

تهیه و بررسی ریزساختار نانوجندسازه زیست تخریب پذیر پایه پلی لاکتیک اسید / لاستیک اکریلونیتریل بوتادی ان / نانورس: اثر مقدار اکریلونیتریل

مهشید معروفخانی^۱ و علی اصغر کتباب^{۳*}

۱- استادیار گروه مهندسی مواد و شیمی، دانشکده صنایع و مکانیک، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوین زهرا، قزوین، ایران

۲- دکتری مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳- استاد مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۶، بازنگری: آذر ۱۳۹۶، پذیرش: دی ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش، نانوجندسازه‌های پایه پلی لاکتیک اسید (PLA)، لاستیک اکریلونیتریل بوتادی ان (NBR) و ۴٪ وزنی نانورس به روش اختلاط مذاب در دستگاه مخلوط‌کن داخلی برای نخستین بار تهیه شدند. ریزساختار نمونه‌های نانوجندسازه تهیه شده با روش‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپی الکترونی روبشی و عبوری و آزمون‌های اندازه‌گیری زاویه تماس بررسی شدند. به منظور مطالعه اثر مقدار اکریلونیتریل (ACN) بر پخش و چگونگی چیدمان نانولایه‌های سیلیکاتی نانورس و ریزساختار آمیزه، سه نوع لاستیک نیتریل با مقدار اکریلونیتریل متفاوت، کم (۱۹٪)، متوسط (۳۳٪) و زیاد (۵۱٪) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده نشان داد که در نانوجندسازه پایه NBR با درصد ACN کم، نانولایه‌های رس بیشتر تمایل به استقرار در بستر PLA نشان می‌دهند؛ در حالی که با افزایش مقدار اکریلونیتریل نانولایه‌های نانورس بیشتر در سطح مشترک دو فاز PLA و NBR قرار می‌گیرند. اندازه قطره‌های فاز لاستیکی پخش شده در بستر PLA، در حضور ذره‌های نانورس نسبت به آمیزه مشابه بدون نانورس، مستقل از مقدار اکریلونیتریل، کاهش یافت. اگرچه کاهش اندازه ذره‌ها، به دلیل قرارگیری صفحه‌های نانورس در سطح مشترک دوفاز در نانوجندسازه برپایه لاستیک نیتریل با مقدار اکریلونیتریل بیشتر، محسوس تر بوده است. همچنین، با به کارگیری پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ها، مشاهده شد که برای نمونه بر پایه ACN زیادتر، نانورس بیشتر در سطح مشترک دو فاز پخش می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پلی لاکتیک اسید، اکریلونیتریل، نانورس، کشش بین سطحی، چقرمگی

مقدمه

مهمترین موضوعات مورد علاقه پژوهشگران است. از میان روش‌هایی که برای افزایش چقرمگی PLA استفاده شده‌اند، اختلاط مذاب PLA با بسپارهای لاستیکی منعطف یکی از بهترین و قابل اعتمادترین روش‌ها برای دستیابی به کاربرد مورد نیاز است. آمیزه دوتایی PLA با بسپارهای منعطف

پلی لاکتیک اسید (PLA) یک جایگزین مناسب برای بسپارهای بر پایه نفت است، زیرا از منابع تجدیدپذیر تهیه شده و ویژگی فیزیکی و فرایندپذیری مناسب دارد [۱ و ۲]. اگرچه، یکی از مهمترین معایب آن، شکنندگی و چقرمگی پایین از

1. Poly (lactic acid)

اکریلونیتریل بوتادی‌ان^۶ باعث بهبود قابل توجه افزایش طول تا نقطه پارگی و افزایش مقاومت ضربه‌آمیزه شده است، درحالی‌که آمیزه همچنان استحکام مذاب بالایی دارد [۲۳].

در این پژوهش، برای نخستین بار اثر مقداربخش قطبی لاستیک نیتریل بر جایگیری نانورس در نانوجندسازه‌های بر پایه PLA مورد بررسی قرار گرفته است. تأثیر مقدار اکریلونیتریل بر قرارگیری ترجیحی نانورس و ریزساختار نهایی نانوجندسازه مطالعه و بدین منظور از سه نوع لاستیک نیتریل با مقدار اکریلونیتریل متفاوت، استفاده شده است.

بخش تجربی

مواد

پلی‌لاکتیک اسید تجاری 4042D شامل ۹۲٪ L-لاکتید و ۸٪ D-لاکتید و شاخص پراکندگی وزن مولکولی^۸ ۲ و چگالی^۹ ۱,۲۵ g/cm^۳ [۲۴] از شرکت NatureWorks آمریکا و لاستیک خام NBR از شرکت Zeon Chemicals آمریکا تهیه شدند. ساختار شیمیایی بسپارهای مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است. نانورس اصلاح شده C10A از شرکت BYK تهیه شد. نانورس C10A^۹ با نمک آمونیم چهار ظرفیتی اصلاح شده است. ویژگی‌های نانورس و همچنین، ماهیت اصلاح‌کننده نانورس در جدول ۲ و مقدار ACN و گرانروی مونی^{۱۰} لاستیک‌های نیتریل مورد استفاده در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۱ ساختار شیمیایی بسپار

ساختار شیمیایی	بسپار
$\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\text{C}} \right]_n$	PLA
$\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n \left[\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}_2} \right]_m$	NBR

زیادی از جمله پلی‌کاپرولاکتون^۱، پلی‌بوتیلن‌آدیپات-کوترفتالات^۲، پلی‌هیدروکسی‌بوتیرات^۳ و لاستیک طبیعی^۴ به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۳ تا ۶]. یکی از مهمترین چالش‌ها در آمیزه دوتایی، دستیابی به چسبندگی بین‌سطحی مناسب بین اجزای آمیزه است که اثر مستقیمی بر ریزساختار و ویژگی مکانیکی آمیزه نهایی می‌گذارد. ریزساختار آمیزه بسیاری نه تنها به تنش بین‌سطحی و نسبت گرانروی دو فاز بسیار، بلکه به شرایط فرایندی از جمله دمای اختلاط مذاب، زمان اقامت و برش اعمال شده در حین اختلاط بستگی دارد [۷ و ۸]. به‌هم پیوستگی و شکست ذره‌های لاستیکی هردو در حین اختلاط مذاب رخ می‌دهند، در نتیجه ریخت‌شناسی نهایی و ویژگی آمیزه در شرایط فرایندی متفاوت فرق خواهند داشت [۹ و ۱۰]. نانوجندسازه‌های بسیاری بر پایه مونتموریلونیت^۵ اصلاح شده به دلیل افزایش قابل توجه سازگاری در آمیزه‌های امتزاج‌ناپذیر و نسبت منظر بالا، توجه پژوهشگران بسیاری را به خود جلب کرده است [۱۱ تا ۱۳]. افزون بر این، افزودن مقدار کمی نانورس اصلاح شده به‌عنوان عامل سازگارکننده بین دو بسپار، باعث کاهش اندازه ذره‌های فاز پخش شده به دلیل جایگیری در فصل مشترک خواهد شد. اگرچه، کارایی نانورس در افزایش ویژگی گرمانرم^۶ الاستومرها به توزیع نانورس، میان‌لایه‌ای، ورقه‌ای و پخش صفحه‌های باز شده در نمونه بستگی دارد. به‌طور عموم، میزان ورقه‌ای شدن و یا میان‌لایه‌ای نانورس به اصلاح شیمیایی [۱۴ و ۱۵]، میزان نانورس [۱۶ و ۱۷]، گرانروی نمونه [۱۸]، قطبیت بسپار و شرایط فرایندی [۱۹] بستگی دارد. چگونگی توزیع نانورس در آمیزه‌های بسپاری ناهمگن بیانگر این مطلب است که نانورس در فازی قرار خواهد گرفت که تمایل بیشتری به نانورس دارد [۲۰]. اگر نانورس به هر دو فاز تمایل یکسانی داشته باشد، به‌طور غالب در سطح مشترک قرار خواهد گرفت [۲۱ و ۲۲].

در پژوهش‌های انجام شده بر افزایش چقرمگی پلی‌لاکتیک اسید، نشان داده شده است که افزودن حدود ۱۰٪ وزنی لاستیک

1. Poly (butylene adipate-coterephthalate) 2. Poly caprolactone 3. Poly(hydroxybutyrate) 4. Natural rubber 5. Montmorillonite 6. Thermoplastic 7. Acrylonitrile butadiene rubber 8. Polydispersity index 9. Cloisite 10A 10. Mooney viscosity

آزمون‌های شناسایی

اندازه‌گیری ویژگی شارش‌شناختی^۲ با دستگاه شارش‌سنج HR-2 ساخت شرکت TA instruments آمریکا انجام شد. هندسه دو صفحه موازی با قطر ۲۵ میلی‌متر و فاصله ۱٫۵ میلی‌متر برای همه نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری ناحیه گران‌روی کشسانی^۳ خطی آزمون جاروب کرنش^۴ انجام داده شد. برای آزمون‌های جاروب فرکانس^۵، مقدار کرنش ۱٪، گستره فرکانسی ۰٫۱ تا ۶۰۰ rad/s و دمای ۱۷۰ °C در نظر گرفته شد. آزمون‌های کششی با دستگاه Instron 4466 و طبق استاندارد ASTM D638 انجام شد. سرعت کشش ۵٫۸ mm/min و کرنش اولیه اندازه‌گیری شده با کشامسنج^۶ ۲۵٫۴ mm بود. به منظور انجام مطالعات ریخت‌شناسی نانوجندسازهای تهیه‌شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Quanta 200F آمریکا استفاده شد. برای تهیه نمونه مناسب برای آزمون SEM، نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شده و سطح شکست نمونه‌ها پس از پوشش‌دهی با طلا مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، به منظور بررسی دقیق‌تر چگونگی توزیع نانورس اصلاح‌شده در نانوجندساز تهیه‌شده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل F 2100 ژاپن با ولتاژ ۲۰۰ kV استفاده شد. آماده‌سازی نمونه‌ها با ضخامت حدود ۴۰ nm برای آزمون TEM بدین ترتیب بود که ابتدا با دستگاه فرامیکروتوم^۹ مجهز به تیغه الماسی و در حضور نیتروژن مایع، برش‌های ریزی از نمونه مورد نظر در دمای ۸۰ °C - تهیه و سپس این برش‌ها روی توری مسی پوشش داده‌شده با کربن، قرار داده شد. به منظور محاسبه متوسط وزنی اندازه ذره‌ها با حداقل ۴۰۰ ذره از ده عکس مستقل با نرم‌افزار SPIP مورد بررسی قرار گرفتند و با استفاده از معادله ۱، d_w محاسبه شد.

$$d_w = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i} \quad (1)$$

در این رابطه n_i تعداد ذره‌ها با قطر d_i است. توزیع اندازه ذره‌ها^{۱۰} با تقسیم نسبت متوسط وزنی اندازه ذره‌های d_w به متوسط عددی

جدول ۲ ساختار شیمیایی نانورس مورد استفاده

غلظت اصلاح‌کننده (mmol/100g clay)	ساختار شیمیایی اصلاح‌کننده	فاصله بین لایه‌های ^۱ (Å)	نانورس
۱۲۵		۲۰٫۱	Cl0A

پیش از آمیزه‌سازی، گرانول‌های PLA، نانورس و ذره‌های لاستیک NBR به مدت ۱۲ ساعت در آن خلأ در دمای ۸۰ °C قرار داده شد. اختلاط مذاب در مخلوط‌کن داخلی Haake Rheomix lab mixer model SYS90, ThermoFisher Scientific Inc, USA با دو چرخانه همسوگرد در دمای ۱۷۰ °C و سرعت ۷۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. مقدار نانورس افزوده به آمیزه به مقدار ۴٪ وزنی و ثابت بود. نانوجندسازهایی با ترکیب درصد برابر با ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی لاستیک نیتریل و پلی‌لاکتیک اسید با مقادیر ۹۰، ۸۰ و ۷۰ درصد وزنی و همچنین ۴٪ وزنی نانورس از کل رزین تهیه شد. بدین منظور، ابتدا پلی‌لاکتیک اسید در محفظه مخلوط‌کن داخلی قرار داده و پس از ذوب آن، نانورس افزوده و پس از بیک اختلاط نانورس، لاستیک نیتریل به مذاب افزوده شد. نمونه نهایی، در مجاور هوا خنک و سپس با دستگاه Nelmor (آمریکا) آسیاب شد. پیش از به‌کارگیری دستگاه قالب‌گیری تزریقی، نمونه ریز شده در آن خلأ نگاه‌داری شد تا رطوبت احتمالی از بین رود. نمونه‌های لازم برای اندازه‌گیری ویژگی مکانیکی، با دستگاه قالب‌گیری تزریقی MiniJet II در دمای ۱۹۰ °C و دمای قالب ۷۰ °C تهیه شد. همه نمونه‌ها پیش از انجام هرگونه آزمونی به مدت ۷ روز در محیطی با دمای ۲۵ °C و مقدار رطوبت ۵۰٪ نگاه‌داری شدند.

جدول ۳ ویژگی‌های لاستیک‌های NBR مورد استفاده

نام تجاری	گران‌روی مونی ML(1+4) (MU)	مقدار اکریلونیتریل (%)	لاستیک (نام اختصاری)
DN410L	۶۰-۶۵	۱۹	NBR-L
1052	۴۵-۶۰	۳۳	NBR-M
1000X132	۴۵-۶۵	۵۱	NBR-H

1. Basal spacing 2. Rheology 3. Viscoelastic 4. Strain sweep 5. Frequency sweep 6. Extensometer 7. Scanning electron microscopy 8. Transmission electron microscopy 9. Ultra Microtome 10. Particle size polydispersity

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2[(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} + (\gamma_s^p \gamma_l^p)^{0.5}] \quad (2)$$

در این معادله‌ها زیروند ۱ و ۲ مربوط به اجزای آمیزه دو جزئی بسپاری و γ^d و γ^p به ترتیب نشان‌دهنده مولفه‌های غیرقطبی و قطبی انرژی سطحی بسپارهای مورد استفاده است.

نتیجه‌ها و بحث

سازگاری اجزاء سازنده نانوجندسازه و چگونگی قرارگیری نانورس به منظور مطالعه چگونگی شکل‌گیری و ساختار فازی نانوجندسازه، هر دو جنبه سینتیکی و ترمودینامیکی باید مورد بررسی قرار گیرند. مطالعات زیادی بر نانوذرها انجام شده و نشان داده شده است که نانوذرها می‌توانند از طریق سازوکارهای متفاوتی نقش سازگارکننده بین سطحی برای آمیزه‌های بسپاری امتزاج‌ناپذیر داشته باشند که از این جمله می‌توان به کاهش تنش بین سطحی دو بسپار [۲۶]، کاهش به هم پیوستگی قطرات فاز بسپاری از طریق جایگیری نانوذرها در سطح مشترک دو جزء بسپاری [۳] و کاهش نسبت گران‌روی دو جزء بسپاری [۲۷] اشاره کرد. در سامانه بسپاری پر شده با نانوذرها، عامل کلیدی مهم برای تعیین ریزساختار نانوجندسازه و مقدار سازگاری بین اجزای بسپاری چگونگی توزیع و قرارگیری نانوذرات در ساختار آمیزه است که با تمایل ترمودینامیکی نانوذرها با فازهای بسپاری کنترل می‌شود. از این‌رو، تنش بین سطحی بین اجزای PLA و NBR و نانورس C10A با استفاده از مقادیر انرژی سطحی آن‌ها و معادله هندسی متوسط محاسبه شد تا سازگاری بین اجزا سنجیده شود. سپس، چگونگی توزیع نانورس در نانوجندسازه در حالت تعادل ترمودینامیکی با استفاده از عامل خیس‌شدگی^{۱۲} (ω) و تنش بین سطحی اجزا محاسبه شد (معادله ۴).

$$\omega = \frac{\gamma_{P-2} - \gamma_{P-1}}{\gamma_{1-2}} \quad (4)$$

در این رابطه γ_{P-n} تنش سطحی بین هر جزء بسپاری و

اندازه ذره‌ها d_w ، d_n/d_n ، محاسبه شده است. ذره‌های بسیار کوچک که قابل محاسبه با بزرگ‌نمایی انتخاب شده نبودند، چشم‌پوشی شد. آزمون پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) برای نانوجندسازه‌ها با استفاده از دستگاه پراش Rigaku 600F ساخت آمریکا، تابش $K\alpha$ و فیلتر مسی ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) تحت ولتاژ ۴۰ kV و ۴۰ mA در گستره زاویه 2θ بین زوایای ۰/۵ تا ۱۰ درجه اندازه‌گیری شد. چگونگی توزیع نانورس در بستر بسپاری با اندازه‌گیری فاصله میان‌لایه‌ای نانولایه‌ها و با استفاده از قانون براگ^۲ محاسبه شد.

اندازه‌گیری زاویه تماس^۳ یکی از مهمترین و اقتصادی‌ترین روش‌ها برای محاسبه تنش بین سطحی بین دو فاز بسپاری در آمیزه بسپاری است و می‌توان به صورت کمی سازگاری^۴ و امتزاج‌پذیری^۵ دو بسپار را بررسی کرد. به منظور تعیین تنش بین سطحی دو فاز PLA و NBR، اندازه‌گیری زاویه تماس بر اساس روش قطره چسبیده بر سطح^۶ و با دستگاه محاسبه‌گر اندازه زاویه تماس مدل OCA 15 ساخت شرکت Dataphysics کشور آلمان انجام شد. انرژی آزاد سطح جامد برای هر کدام از مواد با دو مایع متفاوت با مؤلفه‌های غیرقطبی^۷ (γ_L^d) و قطبی^۸ (γ_L^p) متفاوت محاسبه شد. آب با مؤلفه‌های ($\gamma_L^p = 51/0$ و $\gamma_L^d = 21/8 \text{ mJ/m}^2$) و فرمامید با مؤلفه‌های ($\gamma_L^p = 18/7$ و $\gamma_L^d = 39/5 \text{ mJ/m}^2$) در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت و اطلاعات مربوط به مؤلفه‌های آن‌ها از مراجع استخراج شد [۲۵]. زاویه تماس پس از رسیدن به حالت تعادل (حدود ۶۰ ثانیه) اندازه‌گیری شد.

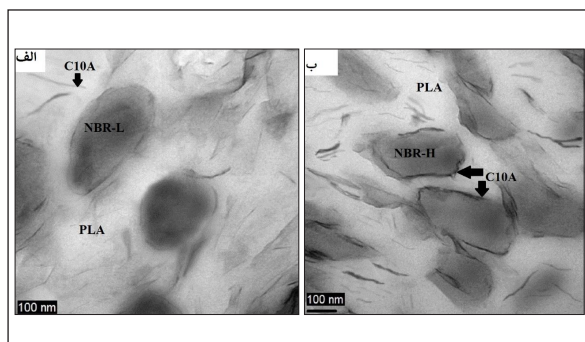
فیلیم‌های PLA و NBR به روش قالب‌ریزی حلال^۹ تهیه شد. بدین منظور، حدود ۲ گرم از PLA و NBR به ترتیب در حدود ۴۰ میلی‌لیتر حلال تراهایدروفوران و کلروفرم قرار داده و به مدت حدود ۴۸ ساعت هم‌زده و در نهایت در پتری‌دیش^{۱۰} ریخته شد. به منظور دستیابی به سطح صاف، ابتدا حلال در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت تبخیر و سپس، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰°C در آن حلال قرار داده شد تا حلال به‌جای مانده، تبخیر شود. تنش بین سطحی دو جزء را می‌توان با استفاده از معادله متوسط هندسی^{۱۱} به‌دست آورد (معادله ۲).

1. X-ray diffraction 2. Bragg's law 3. Contact angle measurement 4. Compatibility 5. Miscibility 6. Sessible drop 7. Dispersion 8. Polar 9. Solvent casting 10. Petri dish 11. Geometric mean equation 12. Wetting coefficient

جدول ۴ انرژی سطحی اجزای نانوجندسازه و عامل خیس‌شدگی برای PLA/NBR/C10A در دمای اتاق و دمای فرایند

اجزا	انرژی سطحی (mJ/m ²) در دمای ۱۷۰°C			خیس شدگی (ω)
	γ	γ ^d	γ ^p	
PLA	۳۹	۲۷	۱۲	--
NBR-L	۴۱	۱۸	۲۳	۱,۳۶
NBR-M	۴۵	۱۹	۲۶	۱,۱۹
NBR-H	۵۰	۲۰	۳۰	۱,۰
C10A	۴۵,۲	۳۳,۴	۱۱,۸	--

از تصاویر میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری برای بررسی ریزساختار و ریخت‌شناسی^۱ و ارتباط آن با مقادیر محاسبه‌شده نظری استفاده شد. تأثیر مقدار ACN بر قرارگیری نانورس با تصاویر TEM برای نمونه‌های نانوجندسازه حاوی ۱۰٪ وزنی NBR-L و NBR-H مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱). حضور نانولایه‌های سیلیکاتی C10A در سطح مشترک بستر PLA و قطرات NBR-H در شکل ۱ قابل مشاهده است. از آنجایی که NBR گران‌روی بیشتری در مقایسه با PLA دارد، زنجیرهای لاستیک نمی‌توانند در فاصله نانولایه‌های C10A قرار بگیرند. این نتایج با پیش‌بینی‌ها و محاسبات بخش قبل مطابقت دارد. همچنین، مشاهده می‌شود که برخی از نانولایه‌های سیلیکاتی به صورت میان‌لایه‌ای توزیع یافته‌اند که نتایج بررسی کمی آن در بخش مربوط به آزمون پراش پرتو ایکس و شکل ۴ آورده شده است.



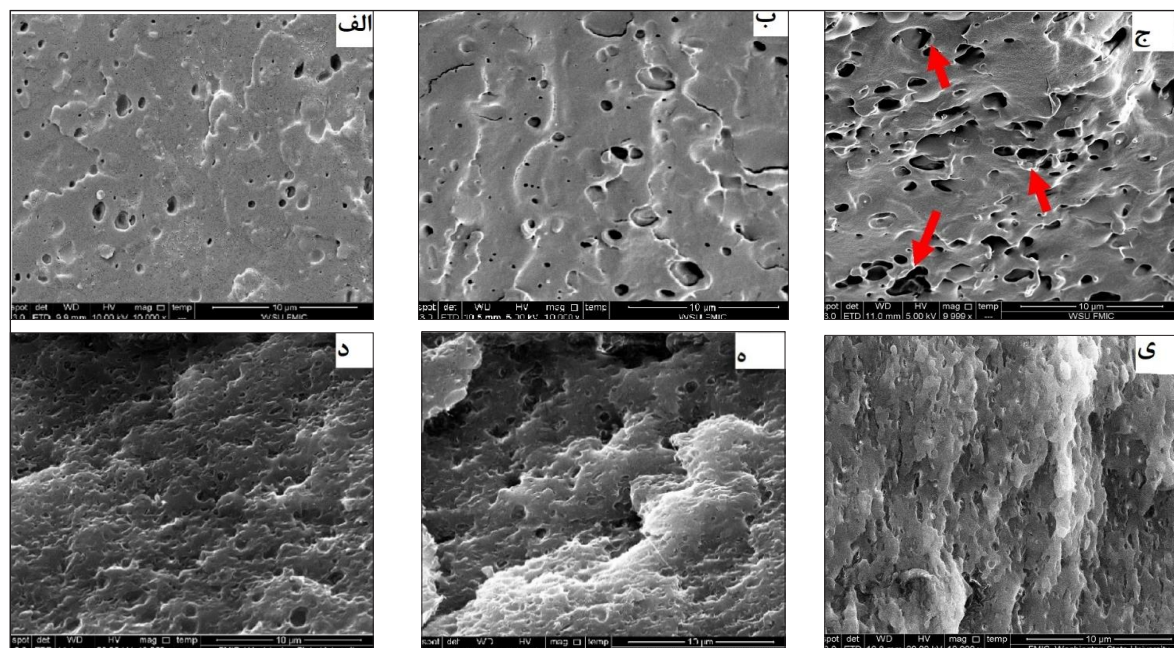
شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای نانوجندسازه بر پایه ۱۰٪ وزنی لاستیک (الف) NBR-L و (ب) NBR-H

نانوذره است و γ_{1-2} تنش بین سطحی دو جزء بسیاری است [۲۸]. اگر عامل خیس‌شدگی بزرگ‌تر از ۱ باشد ($\omega > 1$)، نانوذره‌ها بیشتر درون بسیار ۱ (PLA) قرار خواهند داشت. اگر مقدار عامل خیس‌شدگی کوچک‌تر از ۱- باشد ($\omega < -1$)، نانوذره‌ها در بسیار ۲ (NBR) قرار خواهند گرفت. در غیر این صورت ($-1 < \omega < 1$) نانوذره‌ها به صورت ترجیحی در فصل مشترک دو فاز قرار خواهند گرفت [۲۸]. در پژوهش حاضر، مقادیر ω با استفاده از مقادیر کشش سطحی دو فاز بسیاری PLA و NBR محاسبه شد [۲۳]. کشش سطحی PLA در دمای اتاق حدود 39 mJ/m^2 اندازه‌گیری شد که با اعداد گزارش‌شده در مراجع تطابق خوبی دارد [۲۹ و ۳۰]. مقادیر کشش سطحی به دمای 170°C (دمای فرایند) با استفاده از ضریب دمایی $d\gamma/dT = -0.06 \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ برون‌یابی شد. مقادیر انرژی سطحی PLA و NBR و C10A در جدول ۴ آورده شده‌اند. مقدار انرژی سطحی نانورس C10A در مراجع ۴۵,۲ در دمای اتاق آورده شده است [۳۱]. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، مقادیر محاسبه‌شده عامل خیس‌شدگی برای نمونه‌های نانوجندسازه‌ای بر پایه NBR با مقدار کم ACN از ۱ بزرگ‌تر است، این مطلب بیانگر آن است که لایه‌های سیلیکاتی C10A بیشتر در بستر قرار گرفته و توزیع یافته‌اند؛ درحالی‌که، برای نانوجندسازه بر پایه NBR با مقدار ACN بیشتر NBR-H عامل خیس‌شدگی نزدیک عدد ۱ است که نشانگر قرارگیری ترجیحی نانورس در سطح مشترک دو فاز یعنی PLA و NBR-H است. این قرارگیری ترجیحی ممکن است به دلیل قطبیت بیشتر NBR-H برای قبول نانولایه‌های اصلاح‌شده شیمیایی نانورس باشد. ذکر این نکته قابل اهمیت است که گران‌روی مذاب بالاتر همه لاستیک‌های NBR مورد استفاده در این پژوهش نسبت به PLA، نفوذ نانولایه‌های C10A را به ذره‌های NBR مشکل می‌سازد. همچنین، باید به این نکته توجه کرد که نه تنها عامل‌های ترمودینامیکی بلکه عامل‌های فرایندی و همچنین، ترکیب درصدی متفاوت اجزاء ریزساختار نهایی آمیزه سه‌تایی را تعیین خواهد کرد.

1. Morphology

نتیجه مستقل از حضور نانوذره در سامانه است. با افزایش مقدار ACN، میانگین اندازه ذره‌ها به دلیل افزایش تنش بینسطحی بین دو فاز بسیاری، افزایش می‌یابد. اگرچه، افزودن ۴٪ وزنی نانورس به آمیزه ساده، باعث کاهش قابل توجه اندازه ذره‌های فاز لاستیکی می‌شود. همچنین، در نمونه نانوجندسازه بر پایه NBR-H کاهش اندازه ذره‌ها نسبت به NBR با مقدار ACN کمتر است. به‌طورکلی، کاهش اندازه ذره‌ها NBR در حضور نانورس، به دلیل ممانعت از به هم پیوستن قطره‌های لاستیک است. این امر برای نمونه نانوجندسازه بر پایه NBR با مقدار ACN بالاتر مشهودتر است، زیرا میانگین متوسط وزنی اندازه ذره‌ها از مقدار ۰/۹۵ nm برای آمیزه ساده، به مقدار ۰/۶۶ nm برای نانوجندسازه می‌رسد. این امر با نتایج به‌دست آمده از عامل خیس‌شدگی و فرارگیری ترجیحی نانورس در سطح مشترک دو فاز برای نمونه PLA و NBR-H تطابق دارد. نتایج مشابهی برای آمیزه‌هایی بر پایه PLA/PBAT گزارش شده است [۳۱].

همچنین، تصاویر SEM برای آمیزه دوتایی PLA/NBR و همچنین، نانوجندسازه متناظر آن با ۴٪ وزنی نانورس در شکل ۲ آورده شده است. آمیزه ساده دوتایی PLA و NBR ریخت‌شناسی قطره-بستر با چسبندگی به‌طور تقریبی ضعیف دو فاز بسیاری را نشان می‌دهد. ریزفضای خالی^۱ در تصاویر SEM به دلیل حذف برداشته شدن قطره‌های NBR در حین عمل شکست در نیتروژن مایع مشاهده می‌شود. با توجه به تصاویر SEM شکل ۲-ب و ۲-د مشاهده می‌شود که سطح شکست نمونه‌های نانوجندسازه صاف نیست و ناهموار است. این وضعیت به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های بین‌سطحی و در نتیجه بهبود فصل مشترک بین دو فاز PLA و NBR در حضور نانورس است. متوسط وزنی اندازه ذره‌ها d_w به‌عنوان تابعی از مقدار ACN برای نانوجندسازه‌ها بر پایه ۱۰٪ وزنی لاستیک به صورت کمی و با استفاده از تصاویر SEM محاسبه شد و نتایج آن در شکل ۳ آورده شده است. اندازه ذره‌های لاستیک NBR وابستگی محسوسی به مقدار ACN دارد، این



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای سطح نمونه‌های شکست سرد* آمیزه (۹۰/۱۰) PLA/NBR: (الف) آمیزه پر نشده NBR-L، (ب) آمیزه پر نشده NBR-M، (ج) آمیزه پر نشده NBR-H، (د) نانوجندسازه NBR-L با ۴٪ وزنی نانورس، (ه) نانوجندسازه NBR-M با ۴٪ وزنی نانورس و (و) نانوجندسازه NBR-H با ۴٪ وزنی نانورس (فلش‌های نشان داده‌شده در شکل ۲-ج به هم پیوستگی ذره‌های لاستیک را نشان می‌دهد)

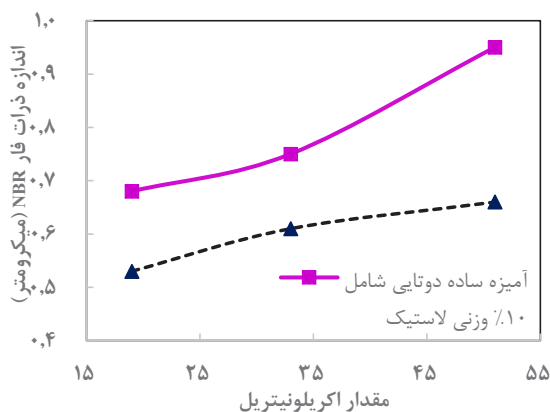
* Cryo-fractured

1. Microvoid

آزمون پراش پرتو ایکس

بررسی XRD روشی قابل اعتماد و قدرتمند برای مطالعه توزیع نانولایه‌های رس و بررسی ریزساختار ایجاد شده در نانوجندسازهاست. با آزمون XRD می‌توان شدت^۱ و میزان انعکاس از فواصل بین لایه‌ای^۲ در لایه‌های سیلیکاتی اصلاح شده را تعیین کرد. زمانی که زنجیرهای بسیاری در فواصل میان لایه‌ای (d-spacing) لایه‌های سیلیکاتی نانورس نفوذ می‌کنند، افزایش فاصله بین لایه‌ها رخ خواهد داد که منجر به تغییر مکان پیک پراش ۰۰۱ به سمت زوایای کوچک‌تر خواهد شد. اگر نانولایه‌ها با بسیار به صورت ورقه‌ای پخش شده باشند، هیچ پیک پراشی در الگوی XRD مشاهده نخواهد شد. پهن شدن پیک پراش نانورس، نشان‌دهنده توزیع ورقه‌ای جزئی^۳ نانولایه‌های سیلیکاتی است. الگوی XRD نانوجندسازهای تهیه شده و نانورس مورد مطالعه در این پژوهش، در شکل ۴ نشان داده شده است. برای نمونه خالص نانورس، پیک واضحی مربوط به فاصله میان لایه‌ای ۰۰۱ در زاویه 2θ برابر با 4.4° درجه ($d = 20.1 \text{ \AA}$) مشاهده می‌شود، در حالی که برای نانوجندساز حاوی ۱۰٪ وزنی NBR پیک پراش به زوایای حدود 2.4° درجه (معادل با فاصله بین لایه‌ای $d = 36.7 \text{ \AA}$) تغییر مکان می‌دهد (شکل ۴-الف). همان‌طور که در این شکل مشخص است، مقدار ACN در لاستیک NBR، تأثیر محسوسی در فاصله بین لایه‌ای نانورس ندارد، زیرا مکان پیک پراش نانورس برای نانوجندساز حاوی ۱۰٪ وزنی NBR به تقریب برای همه نمونه‌ها مشابه است. اگرچه، شدت پیک برای نانوجندساز بر پایه NBR-L کمتر از نمونه‌های NBR با مقدار ACN بیشتر است. این مشاهده‌ها، منجر به این نتیجه‌گیری می‌شود که توزیع میان لایه‌ای نانورس در مقایسه با لاستیک قطبی و گران‌رو NBR، بیشتر با PLA ایجاد می‌شود. به عبارت دیگر، ساختار نانوجندساز میان لایه‌ای به دست آمده، بیشتر به دلیل نفوذ زنجیرهای PLA به لایه‌های سیلیکاتی ایجاد شده است. تأثیر مقدار لاستیک NBR بر چگونگی توزیع نانورس و ساختار میان لایه‌ای در شکل‌های ۴-ب و ۴-ج آورده شده است.

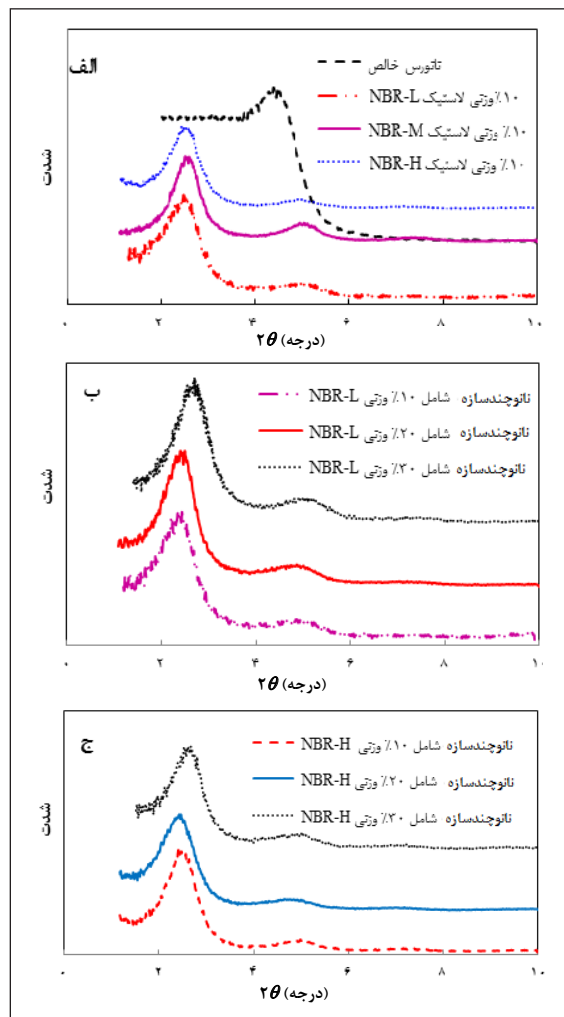
همان‌طور که در شکل ۲-ی واضح است، به هم پیوستن قطره‌های لاستیک NBR با مقدار ACN بالا، به دلیل تنش بین سطحی بالاتر بین PLA و NBR-H، حتی در آمیزه ساده دوتایی و مقدار کم فاز لاستیکی ۱۰٪ وزنی نیز رخ می‌دهد. حضور C10A تأثیر قابل توجهی بر کاهش اندازه ذرات NBR-H دارد (شکل ۲-ی). همان‌طور که در بخش‌های پیشین توضیح داده شد، C10A در نانوجندساز بر پایه NBR-H به صورت ترجیحی در سطح مشترک دو فاز قرار خواهد گرفت. بنابراین، اندازه ذره‌های فاز پراش لاستیک NBR-H به دلیل ممانعت از به هم پیوستن ذره‌ها در حضور نانولایه‌های سیلیکاتی نانورس، کاهش می‌یابد. به منظور مقایسه کمی اندازه ذره‌ها با مقدار اکریلونیتریل در آمیزه ساده و نانوجندساز بر پایه پلی‌لاکتیک اسید و لاستیک نیتریل، قطر ذره‌های فار پخش شده بر حسب مقدار اکریلونیتریل در شکل ۳ رسم شده است. همان‌طور که در این نمودار مشخص است، در آمیزه ساده دوتایی با افزایش مقدار اکریلونیتریل، اندازه ذره‌های لاستیک افزایش می‌یابد، اما با افزودن نانورس اندازه ذرات افزایش محسوسی با مقدار اکریلونیتریل نشان نمی‌دهند. همچنین، لازم به ذکر است با افزودن نانورس، اندازه ذرات کاهش قابل توجهی نسبت به آمیزه ساده دوتایی نشان می‌دهند که این نتیجه به دلیل ممانعت از به هم پیوستن ذرات لاستیک با افزودن نانورس است.



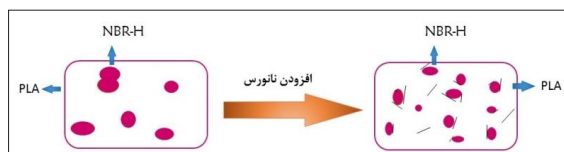
شکل ۳ اثر مقدار ACN بر متوسط وزنی اندازه ذره‌های لاستیک NBR

1. Intensity 2. Basal Spacing 3. Partial exfoliation

حین اختلاط کمتر خواهد شد و اندازه قطره‌های فاز پراش به‌طور محسوسی کاهش خواهد یافت.



شکل ۴ الگوهای پراش پرتو ایکس C10A (الف) برای نمونه‌های ۱۰٪ وزنی لاستیک NBR، (ب) ترکیب درصدی متفاوت لاستیک NBR-L و (ج) ترکیب درصدی متفاوت NBR-H



شکل ۵ طرح‌واره چگونگی پخش نانورس در نانوجندسازه PLA/NBR-H/C10A

در نمونه نانوجندسازه حاوی ۲۰ و ۳۰٪ وزنی NBR-L فاصله میان‌لایه‌ای ۰۰۱ به ترتیب ۳۴٫۱۱ و ۳۲٫۵ Å است. اگرچه، شدت پیک XRD با افزایش مقدار لاستیک در نانوجندسازه، افزایش مختصری نشان می‌دهد که نشان می‌دهد صفحه‌های نانورس بیشتر با زنجیره‌های PLA که گران‌روی کمتری در مقایسه با NBR دارند، خیس شده است. انتظار می‌رود که غلظت نانورس در فاز PLA با افزایش مقدار NBR افزایش یابد، زیرا لایه‌های سیلیکاتی در فاز PLA باقی می‌ماند و در حین فرایند اختلاط نمی‌تواند به فاز لاستیک وارد شوند. همچنین، لازم به ذکر است که شدت پیک XRD در نانوجندسازه‌ها، با افزایش مقدار نانورس به دلیل اثر چگالی فشرده‌گی^۱ که باعث نفوذ سخت‌تر زنجیره‌های بسیاری به درون فاصله میان‌لایه‌ای صفحه‌های نانورس می‌شود، افزایش خواهد یافت [۱۸ و ۳۲]. از طرف دیگر، فاصله میان‌لایه‌ای نانورس در نانوجندسازه با افزایش مقدار لاستیک، کاهش خواهد یافت. بنابراین، توزیع میان‌لایه‌ای نانورس برای نمونه با مقدار ۱۰٪ وزنی لاستیک، بیشتر خواهد بود. به تقریب، رفتار مشابهی برای نمونه نانوجندسازه بر پایه NBR-M مشاهده می‌شود. در مقابل، نانوجندسازه‌های بر پایه NBR-H با مقادیر متفاوت لاستیک، بیشتر رفتار مشابهی نشان می‌دهند و شدت پیک یکسانی دارند (شکل ۴-ج). این نتایج بیانگر این است که نانورس در بستر PLA توزیع یافته است اما بعضی از لایه‌های سیلیکاتی با افزایش میزان لاستیک، به فاز NBR-H نفوذ می‌کنند. این مطلب با نتایج به‌دست آمده از تحلیل‌های عامل خیس‌شدگی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی تطابق دارد. این نتیجه نشان می‌دهد نانورس در نانوجندسازه PLA و NBR-H به صورت ترجیحی در سطح مشترک دو فاز قرار می‌گیرد و باعث کاهش اندازه ذره‌های لاستیک در مقایسه با آمیزه ساده دوتایی متناظر آن می‌شود.

طرح‌واره چگونگی توزیع نانورس و اثر آن بر کاهش اندازه ذره‌های لاستیک در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، به دلیل قرارگیری نانورس در سطح مشترک دو فاز PLA و NBR-H، به هم پیوستن ذره‌های لاستیک در

1. Packing density

قطره‌های لاستیک، نسبت داده می‌شود. اگرچه، کاهش اندازه ذره‌های لاستیک برای نمونه نانوجندسازه بر پایه لاستیک با مقدار اکریلونیتریل زیادتر، بیشتر است که این نتیجه به جایگیری بیشتر نانولایه‌های رس در فصل مشترک نانوجندسازه بر پایه NBR-H نسبت داده می‌شود. همچنین، پیک مشاهده‌شده در الگوی پراش پرتو ایکس نانوجندسازه‌ها بر پایه NBR-H، با افزایش مقدار لاستیک تغییر محسوسی ایجاد نشد که نشان‌دهنده حضور نانورس در بستر و فصل مشترک دو فاز است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر درصد ACN بر توزیع و همچنین، ریزساختار نهایی نانوجندسازه‌های پایه پلی‌لاکتیک اسید/لاستیک NBR/نانورس مورد بررسی قرار گرفت. افزودن لاستیک NBR به بستر PLA با فرایند مخلوط مذاب، این امکان را فراهم می‌سازد که بسیار از حالت شکننده به چقرمه تبدیل شود. اندازه قطره‌های لاستیک NBR با افزودن نانورس کاهش می‌یابد. این کاهش بیشتر به حضور نانوذرات و اثر آن بر جلوگیری از بهم پیوستن

مراجع

- [1] Drumright, R.E.; Gruber, P.R.; Henton, D.E.; *Advanced Materials* 12, 1841–1846, 2000.
- [2] Liu, H.; Zhang, J.; *Journal of Polymer Science Part B* 49, 1051–1083, 2011.
- [3] Wang, L.; Shui, X.; Zheng, X.; You, J.; Li, Y.; *Composites Science and Technology* 93, 46–53, 2014.
- [4] Al-Itry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A.; *European Polymer Journal* 58, 90–102, 2014.
- [5] Ohkoshi, I.; Abe, H.; Doi, Y.; *Polymer* 41, 5985–5992, 2000.
- [6] Sookprasert, P.; Hinchiranan, N.; *Journal of Material Research* 32, 788–800, 2017.
- [7] Liebscher, M.; Tzounis, L.; Pötschke, P.; Heinrich, G.; *Polymer* 54, 6801–6808, 2013.
- [8] Felekoglu, B.; Tosun-Felekoglu, K.; Ranade, R.; Zhang, Q.; Li, V.C.; *Composites Part B Engineering* 60, 359–370, 2014.
- [9] Dayma, N.; Satapathy, B. K.; *Materials and Design* 31, 4693–4703, 2010.
- [10] Al-Itry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A.; *Rheologica Acta* 53, 501–517, 2014.
- [11] Bitinis, N.; *Applied Clay Science* 93, 78–84, 2014.
- [12] Park, J.H.; Jana, S.C.; *Macromolecules* 36, 2758–2768, 2003.
- [13] Feijoo, J.L.; Cabedo, L.; Gimenez, E.; Lagaron, J.M.; Saura, J.J.; *Journal of Materials Science* 40, 1785–1788, 2005.
- [14] Das, A.; Costa, F.R.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; *European Polymer Journal* 44, 3456–3465, 2008.
- [15] Jawaid, M.; Kacem, A.; Bouhfid, R.; "Nanoclay Reinforced Polymer Composites: Nanocomposites and Bionanocomposites", Springer, Singapore, 309–327, 2016.
- [16] Balakrishnan, S.; Start, P.R.; Raghavan, D.; Hudson, S.D.; *Polyme.* 46, 11255–11262, 2005.
- [17] Wang, X.; *Polymer Engineering Science* 56, 319–327, 2016.
- [18] Naderi, G.; Lafleur, P.G.; Dubois, C.; *Polymer Composites* 29, 1301–1309, 2008.
- [19] Bagheri-Kazemabad, S.; *Composite Science Technology* 72, 1697–1704, 2012.
- [20] Chan, M.; Lau, K.; Wong, T.; Ho, M.; Hui, D.; *Composites Part B Engineering* 42, 1708–1712, 2011.
- [21] Si, M.; *Macromolecules* 39, 4793–4801, 2006.
- [22] Nazari, T.; Garmabi, H.; Arefazar, A.; *Journal*

- of Applied Polymer Science 126, 1637–1649, 2012.
- [23] Maroufkhani, M.; Katbab, A.; Liu, W.; Zhang, J.; Polymer 115, 37-44, 2017.
- [24] Nieddu, E.; Reactive and Functional Polymers 69, 371–379, 2009.
- [25] Ishida, S.; Nagasaki, R.; Chino, K.; Dong, T.; Inoue, Y.; Journal of Applied Polymer Science 113, 558–566, 2009.
- [26] Lau, K.; Gu, C.; Hui, D.; Composites Part B Engineering 37, 425–436, 2006.
- [27] Shah, D.; Advanced Materials 16, 1173–1177, 2004.
- [28] Sumita, M.; Sakata, K.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Nakagawa, H.; Polymer Bulletin 25, 265–271, 1991.
- [29] Bitinis, N.; Composites Science Technology 72, 305–313, 2012.
- [30] Yang, J.; Bei, J.; Wang, S.; Biomaterials 23, 2607–2614, 2002.
- [31] Kamal, M.R., Calderon, J. U. & Lennox, B.R. J. Adhes. Sci. Technol. 23, 663–688, 2009.
- [32] Svoboda, P.; Zeng, C.; Wang, H.; Lee, L.J.; Tomasko, D.L.; Journal of Applied Polymer Science 85, 1562–1570, 2002.

Preparation and study the morphology of biodegradable nanocomposite based on PLA/NBR/nanoclay: the effect of ACN content

Mahshid Maroufkhani^{1,2}, Ali Asghar Katbab^{3,*}

1. Assistant Professor Department of Materials and Chemical Engineering, Faculty of Industrial and Mechanical Engineering, Buin Zahra Higher Education Center, Qazvin, Iran
1. Doctor of Polymer Engineering, Faculty of Polymer and Paint Engineering, Amir Kabir University of Technology, Tehran, Iran
3. Professor of Polymer Engineering, Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Received: October 2017, Revised: December 2017, Accepted: January 2018

Abstract: In the present study, attempts have been made to prepare nanocomposites based on polylactide (PLA) and acrylonitrile butadiene rubber (NBR) and 4 wt% of organically modified nanoclay (Cloisite 10A) via melt mixing process in an internal batch mixer for the first time. To investigate the effect of acrylonitrile (ACN) content of NBR phase on the dispersion state and localization of silicate nanolayers and micromorphology of blends, three different NBRs with low (19%), medium (33%) and high (51%) ACN content were employed. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy were conducted on the prepared samples. The size of dispersed NBR droplets decreased by the incorporation of nanoclay into the composition of all PLA/NBR blends, irrespective of the ACN content. This is mainly attributed to the reduction of the coalescence of the rubber droplets by the clay platelets. However, the reduction in NBR droplets size by the nanolayers was more pronounced for the nanocomposites having high ACN rubber phase as a result of higher localization of clay platelets within the interface of PLA and NBR. XRD analysis revealed that nanoclay mainly located at the interface of PLA/NBR-H, as the intensity of the peaks was quite similar for the nanocomposites with different rubber content.

Keywords: Polylactide, acrylonitrile, nanoclay, interfacial tension, toughening