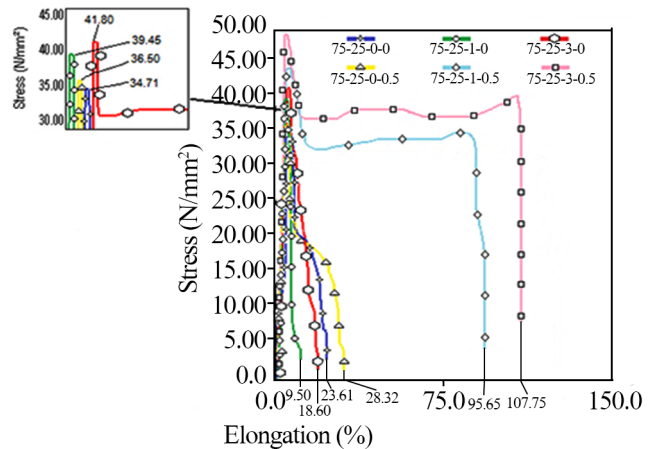
خواص کششی

خواص کششی (ازدیاد طول تا پارگی، مدول یانگ و استحکام کششی) آمیخته PLA/PBAT و نانوکامپوزیت‌های آن، در نمودارهای تنش-کرنش شکل ۶ نشان داده شده است. همچنین مقادیر مختلف خواص کششی و استحکام ضربه‌ای نمونه‌های مختلف در جدول ۵ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزودن PBAT به PLA، چقرمگی PLA و در نتیجه ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه‌ای آن افزایش می‌یابد. اما به‌دلیل مدول و استحکام بسیار کمتر PBAT، مدول و استحکام کششی آمیخته PLA/PBAT نسبت به PLA خالص کاهش یافته است. مطالعات پژوهشگران نشان می‌دهد، افزودن مقادیر

سازگارکنندگی نانورس، به ویژه با استفاده از مقادیر کافی آن (۳ phr) برای قرارگیری در فصل مشترک دو فاز باشد. از طرف دیگر، وجود هم‌زمان ۱ و ۳ نانوذره و ۰/۵ phr زنجیرافزا، به ترتیب افزایش ۸۳٪ و ۱۱۵٪ مقاومت ضربه‌ای نسبت به PLA خالص را موجب شده که ناشی از اثر هم‌افزایی نانورس و زنجیرافزا در بهبود سازگاری دو فاز است. استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها در آزمون کشش مربوط به این دو نمونه نیز، افزایش شایان توجهی نسبت به سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد.

نتیجه گیری

آمیخته‌های PLA دارای ۲۵٪ وزنی پلی (بوتیلن آدیپات-co-ترفتالات) (PBAT) و نیز نانوکامپوزیت‌های دارای ۱ و ۳ نانورس (کلویزیت 20A) تهیه شده و خواص رئولوژیکی، شکل‌شناسی، مکانیکی و گرمایی آمیخته PLA/PBAT و نانوکامپوزیت‌های آن مطالعه شد. نتایج آزمون XRD، افزایش فاصله میان لایه‌های نانورس را نشان داد که بیانگر نفوذ زنجیرهای پلیمری میان صفحه‌های نانوذرات و بازکردن لایه‌های آن است. از این رو، پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمری بهتر انجام می‌شود و بهبود خواص مختلف را در پی خواهد داشت. آزمون FTIR برهم‌کنش گروه‌های اپوکسی زنجیرافزا با گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل PLA و PBAT را نشان داد که این موضوع بیانگر قابلیت زنجیرافزا برای ایجاد سازگاری بین این دو پلیمر است. مطالعه رئولوژی و تغییرات مدول ذخیره و گرانروی مختلط نمونه‌ها برحسب بسامد زاویه‌ای نشان داد، نمونه‌های آمیخته‌ای دارای ۳ phr نانورس و نیز نانوکامپوزیت‌های دارای نانورس و زنجیرافزا، مدول ذخیره و گرانروی بسیار بیشتری نسبت به نمونه آمیخته خالص دارند. بر اساس نتایج آزمون گرماسنجی، تهیه آمیخته PLA/PBAT و نانوکامپوزیت‌های آن، موجب افزایش سرعت بلورس (کاهش دمای بلورینگی سرد) و اضافه شدن درصد بلورینگی و اندکی افزایش T_m در PLA خالص می‌شود. همچنین کاهش دمای T_g این نمونه‌ها نسبت به PLA خالص، می‌تواند به سازگاری جزئی دو پلیمر نسبت داده شود. تصاویر SEM شکل‌شناسی قطره-ماتریس دارای قطره‌های PBAT در ماتریس PLA را برای آمیخته PLA/PBAT، دارای ۲۵٪ وزنی PBAT نشان داد. مشخص شد، افزودن نانورس به آمیخته، باعث افزایش سازگاری دو پلیمر و کاهش اندازه فاز پراکنده می‌شود و این موضوع با استفاده از مقادیر بیشتر نانورس (۳ phr) مشهودتر است. همچنین وجود ۰/۵ phr زنجیرافزا نیز نقش مشابهی ایفا می‌کند و



شکل ۹- منحنی تنش-کرنش آمیخته PLA/PBAT و نانوکامپوزیت‌ها.
Fig. 9. Stress-strain curve of PLA/PBAT blend and nano-composites.

ضربه‌ای آمیخته نیز افزایش یافته است. همچنین احتمالاً بخشی از نانورس با قرارگرفتن در ماتریس PLA موجب بهبود خواص مکانیکی شده است. استفاده هم‌زمان از نانورس و زنجیرافزا به دلیل افزایش وزن مولکولی آمیخته، مقادیر مدول و استحکام کششی را افزایش داده و نیز به دلیل ایجاد شاخه در ترکیب و ایجاد سازگاری بیشتر بین دو پلیمر، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه‌ای این نمونه‌ها نیز بسیار افزایش یافته است [۳].

استحکام ضربه‌ای نمونه شکاف دار

انرژی جذب شده هنگام شکست نمونه شکاف دار، در واحد سطح مقطع نمونه با تنها یک ضربه چکش، به عنوان مقاومت ضربه Izod شناخته شده است و برحسب kJ/m^2 بیان می‌شود. مقادیر استحکام ضربه‌ای با استفاده از معادله (۴) محاسبه شده است [۲۰]:

$$A = \frac{W}{H.B} \times 10^3 \quad (4)$$

در این معادله، W انرژی شکست نمونه، H ضخامت و B عرض نمونه است. همان‌طور که در جدول ۵ دیده می‌شود، PBAT خالص به دلیل چقرمگی بسیار زیاد دچار شکست نمی‌شود. همچنین، با افزودن PBAT به PLA، استحکام ضربه‌ای آمیخته افزایش می‌یابد، اما به دلیل نبود سازگاری میان دو پلیمر، این افزایش چندان شایان توجه نیست. با افزودن ۱ و ۳ نانوذره، به ترتیب افزایش ۷٪ و ۵۱٪ استحکام ضربه‌ای نسبت به PLA خالص مشاهده می‌شود. همان‌طور که در بخش پیشین بیان شد، این افزایش می‌تواند به دلیل نقش

در خواص مکانیکی مانند خواص کششی و استحکام ضربه‌ای در نمونه‌ها ایجاد می‌کند.

در نهایت، می‌توان نمونه آمیخته PLA/PBAT دارای ۲۵٪ وزنی PBAT، ۳ phr نانورس کلویزیت 20A و ۰/۵ phr زنجیرافزا (۷۵:۲۵:۳/۵) را به‌عنوان نمونه با خواص بهینه معرفی کرد. این نمونه، درصد ازدیاد طول نزدیک به ۱۴ برابر و استحکام ضربه‌ای بیش از ۲ برابر PLA خالص را نشان داد، در حالی که کاهش مدول و استحکام کششی آن نسبت به PLA خالص، بسیار ناچیز است. از این نمونه و نیز از نمونه ۱/۵:۲۵:۷۵ که نمونه‌ای مشابه نمونه نام‌برده، اما دارای ۱ phr زنجیرافزا و با خواص مکانیکی نزدیک به نمونه بهینه است، می‌توان در ساخت قطعات مختلف پلیمری و نیز فیلم‌های بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر با خواص مکانیکی زیاد استفاده کرد. دستیابی به اثر هم‌افزایی نانورس و زنجیرافزا، در بهبود خواص مکانیکی شایان توجه آمیخته PLA/PBAT از نوآوری‌های پژوهش حاضر است.

علائم اختصاری

C20A	Closite 20A	PP	Polypropylene
C30B	Closite 30B	PE	Polyethylene
CE	Chain Extender	PBS	Polybutylene Succinate
DSC	Differential Scanning Calorimetry	PEG	Poly(ethylene glycol)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	PBAT	Polybutylene Adipate Terephthalate
FDM	Fused Deposition Modeling	RMS	Rheometric Mechanical Spectrometer
MMT	Montmorillonite	SEM	Scanning Electron Microscope
NPs	Nanoparticles	T_g	Glass Transition Temperature
PLA	Poly(lactic Acid)	T_m	Melting temperature
PCL	Polycaprolactone	XRD	X-Ray Diffraction Analysis

مراجع

- Gigante V., Canesi I., Cinelli P., Beatrice Coltelli M., and Lazzeri A., Rubber Toughening of Poly(lactic acid) (PLA) with Poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT): Mechanical Properties, Fracture Mechanics and Analysis of Ductile-to-Brittle Behavior while Varying Temperature and Test Speed, *Eur. Polym. J.*, **115**, 125-137, 2019.
- Kim D.Y., Lee J.B., Lee D.Y., and Seo K.H., Plasticization Effect of Poly(lactic acid) in the Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blown Film for Tear Resistance Improvement, *Polymers*, **12**, 1904, 2020.
- Freitas A.L., Tonini Filho L.R., Calvao P.S., and Catelli de Souza A.M., Effect of Montmorillonite and Chain Extender on Rheological, Morphological and Biodegradation Behavior of PLA/PBAT Blends, *Polym. Test.*, **62**, 189-195, 2017.
- Karimtehriani M., Ehsani Namin P., and Ghasemi I., Functionalization of Graphene Nanoplatelets and the Shape Memory Properties of Nanocomposites Based on Thermoplastic Elastomer Polyurethane/Poly(vinyl chloride)/Graphene Nanoplatelets, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 287-297, 2017.

5. Moradi S., Sadat Hosseini Z., and Khademzadeh Yeganeh J., Poly(lactic acid)/Ethylene-co-Vinyl Acetate Super Tough Blend with the Simultaneous Addition of Hydrophobic Nanoparticles and Compatibilizer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 509-524, 2021.
6. Ghasemi E., Baba Ahmadi M., and Sabzi M., Mechanical Properties and Shape Memory of Poly(lactic acid)/Poly(vinyl acetate), *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 57-68, 2019.
7. Lins L.C., Livi S., Duchet-Rumeau J., and Gerard J.F., Phosphonium Ionic Liquids as New Compatibilizing Agents of Biopolymer Blends Composed of Poly(butylene-adipate-co-terephthalate)/Poly(lactic acid) (PBAT/PLA), *RSC Adv.*, **5**, 59082-59092, 2015.
8. Wang B., Jin Y., Kang K., Yang N., Weng Y., Huang Z., Men S., Jaieau K., Kumsang P., and Sripethdee C., Investigation on Compatibility of PLA/PBAT Blends Modified by Epoxy-Terminated Branched Polymers through Chemical Micro-Crosslinking, *e-Polymers*, **20**, 39-54, 2020.
9. He H., Liu B., Xue B., and Zhang H., Study on Structure and Properties of Biodegradable PLA/PBAT/Organic-Modified MMT Nanocomposites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **35**, 1-18, 2018.
10. Correa J.P., Bacigalupe A., Maggi J., and Eisenberg P., Biodegradable PLA/PBAT/Clay Nanocomposites: Morphological, Rheological and Thermomechanical Behavior, *J. Renew. Mater.*, **4**, 258-265, 2016.
11. Chen X., Zeng Z., Ju Y., Zhou M., Bai H., and Fu Q., Design of Biodegradable PLA/PBAT Blends with Balanced Toughness and Strength via Interfacial Compatibilization and Dynamic Vulcanization, *Polymer*, **266**, 125620, 2023.
12. Bianchi M., Dorigato A., Morreale M., and Pegoretti A., Evaluation of the Physical and Shape Memory Properties of Fully Biodegradable Poly(lactic acid) (PLA)/Poly(butylene adipate terephthalate) (PBAT) Blends, *Polymers*, **15**, 2023.
13. Shen S., Compatibilization, Processing and Characterization of Poly(butylene adipate terephthalate)/Polylactide (PBAT/PLA) Blends, *Mate. Res. Express*, **9**, 2022.
14. Zheng Y., Jia X., Zhao Zh., Ran Y., Du M., Ji H., Pan Y., Li Z., Ma X., Liu Y., Duan L., and Li X., Innovative Natural Antimicrobial Natamycin Incorporated Titanium Dioxide (Nano-TiO₂)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/Poly(lactic acid) (PLA) Biodegradable Active Film (NTP@PLA) and Application in Grape Preservation, *Food Chemistry*, **400**, 134100, 2023.
15. Da Silva P., Fortes S., de Abreu R., De Carvalho H., De Almeida B., Alves S., and Barbosa R., Development of Biodegradable PLA/PBAT-Based Filaments for Fertilizer Release for Agricultural Applications, *Materials*, **15**, 6764, 2022.
16. Thiyagu T.T., Gokilakrishnan G., and Uvaraja V.C., Effect of SiO₂/TiO₂ and ZnO Nanoparticle on Cardanol Oil Compatibilized PLA/PBAT Biocomposite Packaging Film, *Silicon*, **14**, 3795-3808, 2022.
17. Kullapop S., Wassanai W., and Chawan M., Preparation and Characterization of Porous Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PLA/PBAT) Scaffold with Polydopamine-Assisted Biomineralization for Bone Regeneration, *Materials*, **15**, 7756, 2022.
18. Kang Y., Chen P., Shi X., Zhang G., and Wang C., Preparation of Open-Porous Stereocomplex PLA/PBAT Scaffolds and Correlation between Their Morphology, Mechanical Behavior, and Cell Compatibility, *RSC Adv.*, **8**, 12933-12943, 2018.
19. Khatsee S., Daranarong D., Punyodom W., and Worajittiphon P., Electrospinning Polymer Blend of PLA and PBAT: Electrospinnability-Solubility Map and Effect of Polymer Solution Parameters toward Application as Antibiotic-Carrier Mats, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1-19, 2018.
20. Chen J., Hu R., Jin L., and Park J., Synergistic Reinforcing of Poly(lactic acid) by Poly(butylene adipate-co-terephthalate) and Alumina Nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50250, 2020.
21. Nofar M., Heuzey M., Carreau P.J., and Kamal M.R., Effects of Nanoclay and Its Localization on the Morphology Stabilization of PLA/PBAT Blends under Shear Flow, *Polymer*, **98**, 353-364, 2016.
22. Lee S., Kim M., Yong Song H., and Hyun K., Characterization of the Effect of Clay on Morphological Evaluations of PLA/Biodegradable Polymer Blends by FT-Rheology, *Macromolecules*, **52**, 7904-7919, 2019.
23. Moustafa H., Kissi N., Abou-Kandil A., Abdel-Aziz M., and Dufresne A., PLA/PBAT Bionanocomposites with Antimicrobial Natural Rosin for Green Packaging, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 20132-20141, 2017.
24. Al-Itry R., Lamnawar K., and Maazouz A., Improvement of Thermal Stability, Rheological and Mechanical Properties of PLA, PBAT and Their Blends by Reactive Extrusion with

- Functionalized Epoxy, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 1898-1914, 2012.
25. Pan H., Li Z., Yang J., Li X., Ai X., Hao Y., Zhang H., and Dong L., The Effect of MDI on the Structure and Mechanical Properties of Poly(lactic acid) and Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) Blends, *RSC Adv.*, **8**, 4610-4623, 2018.
 26. Shankar S. and Rhim J., Preparation of Antibacterial Poly(lactide)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Composite Films Incorporated with Grapefruit Seed Extract, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **120**, 846-852, 2018.
 27. Çoban O., Bora O., Kutluk T., and Ozkoc G., Mechanical and Thermal Properties of Volcanic Particle Filled PLA/PBAT Composites, *Polym. Compos.*, **39**, 1500-1511, 2018.
 28. Wang X., Peng S., Chen H., Yu X., and Zhao X., Mechanical Properties, Rheological Behaviors, and Phase Morphologies of High-Toughness PLA/PBAT Blends by In-Situ Reactive Compatibilization, *Compos. Part B: Eng.*, **173**, 1359-8368, 2019.
 29. Li K., Peng J., Turng S., and Huang X., Dynamic Rheological Behavior and Morphology of Polylactide/Poly(butylenes adipate-co-terephthalate) Blends with Various Composition Ratios, *Adv. Polym. Technol.*, **30**, 150-157, 2011.
 30. Ai X., Li X., Yu Y., Pan H., Yang J., Wang D., Yang H., Zhang H., and Dong L., The Mechanical, Thermal, Rheological and Morphological Properties of PLA/PBAT Blown Films by Using Bis(tert-butyl dioxy isopropyl) Benzene as Crosslinking Agent, *Polym. Eng. Sci.*, **59**, 227-236, 2019.
 31. Arruda L., Magaton M., Bretas R., and Ueki M., Influence of Chain Extender on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Blown Films of PLA/PBAT Blends, *Polym. Test.*, **43**, 27-37, 2015.
 32. Nofar M., Heuzey M.C., Carreau P.J., and Kamal M.R., Effects of Nanoclay and Its Localization on the Morphology Stabilization of PLA/PBAT Blends under Shear Flow, *Polymer*, **98**, 353-364, 2016.
 33. Lee S., Kim M., Song H.Y., and Hyun K., Characterization of the Effect of Clay on Morphological Evaluations of PLA/Biodegradable Polymer Blends by FT-Rheology, *Macromolecules*, **52**, 7904-7919, 2019.
 34. Adrar S., Habi A., Ajjji A., and Grohens Y., Synergistic Effects in Epoxy Functionalized Graphene and Modified Organomontmorillonite PLA/PBAT Blends, *Appl. Clay Sci.*, **157**, 65-75, 2018.