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

جواد اسماعیل زاده' ، سعید حصار کی\*' ، محمد مهدی هادوی' و مسعود اسفنده'

<sup>ا</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکاه نانوفناوری و مواد پیشرفته، گروه مواد زیستی، کرج، ایران <sup>۲</sup>پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، دپارتمان کامپوزیت، تهران، ایران

تاريخ ثبت اوليه: ١٣٩٥/١١/٢، تاريخ دريافت نسخهٔ اصلاحشده: ١٣٩٥/١٢/٢، تاريخ پذيرش قطعى: ١٣٩٥/١٢/٧

**چکیده** در این مقاله، تاثیر آمیختن و افزودن مقادیر اندک از نانوذرات شیشه زیست فعال در رفتار مکانیکی دینامیکی آمیخته های PDLLA/PCL بررسی شده اند. مدول ذخیره PDLLA خالص با افزایش فاز الاستومر PC تا ۳۰٪ وزنی از PG GPa به حدود GPa ۷/۷۰ کاهش یافته و در مقابل مدول ذخیره آمیخته PDLLA/PCL با افزودن فاز پرکننده شیشه تا ۶٪ وزنی از PC GPa تا ۲۰۶۰ به حدود ۹/۶۶ افزایش یافته است. همچنین بیشینه پیک ۵ معه در محدوده ی فاز زمینه PDLLA/PCL با افزودن فاز پرکننده شیشه تا ۶٪ وزنی از ۲۰۸۱ به حدود ۹/۶۶ افزایش یافته است. همچنین بیشینه پیک ۵ معه در محدوده ی فاز زمینه PDLLA/PCL با افزودن فاز PC کاهش یافته و مقدار آن ۲/۷۸ به ۲/۷۴ برای آمیخته حاوی ۳۰٪ وزنی PCL رسیده است. این است احتمالا به این دلیل که فاز PCL در هر صورت به دلیل تحرک بالای زنجیره های آن مقدار دمپینگ خیلی کمی را از خود نشان می دهد. در مقابل شدت پیک انتقال شیشه برای آمیخته های PCL در هر صورت به دلیل تحرک بالای زنجیره های آن مقدار دمپینگ خیلی کمی را از خود نشان می دهد. در مقابل شدت پیک انتقال شیشه برای آمیخته های PDLLA/PCL با افزایش نانوذرات BGn به عنوان نانو پرکننده افزایش می یابد که این مطلب کاملا قابل انتظار است. دلیل آن تغییرات در تحرک زنجیره های پلیمرهاست. مقادیر <sub>8</sub>T بدست آمده از هر دو مندی "E و ۵ معا با دما نشان می دهد که با افزودن فاز الاستومر PCL در آمیخته ها و نیز در نمونه های نانو کامپوزیتی با افزایش فاز شیشه زیست فعال مقادیر <sub>8</sub>T برای فاز زمینه PDLA/PCL در آمیخته ها و نیز در

كلمات كليدى: PDLLA خالص، أميخته PDLLA/PCL، نانوكامپوزيت PDLLA/PCL/BGn، خواص مكانيكي ديناميكي.

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

Javad Esmaeilzadeh<sup>1</sup>, Saeed Hesaraki<sup>1\*</sup>, Mohammad Mehdi Hadavi<sup>1</sup>, Masoud Esfandeh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Materials and Energy Research Center, Nanotechnology and Advanced Materials Department, Biomaterials group, Karaj, Iran

<sup>2</sup>Polymer 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 PDLLA was decreased from 1.73 GPa to 0.77 GPa with addition of PCL phases, the storage modulus of PDLLA/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 PDLLA 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 PDLLA/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<sub>g</sub> of the PDLLA with addition of BGn in the nanocomposites as well as addition of PCL in the blends was diminished.

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

#### ۱ – مقدمه

پليمرهاي همچون پلي لاکتيک اسيد (PLA)، پلي 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 ۵۵–۴۵ است. این پلیمر از دو اناتیومر L–لاکتید و D– لاکتید ساخته شده است که نسبت این دو انانتیومر به یکدیگر تعیین کننده میزان بلورینگی ساختار یلیمر 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 شرايط محيطي شده است ولي در عين حال سفتي و استحكام بالايي دارد.

PCL، پلیمری شش کربنی با زنجیره های انتهایی هیدروکسیلی، پلیمری لاستیکی با داکتیلیتی خوب به دلیل دمای انتقال شیشه ای پایین (C<sup>°</sup> (C<sup>–</sup>) آن است. همچنین این پلیمر پایداری دمایی خوب و میزان متوسط بلورینگی در ساختار خود دارد [۲–۳]. تنها عیب این پلیمر دمای ذوب (C<sup>°</sup> (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 است که توسط آن می توان به اطلاعات مناسبی از ویژگی های مکانیکی و رئولوژیکی ماده دست یافت. همچنین این روش

جهت تعیین خواصی نظیر دمای انتقال شیشه ای (T<sub>g</sub>)، رهایش 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 رهایش در این پلیمر مربوط می شود. یک ناحیه وسیع از فرکانس ها که از ۰,۰۱ تا Hz ۳۰۰ تغییر می کند در این نوع آزمایش استفاده می شود و با این روش جزئیات زیادی درباره ی خواص مکانیکی پلیمرهای ويسكوالاستيك كشف شده است. خواص ديناميكي كامپوزيت 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 ويسكوالاستيك، تغييرات كنفورماسيوني و بازآرایی میکروسکوپی در سطح مولکولی ایجاد کند. پارامترهای متفاوت ذکرشده 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<sub>g</sub> در کامپوزیت می تواند به صورت برهم کنش فصل مشترکی بالا بین اجزای آن تفسير گردد [٨]. همچنين بهبود خواص مكانيكي ديناميكي همچون 'E در کامپوزیت های زمینه سرامیکی را می توان به عنوان محدودیت زیاد حرکت مولکولی در اثر حضور ذرات در

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

زمينه پليمري دانست.

فصل مشترک آمیخته های پلیمری امتزاج ناپذیر،ا 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 [۳و 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 PDLLA 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 [۸۸]. در این مطالعه، قصد بر این است که تاثیر نانوذرات شیشه زیست فعال در آمیخته های زمینه PDLLA/PCL و همچنین تاثیر افزودن فاز الاستومر PCL در زمینه DML و مورفولوژی سطح شکست کرایوژنیک نمونه های نانوکامپوزیتی و آمیخته ای توسط میکروسکوپ SEM مورد بررسی و مطالعه قرار گیرد.

۲– روش تحقیق

۲-۱ مواد اوليه

پلیمر PDLLA 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 ۲/۱۵–۲۷۵ دسی لیتر بر گرم و متوسط وزن مولکولی ۲۰۰۰۵ گرم بر مول دارد. دانسیته PDLLA، ۲/۱– 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 ۶۸٬۱۶ گرم بر میلی لیتر و وزن شده است. دانسیته این پلیمر مول ۱۰٬۴۶ گرم بر میلی لیتر و وزن شیمیایی برای تهیه شیشه زیست فعال نانواندازه (BGn) از قبیل کلسیم نیترات چهار آبه، Ca(NO<sub>3</sub>).4H2O ، تترااتوکسیل ارتوسیلیکات (TEOS)، و تری اتیل فسفات (TEOS) 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 مطحی نانوذرات شیشه زیست فعال توسط ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (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 شیشه کامل گردد. در نهایت محلول حاوی نانوذرات شیشه کامل گردد. در نهایت محلول حاوی نانوذرات شیشه جداسازی نانوذرات از محلول مانی میلان به منظور 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 آون در درجه حرارت ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت یک شب خشکیده گردید.

www.SID.ir



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

#### ۳-۲ تهیه آمیزه های PDLLA/PCL تهیه

آمیزه هایی از PDLLA با نسبت های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی PCL به کمک روش حلالی تهیه گردید. روش انجام كار بدين صورت است كه PDLLA به عنوان پليمر 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. سیس در ادامه مقادیر مشخص از پليمر PCL به عنوان فاز دوم لاستيكي به حلال اضافه مي گردد. لازم به ذكر است كه نسبت پليمر 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 °C ۸۰ 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 www.SID.ir

POP ( 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 أمیختهPDLLA/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 افزودنى شيشه زيست فعال به نانوكاميوزيت زمينه 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 پروپی به مدت ۱۰ دقیقه به خوبی پراکنده کرده تا جایی که كليه آگلومره هاي موجود بين نانوذرات شكسته و محلول پایداری بدست آید. سپس محلول همگن نانوذرات در داخل كلروفرم به مخلوط پليمرها كه در حال هم خوردن مي باشند بصورت اندک اندک اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه توسط اولتراسونیک پروپی هم زده شد. بعد از همگن سازی نانوذرات در داخل فاز زمينه پليمري، 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 مگایاسکال و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد

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

#### ۲–۵ بررسی ریزساختار

به منظور بررسی و مطالعه ی مورفولوژی و سطوح شکست نمونه های آمیخته ای و نانوکامیوزیتی از ميكروسكوپ الكتروني روبشي (TESCAN) 510-SEM-02 استفاده گردید. مورفولوژی های سطوح بر روی سطح نمونه های حاصل از شکست در داخل نیتروژن مطالعه گردید. نحوه شكست نمونه ها بدين گونه بود كه نمونه ها ابتدا در داخل محیط نیتروژن مایع قرار داده شدند و سپس توسط اهرم و به صورت دستی شکست کاملا ترد از سطح مقطع ایجاد شد.

## ۲–۶ 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. 



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 ۹۰ 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. ( ابطه (٢)

www.SID.ir

قله تنش ۹۰ درجه خارج از فاز کرنش "E در مدول برشي است.

 $E'' = \sigma_2 / \epsilon_0 = \sigma_1 \tan (\sigma_1 / \epsilon_0)$ 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 ذخيره ناميده مي شود. تركيب اين دو مدول، مدول پیچیده و یا کامیلکس را تشکیل می دهند. E\*= E' + iE" ( ابطه ( ۴)

بزرگی نسبی این دو مدول ('E و "E) مطابق با حالت مواد پليمري و يا كامپوزيتي تغيير مي كند.

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 ) Co. England) اجرا شد. سه نمونه برای هر ترکیب آزمایش شد. نمونه ها با ابعاد یکسان (۱۰ mm × ۱۰ 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 ۰/۰۵ میلی متر باشد، بر روی نمونه ها در ناحیه خطی ویسکوالاستیک اعمال شد. آزمایشات DMA در محدوده دمایی • تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد برای نمونه PDLLA خالص و محدوده دمایی ۱۰۰- تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد جهت سایر نمونه های آمیخته ای و نانوکامپوزیتی با نرخ حرارتی ۵ºC/min و فرکانس Hz صورت گرفت. پس از انجام این آزمون، خواص ويسكوالاستيك نمونه ها با تغييرات دمايي كه شامل مدول ذخيره 'E و مدول اتلاف "E و فاكتور اتلاف مكانيكي يعنى 'tan δ=E"/E تعيين گرديد.

## ۳- نتايج و بحث

در شکل های ۳ تصاویر SEM از مقاطع شکست آمیخته های PDLLA به همراه فاز دوم PCL با درصدهای وزنی ۱۰ ، ۲۰ و ۳۰ مشاهده می شود.

 $E' = \sigma_1 / \epsilon$ 

پراکنده در اثر شکست می باشد که در تصاویر به وضوح دیده می شود. با در نظر گرفتن این که ذرات PCL با اندازه نسبتا 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. 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 حتما 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 تحریب زنجیره های پلیمری به دلیل ماهیت فرایند که دارای فشار، دما و برش در طول فرایند می باشد، در این روش هیچ گونه تحریبی روی نخواهد داد.

نتایج SEM از نانوکامپوزیت هایی که حاوی مقادیر ۱، ۳ و ۶ درصد وزنی نالوذرات 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 اساسا به دلیل این است که بین ذرات BGn سنتز شده به روش سل- ژل با خاصیت آبدوستی و زمینه پلیمری کامپوزیت که همانا خاصیت آبگریزی 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 مقادیر۱، 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 کاملا 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 دوره ۶، شماره ۱، بهار ۱۳۹۶ – ۱۷

شيشه زيست فعال اصلاح سطحي شده (m-BGn) با آمينوپروپيل ترى اتوكسى سيلان (APS) أورده 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 a-c)۵) ارائه شده اند. از تصاویر شکل ۴ که در دو بزرگنمایی برای هرکدام 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 کرایوژنیک (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 WWW.SILD.IF

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 PDLLA/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 PDLLA/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 ۶-۵ و ۶-۵ آورده شده اند. مدول ذخیره، 'E نانوکامپوزیت ها در حوالی دمای ۰۱۰-(که کمتر از Tg هردو فاز ADLLA 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 دو داخل زمینه است. این روند تا دماهای حوالی Tg فاز زمینه ADL حاکم است و در دماهای بالاتر از محدوده دمایی Tg فاز زمینه مقدار 'E جهت نمونه

نتایج مدول اتلاف (شکل ۶-b) نشان می دهد که دمای T<sub>g</sub> فاز زمینه PDLLA و فاز الاستومر PCL با افزوده شدن نانوذرات شیشه به یکدیگر نزدیک شده اند. به عبارت دیگر با افزایش مقدار فاز پرکننده دمای T<sub>g</sub> 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





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 ۱۰۰۰ – تا ۱۵۰.

تغییرات مدول ذخیره ('E) نمونه PDLLA و آمیخته های آن نیز به صورت تابعی از دما در فرکانس I A در شکل-۷ 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 (Tg) آن است (شکل-۷-a) و قسمت دیگر مربوط به فاز ADLLA در محدوده دمایی انتقال شیشه آن است (شکل –۷-d). یک روند کاهشی در تغییرات ا جا دما برای همه نمونه ها در محدوده دمایی T آنها مشاهده می شود. همانطور که در شکل–۷-a نشان داده شده است با افزایش محتویات PDL م مدول ذخیره آمیخته کاهش یافته است( دمای gT فاز 200 مدول ذخیره آمیخته کاهش یافته در محدوده gT فاز زمینه ADLA همان روند تغییرات مدول ذخیره با دما مشاهده می شود. این رفتار که مربوط به آسایش ذخیره با دما مشاهده می شود. این رفتار که مربوط به آسایش در SIDLA است ممکن است در اثر ذوب فاز PCL در این

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.

tan δ در بیشینه پیک برای PCL	در بیشینهδ پیک برای PDLLA	'E در دمای ۲۰	نمونه
_	Y/VA	۹/۷۳ ×۱۰۹	PDLLA
•/• 479	۲/۶۳	1/TV& ×1.ª	90/10 (w/w) PDLLA/PCL
•/• ۴۸۲	۲/۳۵	1/•97 ×1•9	80/20 (w/w) PDLLA/PCL
•/•۶۲٣	1/44	٧/٧٢٣ ×١٠ <sup>٨</sup>	70/30 (w/w) PDLLA/PCL
•/•407	4/2189	1/847 ×109	80/20/1 (w/w) PDLLA/PCL/ m-BGn
•/• 477	۲/۰۳۵	1/440 ×1.4	80/20/3 (w/w) PDLLA/PCL/ m-BGn
•/•44•	Y/FV9 <del>V</del>	1/888 ×1.9	80/20/6 (w/w) PDLLA/PCL/ m-BGn

شکل ۸-a و ۸-d به ترتیب تغییرات فاکتور اتلاف نمونه آمیخته خالص PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت های آن را در محدوده ی دمایی انتقال شیشه فاز PCL و محدوده دمایی انتقال شیشه فاز PDLLA نشان می دهد. همچنین مقادیر م 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

مکانیکی که به صورت حرارت تلف می شود، است. در منحنی ه tan ۵، یک پیک هنگامی که مدول اتلاف در مقابل مدول ذخیره همانطور که دما زیاد می شود، افزایش می یابد. مقدار ه tan ۵ 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 ۱۰۰- تا ۵۰ و (d) محدوده دمایی ۰ تا ۵° ۱۵۰.

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

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 δ tan برای فاز PCL دارد و پیک های انتقال شیشه با افزایش فاز شیشه زیست فعال به دماهای کمتر شیفت پیدا کرده است. شدت پیک انتقال شیشه برای فاز زمینه شیفت پیدا کرده است. شدت پیک انتقال شیشه برای فاز زمینه 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.

در شکل ۹-۹ و ۹-۵ 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 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 δ nt 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 حالص با افزایش مقدار فاز PDL کاهش یافته است. این ویژگی می تواند به پایین بودن نقطه ذوب فاز افزودنی PC و همچنین PDLLA تواند به پایین مودن نقطه ذوب فاز افزودنی PC و همچنین



Temperature (°C)





جدول ۲ به صورت کامل مقادیر T<sub>g</sub> 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<sub>g</sub> برای فاز زمینه PDLLA دچار کاهش شده است. چنین روندی برای وT فاز دیگر زمینه یعنی PCL در نانوکامپوزیت ها مشاهده می شود.

**جدول ۲**. دمای انتقال شیشه <sub>T</sub><sub>B</sub>، بدست آمده از منحنی های δ tan و مدول اتلاف آزمون DMA برای همه نمونه های مورد بررسی در سیستم PDLLA/PCL.

PCL Tg	PDLLA Tg	PCL Tg	PDLLA Tg	
از منحنی	از منحنی	از منحنی	از منحنی	نمونه
tan δ(°C)	tan δ(°C)	E''(°C)	E'' (°C)	
-9D/D	۶۷/۳	-00/Y	8 <b>4</b> /8	PDLLA
-91/Q	88/Y	-99/٣	۵۹/۵	90/10 (w/w) PDLLA/PCL
-69/1	۶۵/۱	-9Q/V	۵۸/۳	80/20 (w/w) PDLLA/PCL
-QV/Y	۶۳/۵	-93/0	۵۲/۵	70/30 (w/w) PDLLA/PCL
-97/4	۵۹/۸	-Ŷ <b>٨</b> /Ŷ	44/4	80/20/1 (w/w) PDLLA/PCL
				/m-BGn
-94/1	۵۸/۲	-9V/A	¥۵/۸	80/20/3 (w/w) PDLLA/PCL /m-BGn
-94/9	۵٩/۶	-V•/1	44/4	80/20/6 (w/w) PDLLA/PCL /m-BGn

39 (2006) 4793-4801.

- 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.
- 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)/polylactide blend nanocomposites, Biomacromolecules, 11 (2010) 1339–1347.
- 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.
- Jain, S., Reddy, M.M., Mohanty, A.K., Misra, M., Ghosh, A.K., A new biodegradable flexible composite sheet from poly(lactic acid)/poly(e-caprolactone) blends and micro-talc, Macromolecular Materials and Engineering, 295 (2010) 750–762.
- 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.
- 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.
- 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.
- Wu, D., Zhang, Y., Zhang, M., Yu, W., Selective localization of multiwalled carbon nanotubes in poly (ecaprolactone) / polylactide blend, Biomacromolecules, 10 (2009) 417–424.
- 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.
- 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.
- 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.

۴- نتیجه گیری

هدف این مقاله بررسی مورفولوژی و رفتار مکانیکی دینامیکی آمیخته های PDLLA/PCL با مقادیر نختلف فاز الاستومر PCL و نانوکامپوزیت های PDLLA/PCL/BGn با مقادیر مختلف شیشه زیست فعال تهیه شده به روش ریخته گری حلالی بود. افزودن فاز PCL سبب کاهش قابلیت گری حلالی بود. افزودن فاز PCL سبب کاهش قابلیت دمپینگ، کاهش شدت بیشینه پیک  $\delta$  tan و کاهش دمای T زمینه PDLLA/PCL گردید. در حالیکه افزودن فاز پرکننده شیشه به آمیخته PDLLA/PCL سبب بهبود قابلیت دمپینگ، افزایش شدت بیشینه پیک  $\delta$  tan و نیز کاهش دمای T شدت بیشینه پیک  $\delta$  tan و نیز کاهش دمای T

مراجع

- Tuba, F., Olah, L., Nagy, P., Charactrization of reactively compatibilized poly (d,llactide) / polycaprolactone biodegradable blends by essential work of fracture method, Engineering Fracture Mechanics, 78 (2011) 3123–3133.
- 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.
- Patrício, T., Bártolo, P., Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process, Procedia Engineering, 59 (2013) 292–297.
- Gregorova, A., Machovsky, M., Wimmer, R.,Viscoelastic properties of mineral filled poly (lactic acid) composites, International Journal of Polymer Science, 2012 (2012) 1-6.
- 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 Wily & Sons, New Jersey, 2009.
- 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.
- 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.
- 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 compositesMacromolecular Materials and Engineering, 291 (2006) 405–417.
- 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, III