

خواص دینامیکی مکانیکی آمیخته های پلی لاکتید/پلی کاپرولاکتون و نانوکامپوزیت های آن به کمک ماده پرکننده شیشه زیست فعال

جواد اسماعیل زاده^۱، سعید حصارکی^{۱*}، محمد مهدی هادوی^۱ و مسعود اسفنده^۲

^۱ پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نانوفناوری و مواد پیشرفته، گروه مواد زیستی، کرج، ایران

^۲ پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، دپارتمان کامپوزیت، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۱/۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۲/۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۲/۷

چکیده در این مقاله، تاثیر آمیختن و افزودن مقادیر اندک از نانوذرات شیشه زیست فعال در رفتار مکانیکی دینامیکی آمیخته های PDLA/PCL بررسی شده اند. مدول ذخیره PDLA خالص با افزایش فاز الاستومر PCL تا ۳۰٪ وزنی از ۱/۷۳ GPa به حدود ۰/۷۷ GPa کاهش یافته و در مقابل مدول ذخیره آمیخته PDLA/PCL با افزودن فاز پرکننده شیشه تا ۶٪ وزنی از ۱/۰۶۲ GPa به حدود ۱/۶۶ GPa افزایش یافته است. همچنین بیشینه پیک $\tan \delta$ در محدوده ی فاز زمینه PDLA با افزودن فاز PCL کاهش یافته و مقدار آن ۲/۷۸ به ۱/۸۴ برای آمیخته حاوی ۳۰٪ وزنی PCL رسیده است. این است احتمالاً به این دلیل که فاز PCL در هر صورت به دلیل تحرک بالای زنجیره های آن مقدار دمبینگ خیلی کمی را از خود نشان می دهد. در مقابل شدت پیک انتقال شیشه برای آمیخته های PDLA/PCL با افزایش نانوذرات BGn به عنوان نانوپرکننده افزایش می یابد که این مطلب کاملاً قابل انتظار است. دلیل آن تغییرات در تحرک زنجیره های پلیمرهاست. مقادیر T_g بدست آمده از هر دو منحنی E'' و $\tan \delta$ با دما نشان می دهد که با افزودن فاز الاستومر PCL به فاز زمینه PDLA در آمیخته ها و نیز در نمونه های نانوکامپوزیتی با افزایش فاز شیشه زیست فعال مقادیر T_g برای فاز زمینه PDLA دچار کاهش شده است.

کلمات کلیدی: PDLA خالص، آمیخته PDLA/PCL، نانوکامپوزیت PDLA/PCL/BGn، خواص مکانیکی دینامیکی.

Dynamic Mechanical Properties of PDLA/PCL Blends and their Nanocomposites with Bioactive Glass as Nanofiller

Javad Esmailzadeh¹, Saeed Hesaraki^{1*}, Mohammad Mehdi Hadavi¹, Masoud Esfandeh²

¹Materials and Energy Research Center, Nanotechnology and Advanced Materials Department, Biomaterials group, Karaj, Iran

²Polymer and Petrochemical Institute, Composite Department, Iran, Tehran, Iran

Abstract In this paper, the effect of blending and the addition of small amount of bioactive glass nanoparticles (BGn) on the dynamic mechanical behavior were investigated. While the storage modulus of neat PDLA was decreased from 1.73 GPa to 0.77 GPa with addition of PCL phases, the storage modulus of PDLA/PCL blends was increased from 1.062 GPa up to 1.66 GPa with the addition of BGn from 1 wt% to 6 wt%. The intensities of the glass transition peak for PDLA in the blends decreased 2.78 to 1.84 with the addition of elastomeric PCL phase up to 30 wt%. This is probably because PCL anyway shows extremely low damping as result of its fairly high chain mobility. The intensities of the glass transition peak for PDLA/PCL blends increases with addition of BGn as nanofiller which were expected because of changes in the polymer chain mobility. The glass transition obtained from E'' and $\tan \delta$ curves indicated that T_g of the PDLA with addition of BGn in the nanocomposites as well as addition of PCL in the blends was diminished.

Keywords: Neat PDLA, PDLA/PCL blend, PDLA/PCL/BGn nanocomposites, Dynamic mechanical properties.

۱- مقدمه

جهت تعیین خواصی نظیر دمای انتقال شیشه ای (T_g)، رهائش تنش، پارامترهای تردی دینامیکی، امتزاج پذیری آمیخته های پلیمری، سازگاری فصل مشترک بین اجزای به کار رفته در کامپوزیت ها و تاثیرگذاری مواد پرکننده در کامپوزیت ها استفاده می شود [۵-۷]. آزمایشات DMA با به ارتعاش درآوردن یک ماده انجام می شوند و سپس فرکانس بکار برده شده را تغییر می دهند. این تغییرات در فرکانس بکار برده شده منجر به تغییراتی در فرکانس ارتعاش نمونه می شود. چنین تغییراتی به طبیعت و امتداد فرآیند رهائش در این پلیمر مربوط می شود. یک ناحیه وسیع از فرکانس ها که از ۰٫۱ تا ۰٫۱ Hz تا ۳۰۰ تغییر می کند در این نوع آزمایش استفاده می شود و با این روش جزئیات زیادی درباره ی خواص مکانیکی پلیمرهای ویسکوالاستیک کشف شده است. خواص دینامیکی کامپوزیت ها هنگامی که در یک محدوده ای از دما و فرکانس ارزیابی می شود، دارای اهمیت است. این خواص بوسیله ی نوع اجزای تشکیل دهنده کامپوزیت ها، مورفولوژی سیستم و طبیعت فصل مشترک بین فاز های مختلف کنترل می شوند [۸]. به کارگیری آنالیز DMA در توسعه ی کامپوزیت ها و درک ارتباط بین خواص کامپوزیت و ساختار آنها، ابزاری فوق العاده قوی به دلایل متفاوت است. نخست، این روش، اندازه گیری آسان و مستقیم از خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیت ها را فراهم می کند. دوم، DMA قادر است که ارتباط مهم بین خواص ماکروسکوپی همچون خواص مکانیکی و حرارتی مربوط به رفتار ویسکوالاستیک، تغییرات کنفورماسیونی و بازآرایی میکروسکوپی در سطح مولکولی ایجاد کند. پارامترهای متفاوت ذکر شده در بالا به آسانی و بوسیله شرایط و هندسه مناسب می تواند برای کامپوزیت ها تعیین شود. به عنوان مثال، مشاهده ساده افزایش دمای T_g در کامپوزیت می تواند به صورت برهم کنش فصل مشترکی بالا بین اجزای آن تفسیر گردد [۸]. همچنین بهبود خواص مکانیکی دینامیکی همچون E' در کامپوزیت های زمینه سرمایی را می توان به عنوان محدودیت زیاد حرکت مولکولی در اثر حضور ذرات در زمینه پلیمری دانست.

در سال های اخیر یک مفهوم جدیدی از سازگارسازی توسط نانوذرات معدنی معرفی شده است. متاسفانه در این زمینه تعداد نسبتاً کمی مطالعه و تحقیق وجود دارد که در آنها،

پلیمرهای همچون پلی لاکتیک اسید (PLA)، پلی کاپرولاکتون (PCL) به دلیل زیست تخریب پذیر بودن، زیست سازگار بودن و دوستار محیط زیست بودن آنها در بسیاری از کاربردها مورد استفاده قرار می گیرند. این دسته از مواد به عنوان کاندیدای نخست برای استفاده در کاربردهای متنوعی از جمله مواد یکبار مصرف که در صنایع غذایی و بسته بندی بالینی و یا دیگر موارد مصرفی مطرح هستند. هرچند، استفاده از این نوع پلیمرها به تنهایی به دلیل دارا بودن برخی موانع با محدودیت هایی همراه است. PLA یک ترموپلاستیک سه کربنی با گروه های هیدروکسیلی و کربونیلی در انتهای زنجیره ها و دمای انتقال شیشه ای بین ۴۵-۵۵ °C است. این پلیمر از دو انانتیومر L-لاکتید و D-لاکتید ساخته شده است که نسبت این دو انانتیومر به یکدیگر تعیین کننده میزان بلورینگی ساختار پلیمر می باشد. به طوریکه، وقتی مقدار D در PLA کمتر از ۶٪ باشد، PLA نیمه کریستالین و در غیر اینصورت آمورف است [۱]. PLA خواص مکانیکی مطلوبی دارد و در محیط های زنده و غیر زنده تخریب پذیر است. اگرچه، PLA از کم بودن چقرمگی رنج می برد که همین سبب تردی زیاد این مواد در شرایط محیطی شده است ولی در عین حال سفتی و استحکام بالایی دارد.

PCL، پلیمری شش کربنی با زنجیره های انتهایی هیدروکسیلی، پلیمری لاستیکی با داکتیلیتی خوب به دلیل دمای انتقال شیشه ای پایین (۶۱ °C-) آن است. همچنین این پلیمر پایداری دمایی خوب و میزان متوسط بلورینگی در ساختار خود دارد [۲-۳]. تنها عیب این پلیمر دمای ذوب (۶۰ °C) پایین آن است. به منظور غلبه بر همه این معایب، این پلیمرها را می توان با یکدیگر آمیخته کرده تا هر کدام از خواص ضعیف آنها جبران گردد. آمیخته کردن دو یا چند پلیمر با یکدیگر، روشی عملی و اقتصادی به منظور توسعه موادی جدید با خواص منحصر به فرد مکانیکی، مکانیکی-دینامیکی و حرارتی است [۴]. آنالیز مکانیکی - دینامیکی (DMA) روشی است که توسط آن می توان به اطلاعات مناسبی از ویژگی های مکانیکی و رئولوژیکی ماده دست یافت. همچنین این روش

۲- روش تحقیق

۲-۱ مواد اولیه

پلیمر PDLA استفاده شده در این مطالعه، پلیمری با گرید پزشکی (CAS No. 26023-30-3) است که از کمپانی سینوبیومتریال چانگچون (China) تهیه شده است. این پلیمر دارای نسبت L-LA به D-LA ۱۰:۹۰ است که ویسکوزیته ذاتی در حدود ۰/۷۵-۱/۲۵ دسی لیتر بر گرم و متوسط وزن مولکولی ۵۶۰۰۰ گرم بر مول دارد. دانسیته PDLA ۱/۳-۱/۲ گرم بر میلی لیتر است. پلیمر مورد استفاده دیگر PCL نیز دارای گرید پزشکی بوده و از کمپانی سیگما آلدریچ خریداری شده است. دانسیته این پلیمر ۱،۱۴۶ گرم بر میلی لیتر و وزن مولکولی متوسط آن گرم بر مول ۸۰۰۰۰ است. همه مواد شیمیایی برای تهیه شیشه زیست فعال نانوذرات BGN از قبیل کلسیم نترات چهار آبه، $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، تترااتوکسیل ارتوسیلیکات (TEOS)، و تری اتیل فسفات (TEP) از کمپانی سیگما تهیه شدند.

دیاگرام شکل ۱ فرایند تهیه شیشه زیست فعال BGN را به صورت شماتیکی نشان می دهد.

۲-۲ اصلاح سطحی نانوذرات شیشه زیست فعال

اصلاح سطحی نانوذرات شیشه زیست فعال توسط ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (3-APS) که به عنوان یک عامل اتصال دهنده با قابلیت پیوند ذرات بیوسرامیکی به پلیمرهای پلی استری شناخته می شوند، انجام شد. برای این منظور، لازم است در ابتدا محلولی هیدرولیز شده تهیه کرد. مقدار ۱ درصد وزنی از APS به داخل محلول متشکل از آب و اتانول با نسبت های وزنی ۹ به ۱ افزوده و بعد از ۱ ساعت هم زدن توسط همزن، نانوذرات شیشه زیست فعال به محلول هیدرولیز شده APS اضافه گردید و این اجازه داده شد که در حین هم خوردن کل سیستم عملیات اصلاح سطح نانوذرات شیشه کامل گردد. در نهایت محلول حاوی نانوذرات شیشه زیست فعال و آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان به منظور جداسازی نانوذرات از محلول، سانتریفیوژ شده و در آن در درجه حرارت ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت یک شب خشکیده گردید.

فصل مشترک آمیخته های پلیمری امتزاج ناپذیر، توسط ذرات جامد پایدار شده اند [۹-۱۰]. آمیخته های PLA/PCL و نانوکامپوزیت های آنها در طی سال های گذشته به تناوب مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند [۱۱-۱۴] و اغلب این مطالعات در خصوص خواص مکانیکی-دینامیکی این مواد گزارش شده اند [۱۵-۱۶].

Cabedo و همکاران [۱۲] و نیز Jain و همکارانش [۱۳] خواص مکانیکی دینامیکی آمیخته های PLA/PCL را در حضور ذرات رس و میکرو تالک مطالعه کرده اند. آنها گزارش کردند که مدول ذخیره PLA (E') به دلیل اثر پلاستیکی فاز PCL در زمینه PLA دچار کاهش شده است. هرچند مدول ذخیره در حضور فاز پرکننده افزایش یافته است، اما هنوز مقدار آن از مقدار مدول ذخیره PLA خالص پایین تر است. این می تواند به سفتی ذاتی ذرات رس و تالک مربوط گردد که یک فصل مشترک سخت را در داخل آمیخته شکل می دهد. Wu و همکارانش [۱۷] بهبود در امتزاج پذیری بین فازهای PLA و PCL را هنگامی که نانولوله های کربنی چند دیواره (MWCNT) به آمیخته افزوده می شود، گزارش کرده اند. این امر به دلیل امولسیون سازی است که در فصل مشترک PLA و PCL در حضور MWCNT کربوکسیلیک دوگانه دوست رخ می دهد و سبب پایدارسازی ترمودینامیکی فصل مشترک ها خواهد شد.

در کار گذشته، آمیخته هایی از مقادیر مختلف فاز الاستومر PCL به فاز زمینه PDLA توسط روش ریخته گری حلالی تهیه گردیده و تاثیر افزودن فاز PCL در مورفولوژی آمیخته ها، و خواص مکانیکی همچون استحکام کششی، استحکام خمشی تعیین گردید. به علاوه رفتارهای آسایش تنشی و خزش ارزیابی شد و توسط مدل های مختلف ریاضی مورد مطالعه قرار گرفتند [۱۸]. در این مطالعه، قصد بر این است که تاثیر نانوذرات شیشه زیست فعال در آمیخته های PDLA/PCL و همچنین تاثیر افزودن فاز الاستومر PCL در زمینه PDLA خالص بر رفتار دینامیکی مولکولی توسط آنالیز DMA و مورفولوژی سطح شکست کرایوژنیک نمونه های نانوکامپوزیتی و آمیخته ای توسط میکروسکوپ SEM مورد بررسی و مطالعه قرار گیرد.

P0P (یا P) اشاره به PDLLA خالص، و P1P، P2P و P3P به ترتیب به PDLLA حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی PCL اشاره دارد.

۲-۴ تهیه نانوکامپوزیت

لایه های نانوکامپوزیتی حاوی آمیخته PDLLA/PCL به همراه نانوذرات شیشه زیست فعال با بکارگیری تکنیک ریخته گری حلالی تبخیری تهیه شدند. از حلال کلروفرم جهت حل کردن PDLLA و PCL با غلظت ۸۰ به ۲۰ درصد وزنی آنها استفاده شد. سه درصد وزنی ۱، ۳ و ۶ به عنوان متغیرهای افزودنی شیشه زیست فعال به نانوکامپوزیت زمینه مخلوط PDLLA/PCL انتخاب گردید. برای این منظور، ابتدا مخلوط پلیمرها با افزودن PDLLA به عنوان فاز زمینه در داخل محیط کلروفرم با نسبت ۱۰ v/w و در ادامه پلیمر PCL به عنوان فاز نرم و قرار دادن آنها در شرایط هم خوردن توسط هم زن به مدت ۱۲ ساعت بدست آمد. سپس به منظور دستیابی به توزیع همگن و یکنواخت نانوذرات شیشه به عنوان فاز افزودنی در داخل محصول نهایی نانوکامپوزیت، لازم بود که خود نانوذرات در داخل محیط کلروفرم به خوبی پراکنده شوند. لذا هر دو نوع نانوذرات یعنی نانوذرات اصلاح نشده و نانوذرات اصلاح شده را در داخل محیط کلروفرم از طریق استفاده از اولتراسونیک پروبی به مدت ۱۰ دقیقه به خوبی پراکنده کرده تا جایی که کلیه آگلومره های موجود بین نانوذرات شکسته و محلول پایداری بدست آید. سپس محلول همگن نانوذرات در داخل کلروفرم به مخلوط پلیمرها که در حال هم خوردن می باشند بصورت اندک اندک اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه توسط اولتراسونیک پروبی هم زده شد. بعد از همگن سازی نانوذرات در داخل فاز زمینه پلیمری، مخلوط بدست آمده را داخل صفحات شیشه ای صاف ریخته گری کرده تا ورقه های کوچکی حاصل گردد. صفحات شیشه ای در داخل آون معمولی برای یک شب در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و سپس در داخل آون خلا در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت خشک گردید تا حلال کلروفرم به طور کامل حذف گردد. نانوکامپوزیت های خشک شده را داخل قالب هایی که ابعاد و اشکال مناسب جهت انجام آنالیزهای مکانیکی دینامیکی هستند تحت فشار ۳۰ مگاپاسکال و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد



شکل ۱. دیاگرام تهیه شیشه های زیست فعال به روش سل ژل تک مرحله ای.

۲-۳ تهیه آمیزه های PDLLA/PCL

آمیزه هایی از PDLLA با نسبت های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی PCL به کمک روش حلالی تهیه گردید. روش انجام کار بدین صورت است که PDLLA به عنوان پلیمر ماتریس قبل از حل کردن در حلال مناسب به مدت ۲۴ ساعت در آون حرارت داده می شود. سپس مقدار مشخصی از آن را در داخل حلال کلروفرم ریخته و بر روی هم زن اجازه داده می شود که به طور کامل حل گردد. سپس در ادامه مقادیر مشخص از پلیمر PCL به عنوان فاز دوم لاستیکی به حلال اضافه می گردد. لازم به ذکر است که نسبت پلیمر به حلال به صورت ۱۰ به ۹۰ در نظر گرفته می شود. بعد از اینکه هر دو پلیمر به طور کامل در داخل کلروفرم حل گردید به مدت ۱۲ ساعت بر روی هم زن، اجازه هم زدن داده می شود تا دو پلیمر به خوبی با یکدیگر امتزاج یابند. بعد از آن محلول به داخل ظروف شیشه ای ریخته گری شده و در داخل آون در دمای ۶۰°C قرار داده می شود تا حلال آن از بین برود. در ادامه نیز به منظور حذف کامل کلروفرم به مدت ۳ ساعت در داخل آون خلا با دمای ۸۰°C قرار داده می شوند. آمیخته ها به صورت PXP نام گذاری شدند. در این نامگذاری P نخست بیانگر پلیمر PDLLA، P دوم بیانگر فاز دیگر پلیمری یعنی PCL و X مربوط به مقدار فاز PCL در آمیخته هاست. به عنوان نمونه

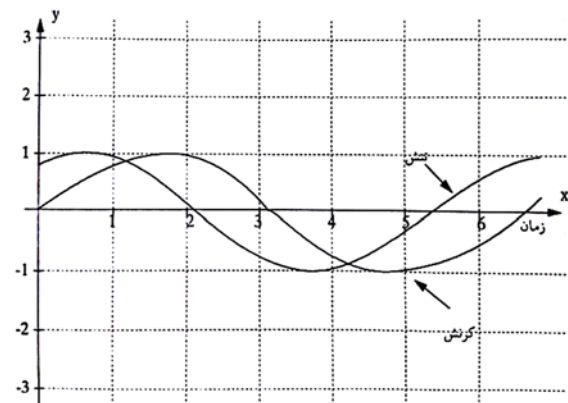
شکل دهی کرده و تحت فشار تا دمای محیط خنک گردید.

۵-۲ بررسی ریزساختار

به منظور بررسی و مطالعه ی مورفولوژی و سطوح شکست نمونه های آمیخته ای و نانوکامپوزیتی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-02(TESCAN) 510 استفاده گردید. مورفولوژی های سطوح بر روی سطح نمونه های حاصل از شکست در داخل نیتروژن مطالعه گردید. نحوه شکست نمونه ها بدین گونه بود که نمونه ها ابتدا در داخل محیط نیتروژن مایع قرار داده شدند و سپس توسط اهرم و به صورت دستی شکست کاملاً ترد از سطح مقطع ایجاد شد.

۶-۲ آنالیز ترمومکانیکی

در آزمایشات دینامیکی باید تنش را به صورت سینوسی با زمان تغییر داد. با این وجود، چون فرآیند آسایش وابسته به زمان در این ماده اتفاق می افتد (همچنانکه در شکل ۱ نشان داده شده است) کرنش از تنش عقب می افتد.



شکل ۲. تاخیر تنش از کرنش در آزمایش دینامیکی [۵]

کرنش مربوطه طبق رابطه زیر بدست می آید:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad \text{رابطه (۱)}$$

در معادله فوق δ زاویه فاز است و مقدار تاخیر فاز کرنش از تنش را نشان می دهد. این تنش می تواند به دو بخش تقسیم شود، یکی در فاز کرنش و دیگری 90° درجه خارج از فاز کرنش. این آزمایش همچنین تعریف دو مدول برشی E' و E'' را مشخص می کند. اولین مدول نشان می دهد که قسمت تنش که در فاز کرنش است بر کرنش تقسیم می شود.

$$E' = \sigma_1 / \varepsilon \quad \text{رابطه (۲)}$$

$$E'' = \sigma_2 / \varepsilon_0 = \sigma_1 \tan(\sigma_1 / \varepsilon_0) \quad \text{رابطه (۳)}$$

مقدار پارامتر بعدی متناسب با انرژی پراکنده شده به عنوان گرما در چرخه و به عنوان مدول اتلافی شناخته شده است. کمیت اولیه که متناسب با انرژی قابل برگشت است مدول ذخیره نامیده می شود. ترکیب این دو مدول، مدول پیچیده و یا کامپلکس را تشکیل می دهند.

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{رابطه (۴)}$$

بزرگی نسبی این دو مدول (E' و E'') مطابق با حالت مواد پلیمری و یا کامپوزیتی تغییر می کند.

آنالیز مکانیکی دینامیکی بر روی هر کدام از نمونه ها در حالت خمش کانتیلیور دوگانه در فرکانس ثابت و نرخ کرنش یکسان و به کمک دستگاه آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی (DMTA-triton, Tritec 2000 DMA, Triton Technology)

اجرا شد. سه نمونه برای هر ترکیب آزمایش شد. نمونه ها با ابعاد یکسان ($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$) و طول آزاد بین گیره متحرک و ثابت حدود ۵ میلی متر انتخاب شد. میزان جابجایی و کرنش کم به طوریکه دامنه کرنش دینامیکی معادل 0.05 میلی متر باشد، بر روی نمونه ها در ناحیه خطی ویسکو الاستیک اعمال شد. آزمایشات DMA در محدوده دمایی 0 تا 150°C درجه سانتیگراد برای نمونه PDLLA خالص و محدوده دمایی 100 تا 150°C درجه سانتیگراد جهت

سایر نمونه های آمیخته ای و نانوکامپوزیتی با نرخ حرارتی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ و فرکانس 1 Hz صورت گرفت. پس از انجام این آزمون، خواص ویسکو الاستیک نمونه ها با تغییرات دمایی که شامل مدول ذخیره E' و مدول اتلاف E'' و فاکتور اتلاف مکانیکی یعنی $\tan \delta = E''/E'$ تعیین گردید.

۳- نتایج و بحث

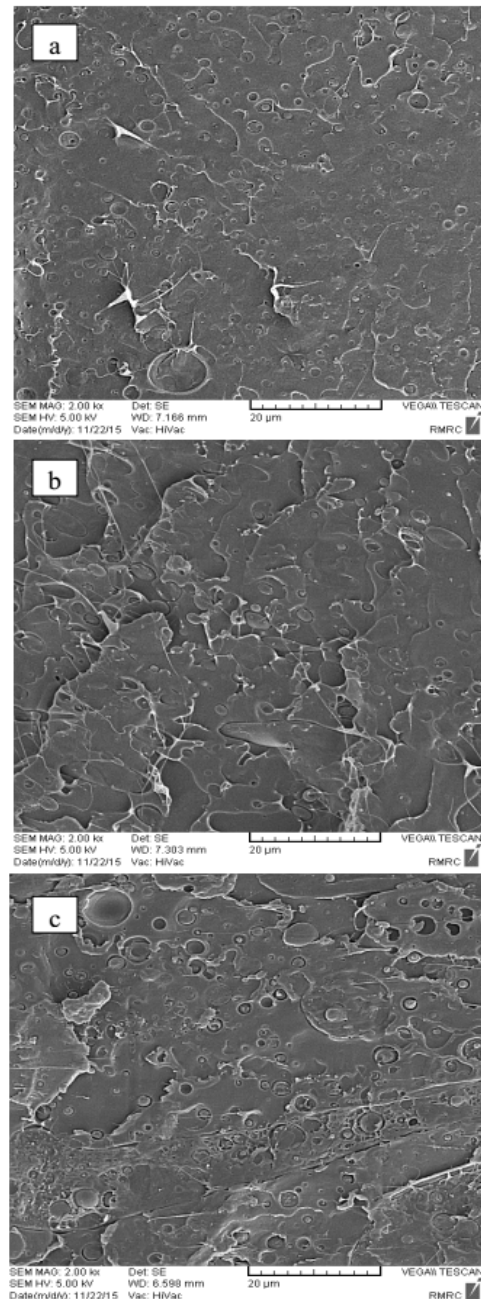
در شکل های ۳ تصاویر SEM از مقاطع شکست آمیخته های PDLLA به همراه فاز دوم PCL با درصدهای وزنی 10 ، 20 و 30 مشاهده می شود.

پراکنده در اثر شکست می باشد که در تصاویر به وضوح دیده می شود. با در نظر گرفتن این که ذرات PCL با اندازه نسبتاً کوچک که به صورت همگن پخش شده اند و چسبندگی مناسبی که بین فاز دوم و فاز زمینه وجود دارد، به نظر می رسد که نتایج آمیخته های ما به مراتب مناسب تر از نتایج ارائه شده در مرجع [۱۹]، حتی در مقایسه با سیستم های حاوی عامل سازگار کننده [۲۰] است که در این زمینه صورت گرفته است. بنابراین، نتایج بدست آمده که ناشی از شرایط مناسب فرایند تهیه آمیخته ها می باشد، تایید کننده این مطلب است که دو پلیمر اگرچه امتزاج ناپذیرند اما بسیار سازگار هستند. به عبارت دیگر، به منظور دستیابی به چسبندگی سطحی خوب بین دو پلیمر حتماً لازم نیست که یک عامل سازگار کننده و اتصال دهنده بین اجزای تشکیل دهنده آمیخته به سیستم افزوده شود.

همانطور که مستحضر هستید روش استفاده شده در این پروژه روش ریخته گری حلالی است که در مقایسه با سایر روش های ذوبی منجر به همگنی بهتر فاز دوم در زمینه پلیمری خواهد شد. علاوه بر این، روش ریخته گری حلالی این مزیت را نیز دارد که بر خلاف روش های ذوبی که منجر به تخریب زنجیره های پلیمری به دلیل ماهیت فرایند که دارای فشار، دما و برش در طول فرایند می باشد، در این روش هیچ گونه تخریبی روی نخواهد داد.

نتایج SEM از نانوکامپوزیت هایی که حاوی مقادیر ۱، ۳ و ۶ درصد وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال اصلاح سطحی نشده (BGn) بودند نشان داد که نانوذرات BGn به طور غیریکنواختی در داخل زمینه پلیمری پراکنده شده اند. این نانوذرات حتی در مقادیر کم هم تشکیل آگلومره هایی در زمینه پلیمری داده اند که مقدار این آگلومره ها با افزایش درصد ماده پرکننده در کامپوزیت افزایش هم یافته است. این اساساً به دلیل این است که بین ذرات BGn سنتز شده به روش سل-ژل با خاصیت آبدوستی و زمینه پلیمری کامپوزیت که همانا خاصیت آبریزی دارد سازگاری وجود ندارد. همچنین تفاوت فاحشی در انرژی سطحی بیوسرامیک و پلیمرها وجود دارد (نتایج نشان داده نشده اند).

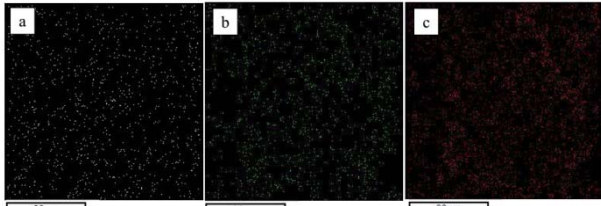
در شکل ۴- (a-f) تصاویر SEM نمونه های نانوکامپوزیتی کرایوژنیک (شکست ترد داده شده توسط نیتروژن مایع) حاوی مقادیر ۱، ۳ و ۶ درصد وزنی نانوذرات



شکل ۳. ریزساختار SEM سطح شکست کرایوژنیک از آمیخته های PDLLA با (a) ۱۰٪ وزنی، (b) ۲۰٪ وزنی و (c) ۳۰٪ وزنی از فاز PCL.

همانطور که در تمامی آمیخته ها مشاهده می شود مورفولوژی دوفازی که بیانگر امتزاج ناپذیری فاز PCL در داخل زمینه PDLLA است به دلیل تمایز در پارامتر حلالیت هر کدام از اجزا شکل گرفته است. همچنین فاز PDLLA به عنوان فاز زمینه به صورت پیوسته بوده که در داخل آنها ذرات فاز دوم PCL با اندازه قطر میانگین چند صد نانومتر تا چند میکرومتر و به صورت کاملاً همگن و یکنواخت در طول زمینه پخش شده اند. وجود حفرات در داخل زمینه PDLLA در تمامی سیستم ها حاوی فاز PCL ناشی از جدا شدن فاز PCL

هر دو تصاویر می باشد. بطوریکه در نانوکامپوزیت های حاوی ذرات BGN اصلاح سطح شده حضور فاز PCL در داخل زمینه ملموس نبوده و با افزایش درصد نانوذرات این مقدار حضور فاز PCL کمتر نیز شده است. علت را می توان اینگونه توجیه کرد که با افزودن نانوذرات به آمیخته پلیمری PDLA/PCL پایداری فصل مشترک ها افزایش یافته و لذا سازگاری بین دو فاز بیشتر شده است.



شکل ۵. آنالیز EDS عنصری با اسکن خطی از تمام حجم نمونه (a)

نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ وزنی شیشه زیست فعال اصلاح سطح شده، (b)

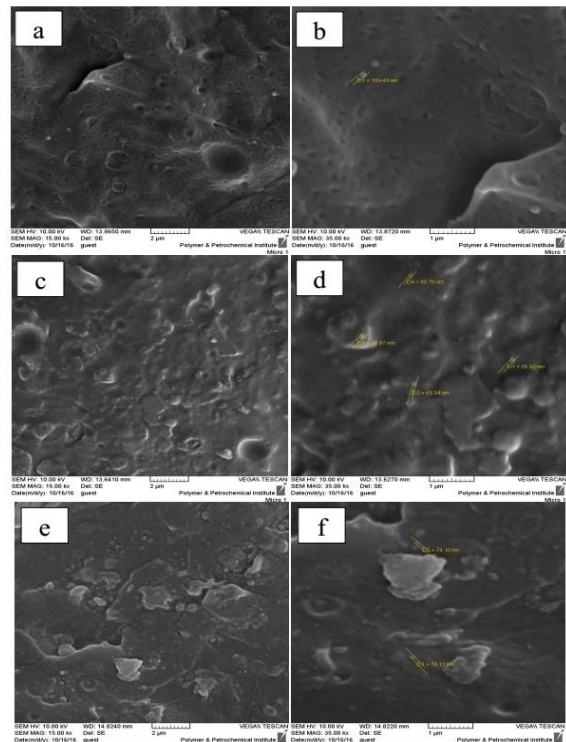
نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ وزنی شیشه زیست فعال اصلاح سطح شده، (c)

نانوکامپوزیت حاوی ۶٪ وزنی شیشه زیست فعال اصلاح سطح شده.

تغییرات مدول ذخیره، E' و مدول اتلاف، E'' نمونه های آمیخته PDLA/PCL خالص و نانوکامپوزیت های آن به همراه مقادیر ۱، ۳ و ۶ درصد وزنی شیشه زیست فعال اصلاح سطحی شده را در شکل های ۶-a و ۶-b آورده شده اند. مدول ذخیره، E' نانوکامپوزیت ها در حوالی دمای 100°C (که کمتر از T_g هر دو فاز PDLA و PCL است) از نمونه آمیخته پلیمری بیشتر است و با افزایش درصد شیشه زیست فعال از ۱٪ وزنی تا ۶٪ وزنی افزایش نیز یافته است. علت این امر وجود فاز معدنی شیشه با مدول الاستیک بالا در داخل فاز زمینه و سازگاری مناسب آن در داخل زمینه است. این روند تا دماهای حوالی T_g فاز زمینه PDLA حاکم است و در دماهای بالاتر از محدوده دمایی T_g فاز زمینه مقدار E' جهت نمونه آمیخته خالص بیشتر از نمونه های نانوکامپوزیتی است.

نتایج مدول اتلاف (شکل ۶-b) نشان می دهد که دمای T_g فاز زمینه PDLA و فاز الاستومر PCL با افزوده شدن نانوذرات شیشه به یکدیگر نزدیک شده اند. به عبارت دیگر با افزایش مقدار فاز پرکننده دمای T_g فاز زمینه کاهش یافته است. این نتایج بیانگر افزایش سازگاری بیشتر بین دو فاز زمینه و الاستومر در اثر افزودن فاز پرکننده شیشه به آمیخته پلیمری است. نتایج ارائه شده در جدول ۲ نیز تایید کننده این مطلب

شیشه زیست فعال اصلاح سطحی شده (m-BGN) با آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APS) آورده شده است. همچنین به منظور مطالعه بیشتر نحوه توزیع نانوذرات BGN اصلاح سطحی شده از آنالیز EDS عنصری با روبش خطی از تمام حجم نمونه ها استفاده گردید. نتایج این آنالیزها در مورد نمونه های نانوکامپوزیتی حاوی مقادیر ۱، ۳ و ۶ درصد وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال اصلاح سطحی شده با APS در شکل های ۵(a-c) ارائه شده اند. از تصاویر شکل ۴ که در دو بزرگنمایی برای هر کدام از نانوکامپوزیت ها گرفته شده است، و نیز تصاویر حاصل از آنالیز EDS می توان نتیجه گرفت که نمونه های حاوی ۱ و ۳ درصد وزنی ذرات m-BGN با توزیع بسیار مناسبی در داخل نانوکامپوزیت توزیع شده اند، به صورتی که با افزایش مقدار ذرات m-BGN از ۱ به ۳ درصد وزنی این توزیع نیز افزایش یافته است اما با افزایش بیشتر و رسیدن به ۶ درصد وزنی در داخل زمینه نانوکامپوزیتی آگلومره هایی از فاز پرکننده m-BGN مشاهده می شود.



شکل ۴. مورفولوژی سطح شکست نمونه های کرایونیک (a, b)

نانوکامپوزیت با ۱٪ وزنی شیشه و بزرگنمایی بیشتر آن، (c,d) نانوکامپوزیت با ۳٪ وزنی شیشه و بزرگنمایی بیشتر آن و (e,f) نانوکامپوزیت با ۶٪ وزنی شیشه و بزرگنمایی بیشتر آن.

مشخصه ی دیگری که از مقایسه شکل های ۲ و ۳ می توان بدست آورد، چگونگی توزیع ذرات فاز الاستومر PCL در

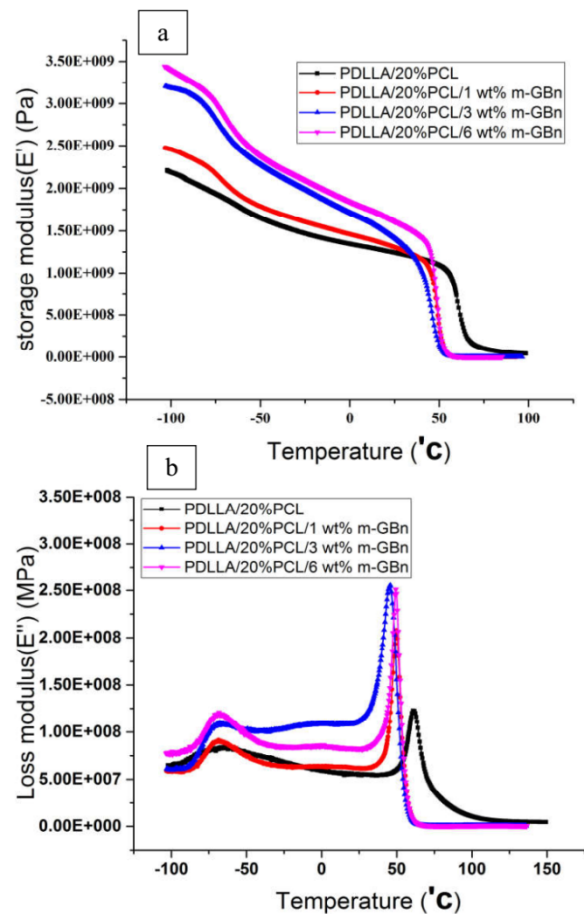
است.

محدوده دمایی باشد، بنابراین مدول ذخیره آن کاهش یافته است. به منظور مقایسه بهتر، مقادیر و چگونگی تغییرات مدول ذخیره نمونه خالص PDLLA، آمیخته های آن با فاز الاستومر PCL و همچنین نانوکامپوزیت های آن با فاز پرکننده شیشه زیست فعال در جدول ۱ ارائه شده اند.

جدول ۱. مقادیر مدول ذخیره و تانژانت δ بدست آمده از آزمون DMA برای نمونه های مختلف PDLLA خالص، آمیخته ها و نانوکامپوزیت های آن.

نمونه	E' در دمای 20°C	در بیشینه $\tan \delta$ پیک برای PDLLA	در بیشینه $\tan \delta$ پیک برای PCL
PDLLA	1.73×10^9	۲/۷۸	-
90/10 (w/w) PDLLA/PCL	1.276×10^9	۲/۶۳	۰/۰۴۷۶
80/20 (w/w) PDLLA/PCL	1.062×10^9	۲/۳۵	۰/۰۴۸۲
70/30 (w/w) PDLLA/PCL	7.723×10^8	۱/۸۴	۰/۰۶۲۳
80/20/1 (w/w) PDLLA/PCL/m-BGn	1.342×10^9	۲/۲۱۶۹	۰/۰۴۵۳
80/20/3 (w/w) PDLLA/PCL/m-BGn	1.485×10^9	۲/۰۳۵	۰/۰۴۲۲
80/20/6 (w/w) PDLLA/PCL/m-BGn	1.666×10^9	۲/۴۷۶۳	۰/۰۴۴۰

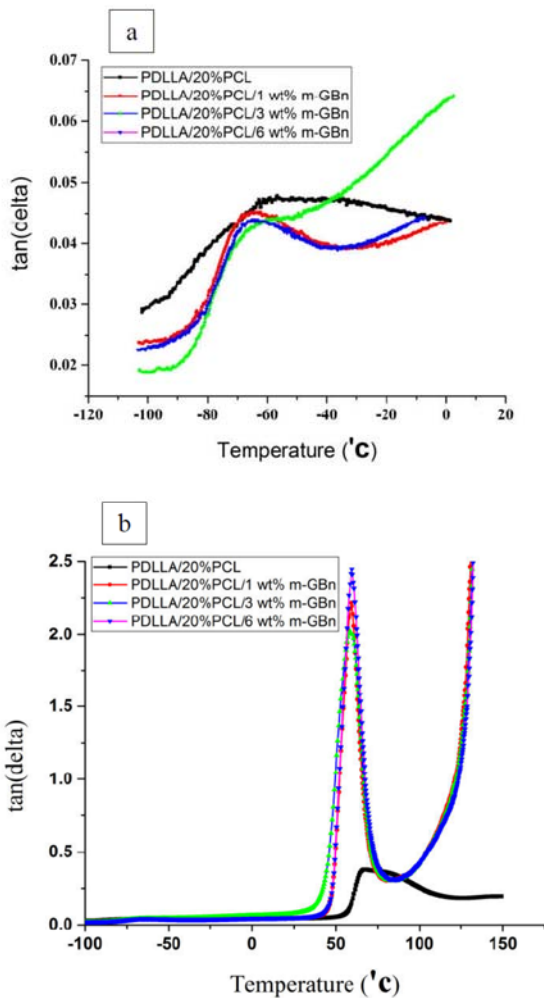
شکل ۸-a و ۸-b به ترتیب تغییرات فاکتور اتلاف نمونه آمیخته خالص PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت های آن را در محدوده دمایی انتقال شیشه فاز PCL و محدوده دمایی انتقال شیشه فاز PDLLA نشان می دهد. همچنین مقادیر $\tan \delta$ در بیشینه پیک برای هر دو فاز PDLLA و PCL در آمیخته های آنها و نانوکامپوزیت های آن با مقادیر مختلف فاز شیشه زیست فعال در جدول ۱ آورده شده اند. تانژانت اتلاف میزان قابلیت دمپینگ مواد را بیان می کند و مشخصه ی مقدار انرژی



شکل ۶. منحنی آنالیز دینامیکی-مکانیکی، (a) تغییرات مدول ذخیره، (b) تغییرات مدول اتلاف آمیخته PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت های حاوی ۱، ۳ و ۶٪ وزنی m-BGn آن در محدوده دمایی 100°C تا 150°C .

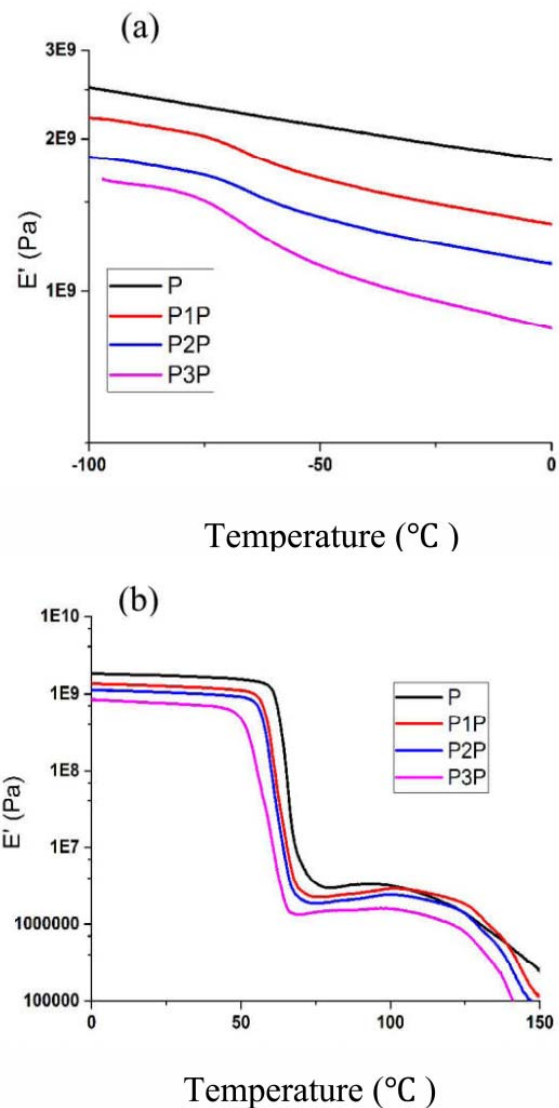
تغییرات مدول ذخیره (E') نمونه PDLLA و آمیخته های آن نیز به صورت تابعی از دما در فرکانس ۱ Hz در شکل ۷-ا آورده شده اند. منحنی به دو قسمت تقسیم شده است، یک قسمت متعلق به مدول ذخیره ی فاز PCL در محدوده دمایی انتقال شیشه ای (T_g) آن است (شکل ۷-a) و قسمت دیگر مربوط به فاز PDLLA در محدوده دمایی انتقال شیشه آن است (شکل ۷-b). یک روند کاهشی در تغییرات E' با دما برای همه نمونه ها در محدوده دمایی T_g آنها مشاهده می شود. همانطور که در شکل ۷-a نشان داده شده است با افزایش محتویات PCL، مدول ذخیره آمیخته کاهش یافته است (دمای T_g فاز PCL در حدود $5^\circ\text{C}/65^\circ\text{C}$ است). اگرچه در محدوده T_g فاز زمینه PDLLA همان روند تغییرات مدول ذخیره با دما مشاهده می شود. این رفتار که مربوط به آسایش PDLLA است ممکن است در اثر ذوب فاز PCL در این

نانوکامپوزیتی کمتر است که دلیل آن مطابق آنچه انتظار می رفت به مقدار کم فاز PCL در داخل نمونه ها بر می گردد. در این ناحیه مقدار و حضور فاز پرکننده شیشه زیست فعال تاثیر کمی در مقادیر بیشینه $\tan \delta$ برای فاز PCL دارد و پیک های انتقال شیشه با افزایش فاز شیشه زیست فعال به دماهای کمتر PDLLA همانطور که در شکل ۸-b مشاهده می گردد با افزایش فاز پرکننده شیشه زیست فعال افزایش یافته است. همانطور که پیش از این اشاره شد با حضور و افزایش فاز پرکننده در داخل زمینه پلیمری مدول الاستیک نانوکامپوزیت ها افزایش می یابد، لذا میزان موبیلیته و حرکت زنجیره های پلیمری کاهش یافته و بالطبع آن قابلیت دمپینگ نمونه ها افزایش می یابد.



شکل ۸. منحنی آنالیز دینامیکی - مکانیکی، (a) تغییرات فاکتور اتلاف در محدوده دمایی شیشه ای شدن فاز PCL و (b) تغییرات فاکتور اتلاف در محدوده دمایی شیشه ای شدن فاز زمینه PDLLA، آمیخته دو پلیمری و نانوکامپوزیت های آن.

مکانیکی که به صورت حرارت تلف می شود، است. در منحنی $\tan \delta$ یک پیک هنگامی که مدول اتلاف در مقابل مدول ذخیره همانطور که دما زیاد می شود، افزایش می یابد. مقدار $\tan \delta$ در بیشینه ی پیک برای پلیمرها، آمیخته ها و نانوکامپوزیت های آنها توسط وزن مولکولی، چگالی اتصالات عرضی، محتوای پرکننده، مورفولوژی، نوع و توزیع فاز پرکننده و اندرکنش بین زمینه و پرکننده تحت تاثیر قرار می گیرد. بطور کلی، ناحیه پیک پهن تر و شدت پیک بیشتر قابلیت بیشتر دمپینگ را مشخص می کند که به تغییرات در میزان موبیلیته و حرکت زنجیره های پلیمر مربوط می شود.



شکل ۷. منحنی تغییرات مدول ذخیره (E') نمونه PDLLA خالص و آمیخته های PDLLA/PCL به صورت تابعی از دما (a) محدوده دمایی ۰ تا ۱۰۰- و (b) ۰ تا ۱۵۰ $^{\circ}$ C محدوده دمایی ۰ تا ۱۵۰ $^{\circ}$ C.

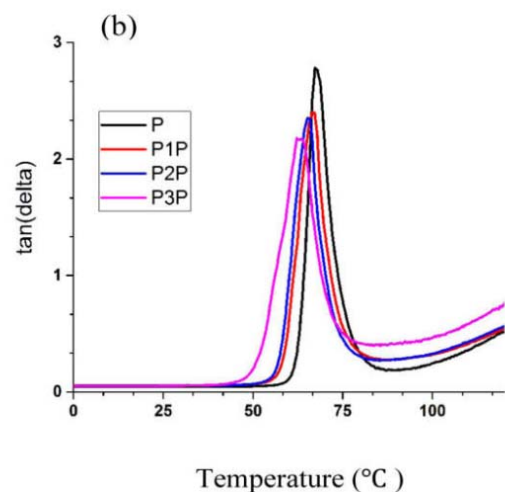
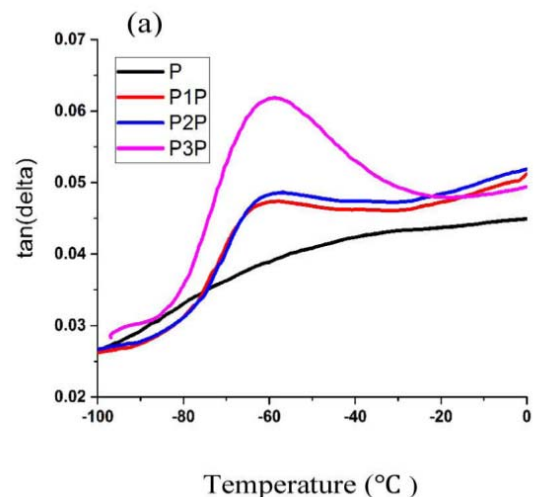
همانطور که در شکل ۸-a مشاهده می شود، شدت پیک انتقال شیشه برای فاز PCL در داخل نمونه های آمیخته و

جدول ۲ به صورت کامل مقادیر T_g بدست آمده از هر دو منحنی تغییرات مدول اتلاف با دما و تغییرات فاکتور اتلاف با دما را نمایش می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزودن فاز الاستومر PCL به فاز زمینه PDLLA در آمیخته ها و نیز در نمونه های نانوکامپوزیتی با افزایش فاز شیشه زیست فعال مقادیر T_g برای فاز زمینه PDLLA دچار کاهش شده است. چنین روندی برای T_g فاز دیگر زمینه یعنی PCL در نانوکامپوزیت ها مشاهده می شود.

جدول ۲. دمای انتقال شیشه T_g ، بدست آمده از منحنی های $\tan \delta$ و مدول اتلاف آزمون DMA برای همه نمونه های مورد بررسی در سیستم PDLLA/PCL

نمونه	PDLLA T_g از منحنی E'' (°C)	PCL T_g از منحنی E'' (°C)	PDLLA T_g از منحنی tan δ (°C)	PCL T_g از منحنی tan δ (°C)
PDLLA	۶۳/۶	-۵۵/۲	۶۷/۳	-۶۵/۵
90/10 (w/w) PDLLA/PCL	۵۹/۵	-۶۶/۳	۶۶/۲	-۶۱/۵
80/20 (w/w) PDLLA/PCL	۵۸/۳	-۶۵/۸	۶۵/۱	-۵۹/۱
70/30 (w/w) PDLLA/PCL	۵۲/۵	-۶۳/۵	۶۳/۵	-۵۷/۲
80/20/1 (w/w) PDLLA/PCL /m-BGn	۴۹/۹	-۶۸/۶	۵۹/۸	-۶۳/۴
80/20/3 (w/w) PDLLA/PCL /m-BGn	۴۵/۸	-۶۷/۸	۵۸/۲	-۶۴/۱
80/20/6 (w/w) PDLLA/PCL /m-BGn	۴۹/۴	-۷۰/۱	۵۹/۶	-۶۴/۹

در شکل ۹-a و ۹-b تغییرات فاکتور اتلاف با تغییرات دما در مورد نمونه خالص PDLLA و آمیخته های آن با مقادیر ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ وزنی از فاز الاستومر PCL نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، در محدوده T_g فاز PCL، یک پیک شدید و پهن از فاکتور اتلاف در آمیخته های حاوی فاز PCL به چشم می خورد. همین روند در منحنی مربوط به تغییرات $\tan \delta$ در ناحیه دمایی انتقال شیشه PDLLA هم دیده می شود. این نتایج نشان می دهند که با افزودن فاز نرم PCL و افزایش مقادیر آن به ۳۰٪ وزنی شدت پیک های انتقال شیشه کاهش یافته و این یعنی قابلیت دمپینگ زمینه PDLLA خالص با افزایش مقدار فاز PCL کاهش یافته است. این ویژگی می تواند به پایین بودن نقطه ذوب فاز افزودنی PCL و همچنین قابلیت تحرک بیشتر مولکولی این فاز در داخل زمینه PDLLA باشد.



شکل ۹. منحنی تغییرات فاکتور اتلاف ($\tan \delta$) نمونه خالص و آمیخته های PDLLA/PCL به صورت تابعی از دما (a) محدوده دمایی ۰ تا ۱۰۰ °C و (b) محدوده دمایی ۰ تا ۱۵۰ °C.

۴- نتیجه گیری

هدف این مقاله بررسی مورفولوژی و رفتار مکانیکی

دینامیکی آمیخته های PDLA/PCL با مقادیر مختلف فاز الاستومر PCL و نانوکامپوزیت های PDLA/PCL/BGn با مقادیر مختلف شیشه زیست فعال تهیه شده به روش ریخته گری حلالی بود. افزودن فاز PCL سبب کاهش قابلیت دمینگ، کاهش شدت بیشینه پیک $\tan \delta$ و کاهش دمای T_g فاز زمینه PDLA گردید. در حالیکه افزودن فاز پرکننده شیشه به آمیخته PDLA/PCL سبب بهبود قابلیت دمینگ، افزایش شدت بیشینه پیک $\tan \delta$ و نیز کاهش دمای T_g فاز زمینه PDLA شد.

مراجع

- 39 (2006) 4793-4801.
10. Elias, L., Fenouillot, F., Majeste, J.C., Cassagnau, P., Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles, *Polymer*, 48 (2007) 6029-6040.
11. Laredo, E., Grimau, M., Bello, A., Wu, D.F., Zhang, Y.S., Lin, D.P., AC conductivity of selectively located carbon nanotubes in poly(ϵ -caprolactone)/poly(lactide) blend nanocomposites, *Biomacromolecules*, 11 (2010) 1339-1347.
12. Cabedo, L., Feijoo, J.L., Villanueva, M.P., Lagarón, J.M., Giménez, E., Optimization of biodegradable nanocomposites based on aPLA/PCL blends for food packaging applications, *Macromolecular Symposia*, 233 (2006) 191-197.
13. Jain, S., Reddy, M.M., Mohanty, A.K., Misra, M., Ghosh, A.K., A new biodegradable flexible composite sheet from poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends and micro-talc, *Macromolecular Materials and Engineering*, 295 (2010) 750-762.
14. Amirian, M., Chakoli, A.N., Cai, W., Sui, J.H., In vitro degradation of poly (L-lactide)/ poly(ϵ -caprolactone) blend reinforced with MWCNTs, *Iranian Polymer Journal*, 21 (2012) 165-174.
15. Eng, C.C., Ibrahim, N.A., Zainuddin, N., Ariffin, H., Yunus, W.M.Z.W., Then, Y.Y., Teh, C.C., Enhancement of mechanical and thermal properties of polylactic acid/polycaprolactone blends by hydrophilic nanoclay, *Indian Journal of Materials Science*, 2013 (2013) 1-11.
16. Nanda, M.R., Misra, M., Mohanty, A.K., The effect of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends, *Macromolecular Materials and Engineering*, 296 (2011) 719-728.
17. Wu, D., Zhang, Y., Zhang, M., Yu, W., Selective localization of multiwalled carbon nanotubes in poly (ϵ -caprolactone) / poly(lactide) blend, *Biomacromolecules*, 10 (2009) 417-424.
18. Esmaeilzadeh, J., Hesaraki, S., Hadavi, S.M.M., Esfandeh, M., Ebrahimzadeh, M.H., Microstructure and mechanical properties of biodegradable poly (D/L) lactic acid/polycaprolactone blends processed from the solvent-evaporation technique, *Materials Science and Engineering C*, 71 (2017) 807-819.
19. Chen, C.C., Chueha, J.Y., Tseng, H., Huang, H.M., Lee, S.Y., Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends, *Biomaterials*, 24 (2003) 1167-1173.
20. Takayama, T., Todo, M., Improvement of impact fracture properties of PLA/PCL polymer blend due to LTI addition, *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 4989-4992.
1. Tuba, F., Olah, L., Nagy, P., Characterization of reactively compatibilized poly (D,L-lactide) / polycaprolactone biodegradable blends by essential work of fracture method, *Engineering Fracture Mechanics*, 78 (2011) 3123-3133.
2. Chrissafis, K., Antoniadis, G., Paraskevopoulos, K.M., Vassiliou, A., Bikiaris, D.N., Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties and thermal degradation mechanism of in situ prepared poly (ϵ -caprolactone) nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 67 (2007) 2165-2174.
3. Patricio, T., Bártolo, P., Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process, *Procedia Engineering*, 59 (2013) 292-297.
4. Gregorova, A., Machovsky, M., Wimmer, R., Viscoelastic properties of mineral filled poly (lactic acid) composites, *International Journal of Polymer Science*, 2012 (2012) 1-6.
5. Chartoff, R.P., Menczel, J.D., Dillman, S.H., Dynamic mechanical analysis (DMA), in: J.D. Menczel, R.B. Prime (Eds.), *Thermal Analysis of Polymers—Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
6. Hrabalova, M., Gregorova, A., Wimmer, R., Sedlarik, V., Machovsky, M., Mundigler, N., Effect of wood flour loading and thermal annealing on viscoelastic properties of poly(lactic acid) composite films, *Journal of Applied Polymer Science*, 118 (2010) 1534-1540.
7. Gregorova, A., Hrabalova, M., Kovalcik, R., Wimmer, R., Surface modification of spruce wood flour and effects on the dynamic fragility of PLA/wood composites, *Polymer Engineering & Science*, 51 (2011) 143-150.
8. Faulstich de Paiva, J. M., Frollini, E., Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: Thermal analyses of fibers and composites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291 (2006) 405-417.
9. Si, M., Araki, T., Ade, H., Kilcoyne, A.L.D., Fisher, R., Skolov, J.C., Rafailovich, M.H., Compatibilizing bulk polymer blends by using organoclays, *Macromolecules*,