



# سنتز نانوذرات هسته-پوسته مگنتیت-سیلیکا اصلاح شده با ویتامین B<sub>12</sub> و کاربرد آنها به منظور بهبود دادن خواص گرمایی پلی لاکتیک اسید

مصطفى رمضانى'، ميثم شعبانيان\*، و محمد حسين مسلمين ا

۱- گروه شیمی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران ۲- گروه پژوهشی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

تاريخ ثبت اوليه: ١٣٩٦/١٩/٢٥، تاريخ دريافت نسخه اصلاح شده: ١٣٩٦/١٠/٢٦، تاريخ پذيرش قطعى: ١٣٩٦/١١/٢٠

### چکیدہ

در این پژوهش، تاثیر نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته اصلاح شده با ویتامین B<sub>1</sub>2 بر خواص حرارتی پلیمر پلی لاکتیک اسید بررسی شد. نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O4 ابتدا با روش همرسوبی سنتز و با سیلیکا پوشش دار شدند. سپس نانوذرات مغناطیسی پوشش دار شده با سیلیکا، با ویتامین B<sub>1</sub>2 اصلاح گردید و نهایتا نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده به عنوان یک تقویت کننده حرارتی به پلیمر پلی لاکتیک اسید اضافه می شوند. ساختار نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با پراش سنجی پر تو X (XRD)، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) می شوند. ساختار نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با پراش سنجی پر تو X (XRD)، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تایید شد. Mat نشان داد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده مورفولوژی کروی با اندازه متوسط در محدوده nn ماه ۲۰ ما دارند. خواص حرارتی نانو کامپوزیت پلی لاکتیک اسید با آنالیز گرما وزن سنجی روفولوژی کروی با اندازه متوسط در محدوده nn ۲۰ ما دارند. خواص حرارتی نانو کامپوزیت پلی لاکتیک اسید با آنالیز گرما وزن سنجی به پلی لاکتیک اسید، دمای تخریب در کاهش وزن ۵٪ (TST) از سیستم نانو کامپوزیتی پلی لاکتیک اسید با آنالیز گرما وزن سنجی به پلی لاکتیک اسید، دمای تخریب در کاهش وزن ۵٪ (TS) از سیستم نانو کامپوزیتی پلی لاکتیک اسید با آنالیز گرما وزن سنجی خاکستر باقیمانده سیستم نانو کامپوزیتی در معایسه با پلی لاکتیک اسید خالص از ۲۵/۰ به ۲۰/۰٪ افزایش یافت. نتایج آنالیز گرما وزن سنجی نشان داد نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته اصلاح شده با ویتامین B<sub>1</sub> می توانند خواص حرارتی پلیمر پلی لاکتیک اسید را در

### واژههای کلیدی: پلی لاکتیک اسید، نانوذرات مغناطیسی، ویتامین B12، خواص گرمایی.

#### ۱- مقدمه

افزایش تولید و حجم مصرف پلاستیکها و کامپوزیتهای نفتی در زندگی روزمره بشر، منجر به تجمع حجم عظیمی از

ضایعات پلاستیکی غیرقابل تجزیه شده است و این امر سبب ایجاد مشکلات زیست محیطی زیادی گردیده است. نظر به این که اکثریت مواد پلیمری سنتزی نفتی به طور مشخص پایدار هستند. این موضوع به یک معضل جدی تبدیل شده و

میثم شعبانیان میشم شعبانیان

**نشانی:** کرج، پژوهشگاه استاندارد، گروه پژوهشی و پتروشیمی

نانو کامیوزیت، های حاصل از پر کننده های نانومتری در

دماهای بالاتر دچار تخریب شده و سرعت تخریب حرارتمی آنها به صورت قابل توجهی کاهش مییابد. اکسیدهای فلزی نانومتری همراه با بهبود پایداری حرارتی، ویژگیهای فیزیکی- شیمیایی منحصربفردی نظیر خواص مغناطیسی، خرواص نروری غیرخطی و خواص مکانیکی بهبود يافته به ماتريكس هاي يليمري مي بخشند [۶،۷]. همچنین استفاده از نانوذرات اکسید آهـن بـا کارکردهـا و خصوصیات منحصر بفرد مانند سطح ویژه بالا [۸] و خاصیت سوپر پارامغناطیسی [۹] بسیار مورد توجه بـوده اسـت. در ایـن بین ترکیبی مانند مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) بدلیل داشتن خواص مغناطیسی، غیرسمی بودن و هزینه پایین از جمله موادی است که حجم زیادی از مطالعات و بررسی ها بر آن معطوف شده است [۱۰]. از جمله دیگر کاربردهای نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) می توان به نقش کاتالیستی [۱۱]، دارورسانی، درمان سرطان [۱۲] و الکترونیکی [۱۳] اشاره کرد. روش های مختلفی جهت سنتز این نانوذرات وجود دارد که می توان به روش همرسوبی، میکروامولسیون، تجزیه حرارتی، قوس کربن، سونو کمیکال و سنتز احتراقی اشاره کرد [۱۴،۱۵]. اگر چه تا به امروز روش های متعددی برای سنتز نانوذرات مغناطیسی ارائه شده است، اما از همه مهمتر پايدار ماندن اين نانوذرات براي مدت زمان طولاني مي باشد زيرا اين نانوذرات بدليل داشتن نسبت سطح به حجم بالا از لحاظ شیمیایی بسیار واکنش پذیر و تمایل زیادی به انباشتگی و تجمع دارند. پایداری از الزامات تعیین کننده برای کاربرد نانوذرات مغناطیسی است و توسعه راهبردهای موثر برای بهبود پایداری شیمیایی نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ضروری می باشد [۱۶،۱۷]. بنابراین برای پایدار کردن این نانوذرات، بیشتر توجهات به سمت پوشش دهي اين نانوذرات با تركيبات آلي و معدنی معطوف شده است. سطح نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> را مي توان با تركيبات آلي مانند پليمرها و تركيبات معدني همچون اکسیدهای فلزی دیگر، سیلیکا و فلزات گران بها نظیر طلا و جيوه يوشاند و نانوذرات مغناطيسي با ساختار

نیاز به اقدام فوری برای رفع مشکل محیط زیست احساس می شود و مشکلات زیادی برای اجرایی شدن وجود دارد. راه حل بنیادی برای حل مشکل زباله های پلیمری، ساخت یلیمرهای زیست تخریب یذیر (Biodegradable) است. واژه زیست تخریب پذیر به معنی موادی است که به سادگی توسط موجودات زنده به زیر واحدهای سازنده خود تجزیـه شـده و بنابراین در محیط باقی نمی مانند. در سال های اخیر در بین پلىمرھاى زىست تخرىب پذير، پلىمرھاى زىست تخرىب پـ ذير پایه نشاسته مورد توجه بسیاری از محققان و همچنین صاحبان صنایع قرار گرفته است. هزینه کم، تجدیدپذیر بودن و به میزان کافی در دسترس بودن از مزایای اصلی این نوع پلیمرها است. از جمله پلیمرهای زیست تخریب پذیر که مورد توجه محققان و پژوهشگران قرار گرفته پلی لاکتیک اسید میباشد. اين پليمر از تخمير مواد اوليه گياهي بدست مي آيد [٣-١]. پلی لاکتیک اسید از ویژگی های مطلوبی مانند شفافیت، خواص بازدارندگی در برابــــر نفــــوذ اکسیژن، نیتروژن و مقاومت در مقابل عبور پرتو فرابنفش برخوردار است. با وجود این خواص مطلوب، پلی لاکتیک اسید معایبی دارد که کاربرد آن را به عنوان جایگزین پلیمرهای سنتزی محدود کرده است. از آن جمله می توان به خاصیت شکنندگی زیاد، پایین بودن ثبات حرارتی، خواص مکانیکی و مقاومت پایین آن در برابر آتش گیری اشاره کرد [۱]. ثبات و پایداری در دماهای بالا یکی از مهمترین خواص مواد پلیمری به شمار مےرود. برای تقویت خواص حرارتے پلیمرهای زیست تخریب پیذیر نظیر پلے لاکتیک اسید، راہ ہای گوناگونی پیشنهاد شده است که استفاده از ترکیبات هالوژندار، فسفردار و هیدرو کسیدهای فلزی را می توان نام برد [۴،۵]. همچنین پرکننده های نانومتری نظیر نانورس، نانولولههای کربنی و اکسیدهای فلزی می تواند نقش موثری در بهبود خواص حرارتي ايفا كند. استفاده از نانوپر كنندهها و توليد نانوكامپوزيت هاي پليمري براي تقويت خواص حرارتي اين پليمرها بيشتر از ساير روش ها مورد توجه قرار گرفته شده است. در مقایسه با پلیمرهای زیست تخریب پذیر خالص،



هسته- يوسته ايجاد كرد [۲۰-۱۸]. استفاده از نانوذرات و

پخش مناسب آن در ماتريكس پليمر آلي، جهت دستيابي به مقاومت حرارتي مطلوب از اهداف دنبال شده توسط محققان بوده است. در سال های اخیر مطالعات بسیاری برای بهبود خواص حرارتي پليمر زيست تخريب پذير پلي لاكتيك اسيد با استفاده از ساختارهای هسته-پوسته نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن و سایر نانوذرات صورت، صورت گرفته است. ژانگ و همکاران نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوششدار شده با اولئيك اسيد را سنتز و با استفاده از اين ساختار هسته-پوسته، خواص حرارتي پلي لاکتيک اسيد را بهبود بخشیدند [۲۱] و در پیژوهش دیگر مایا و همکاران تاثیر نانوذرات مغناطيسي اكسبيد آهن يوشش دار شده با يلى ساكاريد كيتوسان رابر خواص حرارتي يلي لاكتيك اسید بررسی نمودند [۲۲]. چیو تاثیر نانوذرات سیلیکا (SiO<sub>2</sub>) بر خواص حرارتي پليمر زيست تخريب پذير پلي لاکتيک اسید بررسی نمود. نانوذرات سیلیکا با روش سل-ژل سنتز گردیدند. منحنی TGA نشان داد با افزودن مقدار ۱٪ وزنی از نانوذرات سیلیکا به پلیمر پلی لاکتیک اسید، دمایی که در آن ۵٪ از نمونه تخریب می گردد C° ۳۲۲ می باشد [۲۳]. در پژوهش حاضر، هدف این است که با استفاده از نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی پوشش دار شده با سیلیکا و اصلاح آن با ترکیبی آروماتیک غنی از نیتروژن به نام ویتامین B<sub>12</sub> اقدام به افزایش ثبات حرارتی پلی لاکتیک اسید شود. بدلیل گروه های عاملی فعال مناسب موجود در سطح نانوذره انتخابي و يلي لاكتيك اسيد يسيش بيني كه ييوندهاي هيدروژني قوى بين اجزاي سازنده نانو كامپوزيت پديد آيد. انتظار میرود پیوندهای هیدروژنی حاصل موجب تقویت سطوح مشترک شده و تـاثیر مثبـــت خـــواص حرارتــي نانو کامپوزیت گذاشته و همچنین نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته به همراه ويتامين B<sub>12</sub> در بهبود خواص حرارتي پلی لاکتیک اسید اثر همافزایمی یا سینرژی داشته باشند. از طرفی دیگر، انرژی رزونانسی که به وضوح در حلقههای هتروآروماتیک ویتامین B<sub>12</sub> به چشم میخورد خود باعث

افزايش مقاومت حرارتي پلي لاكتيك اسيد مي شوند [۲۴].

۲- فعالیتهای تجربی

#### ۲-۱- مواد شیمیایی

در این تحقیق از مواد اولیه N,N - دی متیل فرمامید، محلول آمونیاک ۲۸ درصد وزنی، تترا اتیل ارتوسیلیکات، آهن (II) کلرید چهار آبه و آهن (III) کلرید شش آبه محصول شرکت Merck، ویتامین B<sub>12</sub> محصول شرکت Sigma و پلی لاکتیک اسید محصول شرکت Nature works برای تهیه سیستم نانو کامپوزیتی پلی لاکتیک اسید ۵ درصد وزنی از نافزرات مغناطیسی هسته - پوسته اصلاح شده (PLA/MNP@B 5%) استفاده شد.

### ۲-۲- روش کار

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> منتز نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به روش هم رسوبی تهیه گردیدند. جهت تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن g ۲/۳۹ آهن (II) کلرید چهار آبه و g ۶/۴۹ آهن (III) کلرید شش آبه در یک بالون سه دهانه ته گرد III) کلرید شش آبه در یک معناطیسی ریخته شد و ۲۰۰ mL مجهز به یک همزن محلول تحت جو نیتروژن و زمانی که دمای سیستم به 2° ۷۵ رسید ۲۵ mL محلول آمونیاک ۲۸ درصد وزنی به صورت قطرهقطره به سیستم اضافه گردید. واکنش به مدت ۶ ساعت ادامه یافت. بعد از شش ساعت اجازه داده شد که دمای سیستم به دمای محیط برسد. رسوب سیاه شکل گرفته را آهنربا از محلول جدا و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و پس از آن درون آون خلاء در دمای

۲-۲-۲ سنتز نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته پوششدار شده با سیلیکا (MNP) نانوذرات MNP طبق روش استابر سنتز و تهیه گردید [۲۶].

برای تهیه نانوذرات ۱ g ، MNP از نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> تهیه شده در مرحله قبل را به همراه ۴۰ mL اتانول، ۶ mL ۲ آب دیونیزه، ۱ mL محلول آمونیاک ۲۵ درصد وزنی ۱ mL ۲ میک بالون ته گرد سه دهانه ۱۰۰ ریخته شد و ۱ mL تترا اتیل ارتو سیلیکات به صورت قطرهقطره اضافه گردید، محلول به مدت ۱۲ ساعت تحت جو نیتروژن در دمای محیط همزده شد. رسوب بدست آمده توسط آهنربا جمع آوری، چندین مرتبه با اتانول و آب مقطر شستشو داده شد. سپس درون آون خلاء در دمای ۲۰ ۶ خشک گردید. روش تهیه نانوذرات MNP به صورت شماتیک در شکل ۱ آورده شده است.

### ۲-۲-۳ سنتز نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته اصلاح شده با ویتامین B<sub>12</sub> (MNP@B)

برای تهیه نانوذرات B<sub>12</sub> (MNP، به نسبت ۲:۱ ویتامین B<sub>12</sub> ن نانوذرات MNP استفاده شد، برای این منظور، در یک بالون مده تر مرحله MNP مقدار g ۲،۴ نانوذرات MNP تهیه شده در مرحله قبل با Δ۰ مقدار g ۲،۴ نانوذرات MNP تهیه شده در مرحله ۵٫۰ ساعت تیمار اولتراسونیک شد. سپس در یک بالون ۵٫۰ ساعت تیمار اولتراسونیک شد. سپس در یک بالون در یک سیستم بسته به مدت ۵٫۰ ساعت تیمار اولتراسونیک شد. مخلوط دومی به آرامی به مخلوط اول افزوده و مجموعه به مدت ۱ ساعت تیمار اولتراسونیک شده و رسوب حاصل با دستگاه سانتریفیوژ جدا می شود و سپس درون آون خلاء در دمای ۲<sup>°</sup> ۵۰ خشک می گردد. ساختار نانوذرات MNP@R

### ۲-۲-٤- سنتر نانو کامپوزیت پلی لاکتیک اسید ٥ درصد وزنی از نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته اصلاح شده (۶% PLA/MNP)

برای تهیه نانو کامپوزیت %9 g ،PLA/MNP@B و ۰/۹۵ پلی لاکتیک اسید (PLA) در ۱۰ mL دی متیل فرمامید حل کرده و سپس g ۰/۰۵ نانوذرات MNP@B به محلول اضافه گردید.

محلول به مدت ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد و در ادامه، به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق همزده می شود. سوسپانسیون بدست آمده در یک پتری دیش ریخته شده سپس پتری دیش به همراه فیلم مایع درون آون خلاء در دمای <sup>C</sup> ۲۰ قرار گرفت. پس از خشک شدن، فیلمهای پیوسته و شفاف پلی لاکتیک اسید، از سطح پلیت جدا شده و به این ترتیب فیلم نانو کامپوزیتی %5 B@PLA/MNP تهیه گردید. در شکل ۳ ساختار پیشنهادی نانو کامپوزیت پلی لاکتیک اسید به صورت شماتیک آورده شده است.

### ۲-3- شناسایی

به منظور بررسی ساختار و گروههای عاملی موجود در نانوذرات MNP و MNP@B سنتز شده از طیف سنج مادون قرمز تبديل فوريه (FT-IR) استفاده مي شود. براي انجام آزمون طيف سنجي تبديل فوريه مادون قرمز (FT-IR) از دستگاه Perkin-Elmer RXI spectrometer در محدوده ۴۰۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> استفاده شد. برای بررسی ساختار بلوری نانوذرات مغناطیسی سنتز شده از آنالیز پـراش پرتـو ایکـس (XRD) استفاده گردید. برای انجام آزمون پراش پرتو ایکس از پراش سنج اشعه ایکس مدل Philips X-Pert استفاده شد. ژنراتور تولید اشعه ایکس در kV و ۴۰ mA تنظیم شد و نمونه ها در معرض پرتو اشعه ایکس با طول موج ۰/۱۵۴ nm قرار گرفتند. تشعشعات بازتابشی از نمونه، در دمـای محـیط و در محدوده زاویه<sup>°</sup>۷۰–۱۰+۲<del>۵</del> جمع آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها، رسم گردید. مورفولوژی نانوذرات و نانو كامپوزيت سنتز شده توسط ميكروسكوپ الكتروني روبشی (SEM) بررسی شد. پویش از نمونه ها در ولتاژ ۱۵ kV تهیـه شـد. بـرای مطالعـه سـطح شکسـت فـیلم نانو کامپوزیت، تصاویر عمود بر سطح شکست در ولتاژ ۵ kV تهيه گرديد. تصوير ميكروسكوپ الكتروني عبوري (TEM) ن\_انو ذرات MNP@B تو س\_ط دس\_تگاه میکر و س\_کو پ CARL Zeiss) LEO 910 TEM) در ولتاژ شتابدهنده ۱۲۰ kV ثبت شد. برای بررسی خواص گرمایی و تخریب

ww **R**ID.ir

نانوذرات و نانو کامپوزیت سنتزی، از آنالیزور گرما وزنسنجی (TGA/DTG) مـدل TA InstrumenTGAQ5000 F بـا سرعت گرمادهی ۲۰۱۳° ۱۰ استفاده شد. برای این منظور نمونههایی با وزن ۶ تا ۸ میلی گرم از نمونههای مورد مطالعه در دستگاه TGA قرار داده شـد و از دمای ۲۵ تا ۲۵ ۲۰۰ با سرعت TGA قرار داده شـد و از دمای ۲۵ تا ۲۵ ۲۰۰ با سرعت اتمسفر نیتروژن انجام شد تا از اکسایش مواد جلو گیری شود. کاهش وزن نمونهها در حین افزایش دما ثبت و سرعت کاهش وزن ناشی از تخریب آن با استفاده از نمودار مشتق تجزیه گرما وزنسنجی نسبت به دما (DTG) و با استفاده از نرمافزار دستگاه محاسبه شد.

## ۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیفهای FT-IR انواع نانوذرات طیف FT-IR نانوذرات، نانوذرات B@MNP و ویتامین B12 در شکل ۴ نشان داده شده است. در بررسی طیف FT-IR نانوذرات MNP، باند جذبی در <sup>1-</sup> ۱۰۰۰ مربوط به ارتعاش کششی غیرمتقارن (Si-O-Si) و نوار جذبی مشاهده شده در <sup>1-</sup> ۵۷۷ مربوط به (Fe-O) میباشد. نوارهای جذبی موجود در محدوده <sup>1-</sup> ۳۳۴۷-۳۱۹۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدرو کسیل (O-H) است.

در بررسی طیف FT-IR ویتامین B<sub>12</sub> نوار جذبی مشاهده شده در ۲۵۷۲، <sup>1-</sup> ۲۵۷۰ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی غیر متقارن و متقارن گروه کربونیل آمیدی (C=O)، نوار جذبی مشاهده شده در <sup>1-</sup> ۲۱۳۵ مربوط به ارتعاش کششی (N=C) میباشد. جذب مشاهده شده در <sup>1-</sup> ۲۹۳۲ نیز مربوط به ارتعاشات کششی (H-C) آلیفاتیکی است. در بررسی طیف FT-IR نانوذرات BMPM نوار جذبی مشاهده شده در <sup>1-</sup> ۲۰۰۰ مربوط به ارتعاش کششی غیر متقارن (Si-O-Si) و نوار جذبی موجود در <sup>1-</sup>

مربوط به (Fe-O) میباشد. که نشان دهنده حضور بخش هسته-پوسته مغناطیسی پوشش دار شده با سیلیکا در این نانوذره است. نوار جذبی مشاهده شده در این طیف، مربوط به بخش ویتامین B12 موجود در نانوذرات B@MNP، در <sup>1</sup> معتلق به ارتعاشات کششی (H-O) آلیفاتیکی است و نوارهای جذبی در ۱۵۰۰، <sup>1</sup> ۲۹۳۲ سه ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی غیر متقارن و متقارن گروه مربوط به ارتعاشات کششی غیر متقارن و متقارن گروه هسته-پوسته مغناطیسی کمی به سمت راست جابجا شده است. همچنین نوارهای جذبی پهن و ادغام شده مشاهده شده در محدوده <sup>1</sup> CO) از بخش مغناطیسی هسته-پوسته و هیدروکسیل (H-O) از بخش مغناطیسی هسته-پوسته و ویتامین B12 موجود در نمونه نانوذره است.

۲-۲- بررسی طیفهای XRD انواع نانوذرات ساختار کریستالی نانوذرات MNP@B با استفاده از آنالیز XRD تعیین می شود. موقعیت قلهها و شدتهای مربوطه در طیف XRD نانوذرات B@MNP به طور مناسبی با طیف XRD نانوذرات MNP مطابقت دارد، در نتیجه نانوذرات MNP@B مانند نانوذرات MNP دارای فرم ساختاری اسپینل معکوس با آرایش مرکز وجوه پر می باشد. علاوه بر این هیچ سیگنال و پیکی برای ناخالصی مشاهده نشد که تاییدی بر خالص بودن نانوذرات MNP@B است. طیف XRD نانوذرات MNP@B در شکل ۵ نشان داده شده است.

۳-۳- بررسی تصاویر SEM انواع نانوذرات تصویر SEM نانوذرات B@MNP در (شکل۶-۵) نشان داده شده است. نانوذرات پس از اصلاح شیمیایی دارای شکل کروی در ابعاد نانومتری زیر ۱۰۰ نانومتر هستند. در تصویر SEM فیلم نانو کامپوزیتی %5 B@PLA/MNP (شکل۶-۵)، سطح مشاهده شده یکنواخت به نظر میرسد. تصویر SEM



شکل ۱: روش تهیه نانوذرات MNP.





شکل ۳: ساختار پیشنهادی نانوکامپوزیت PLA/MNP@B به صورت شماتیک.





شکل ٥: پراش پرتو X نانوذرات MNP@B و نانوذرات MNP.

شكل ٤: طيف FT-IR نانوذرات MNP، نانوذرات MNP@B و ويتامين B12.





شکل ٦: تصاویر میکروسکوپ روبشی a) نانو کامپوزیت MNP@B 5% و bLA/MNP@B 5%.

پراکنش مطلوب و یکنواخت نانوذرات را در ماتریکس پلیمر پلی لاکتیک اسید نشان میدهد، این تصویر نشاندهنده سازگاری کامل بین نانوذرات اصلاح شده و پلیمر پلی لاکتیک اسید است.

### ۲−٤-۳ بررسی تصویر TEM نانوذرات MNP@B

شکل ۷-۵ تصویر TEM برای نانوذرات B@MNP را نشان می دهد، همانطور که در تصویر قابل مشاهده است، قطر نانوذرات در محدوده ۳۰ ۳۰ ۲۵ می باشد، این تصویر پوشش دهی و اصلاح مناسب نانوذرات توسط ویتامین B<sub>1</sub>2 را نشان می دهد. مطابق شکل نانوذرات از یکدیگر جدا شده و لایه ابر مانند خاکستری رنگی با ضخامت حدود nm ۵-۳ در اطراف آنها مشاهده می شود.



شكل Y: تصوير TEM نانوذرات MNP@B.

### ۳-0- بررسـی منحنـی پسـماند نـانوذرات MNP و MNP@B

جهت بررسی خواص مغناطیسی، منحنی پسماند نانوذره MNP در میدان ۹۰۰۰ – تا ۹۰۰۰ + اورستد رسم گردید که در شکل ۸ قابل مشاهده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود، میزان زدایش و پسماند مغناطیسی بسیار کوچک است و منحنی مغناطش تقریبا از مبدا عبور کرده است. همچنین میزان مغناطش اشباع نانوذره ۹۸۸ برابر ۴۶ emu/g میباشد که می توان استنباط کرد این نانوذره در دمای اتاق میباشد که می توان استنباط کرد این نانوذره در دمای اتاق نانوذره BMP در میدان ۹۰۰۰ – تا ۹۰۰۰ + اورستد رسم نانوذره اصلاح شده نیز در دمای اتاق دارای خاصیت سوپر پارامغناطیس شده نیز در دمای اتاق دارای خاصیت سوپر پارامغناطیس است و میزان مغناطش اشباع نانوذره BMP برابر MNP هریاست.

**MNP بورسی پایدار حرارتی نانوذرات** TGA بررسی نانوذرات MNP@B و ویتامین B<sub>1</sub>2 با منحنی TGA بررسی پایداری حرارتی نمونه ها با روش گرما وزنسنجی (TGA) تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد، و منحنی TGA نانوذرات MNP@B، ویتامین B<sub>1</sub>2، نانوذرات MNP، در شکل های ۹ نشان داده شده است. نتایج TGA نمونه نانوذرات بدلیل داشتن میدهد که پایداری گرمایی بالای این نانوذرات بدلیل داشتن ساختاری معدنی و غیر آلی، توانسته است که پایداری گرمایی

20



شکل ۹: منحنی آنالیز توزین حرارتی برای نانوذرات MNP@B، ویتامین B12 و نانوذرات MNP.

گرمایی ویتامین B<sub>12</sub> را در نانوذرات B®MNP بهبود دهد. کاهش وزن نانوذرات MNP@B در آنالیز نموداری TGA کاهش وزن نانوذرات Gravimetric Thermal Analysis) شکل ۹ از دو پله شاخص تشکیل شده است. پله اول از دمای اتاق تا حدود شاخص تشکیل شده است. پله اول از دمای اتاق تا حدود ۵۰۰ °۲۰ با وزن کاهش یافته ۹٪ مربوط به از دست رفتن محتوای آب یا رطوبت موجود در نمونه است. پله دوم از ۳۵۰ تا ۲۵ °۵۰ مرتبط با تخریب گروههای عاملی آلی موجود در ساختار نانوذرات BMPPست. نتایج بدست آمده دیگر

از این طیف، میزان خاکستر باقیمانده در فرآیند تخریب نانوذرات MNP@B است، که حاکی از اثرات همافزایی موثر در افزایش خواص گرمایی این نانوذرات است.

۳-۷- بررسی پایدار حرارتی نانو کامپوزیت ها پایداری حرارتی سیستم نانو کامپوزیتی %B 55 PLA/MNP یا با آنالیزهای DTG و TGA مورد بررسی قرار گرفته شد و منحنی TGA پلیی لاکتیک اسید خیالص و سیستم





شكل 11: منحنى مشتق توزين حرارتي براي PLA و نانوكامپوزيت %B 5. PLA/MNP

جدول ۱: بررسی T10 ، T5 و T50 و خاکستر باقیمانده برای PLA و نانو کامپوزیت %B B 5.

% خاكستر باقيمانده	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>5</sub> (°C)	نمونه
•/۵۴	40r	۳۲۱	٣.٩	PLA
۲/۴۸	362	347	22.8	PLA/MNP@B 5%

خاکستر باقیمانده در دمای C<sup>o</sup> ۸۰۰ نشان داده شده است. برای پلی لاکتیک اسید خالص T<sub>5</sub>، T<sub>0</sub> و T<sub>5</sub> به ترتیب برابر ۳۲۹، ۳۲۹ و C<sup>o</sup> ۳۵۳ میباشد و خاکستر باقیمانده آن ۲۵/۰٪ است. در نانو کامپوزیت دمای تخریب بالاتر رفته به ترتیب ۳۴۶، ۳۴۷ و C<sup>o</sup> ۳۶۸ میباشد و میزان خاکستر باقیمانده آن

R

نانو کامپوزیتی پلیی لاکتیک اسید به همراه DTG (Deraivative thermo gravimetry) در شکل های ۱۰ و ۱۱ ارائه شده است. همچنین در جدول ۱ دماهایی که به ترتیب ۵٪ (T<sub>50</sub>)، ۱۰٪ (T<sub>10</sub>) و ۵۰٪ (T<sub>50</sub>) از تخریب سیستم پلی لاکتیک اسید و سیستم نانو کامپوزیتی اتفاق میافتد به همراه

به صورت مطلوب و يكنواختي در سطح ماتريكس يلي لاکتیک اسید یخش شدهاند و سازگاری کامل با ماتریکس یلیمری دارند. منحنی های DTG و TGA نشان داد استفاده از ۵٪ وزنیے از نیانو ذرات MNP@B در نانو کامیوزی ..... T10 ,T5 ، PLA/MNP@B و T50 را (دماهایی که به ترتیب ۵٪، ۱۰٪ و ۵۰٪ از نمونه تخریب می گردد) به ترتیب به میزان ۲۷، ۲۷ و C° ۱۵ نسبت به یلی لاکتیک اسبد خالص افزایش میدهد. همچنین میزان خاکستر باقیمانده در دمای C° ۸۰۰ برای سیستم نانو کامپوزیتی به میزان ۱/۹۴٪ نسبت به پلی لاکتیک اسید خالص افزایش یافته است. بهبود در خواص حرارتی نانو کامیوزیت را می توان با بر همکنش گروه های عاملی و پیوندهای هیدرژنی نانو ذرات اصلاح شده و زنجیر یلی لاکتیک اسید و همچنین ساختار هتروآروماتیک ویتامین در ارتباط دانست.  $B_{12}$ 

### مراجع

[1] J.M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, Progress in Polymer Science, 38, 2013, 1504.

- [2] M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry, Comprehensive Reviews in Food Science, 9, 2010, 552. [3] A.A. Singh, S. Geng, N. Herrera, K. Oksama, Applied Science and Manufacturing, 104, 2018, 101.
- [4] K. Oksman, Y. Aitomaki, A.P. Mathew, G. Siqueira, Q. Zhou, Applied Science and Manufacturing, 83, 2016, 2.
- [5] I. Armentano, N. Bitinis, E. Fortunati, S. Mattioli, N. Rescignano, R. Verdejo, Progress in Polymer Science, 38, 2013, 1720.
- N. Herrera, A.P. Mathew, K. Oksman, Composites Science [6] and Technology, 106, 2015, 149.
- A. Araujo, M. Oliveria, A. Machado, Applied Clay Science, [7] 88, 2014, 144.

[8] J. Ma, Y. Wu, X. Dong, Q. Ma, Q. Zhang, Material Transaction, 55, 2014, 1900.[9] L. Lewandowska, M. Staszewska, M. Szuwarzynski,

Journal of Allov and Compound, 586, 2014, 45.

[10] V. Pastula, M. Moskavin, S. Dutz, D. Horak, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 88, 2016, 24.

[11] B. Movassagh, A. Yousefi, Montasheft fur Chemie-Chemical Monthly, 88, 2016, 24.

[12] J.M. Puller, J. Zaloga, E. Schreiber, H. Anterweger, D. Eberbeck, L. Trahms, Dove Medical Press Journal, 12, 2017, 3207.

[13] Z. Surowiec, M. Budzyneski, K. Durak, G. Czernel, The Journal of Chemii, 62, 2017, 73.

[14] M. khalil, Arabian Journal of chemistry, 8, 2015, 279.

[15] M. Fathi, M. Mohebi, journal Nanotechnology newsletter, 153, 2010, 18,

[16] C. Bantz, O. Koshinka, T. Lang, H.S. Galla, C.J. Kirkaptrick, M. Maskos, Beilstein Journal Nanotechnology, 5, 2014, 1774.

در دمای C° ۸۰۰، ۲/۴۸ /۱۳٪ است. در منحنی DTG هر چه سه سمت بالاي منحني پيش رويم سرعت تخريب افزايش و با پايين آمدن سرعت تخريب كاهش مي يابد. بنابراين به راحتي مي توان دمايي که بالاترين سرعت تخريب در آن رخ مي دهد را ييدا كرد. در منحني DTG مشاهده مي شود بيشترين سرعت تخريب برای سیستم نانو کامپوزیتی %PLA/MNP@B 5 در دمايي بالاتر نسبت به يلي لاكتيك اسيد خالص مي باشد. در حقيقــت ويتـامين B<sub>12</sub> و نـانوذرات MNP@B بـهطـور چشمگیری پایداری حرارتی پلی لاکتیک اسید را افزایش مىدهنىد. براى نانو كاميوزيت PLA/MNP@B در منحنى DTG دو قله در دماهای ۳۶۴ و C° ۴۴۰ مشاهده می شود که قله اول مربوط به تخريب ماتريكس يعنى يلي لاكتيك اسيد و قله دیگر را به بخش آروماتیکی نانوذرات اصلاح شده نسبت داد. در حقیقت با پخش مناسب نانو درات اصلاح شده در داخل ماتریکس پلیمر بهبود در خواص گرمایی فراهم مے شود. یکے از ملزومات بھیود خواص حرارتے نانو کامپوزیت پلیمری، توزیع همگن نانوذرات در ماتریکس يليمر مي باشد. دليل ديگر براي اين بهبود در خواص گرمايي، وجود اسكلت هتروآروماتيكي و گروههاي عاملي موثر ساختار MNP@B، در بر همکنش مناسب با یلیمر می باشد، این امر سبب محافظت گرمایی ساختار پلیمر به نحو موثر می گر دد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق ابتدا نانوذرات MNP@B سنتز شد و سیس قابليت استفاده از اين نانو ذرات براي بهبو د خواص حرارتي يليمر زيستتخريب يذير يلى لاكتيك اسيد مورد بررسي قرار گرفت. بر رسی های XRD و TEM نشان داد نانو ذرات MNP@B دارای ساختار کریستالی و اندازه نانو ذرات در محدوده nm ۲۵–۳۰ بوده و این نانوذرات دارای شکل کروی مى باشىند. ھمچنىين با بررسىي SEM نانو كامپوزيت PLA/MNP@B 5% مشخص شد که نانو ذرات MNP@B



- [22] J. Maya, T. Sabu, "Natural Polymer", London, 2012.
- [23] P.A. Tsai, J.H. Wu, M.W. Chiu, Polymer Plastic and Engineering, **52**, 2013, 1488.
- [24] M. Hajibeygi, M. Shabanian, H.A. Khonakda, *Applied Clay Science*, **114**, 2015, 256.
- [25] P.L. Harini, M. Faizal, Intrenational Journal of
- Environmental science and Development, **4**, 2013, 225.
- [26] A. Charbok, S. Baj, W. Pudlo, A. Garzebski, *Applied catalysis*, **366**, 2009, 336.
- [17] S.W. Yeap, J. Lim, B.S. Ooi, *Journal of Nanoparticles Research*, **19**, 2017, 368.
- [18] Q.M. Kaniz, O. Reiser, Accout of Chemical Research, 47, 2014, 667.
- [19] S.J. Lee, K. Cherukula, C.S. Cho, I. park, S. Uthaman, *Biomed Research International*, **54**, 2014, 140.
- [20] Z. Ayse, G. Sayali, Polymer Bulletin, 73, 2016, 2353.
- [21] X. Zhang, X. Lu, Z. Wang, Z. Sun, *Journal of Biomaterial science*, **24**, 2012, 1057.