

## 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

مصطفی رضانی<sup>۱</sup>، میثم شعبانیان<sup>۲\*</sup> و محمد حسین مسلمین<sup>۱</sup>

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۹/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۱۰/۲۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۱/۲۰

### چکیده

در این پژوهش، تاثیر نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته اصلاح شده با ویتامین B<sub>12</sub> بر خواص حرارتی پلیمر پلی لاکتیک اسید بررسی شد. نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ابتدا با روش همرسوبی سنتز و با سیلیکا پوشش دار شدند. سپس نانوذرات مغناطیسی پوشش دار شده با سیلیکا، با ویتامین B<sub>12</sub> اصلاح گردید و نهایتاً 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 پرتو X (XRD)، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تایید شد. TEM نشان داد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده مورفولوژی کروی با اندازه متوسط در محدوده ۲۵-۳۰ nm دارند. خواص حرارتی نانوکامپوزیت پلی لاکتیک اسید با آنالیز گرما وزن سنجی (DTG/TGA) تحلیل و بررسی شد. منحنی های DTG و TGA نشان داد با ترکیب ۵٪ وزنی از نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته اصلاح شده به پلی لاکتیک اسید، دمای تخریب در کاهش وزن ۵٪ (T5) از سیستم نانوکامپوزیتی، ۲۷ °C بیشتر از پلی لاکتیک اسید خالص است و خاکستر باقیمانده سیستم نانوکامپوزیتی در مقایسه با پلی لاکتیک اسید خالص از ۵۴/۰ به ۴۸/۲٪ افزایش یافت. نتایج آنالیز گرما وزن سنجی نشان داد نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته اصلاح شده با ویتامین B<sub>12</sub> می توانند خواص حرارتی پلیمر پلی لاکتیک اسید را بهبود بخشند.

**واژه های کلیدی:** پلی لاکتیک اسید، نانوذرات مغناطیسی، ویتامین B<sub>12</sub>، خواص گرمایی.

### ۱- مقدمه

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

افزایش تولید و حجم مصرف پلاستیک ها و کامپوزیت های نفتی در زندگی روزمره بشر، منجر به تجمع حجم عظیمی از

عهده دار مکاتبات: میثم شعبانیان

نشانی: کرج، پژوهشگاه استاندارد، گروه پژوهشی و پتروشیمی

تلفن: ۰۲۶-۳۲۸۱۹۲۹۱، دورنگار: ۰۲۶-۳۲۸۰۳۸۹۲، پست الکترونیکی: m.shabnian@standard.ac.ir

نانوکامپوزیت‌های حاصل از پرکننده‌های نانومتری در دماهای بالاتر دچار تخریب شده و سرعت تخریب حرارتی آنها به صورت قابل توجهی کاهش می‌یابد. اکسیدهای فلزی نانومتری همراه با بهبود پایداری حرارتی، ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی منحصربفردی نظیر خواص مغناطیسی، خواص نوری غیرخطی و خواص مکانیکی بهبود یافته به ماتریکس‌های پلیمری می‌بخشند [۶،۷]. همچنین استفاده از نانوذرات اکسید آهن با کارکردها و خصوصیات منحصربفرد مانند سطح ویژه بالا [۸] و خاصیت سوپر پارامغناطیسی [۹] بسیار مورد توجه بوده است. در این بین ترکیبی مانند مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) بدلیل داشتن خواص مغناطیسی، غیر سمی بودن و هزینه پایین از جمله موادی است که حجم زیادی از مطالعات و بررسی‌ها بر آن معطوف شده است [۱۰]. از جمله دیگر کاربردهای نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) می‌توان به نقش کاتالیستی [۱۱]، دارورسانی، درمان سرطان [۱۲] و الکترونیک [۱۳] اشاره کرد. روش‌های مختلفی جهت سنتز این نانوذرات وجود دارد که می‌توان به روش هم‌رسوبی، میکروامولسیون، تجزیه حرارتی، قوس کربن، سونو کیمیکال و سنتز احتراقی اشاره کرد [۱۴، ۱۵]. اگر چه تا به امروز روش‌های متعددی برای سنتز نانوذرات مغناطیسی ارائه شده است، اما از همه مهمتر پایدار ماندن این نانوذرات برای مدت زمان طولانی می‌باشد زیرا این نانوذرات بدلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا از لحاظ شیمیایی بسیار واکنش‌پذیر و تمایل زیادی به انباشتگی و تجمع دارند. پایداری از الزامات تعیین‌کننده برای کاربرد نانوذرات مغناطیسی است و توسعه راهبردهای موثر برای بهبود پایداری شیمیایی نانوذرات  $Fe_3O_4$  ضروری می‌باشد [۱۶، ۱۷]. بنابراین برای پایدار کردن این نانوذرات، بیشتر توجهات به سمت پوشش‌دهی این نانوذرات با ترکیبات آلی و معدنی معطوف شده است. سطح نانوذرات  $Fe_3O_4$  را می‌توان با ترکیبات آلی مانند پلیمرها و ترکیبات معدنی همچون اکسیدهای فلزی دیگر، سیلیکا و فلزات گران‌بها نظیر طلا و جیوه پوشاند و نانوذرات مغناطیسی با ساختار

نیاز به اقدام فوری برای رفع مشکل محیط زیست احساس می‌شود و مشکلات زیادی برای اجرایی شدن وجود دارد. راه حل بنیادی برای حل مشکل زباله‌های پلیمری، ساخت پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر (Biodegradable) است. واژه زیست‌تخریب‌پذیر به معنی موادی است که به سادگی توسط موجودات زنده به زیر واحدهای سازنده خود تجزیه شده و بنابراین در محیط باقی نمی‌مانند. در سال‌های اخیر در بین پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر 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 زیست‌تخریب‌پذیر که مورد توجه محققان و پژوهشگران قرار گرفته پلی لاکتیک اسید می‌باشد. این پلیمر از تخمیر مواد اولیه گیاهی بدست می‌آید [۱-۳].

پلی لاکتیک اسید از ویژگی‌های مطلوبی مانند شفافیت، خواص بازدارندگی در برابر نفوذ 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 می‌توان به خاصیت شکنندگی زیاد، پایین بودن ثبات حرارتی، خواص مکانیکی و مقاومت پایین آن در برابر آتش‌گیری اشاره کرد [۱]. ثبات و پایداری در دماهای بالا یکی از مهمترین خواص مواد پلیمری به شمار می‌رود. برای تقویت خواص حرارتی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر نظیر پلی لاکتیک اسید، راه‌های گوناگونی پیشنهاد شده است که استفاده از ترکیبات هالوژن‌دار، فسفردار و هیدروکسیدهای فلزی را می‌توان نام برد [۴، ۵]. همچنین پرکننده‌های نانومتری نظیر نانورس، نانولوله‌های کربنی و اکسیدهای فلزی می‌تواند نقش موثری در بهبود خواص حرارتی ایفا کند. استفاده از نانوپرکننده‌ها و تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری برای تقویت خواص حرارتی این پلیمرها بیشتر از سایر روش‌ها مورد توجه قرار گرفته شده است. در مقایسه با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر خالص،

افزایش مقاومت حرارتی پلی لاکتیک اسید می 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 آب و آهن (III) کلرید شش آب 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 نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته اصلاح شده (PLA/MNP@B 5%) استفاده شد.

### ۲-۲- روش کار

#### ۲-۲-۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به روش هم‌رسوبی تهیه گردیدند. جهت تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن ۲/۳۹ g آهن (II) کلرید چهار آب و ۶/۴۹ g آهن (III) کلرید شش آب در یک بالون سه دهانه ته گرد ۵۰۰ mL مجهز به یک همزن مغناطیسی ریخته شد و ۲۰۰ mL آب دیونیزه اضافه گردید. محلول تحت جو نیتروژن و زمانی که دمای سیستم به ۷۵ °C رسید ۲۵ mL محلول آمونیاک ۲۸ درصد وزنی به صورت قطره قطره 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 آهنگرا از محلول جدا و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و پس از آن درون آون خلاء در دمای ۶۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید [۲۵].

#### ۲-۲-۲- سنتز نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته

##### پوشش دار شده با سیلیکا (MNP)

نانوذرات MNP طبق روش استابرسنتز و تهیه گردید [۲۶].

هسته-پوسته ایجاد کرد [۲۰-۱۸]. استفاده از نانوذرات و پخش مناسب آن در ماتریکس پلیمر آلی، جهت دستیابی به مقاومت حرارتی مطلوب از اهداف دنبال شده توسط محققان بوده است. در سال‌های اخیر مطالعات بسیاری برای بهبود خواص حرارتی پلیمر زیست تخریب پذیر پلی لاکتیک اسید با استفاده از ساختارهای هسته-پوسته نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن و سایر نانوذرات صورت، صورت گرفته است. ژانگ و همکاران نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش دار شده با اولئیک اسید را سنتز و با استفاده از این ساختار هسته-پوسته، خواص حرارتی پلی لاکتیک اسید را بهبود بخشیدند [۲۱] و در پژوهش دیگر مایا و همکاران تاثیر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش دار شده با پلی ساکارید کیتوسان را بر خواص حرارتی پلی لاکتیک اسید بررسی نمودند [۲۲]. چپو تاثیر نانوذرات سیلیکا (SiO<sub>2</sub>) بر خواص حرارتی پلیمر زیست تخریب پذیر پلی لاکتیک 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 می‌گردد ۳۲۲ °C می‌باشد [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 گروه‌های عاملی فعال مناسب موجود در سطح نانوذره انتخابی و پلی لاکتیک اسید پیش‌بینی که پیوندهای هیدروژنی قوی بین اجزای سازنده نانو کامپوزیت پدید آید. انتظار می‌رود پیوندهای هیدروژنی حاصل موجب تقویت سطوح مشترک شده و تاثیر مثبت خواص حرارتی نانو کامپوزیت گذاشته و همچنین نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته به همراه ویتامین B<sub>12</sub> در بهبود خواص حرارتی پلی لاکتیک اسید اثر هم‌افزایی 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

محلول به مدت ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد و در ادامه، به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق همزده می‌شود. سوسپانسیون بدست آمده در یک پتری دیش ریخته شده سپس پتری دیش به همراه فیلم مایع درون آن خلاء در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. پس از خشک شدن، فیلم‌های پیوسته و شفاف پلی لاکتیک اسید، از سطح پلیت جدا شده و به این ترتیب فیلم نانوکامپوزیتی 5% PLA/MNP@B تهیه گردید. در شکل ۳ ساختار پیشنهادی نانوکامپوزیت پلی لاکتیک اسید به صورت شماتیک آورده شده است.

### ۲-۳- شناسایی

به منظور بررسی ساختار و گروه‌های عاملی موجود در نانوذرات MNP و MNP@B سنتز شده از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده می‌شود. برای انجام آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) از دستگاه Perkin-Elmer RXI spectrometer در محدوده  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. برای بررسی ساختار بلوری نانوذرات مغناطیسی سنتز شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. برای انجام آزمون پراش پرتو ایکس از پراش‌سنج اشعه ایکس مدل Philips X-Pert استفاده شد. ژنراتور تولید اشعه ایکس در  $40\text{ kV}$  و  $40\text{ mA}$  تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو اشعه ایکس با طول موج  $0.154\text{ nm}$  قرار گرفتند. تشعشعات بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه  $70^{\circ}-10^{\circ}$  جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها، رسم گردید. مورفولوژی نانوذرات و نانوکامپوزیت سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. پویش از نمونه‌ها در ولتاژ  $15\text{ kV}$  تهیه شد. برای مطالعه سطح شکست فیلم نانوکامپوزیت، تصاویر عمود بر سطح شکست در ولتاژ  $5\text{ kV}$  تهیه گردید. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات MNP@B توسط دستگاه میکروسکوپ در ولتاژ شتاب‌دهنده  $120\text{ kV}$  ثبت شد. برای بررسی خواص گرمایی و تخریب

برای تهیه نانوذرات MNP،  $1\text{ g}$  از نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تهیه شده در مرحله قبل را به همراه  $40\text{ mL}$  اتانول،  $6\text{ mL}$  آب دیونیزه،  $1\text{ mL}$  محلول آمونیاک ۲۵ درصد وزنی در یک بالون ته‌گرد سه دهانه  $100\text{ mL}$  ریخته شد و  $1\text{ mL}$  تترائیل ارتوسیلیکات به صورت قطره‌قطره اضافه گردید، محلول به مدت ۱۲ ساعت تحت جو نیتروژن در دمای محیط همزده شد. رسوب بدست آمده توسط آهنربا جمع‌آوری، چندین مرتبه با اتانول و آب مقطر شستشو داده شد. سپس درون آن خلاء در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  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 $\text{B}_{12}$ (MNP@B)

برای تهیه نانوذرات MNP@B، به نسبت ۲:۱ ویتامین  $\text{B}_{12}$  و نانوذرات MNP استفاده شد، برای این منظور، در یک بالون  $250\text{ mL}$  مقدار  $0.4\text{ g}$  نانوذرات MNP تهیه شده در مرحله قبل با  $50\text{ mL}$  اتانول مخلوط و در یک سیستم بسته به مدت  $0.5$  ساعت تیمار اولتراسونیک شد. سپس در یک بالون  $50\text{ mL}$ ،  $0.2\text{ g}$  از ویتامین  $\text{B}_{12}$  را با  $30\text{ mL}$  اتانول مخلوط و در یک سیستم بسته به مدت  $0.5$  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 می‌شود و سپس درون آن خلاء در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک می‌گردد. ساختار نانوذرات MNP@B به صورت شماتیک در شکل ۲ نمایش داده شده است.

### ۲-۲-۴- سنتز نانوکامپوزیت پلی لاکتیک اسید ۵ درصد وزنی از نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته اصلاح شده (PLA/MNP@B 5%)

برای تهیه نانوکامپوزیت 5% PLA/MNP@B،  $0.95\text{ g}$  پلی لاکتیک اسید (PLA) در  $10\text{ mL}$  دی‌متیل فرمامید حل کرده و سپس  $0.05\text{ g}$  نانوذرات MNP@B به محلول اضافه گردید.

مربوط به (Fe-O) می‌باشد. که نشان‌دهنده 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 B<sub>12</sub> موجود در نانوذرات MNP@B، در  $2932\text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاشات کششی (C-H) آلیفاتیکی است و نوارهای جذبی در  $1500$ ،  $1640\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی غیرممتقارن و متقارن گروه کربونیل آمیدی (C=O) است که به علت حضور هسته-پوسته مغناطیسی کمی به سمت راست جابجا شده است. همچنین نوارهای جذبی پهن و ادغام شده مشاهده شده در محدوده  $3396\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل (O-H) از بخش مغناطیسی هسته-پوسته و ویتامین B<sub>12</sub> موجود در نمونه نانوذره است.

### ۳-۲- بررسی طیف‌های XRD انواع نانوذرات

ساختار کریستالی نانوذرات MNP@B با استفاده از آنالیز XRD تعیین می‌شود. موقعیت قله‌ها و شدت‌های مربوطه در طیف XRD نانوذرات MNP@B به‌طور 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 می‌باشد. 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 MNP@B در (شکل ۶-ب) نشان داده شده است. نانوذرات پس از اصلاح شیمیایی دارای شکل کروی در ابعاد نانومتری زیر ۱۰۰ نانومتر هستند. در تصویر SEM فیلم نانوکامپوزیتی 5% PLA/MNP@B (شکل ۶-ا)، سطح مشاهده شده یکنواخت به نظر می‌رسد. تصویر SEM

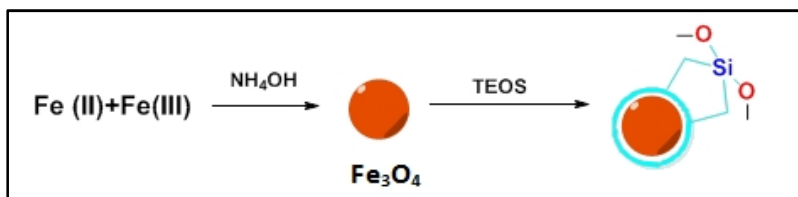
نانوذرات و نانوکامپوزیت سنتزی، از آنالیزور گرما وزن‌سنجی (TGA/DTG) مدل TA Instrument TGAQ5000 F با سرعت گرمادهی  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  استفاده شد. برای این منظور نمونه‌هایی با وزن ۶ تا ۸ میلی‌گرم از نمونه‌های مورد مطالعه در دستگاه TGA قرار داده شد و از دمای ۲۵ تا  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  با سرعت  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  گرمادهی شدند، این آزمون تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد تا از اکسایش مواد جلوگیری 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

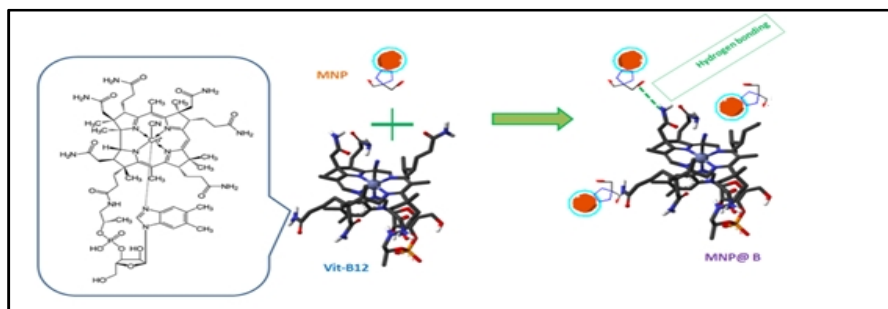
### ۳-۱- بررسی طیف‌های FT-IR انواع نانوذرات

طیف FT-IR نانوذرات، نانوذرات MNP@B و ویتامین B<sub>12</sub> در شکل ۴ نشان داده شده است. در بررسی طیف FT-IR نانوذرات MNP، باند جذبی در  $1000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی غیرممتقارن (Si-O-Si) و نوار جذبی مشاهده شده در  $577\text{ cm}^{-1}$  مربوط به (Fe-O) می‌باشد. نوارهای جذبی موجود در محدوده  $3347-3190\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O-H) است.

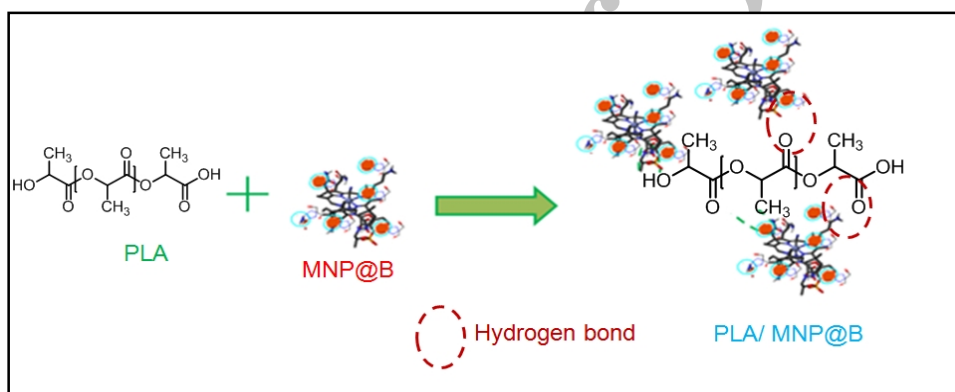
در بررسی طیف FT-IR ویتامین B<sub>12</sub> نوار جذبی مشاهده شده در  $1572$ ،  $1670\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی غیرممتقارن و متقارن گروه کربونیل آمیدی (C=O)، نوار جذبی مشاهده شده در  $2135\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی (N=C) می‌باشد. جذب مشاهده شده در  $2932\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاشات کششی (C-H) آلیفاتیکی است. در بررسی طیف FT-IR نانوذرات MNP@B نوار جذبی مشاهده شده در  $1000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی غیرممتقارن (Si-O-Si) و نوار جذبی موجود در  $577\text{ cm}^{-1}$



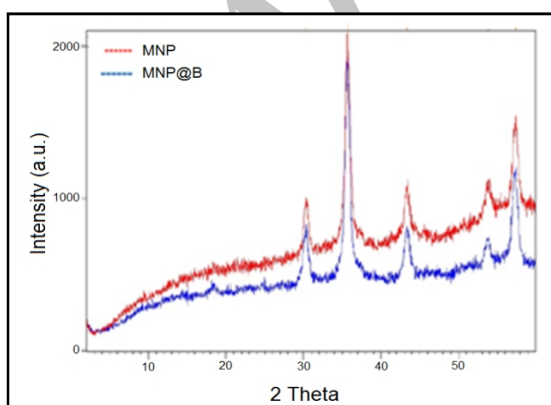
شکل ۱: روش تهیه نانوذرات MNP.



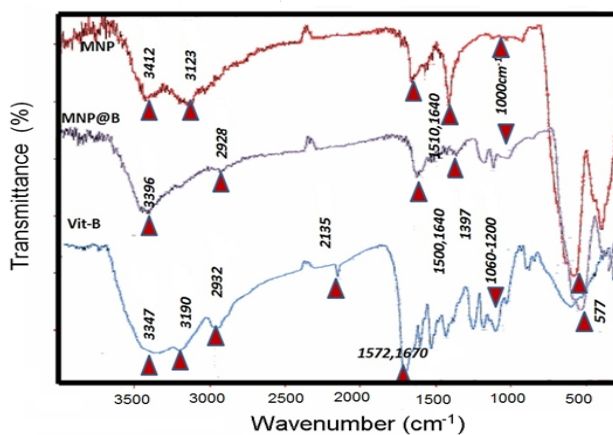
شکل ۲: ساختار نانوذرات MNP@B به صورت شماتیک.



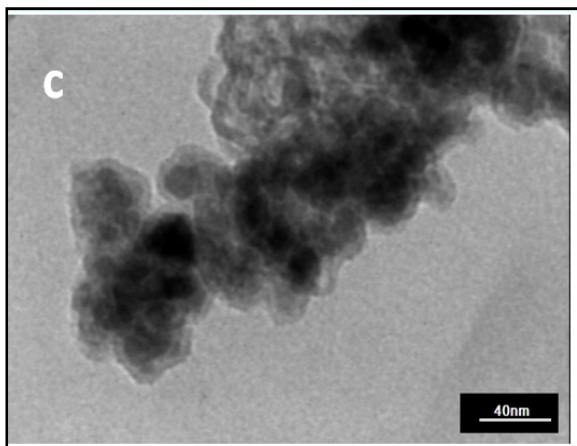
شکل ۳: ساختار پیشنهادی نانوکامپوزیت PLA/MNP@B به صورت شماتیک.



شکل ۵: پراش پرتو X نانوذرات MNP و نانوذرات MNP@B.



شکل ۴: طیف FT-IR نانوذرات MNP، نانوذرات MNP@B و ویتامین B<sub>12</sub>.



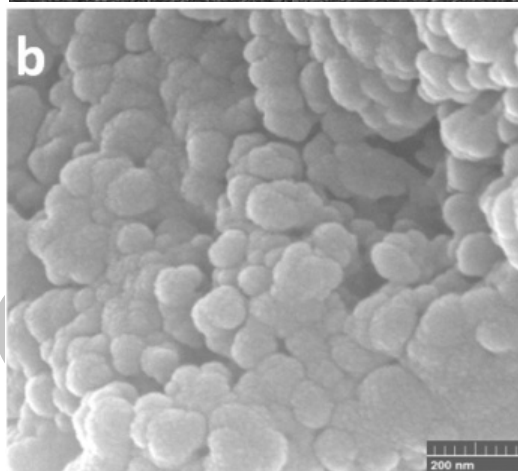
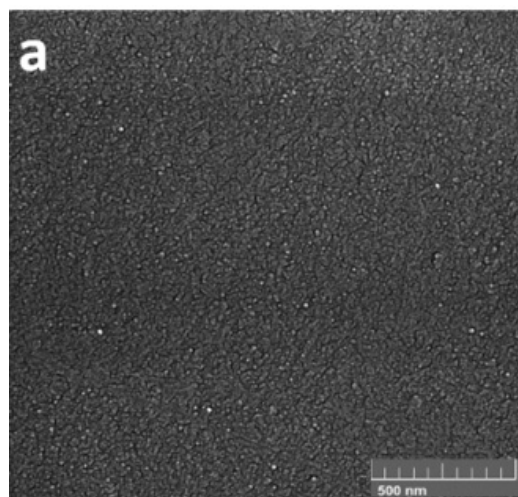
شکل ۷: تصویر TEM نانوذرات MNP@B.

### ۳-۵- بررسی منحنی پسماند نانوذرات 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 تقریباً از مبدا عبور کرده است. همچنین میزان مغناطش اشباع نانوذره MNP برابر ۴۶ emu/g می باشد که می توان استنباط کرد این نانوذره در دمای اتاق دارای خاصیت سوپر پارامغناطیس است. منحنی پسماند نانوذره MNP@B در میدان ۹۰۰۰- تا ۹۰۰۰+ اورستد رسم گردید. در شکل ۸ مشاهده می شود که این نانوذره اصلاح شده نیز در دمای اتاق دارای خاصیت سوپر پارامغناطیس است و میزان مغناطش اشباع نانوذره MNP@B برابر ۲۷ emu/g می باشد.

### ۳-۶- بررسی پایدار حرارتی نانوذرات MNP

نانوذرات MNP@B و ویتامین B<sub>12</sub> با منحنی TGA بررسی پایداری حرارتی نمونه ها با روش گرما وزن سنجی (TGA) تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد، و منحنی TGA نانوذرات MNP@B، ویتامین B<sub>12</sub>، نانوذرات MNP، در شکل های ۹ نشان داده شده است. نتایج TGA نمونه نانوذرات MNP نشان می دهد که پایداری گرمایی بالای این نانوذرات بدلیل داشتن ساختاری معدنی و غیر آلی، توانسته است که پایداری گرمایی

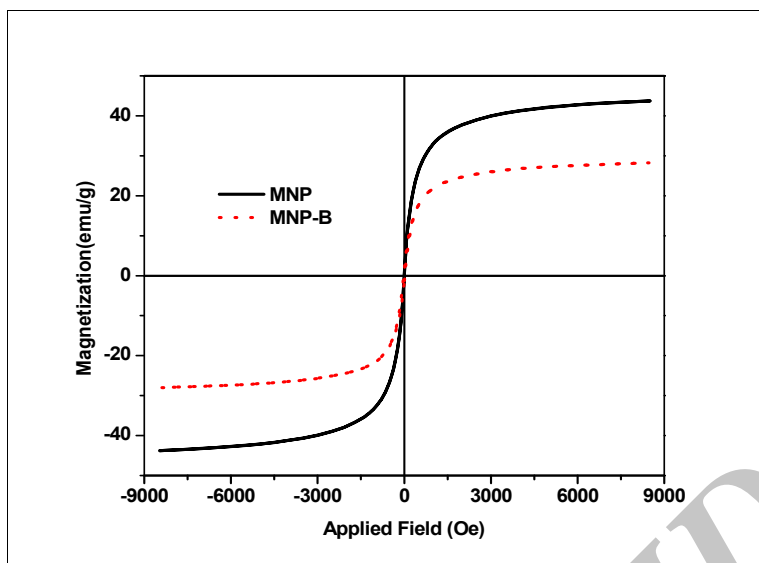


شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ روبشی (a) نانوکامپوزیت PLA/MNP@B 5% و (b) نانوذرات MNP@B.

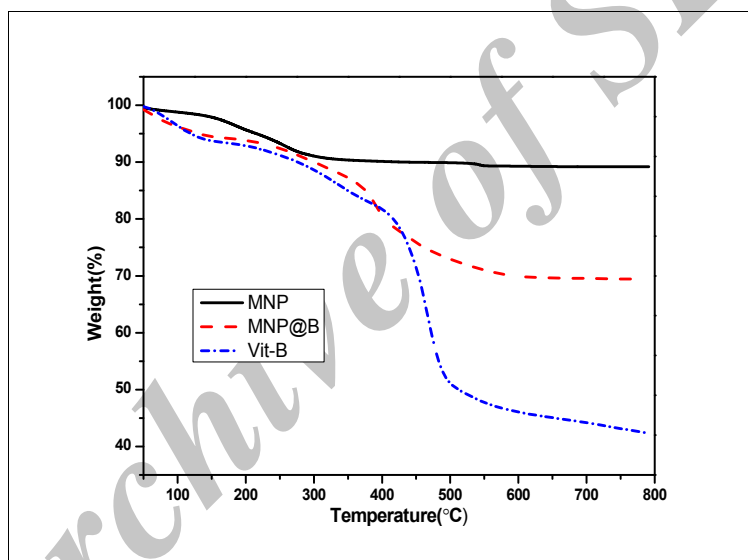
پراکنش مطلوب و یکنواخت نانوذرات را در ماتریکس پلیمر پلی لاکتیک اسید نشان می دهد، این تصویر نشان دهنده سازگاری کامل بین نانوذرات اصلاح شده و پلیمر پلی لاکتیک اسید است.

### ۳-۴- بررسی تصویر TEM نانوذرات MNP@B

شکل ۷-c تصویر TEM برای نانوذرات MNP@B را نشان می دهد، همانطور که در تصویر قابل مشاهده است، قطر نانوذرات در محدوده ۳۰-۲۵ nm می باشد، این تصویر پوشش دهی و اصلاح مناسب نانوذرات توسط ویتامین B<sub>12</sub> را نشان می دهد. مطابق شکل نانوذرات از یکدیگر جدا شده و لایه ابر مانند خاکستری رنگی با ضخامت حدود ۳-۵ nm در اطراف آنها مشاهده می شود.



شکل ۸: منحنی پسماند برای نانوذره MNP و نانوذره MNP@B.



شکل ۹: منحنی آنالیز توزین حرارتی برای نانوذرات MNP@B، ویتامین B<sub>12</sub> و نانوذرات MNP.

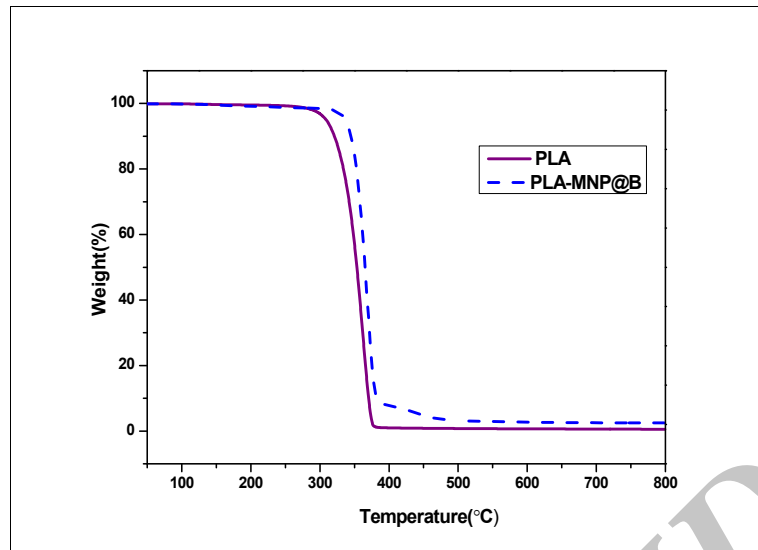
از این طیف، میزان خاکستر باقیمانده در فرآیند تخریب نانوذرات MNP@B است، که حاکی از اثرات هم‌افزایی موثر در افزایش خواص گرمایی این نانوذرات است.

### ۳-۷- بررسی پایدار حرارتی نانوکامپوزیت‌ها

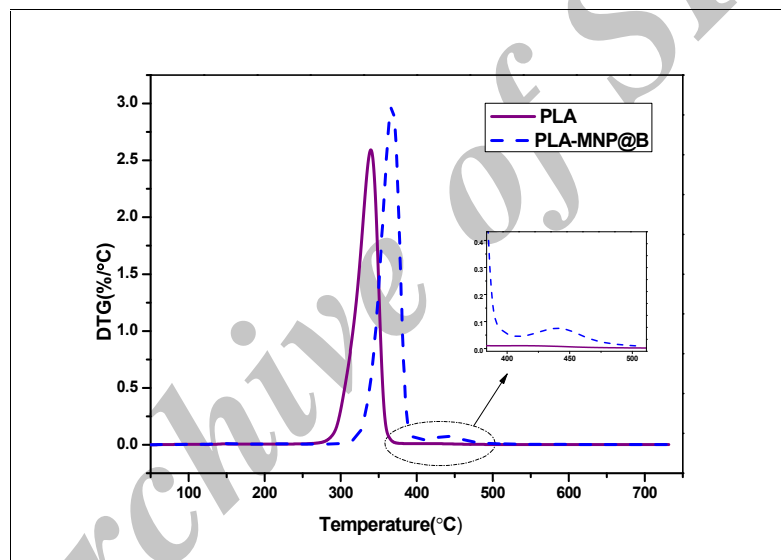
پایداری حرارتی سیستم نانوکامپوزیتی 5% PLA/MNP@B با آنالیزهای DTG و TGA مورد بررسی قرار گرفته شد و منحنی TGA پلی لاکتیک اسید خالص و سیستم

گرمایی ویتامین B<sub>12</sub> را در نانوذرات MNP@B بهبود دهد. کاهش وزن نانوذرات MNP@B در آنالیز نموداری TGA (Gravimetric Thermal Analysis) شکل ۹ از دو پله شاخص تشکیل شده است. پله اول از دمای اتاق تا حدود ۲۰۰ °C، با وزن کاهش یافته ۹٪ مربوط به از دست رفتن محتوای آب یا رطوبت موجود در نمونه است. پله دوم از ۳۵۰ تا ۵۰۰ °C مرتبط با تخریب گروه‌های عاملی آلی موجود در ساختار نانوذرات MNP@B است. نتایج بدست آمده دیگر





شکل ۱۰: منحنی آنالیز توزین حرارتی برای PLA و نانوکامپوزیت 5% PLA/MNP@B.



شکل ۱۱: منحنی مشتق توزین حرارتی برای PLA و نانوکامپوزیت 5% PLA/MNP@B.

جدول ۱: بررسی  $T_5$ ،  $T_{10}$  و  $T_{50}$  و خاکستر باقیمانده برای PLA و نانوکامپوزیت 5% PLA/MNP@B.

نمونه	$T_5$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	% خاکستر باقیمانده
PLA	۳۰۹	۳۲۱	۳۵۳	۰/۵۴
PLA/MNP@B 5%	۳۳۶	۳۴۷	۳۶۸	۲/۴۸

نانوکامپوزیتی پلی لاکتیک اسید در دمای  $800^\circ\text{C}$  نشان داده شده است. برای پلی لاکتیک اسید خالص  $T_5$ ،  $T_{10}$  و  $T_{50}$  به ترتیب برابر  $309^\circ\text{C}$ ،  $321^\circ\text{C}$  و  $353^\circ\text{C}$  می باشد و خاکستر باقیمانده آن  $0.54\%$  است. در نانوکامپوزیت دمای تخریب بالاتر رفته به ترتیب  $336^\circ\text{C}$ ،  $347^\circ\text{C}$  و  $368^\circ\text{C}$  می باشد و میزان خاکستر باقیمانده آن

نانوکامپوزیتی پلی لاکتیک اسید به همراه DTG (Derivative thermo gravimetry) در شکل های ۱۰ و ۱۱ ارائه شده است. همچنین در جدول ۱ دماهایی که به ترتیب  $5\%$  ( $T_{50}$ )،  $10\%$  ( $T_{10}$ ) و  $50\%$  ( $T_{50}$ ) از تخریب سیستم پلی لاکتیک اسید و سیستم نانوکامپوزیتی اتفاق می افتد به همراه

به صورت مطلوب و یکنواختی در سطح ماتریکس پلی لاکتیک اسید پخش شده‌اند و سازگاری کامل با ماتریکس پلیمری دارند. منحنی‌های DTG و TGA نشان داد استفاده از ۵٪ وزنی از نانوذرات MNP@B در نانوکامپوزیت PLA/MNP@B 5%، T5، T10 و T50 را (دماهایی که به ترتیب ۵٪، ۱۰٪ و ۵۰٪ از نمونه تخریب می‌گردد) به ترتیب به میزان ۲۶، ۲۷ و ۱۵ °C نسبت به پلی لاکتیک اسید خالص افزایش می‌دهد. همچنین میزان خاکستر باقیمانده در دمای ۸۰۰ °C برای سیستم نانوکامپوزیتی به میزان ۱/۹۴٪ نسبت به پلی لاکتیک اسید خالص افزایش یافته است. بهبود در خواص حرارتی نانوکامپوزیت را می‌توان با برهمکنش گروه‌های عاملی و پیوندهای هیدروژنی نانوذرات اصلاح شده و زنجیر پلی لاکتیک اسید و همچنین ساختار هتروآروماتیک ویتامین B<sub>12</sub> در ارتباط دانست.

## مراجع

- [1] J.M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, *Progress in Polymer Science*, **38**, 2013, 1504.
- [2] M. Jamshidian, E.A. Tehrani, 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.
- [6] N. Herrera, A.P. Mathew, K. Oksman, *Composites Science and Technology*, **106**, 2015, 149.
- [7] A. Araujo, M. Oliveria, A. Machado, *Applied Clay Science*, **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 Alloy 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. Kirkpatrick, M. Maskos, *Beilstein Journal Nanotechnology*, **5**, 2014, 1774.

در دمای ۸۰۰ °C ۲/۴۸٪ است. در منحنی DTG هر چه به سمت بالای منحنی پیش رویم سرعت تخریب افزایش و با پایین آمدن سرعت تخریب کاهش می‌یابد. بنابراین به راحتی می‌توان دمایی که بالاترین سرعت تخریب در آن رخ می‌دهد را پیدا کرد. در منحنی DTG مشاهده می‌شود بیشترین سرعت تخریب برای سیستم نانوکامپوزیتی 5% PLA/MNP@B در دمایی بالاتر نسبت به پلی لاکتیک اسید خالص می‌باشد. در حقیقت ویتامین B<sub>12</sub> و نانوذرات MNP@B به‌طور چشمگیری پایداری حرارتی پلی لاکتیک اسید را افزایش می‌دهند. برای نانوکامپوزیت PLA/MNP@B در منحنی DTG دو قله در دماهای ۳۶۴ و ۴۴۰ °C مشاهده می‌شود که قله اول مربوط به تخریب ماتریکس یعنی پلی لاکتیک اسید و قله دیگر را به بخش آروماتیکی نانوذرات اصلاح شده نسبت داد. در حقیقت با پخش مناسب نانوذرات اصلاح شده در داخل ماتریکس پلیمر بهبود در خواص گرمایی فراهم می‌شود. یکی از ملزومات بهبود خواص حرارتی نانوکامپوزیت پلیمری، توزیع همگن نانوذرات در ماتریکس پلیمر می‌باشد. دلیل دیگر برای این بهبود در خواص گرمایی، وجود اسکلت هتروآروماتیکی و گروه‌های عاملی موثر ساختار MNP@B، در برهمکنش مناسب با پلیمر می‌باشد، این امر سبب محافظت گرمایی ساختار پلیمر به نحو موثر می‌گردد.

## ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق ابتدا نانوذرات MNP@B سنتز شد و سپس قابلیت استفاده از این نانوذرات برای بهبود خواص حرارتی پلیمر زیست تخریب پذیر پلی لاکتیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های XRD و TEM نشان داد نانوذرات MNP@B دارای ساختار کریستالی و اندازه نانوذرات در محدوده ۲۵-۳۰ nm بوده و این نانوذرات دارای شکل کروی می‌باشند. همچنین با بررسی SEM نانوکامپوزیت 5% PLA/MNP@B مشخص شد که نانوذرات 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. Shabaniyan, H.A. Khonakda, *Applied Clay Science*, **114**, 2015, 256.
- [25] P.L. Harini, M. Faizal, *International 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, *Account 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.

Archive of SID