

Shear-Induced Crystallization of Poly(lactic acid)/ Graphene Nanocomposite

Mojdeh Reghat¹, Parvin Ehsani Namin², Hamed Azizi¹, Ismail Ghasemi^{1*}, and
Mohammad Karabi¹

1. Department of Plastics, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

2. Department of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 19585-936,
Tehran, Iran

Received: 5 December 2015, accepted: 23 August 2016

ABSTRACT

The method by which a polymer structure develops during polymer processing has important effects on the quality of final product. Among the structural development methods, crystallization process is of the highest interest. In this study, isothermal crystallization behavior of poly(lactic acid) (PLA) and its nanocomposites with graphene was investigated under quiescent and shear conditions. Neat PLA and its nanocomposites containing 0.5, 1, 2 and 3 wt % graphene were prepared via melt mixing method in an internal mixer. Structural analysis and crystallization behavior of the nanocomposites before and after applying shear stress were investigated by differential scanning calorimetric (DSC) analyses. The effect of shear rate, shear time and concentration of nano-graphene on the progress of crystallization process was studied at 135°C using rheometric method. The preshear rates of 0.1, 0.3, 0.5, 1.1 and 1.8 s⁻¹ were applied at temperature of 200°C for 60 s. The increase of storage modulus indicated to the formation of crystalline structure. Results showed that by increasing nano-graphene content the storage modulus was rapidly reached its ultimate value and the induction time of crystallization was decreased. The crystallization process was enhanced by applying preshear stress, particularly in high concentration of nano-graphene platelets. Increasing the shear time to 300 and 600 s, the induction time was decreased. DSC analysis results showed that degree of crystallization increased after applying preshear stress.

Keywords:

poly(lactic acid),
graphene,
nanocomposite,
shear-induced
crystallization,
rheology

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: i.ghasemi@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Reghat M., Ehsani Namin P., Azizi H., Ghasemi I., and Karabi M., Shear-Induced Crystallization of Poly(lactic acid)/Graphene Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 413-425, 2017.

چکیده

واژه‌های کلیدی

پلی‌لاکتیک اسید،

گرافن،

نانوکامپوزیت،

تبلور القاشده برشی،

رئولوژی

تبلور القاشده برشی نانوکامپوزیت پلی‌لاکتیک اسید- گرافن

مژده رقت^۱، پروین احسانی نمین^۲، حامد عزیزی^۱، اسماعیل قاسمی^{۱*}، محمد کرابی^۱

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شمال، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۹۳۶-۱۹۵۸۵

دریافت: ۱۳۹۴/۹/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۵/۶/۲

برای دستیابی به خواص بهینه محصولات، توسعه ساختاری نقش مهمی را در فراوری پلیمرها ایفا می‌کند. از میان خواص ساختاری پلیمرها، بلورینگی (در پلیمرهای نیمه‌بلوری) اهمیت بسزایی دارد. در این مطالعه، رفتار تبلور هم‌دمای نانوکامپوزیت برپایه پلی‌لاکتیک اسید و نانوصفحه‌های گرافن در شرایط بدون برش و همراه با برش بررسی شد. نمونه‌های نانوکامپوزیتی شامل ۰/۵، ۱، ۲ و ۳٪ وزنی گرافن بوده که در مخلوط‌کن داخلی با استفاده از روش اختلاط مذاب تهیه شدند. بررسی ساختاری و رفتار تبلور نمونه‌ها پیش و پس از اعمال جریان برشی، به روش گرماسنجی پویشی تفاضلی ارزیابی شد. در این پژوهش، اثر شدت و مدت اعمال جریان برشی و نیز مقدار نانوصفحه‌های گرافن با استفاده از روش رئومتری برای مشاهده پیشرفت فرایند تبلور در دمای 135°C بررسی شد. بدین منظور، پیش‌برش‌های ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۱/۱ و $1/8\text{ s}^{-1}$ به مدت ۶۰ s در دمای 200°C اعمال شد. افزایش مدول ذخیره در آزمون رئومتری نشان‌دهنده تشکیل ساختار بلوری است که با افزایش درصد ذرات نانوگرافن این رشد سریع‌تر شد. افزون بر این با افزایش درصد گرافن، زمان القای تبلور نیز کاهش یافت. نتایج نشان داد، با افزایش پیش‌برش تا مقدار معینی، به‌ویژه در درصد‌های زیاد نانوگرافن، رفتار تبلور پلی‌لاکتیک اسید (ازجمله کاهش زمان القای تبلور و درصد تبلور) بهبود می‌یابد. همچنین مشاهده شد، با افزایش زمان پیش‌برش به ۳۰۰ و ۶۰۰ s زمان القای تبلور کاهش یافته است. برای تعدادی از نمونه‌های خروجی از رئومتر، آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی انجام شد. نتایج نشان داد، تحت اعمال پیش‌برش، درصد تبلور افزایش یافته است.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

i.ghasemi@ippi.ac.ir

مقدمه

پلی لاکتیک اسید پلیمر نیمه بلوری با زنجیرهای کوتاه و وزن مولکولی کم است. این پلیمر قابل سنتز از منابع تجدیدپذیر کشاورزی بوده و به راحتی با آبکافت تخریب می شود. قابلیت جذب این پلیمر به عنوان پلاستیک زیست سازگار در محیط زیست باعث شده تا کاربردهای بسیار زیادی در پزشکی، داروسازی، بسته بندی و کشاورزی داشته باشد. این پلیمر در مقایسه با گرمانرم های با مصارف عمومی مشتق شده از نفت، معایبی نظیر مقاومت گرمایی کم، خاصیت سدگری کم، شکنندگی، استحکام ضربه ای کم، فرایندپذیری محدود، قیمت زیاد، سرعت تبلور، مدول و استحکام کم را نشان می دهد که این عوامل می تواند کاربردهای این پلیمر را محدود کند. از راه های مرسوم برای اصلاح خواص پلی لاکتیک اسید می توان به استفاده از افزودنی ها (نظیر نرم کننده ها و روان کننده ها)، پرکننده ها، کوپلیمر کردن یا آمیخته سازی با سایر پلیمرها را نام برد. از این میان، استفاده از نانوذرات برای تقویت خواص این پلیمر اهمیت ویژه ای دارد. این ذرات افزون بر خواص تقویت کنندگی، به عنوان عوامل هسته زا نیز شناخته می شوند که می تواند سهم هسته گذاری ناهمگن را افزایش دهد [۴-۱].

گرافن، صفحه ای به ضخامت یک اتم و متشکل از اتم های کربن است که در آن فقط یکی از لایه های گرافیت وجود دارد. ساختار زیربنایی برای ساخت نانوساختارهای کربنی، تک لایه گرافن است که اگر روی هم قرار گیرند، توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می دهند. باید توجه داشت، برهم کنش بین این صفحه ها از نوع واندروالسی است. گرافن هیبرید sp^2 دارد و اتم های کربن سه پیوند قوی کووالانسی (σ) در صفحه و ساختار شش ضلعی تشکیل می دهند. گرافن به دلیل داشتن ساختار منحصر به فرد و خواصی نظیر استحکام مکانیکی، رسانایی گرمایی و الکتریکی زیاد، چگالی زیاد جریان، تحرک پذیری حامل های بار، رسانایی نوری، قابلیت انتقال بار عالی، مقاومت شیمیایی، رسانایی گرمایی زیاد، عبور نوری و آبریزی زیاد در مقیاس نانومتر در سال های اخیر مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است [۱۰-۵].

بی شک برای دستیابی به خواص بهینه (به ویژه خواص مکانیکی و نوری) در پلیمر نیمه بلوری، بلورینگی مهم ترین نقش را برای ارائه خواصی مطلوب به عهده دارد. پلیمرها می توانند از راه سرد کردن مذاب، کشش های مکانیکی و تبخیر حلال بلوری شوند. چگونگی و مقدار تبلور بر خواص نوری، مکانیکی، گرمایی و شیمیایی آن ها اثرگذار است. در شرایط واقعی و هنگام شکل دهی پلیمرها، بلورینگی در شرایط پیچیده، ناهمگن و به هم پیوسته مکانیکی (در جریان برشی، فشاری و کششی)، گرمایی (سرعت متفاوت سرمایش و تغییرات دمایی) و هندسی (کانال جریان) اتفاق می افتد. براساس

نوع فرایند، تبلور پس از توقف جریان یا هنگام اعمال جریان انجام می شود. نوع جریان ممکن است برشی، کششی یا مخلوطی از آن ها باشد. در مذاب ایستا، هسته های خاموشی وجود دارند و زنجیرهای مولکولی در جریان به هسته های فعال تبدیل می شوند. اعمال جریان، برهم کنش های بین زنجیرها را بهبود می بخشد و هسته های باکیفیت تر تشکیل می شود که روی شکل شناسی، اندازه و یکنواختی و ساختار بلور اثر دارد. زنجیرهای پلیمری در حالت مذاب کاملاً انعطاف پذیرند و در حالت آسودگی ساختار نامنظم به خود می گیرند که به راحتی در جهت جریان تغییر شکل می دهند و در راستای جریان آرایش می یابند. کشیده شدن و آرایش یافتگی زنجیرها در حالت مذاب بر ترمودینامیک سینتیک تبلور و نیز شکل شناسی آن ها اثر می گذارد [۱۵-۱۱].

مطالعات زیادی روی اثر میدان جریان بر رفتار تبلور پلیمرها، به ویژه در میدان جریان های برشی، انجام شده است. به طور خلاصه می توان عنوان کرد، در اثر اعمال برش، شکل شناسی متفاوتی نسبت به حالت بدون برش به دست می آید. نتایج نشان داده است، در سرعت های برش کم ساختارهای گویچه ای مشاهده می شود. این در حالی است که با افزایش سرعت برش گویچه های همسانگرد به شکل شناسی شیش کباب که کاملاً جهت گیری شده، تبدیل می شوند. در واقع، در این حالت ساختار منظم استوانه ای شکل می گیرد که شامل شیش کباب و لایه های انباشته روی هم است. ساختار شیش کباب به گونه ای است که زنجیرهای با وزن مولکولی بیشتر در جهت جریان قرار گرفته (ساختار سیخ را ایجاد می کنند) و زنجیرهایی با وزن مولکولی کمتر عمود بر آن آرایش پیدا می کنند که ساختار شیش کباب ایجاد می شود. به بیان دیگر، ساختار شیش کباب از دو جزء تشکیل شده است. یک هسته مرکزی به شکل لیف (شیش) و لایه ها که در طول این هسته به آن متصل شده اند (کباب). شیش از تبلور زنجیرهایی به وجود می آید که تا حد زیادی کشیده شده اند و نقش هسته را دارند. برای لایه هایی با زنجیرهای تاخورد که جهت رشد آن ها عمود بر هسته و جهت جریان است، اگر باز هم سرعت برش افزایش یابد یا جریان کششی بسیار قوی اعمال شود، زنجیرهایی با وزن مولکولی کمتر فرصت آرایش یافتن به شکل عمودی روی ساختار سیخ را نداشته و آن ها هم در جهت جریان آرایش می یابند. بدین ترتیب، ساختار لیف گونه را ایجاد می کنند و رشته های بلوری به شکل موازی با جهت جریان جهت گیری می کنند [۱۹-۱۶].

تبلور پلیمرها در شرایط سکون معمولاً ناهمگن است. افزایش چگالی هسته گذاری در مذاب پلیمری زیر تنش از نوع همگن بوده و جهت گیری زنجیرها عامل هسته گذاری است. با افزودن عوامل خارجی، نظیر عوامل هسته زا به پلیمر سهم هسته گذاری ناهمگن

شد. ابتدا پلی لاکتیک اسید در محفظه مخلوط کن داخلی با سرعت ۶۰ rpm و دمای ۱۸۰°C ریخته شد. پس از ۳ min و ذوب شدن کامل، مقدار گرافن مدنظر اضافه شده و تا ۱۰ min اختلاط ادامه یافت. با استفاده از دستگاه قالب گیری فشاری Mini Test Press مدل WCH ساخت ژاپن قرص هایی با قطر ۲۵ mm و ضخامت ۲ mm در فشار ۲۵ MPa و دمای ۱۸۰°C برای آزمون های رئولوژی تهیه شد.

شناسایی

رفتار گرمایی و تبلور نمونه ها با دستگاه METTLER TOLEDO مدل DSC 1 ساخت سوئیس بررسی شد. در این مطالعه، آزمون به روش ناهم دما، شامل سه مرحله رفت، برگشت و رفت و به عبارت دیگر، گرمایش اولیه، سرمایش و گرمایش مجدد بود. حدود ۵ mg از نمونه از دمای محیط با سرعت ۱۰°C/min تا دمای ۲۰۰°C گرم شد. پس از آن به مدت ۵ min در این دما نگهداری شد تا تاریخچه گرمایی و تنشی آن از بین برود. سپس، نمونه تا دمای محیط خنک شده و دوباره تا دمای ۲۰۰°C گرم شد. براساس این آزمون دمای انتقال شیشه ای، دمای ذوب، گرمای ذوب، دمای بلورینگی، گرمای تبلور و درصد بلورینگی محاسبه شد. درصد بلورینگی با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد. در این معادله، ΔH_f و ΔH_f° به ترتیب گرمای ذوب نمونه آزمون و پلی لاکتیک اسید کاملاً بلوری که برابر ۹۳ J/g است و W درصد وزنی پلی لاکتیک اسید در مخلوط است [۳]:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{W \times \Delta H_f^\circ} \quad (1)$$

برای بررسی شکل شناسی نانوکامپوزیت ها و نحوه پراکنش نانوذرات گرافن از میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Tescan VEGA-II ساخت جمهوری چک استفاده شد. در این مطالعه، ابتدا نمونه ها به مدت ۲ min درون نیتروژن مایع غوطه ور شده و شکسته شدند. سپس، سطح شکست با لایه نازکی از طلا به ضخامت ۵۰۰-۱۰۰ Å پوشش دهی شد.

برای بررسی اثر جریان بر رفتار تبلور از رئومتر چرخشی تنش-کنترل، مدل HR3- TA Instrument ساخت آمریکا استفاده شد. هندسه رئومتر دو صفحه موازی بود و نمونه ها به شکل قرص هایی با قطر ۲۵ mm استفاده شدند.

مراحل انجام این آزمون به ترتیب زیر بود:

- ابتدا نمونه روی فک پایینی دستگاه قرار داده شد و دمای آن تا ۲۰۰°C افزایش یافت. در این مرحله، ضخامت نمونه ۲ mm بود و برای ۵ min در دمای ۲۰۰°C نگه داشته شد تا تاریخچه گرمایی و

افزایش می یابد. اثر میدان جریان و عوامل هسته گذار به طور هم زمان سبب شتاب بخشیدن به تبلور پلیمر می شود [۲۲-۲۰].

به علت وجود نانوذرات به عنوان عامل هسته زای ناهمگن، رفتار تبلور نانوکامپوزیت ها در میدان های جریان پیچیدگی بیشتری دارد. با وجود این، مطالعات زیادی روی اثر میدان جریان بر رفتار تبلور نانوکامپوزیت های بر پایه پلی اولفین ها (نظیر پلی اتیلن و پلی پروپیلن) انجام شده است. اما مرور مطالعات گذشته حاکی از محدود بودن مطالعه روی رفتار تبلور پلی لاکتیک اسید است [۲۵-۲۳].

امروزه با توجه روزافزون به پلیمرهای زیست تخریب پذیر از جمله پلی لاکتیک اسید، لزوم انجام مطالعات جامع تر درباره این پلیمرها افزایش یافته است. در این مطالعه، رفتار تبلور هم دمای نانوکامپوزیت بر پایه نانوگرافن و پلی لاکتیک اسید بررسی شد. القای تبلور به کمک میدان برشی مورد توجه قرار گرفته و اثر شدت و مدت جریان برشی و نیز مقدار نانوگرافن روی سرعت و زمان تبلور پلی لاکتیک اسید بررسی شد. برای بررسی اثر القای تبلور به وسیله میدان برشی، رفتار تبلور این نانوکامپوزیت ها در دو حالت ساکن و زیر جریان برشی مطالعه شد.

تجربی

مواد

در این مطالعه، پلی لاکتیک اسید از شرکت Feutero بلژیک و از گونه اکستروژن با ۹۹٪ وزنی واحد L-لاکتیک و ۰/۴٪ وزنی واحد D-لاکتیک با چگالی ویژه ۱/۲۴ g/cm³ بود. نانوصفحه های گرافن از شرکت XG Science آمریکا با نام تجاری XGn M25 و نوع M تهیه شد که دارای سطح مؤثر ۱۵۰-۱۲۰ m²/g، ضخامت ۸-۶ nm، میانگین قطر ۲۵-۵ μm و چگالی ۲/۲ g/cm³ بود. این مواد حاوی بیش از ۹۹/۵٪ وزنی کربن و کمتر از ۱٪ اکسیژن و کمتر از ۰/۵٪ وزنی اسیدهای باقی مانده است.

دستگاه ها و روش ها

نمونه سازی

پیش از اختلاط، برای از بین بردن رطوبت جذب شده پلی لاکتیک اسید و گرافن به مدت ۲ h در دمای ۹۰°C درون خشک کن قرار داده شدند. پنج نمونه مدنظر شامل پلی لاکتیک اسید خالص و نانوکامپوزیت های حاوی ۰/۵، ۱، ۲ و ۳٪ وزنی با روش اختلاط مذاب درون مخلوط کن داخلی مدل IPPI ساخت پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران تهیه

مکانیکی آن از بین برود.

- با پایین آوردن فک بالایی دستگاه تا حدود ۱ mm فک پایینی، نمونه فشرده شد.

- در این مرحله، جریان برشی با سرعت‌های برش ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۱/۱ و $1/8 \text{ s}^{-1}$ (پیش برش) که کاملاً در بازه دستگاه بوده، به مدت ۶۰ s اعمال شد. همچنین، برای بررسی اثر زمان برش روی فرایند تبلور، به نمونه دارای ۳٪ وزنی گرافن، در زمان‌های ۶۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ s سرعت برش $1/8 \text{ s}^{-1}$ در دمای 200°C اعمال شد.

- دمای نمونه از 200°C به نزدیکی دمای تبلور 135°C کاهش داده شد. به دلیل سرد شدن نمونه تا نزدیک دمای تبلور، ابعاد نمونه تغییر کرده و در نتیجه آن نیروی عمودی وارد بر فک بالایی دستگاه پیوسته تغییر می‌کند. برای کاهش اثر آن روی نتایج، با شناور کردن فاصله دو فک دستگاه نیروی عمودی در حدود صفر ثابت نگه

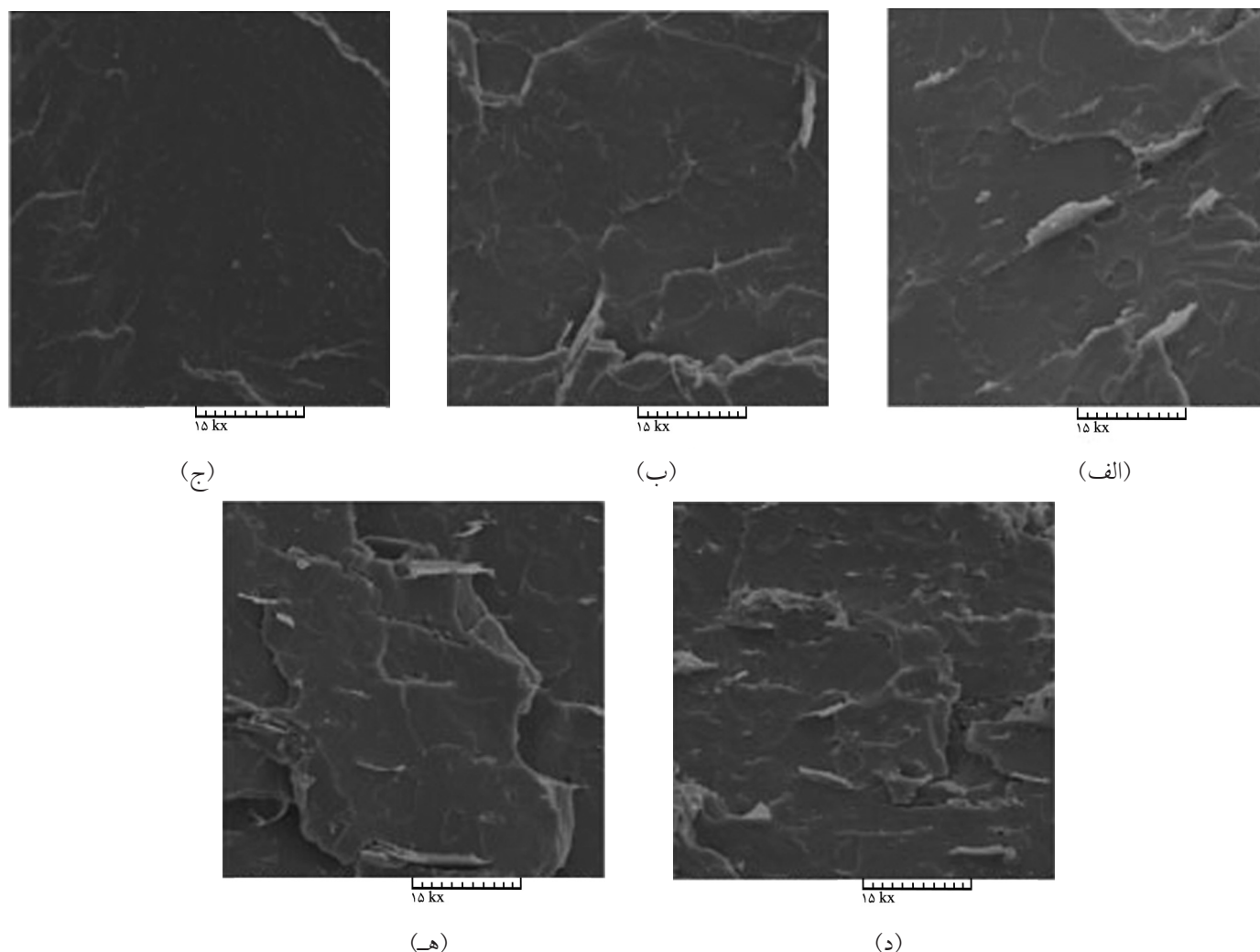
داشته شد.

- در این مرحله، آزمون نوسانی (oscillatory time sweep) در دمای ثابت 135°C با بسامد زاویه‌ای $0/1 \text{ rad/s}$ و تنش ۱۰ Pa بر نمونه اعمال شد. برای اینکه تغییرات کرنش برگشت پذیر باشد و ساختار پلیمر تغییر نکند، از کمترین مقدار تنش شروع کرده و کرنش معادل با آن خوانده (تا نزدیک به دقت دستگاه باشد) شد. سپس، با توجه به آن کمترین مقدار تنش (۱۰ Pa) انتخاب شد.

نتایج و بحث

شکل‌شناسی

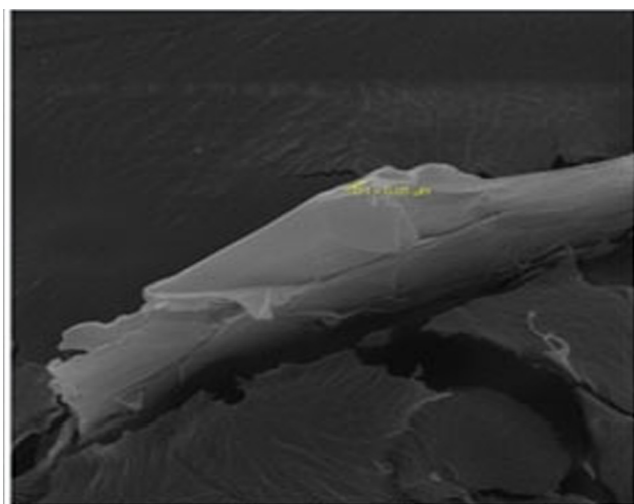
شکل‌های ۱ و ۲ ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها را



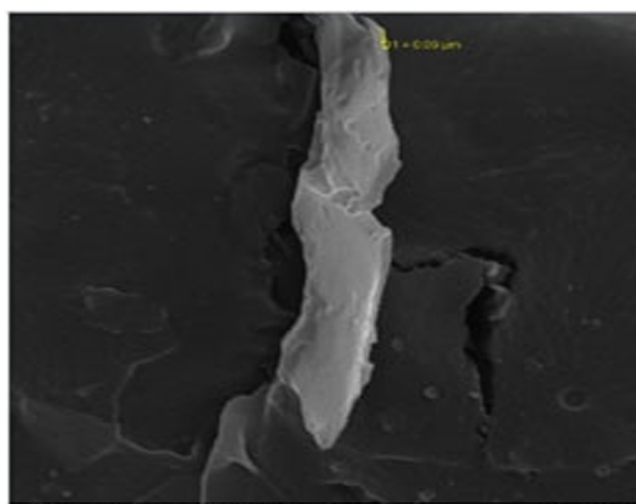
شکل ۱- تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰ برابر: (الف) پلی لاکتیک اسید خالص و نانوکامپوزیت پلی لاکتیک اسید و گرافن با درصد وزنی (ب) ۰/۵، (ج) ۱، (د) ۲ و (ه) ۳.

در بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰ و ۱۵۰۰۰ برابر نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۱ مشخص است، سطح شکست پلی لاکتیک اسید خالص (۱-الف) صاف بوده که ناشی از ماهیت شکننده این پلیمر است. با اضافه کردن نانوصفحه‌های گرافن سطح شکست از حالت صاف و نرم خارج می‌شود. در این تصاویر نانوصفحه‌ها به شکل نقاط سفید در بستر پلی لاکتیک اسید قابل مشاهده هستند. با نگاهی گذرا می‌توان دید، پخش مناسبی از این ذرات شکل گرفته است. با وجود این به‌نظر می‌رسد، با افزایش مقدار نانوغرافن در نمونه‌ها، مقداری کلوخه نیز به علت برهم‌کنش بسیار قوی این ذرات نسبت به یکدیگر تشکیل

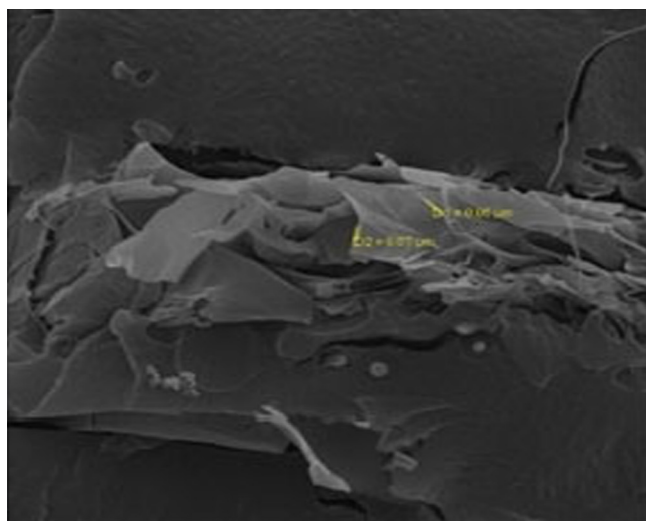
می‌شود که نمونه‌ای از آن در شکل‌های ۱-ه با فلش نشان داده شده است. شکل ۲ تصاویر دقیق‌تری از نانوصفحه‌ها را در اختیار می‌گذارد. همان‌طور که از شکل مشخص است، صفحه‌های گرافن به‌طور کامل از هم جدا نشده و به حالت چندلایه هستند. این مطلب بیانگر این است که پلی لاکتیک اسید به‌سختی می‌تواند در میان لایه‌های گرافن جای گیرد. در بعضی موارد مقداری شکست نیز در صفحه‌های گرافن مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل جریان برشی اعمال شده حین اختلاط مذاب باشد. وجود ساختار چندلایه شکسته گرافن بر اثر برش را Wu همکاران نیز گزارش کرده‌اند [۲۶].



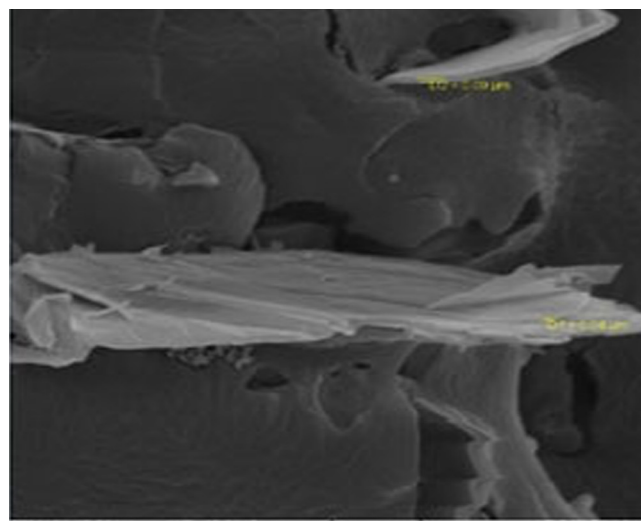
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۲- تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰ برابر نانوکامپوزیت برپایه پلی لاکتیک اسید و گرافن با درصد‌های وزنی: (الف) ۰/۵، (ب) ۱، (ج) ۲ و (د) ۳.

بلورینگی نانوکامپوزیت بدون اعمال برش

جدول ۱ نتایج آزمون DSC را برای نمونه‌ها در حالت ساکن و بدون اعمال برش نشان می‌دهد. این نتایج شامل دمای تبلور (T_c)، دمای تبلور سرد (T_{cc})، مساحت زیر پیک تبلور سرد (ΔH_{cc})، درصد بلورینگی سرد (X_{cc})، دمای ذوب (T_m)، مساحت پیک ذوب (ΔH_m) و درصد بلورینگی (X_m) است. شکل ۳ دمانگاشت مرحله سرمایش و گرمایش مجدد نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

همان‌طور که از جدول ۱ مشخص است، برای پلی لاکتیک اسید خالص هنگام سرمایش (با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$) هیچ پیک تبلوری دیده نشده است. پلی لاکتیک اسید به دلیل ساختار خاص زنجیر آن، سرعت تبلور کمی داد و در سرعت سرمایش اعمال شده زنجیرهای پلیمری فرصت منظم شدن و تشکیل بلور را پیدا نمی‌کنند. با افزودن نانوصفحه‌های گرافن به پلی لاکتیک اسید به مقدار ۱٪ وزنی و بیشتر، پیک مربوط به تبلور در منحنی مشاهده شد و مساحت زیر پیک تبلور افزایش یافت که به دلیل افزایش هسته‌گذاری ناهمگن و در نتیجه آن القای تبلور با نانوذرات گرافن موجود در پلی لاکتیک اسید خالص است. مراکز هسته‌زای اضافی از قرار گرفتن زنجیرهای پلی لاکتیک اسید روی سطح گرافن به وجود می‌آیند. بنابراین، زنجیرهای پلیمری روی سطح پُرکننده جذب می‌شوند و چگالی هسته‌زایی و در نتیجه درصد تبلور افزایش می‌یابد [۲۷]. با توجه به جدول ۱، دماهای تبلور برای نمونه‌های حاوی نانوصفحه‌های گرافن مشاهده شد که با توجه به نبود این دما برای پلی لاکتیک اسید خالص (با توجه به شرایط آزمون DSC) می‌توان عنوان کرد که شروع تبلور در دماهای بیشتر اتفاق می‌افتد.

با محاسبه درصد بلورینگی (از روی منحنی گرمایش مجدد) مشخص شد، پس از افزودن نانوصفحه‌ها به‌ویژه در مقادیر زیاد درصد

بلورینگی افزایش پیدا کرد. این پدیده را می‌توان به اثر هسته‌گذاری نانوصفحه‌های گرافن نسبت داد. به‌عنوان مثال، درصد بلورینگی برای پلی لاکتیک اسید خالص برابر ۲۸/۳۴٪ و برای نانوکامپوزیت ۳٪ وزنی ۳۳/۹۴٪ مشاهده شد. نکته گفتنی دیگر در این شکل، پیک‌های تبلور سرد است. به‌نظر می‌رسد، در مرحله گرمایش مجدد با افزایش درصد نانوغرافن، مساحت پیک مربوط به تبلور سرد (ΔH_{cc}) که معمولاً بیانگر رشد بلورهای ناقص تشکیل شده یا تشکیل بلورهای جدید در مرحله سرمایش است، کاهش یافته است. همچنین، درصد بلورینگی سرد (X_{cc}) در نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلی لاکتیک اسید خالص کمتر شده است. همان‌طور که در گزارش‌ها آمده است، اگر رشد بلورها به‌طور کامل باشد، پیک مربوط به تبلور سرد مشاهده نمی‌شود. به‌نظر می‌رسد، وجود پیک تبلور سرد به دلیل پراکنش ناهمگن و تجمع و کلوخه شدن نانوصفحه‌ها و هسته‌گذاری نامناسب باشد.

در مرحله گرمایش مجدد، پیک دوگانه ذوب مشاهده شد که این حالت را به وجود ساختارهای بلوری چندگانه نسبت می‌دهند. معمولاً ساختار بلوری پلی لاکتیک اسید در دو شکل α و β ظاهر می‌شود. نحوه تشکیل ساختار β معمولاً با کشیده شدن ساختار α در نسبت زیاد و دماهای زیاد انجام می‌شود و ساختار حاصل معمولاً دمای ذوب کمتری را نشان می‌دهد. دمای ذوب این ساختار 10°C کمتر از ساختار α فاست که حاکی از پایداری گرمایی کمتر است [۱]. سلول واحد راست‌گوشه در ساختار α دارای ابعاد a ، b و c به ترتیب $10/70$ ، $6/12$ و $26/94 \text{ \AA}$ است و در ساختار β دارای ابعاد a ، b و c به ترتیب $10/31$ ، $18/21$ و $9 \text{ \AA}$ است [۲۸، ۲۹]. در این مطالعه پیک ذوب کمتر مربوط به ذوب لایه دوم که نازک‌تر است. بلورهای (β)، در حالی که پیک‌های موجود در دمای بیشتر به دلیل ذوب لایه‌های ضخیم‌تر است. با توجه به جدول ۱ دمای ذوب β برای پلی لاکتیک اسید خالص برابر $148/7^\circ\text{C}$ و دمای

جدول ۱- نتایج آزمون DSC برای نمونه پلی لاکتیک اسید خالص و نانوکامپوزیت‌ها.

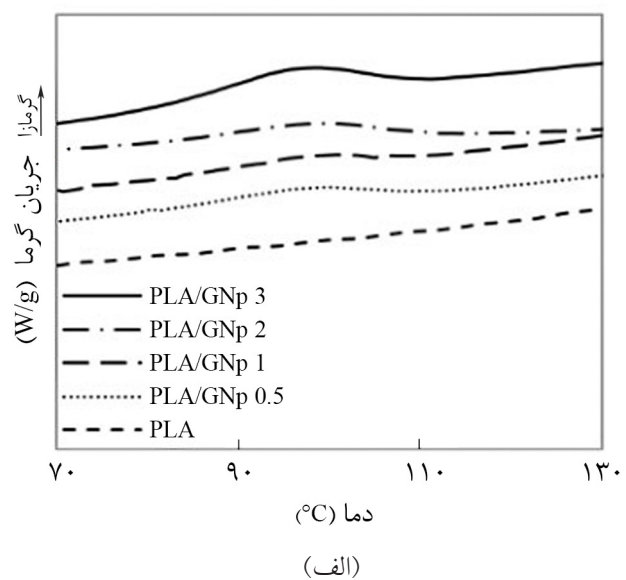
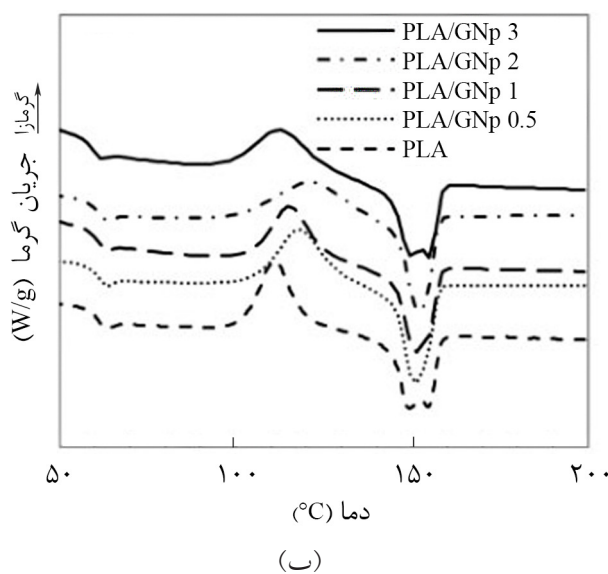
نمونه	مشخصه	PLA	PLA/GNp 0.5	PLA/GNp 1	PLA/GNp 2	PLA/GNp 3
سرمایش	T_c ($^\circ\text{C}$)	—	—	۹۷/۹	۹۹	۹۹/۴
گرمایش مجدد	T_{cc} ($^\circ\text{C}$)	۱۱۱	۱۱۷/۹	۱۱۴/۹	۱۲۰/۸	۱۱۲/۶
	ΔH_{cc} (J/g)	۲۸/۴	۲۶/۱	۲۲/۳	۲۰/۱	۲۰/۸
	X_{cc} (%)	۳۰/۵	۲۸/۲	۲۴/۲	۲۱/۹	۲۳/۱
	$T_m\beta$ ($^\circ\text{C}$)	۱۴۸/۷	—	—	—	۱۴۹/۴
	$T_m\alpha$ ($^\circ\text{C}$)	۱۵۴/۶	۱۵۰/۹	۱۵۰/۹	۱۵۱/۹	۱۵۴/۸
	ΔH_m (J/g)	۲۵/۸	۲۸/۷	۲۸/۲	۲۹/۸	۳۰/۶
	X_m (%)	۲۸/۳	۳۰/۴	۳۰/۹	۳۲/۷	۳۳/۹

بلورهاست. رشد آهسته مدول در این مرحله به سبب کوچک بودن کسر حجمی بلورهاست. در مرحله چهارم که دومین رشد مدول شروع شده و به مقدار نهایی می‌رسد، درصد حجمی بلورها افزایش یافته و تجمع بلورها مشاهده می‌شود. مذاب مانند ژل رفتار کرده و موجب افزایش در مدول می‌شود. زمانی که رشد نهایی آغاز می‌شود، زمان القای تبلور نامیده می‌شود و بیانگر فرایند تبلور است [۱۶]. Nobile و همکاران [۳۰] زمان القای تبلور را زمانی می‌دانند که مدول ذخیره ۵٪ افزایش یابد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در پلی‌لاکتیک اسید خالص مدول ذخیره با زمان تغییری نکرده و روند ثابتی داشته است. این موضوع نشان می‌دهد، پلی‌لاکتیک اسید سرعت تبلور کمی دارد و به سختی بلور می‌شود که این مسئله با آزمون DSC نیز ثابت شد. با افزودن نانوصفحه‌های گرافن، تغییرات مدول ذخیره نسبت به زمان در مقایسه با پلی‌لاکتیک اسید خالص افزایش یافته است. روند افزایش برای مدول با افزایش درصد نانوذرات متناسب بود، به جز اینکه افزایش مدول برای نانوکامپوزیت ۵٪/۰ بیشتر از نانوکامپوزیت ۱٪ است که ممکن است، به خطای آزمایش یا عدم حساسیت به این غلظت از نانوذرات مربوط باشد. در حالی که با افزودن ۲٪ وزنی نانوغرافن، مدول ذخیره سریع‌تر رشد می‌کند. بدین ترتیب در نانوکامپوزیت ۳٪ وزنی بیشترین تغییرات مدول نسبت به زمان مشاهده می‌شود. مدول ذخیره به تغییرات ساختاری در پلیمر بسیار حساس است. به نظر می‌رسد، سطح نانوغرافن به اندازه کافی زیاد است تا تماس کافی با زنجیرهای پلی‌لاکتیک اسید برقرار کند. مراکز هسته‌زای اضافی از قرارگرفتن زنجیرهای پلی‌لاکتیک اسید روی سطح گرافن به وجود می‌آیند و بنابراین زنجیرهای پلیمری روی

ذوب α برابر $154/61^{\circ}\text{C}$ مشاهده می‌شود. این در حالی است که پیک ذوب β فقط برای نانوکامپوزیت ۳٪ وزنی مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد، با افزایش نانوذرات به ۳٪ وزنی تشکیل بلورهای β راحت‌تر بوده و در دمانگاشت‌ها مشخص‌تر می‌شوند.

آزمون‌های رئولوژی

برای بررسی رفتار تبلور هم‌دمای پلی‌لاکتیک اسید و نانوکامپوزیت‌های آن، در دو حالت بدون اعمال برش (ساکن) و همراه با پیش‌برش، از نمونه‌ها آزمون رئولوژی به عمل آمد. افزون بر این، اثر مدت زمان پیش‌برش نیز در نظر گرفته شد. شکل ۴ تغییرات مدول ذخیره برحسب زمان آزمون را برای پلی‌لاکتیک اسید و نانوکامپوزیت‌های آن در دمای 135°C در حالت ساکن و بدون پیش‌برش نشان می‌دهد. دمای 135°C به این دلیل انتخاب شد تا به اندازه کافی نزدیک دمای تبلور باشد و از طرف دیگر از سفت شدن زنجیرها به حد کافی دور بوده تا آزمون رئولوژی میسر باشد. در اینجا نمودار رئولوژی را می‌توان به چهار بخش تقسیم کرد. در مرحله اول زمان برای تشکیل هسته کافی نیست و هسته‌ها تازه شروع به نمایان شدن می‌کنند که به زمان نهفتگی (incubation time) موسوم است. مرحله دوم از انتهای مرحله اول شروع شده و تا اولین نقطه عطف ادامه دارد. در این مرحله، افزایش مدول مشاهده می‌شود و هسته‌ها پدیدار می‌شوند. فرایند هسته‌گذاری در اینجا مانند ایجاد شبکه است و سبب افزایش مدول می‌شود. زمان این مرحله به زمان هسته‌گذاری مشهور است. مرحله سوم بین دو نقطه عطف قرار دارد که مدول به مقدار ثابتی می‌رسد و نشان‌دهنده رشد



شکل ۳- دمانگاشت نمونه‌ها: (الف) مرحله سرمایش و (ب) مرحله گرمایش مجدد.

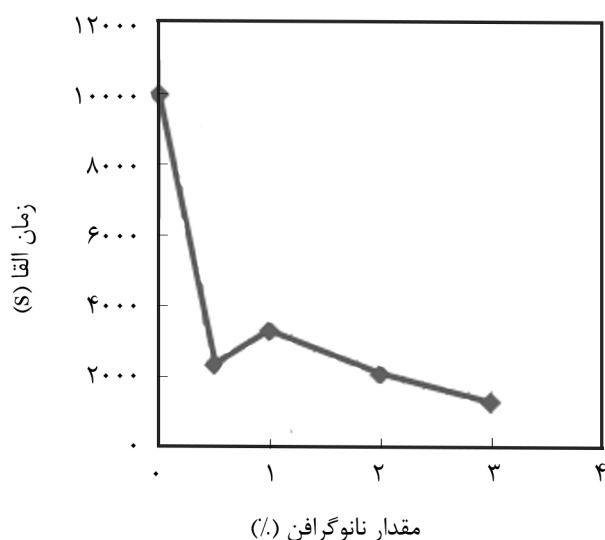
نتایج نشان داد، رفتار تبلور از جمله زمان القای تبلور نانوکامپوزیت‌های حاوی درصد‌های کم نانو زیر پیش‌برش‌های مختلف تغییر چندانی نکرده و تقریباً ثابت بوده است. می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کرد که 0.5% وزنی نانوگرافن به حد کافی نبوده که بتواند همراه با جریان برشی موجب بهبود تبلور شود. این روند در درصد‌های زیاد مشاهده نشد که به‌عنوان نمونه در **شکل ۶** تغییرات مدول ذخیره برحسب زمان برای نانوکامپوزیت حاوی 3% وزنی در سرعت‌های برش متفاوت آورده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، جریان برشی سبب افزایش سرعت تغییرات مدول و کاهش زمان القای تبلور شده است. با افزایش سرعت پیش‌برش از 1 s^{-1} تا 5 s^{-1} مدول ذخیره نسبت به حالت بدون برش آن افزایش یافته است، در حالی که با افزایش سرعت برش به مقادیر بیشتر، $1/1$ و $1/8\text{ s}^{-1}$ روند معکوسی مشاهده شده است. در سرعت برش 5 s^{-1} مدول ذخیره سریع‌تر افزایش یافته است. به‌نظر می‌رسد، پیش‌برش 5 s^{-1} بهترین اثر را روی رفتار تبلور نانوکامپوزیت 3% وزنی داشته است.

برای بررسی دقیق‌تر در **شکل ۷**، تغییرات زمان القای تبلور برحسب سرعت برش برای نانوکامپوزیت‌های ۱، ۲ و 3% وزنی در دمای 135°C نشان داده شده است. مشاهده شد، در هر سه نانوکامپوزیت با افزایش سرعت برش تا مقدار معینی، زمان القای تبلور کاهش یافته است. در حالی که با افزایش سرعت برش از حدی بیشتر، زمان القای تبلور روند افزایشی داشته و سپس به مقدار ثابتی رسیده است. در نانوکامپوزیت 3% وزنی پیش از اعمال پیش‌برش، زمان القای تبلور 1300 s بوده است. مشاهده می‌شود، با اعمال پیش‌برش 5 s^{-1} زمان القای تبلور آن

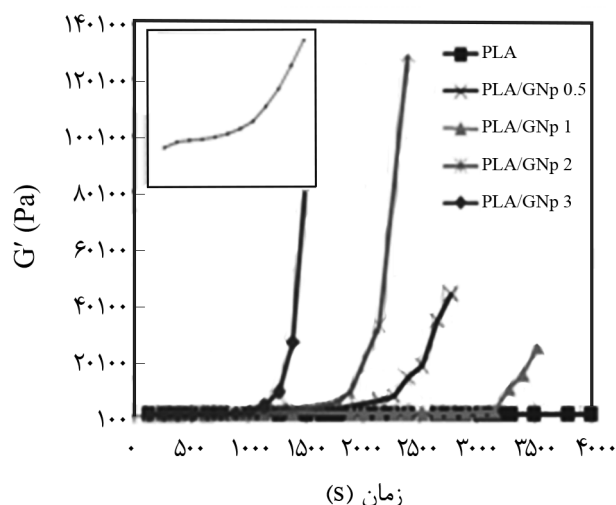
سطح پرکننده جذب می‌شوند و چگالی هسته‌زایی و در نتیجه درصد بلورینگی افزایش می‌یابد.

شکل ۵ تغییرات زمان القای تبلور را برحسب غلظت نانوگرافن در شرایط بدون اعمال پیش‌برش در دمای 135°C نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، با افزایش درصد نانوگرافن، زمان شروع القای تبلور کاهش یافته است. این کاهش بدین‌معناست که نانوصفحه‌ها به‌عنوان عامل هسته‌ساز ناهمگن عمل کرده و قابلیت افزایش هسته‌زایی را دارند که در نهایت به کاهش زمان القای تبلور منجر شده است. نانوکامپوزیت 1% وزنی دارای زمان القای تبلور 3300 s بوده و با افزایش درصد نانوگرافن به ۲ و 3% وزنی، زمان شروع تبلور به ترتیب به 2100 s و 1300 s کاهش یافته است. همچنین دیده شد، زمان القای تبلور در نانوکامپوزیت 0.5% وزنی کمتر از نانوکامپوزیت 1% وزنی بوده است. دلیل آن را می‌توان نزدیک‌بودن این دو مقدار دانست. در واقع مقدار نانوگرافن در این دو نانوکامپوزیت ممکن است، به حد کافی زیاد نباشد که بتواند سطح بستر پلیمری را بپوشاند. می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کرد که نانوگرافن در درصد‌های زیاد اثر بیشتری بر رفتار تبلور پلی لاکتیک اسید از جمله کاهش زمان القای تبلور داشته است.

برای بررسی اثر پیش‌برش بر رفتار تبلور پلی لاکتیک اسید و نانوکامپوزیت‌های آن، سرعت‌های برش مختلف 0.1 ، 0.3 ، 0.5 ، 1 و 8 s^{-1} در زمان 60 s در دمای ذوب 200°C بر نمونه اعمال و تغییرات مدول ذخیره برحسب زمان در دمای 135°C بررسی شد. یادآور می‌شود، عملیات سرمایش از دمای 200°C به 135°C در مدت زمان اندکی انجام شده و از تبلور در این بازه به علت سرعت زیاد دستگاه چشم‌پوشی می‌شود.



شکل ۵- زمان القای تبلور برحسب غلظت نانوگرافن در نمونه‌ها بدون اعمال پیش‌برش در دمای 135°C .



شکل ۴- تغییرات مدول ذخیره نمونه‌ها برحسب زمان بدون اعمال پیش‌برش در دمای 135°C .

افزایش می‌یابد و سپس در سرعت‌های برش بیشتر روند عکس می‌شود. به‌نظر می‌رسد، در سرعت‌های برش زیاد $1/1$ و $1/8 \text{ s}^{-1}$ ، جهت‌یافتگی کاهش یافته و بی‌نظمی افزایش می‌یابد. همچنین ممکن است، در سرعت‌های برش زیاد پیوندهای بین پلی لاکتیک اسید و گرافن از بین برود و توزیع ناهمگن نانوصفحه‌ها وجود داشته باشد. بسته به شدت برش، جریان می‌تواند نقش سازنده یا مخرب را برای تبلور ایفا کند. در سرعت‌های برش زیاد، جریان می‌تواند بخش‌ها و زنجیرها را از لایه‌ها بیرون بکشد و سبب به تأخیرانداختن تبلور شود. همچنین، کاهش تبلور در سرعت‌های برش زیاد را می‌توان به کوچک‌بودن کسر حجمی بلورهای القا شده به‌وسیله جریان‌های شدید دانست [۱۶].

Zhong و همکاران [۲۴] با بررسی اثر سرعت و زمان برش بر رفتار تبلور هم‌دمای پلی لاکتیک اسید به این نتیجه رسیدند که با افزایش سرعت برش به 1 ، 5 و 10 s^{-1} رشد تغییرات مدول ذخیره افزایش یافته و زمان القای تبلور کاهش یافته است که این موضع بیانگر افزایش سرعت تبلور است. پژوهشگران با استفاده از میکروسکوپ نوری افزایش هسته‌گذاری و افزایش تعداد گویچه‌ها را با اعمال برش مشاهده کردند. زنجیرهای بزرگ مولکول‌ها در جهت جریان آرایش یافته و تشکیل رشته‌های لیف‌گونه داده‌اند که می‌توانند مثل هسته‌گذاری اولیه برای تبلور رفتار کنند. نتایج مشابهی برای اثر نانوذرات و اعمال جریان بر رفتار تبلور گزارش شده است که به‌عنوان مثال می‌توان به کار Tang و همکاران [۲۷] اشاره کرد. آن‌ها گزارش کردند، اثر هم‌افزایی جریان برشی و نانولوله کربن روی تبلور ناهم‌دمای پلی لاکتیک اسید می‌تواند وجود داشته باشد. آن‌ها درصد بلورینگی پلی لاکتیک اسید را 1% گزارش کردند که با افزودن 0.1% وزنی نانولوله کربن، درصد بلورینگی به 11% افزایش می‌یابد و دلیل آن را داشتن خاصیت هسته‌زایی قوی نانولوله کربن دانسته‌اند. این درحالی است که درصد بلورینگی پلی لاکتیک اسید با جریان برشی فقط 5% بوده است. با وجود دو عامل جریان و نانوذرات، مقدار بلورینگی 19% گزارش شد که به اثر هم‌افزایی جریان برشی و نانولوله کربن روی تبلور نسبت دادند.

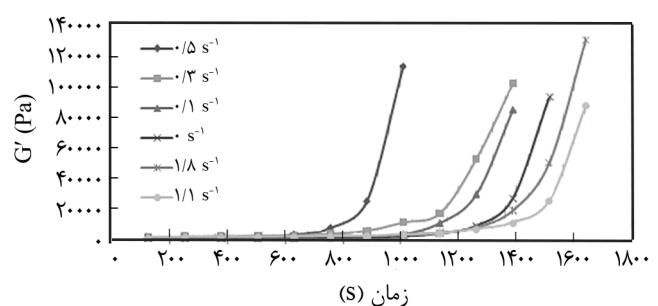
افزون بر عواملی که تاکنون بیان شد (اثر نانوذرات و اعمال پیش‌برش) مدت زمان اعمال جریان برشی نیز به‌عنوان عامل اثرگذار بررسی شد. برای این کار نانوکامپوزیت حاوی 3% وزنی در مدت زمان‌های 60 ، 300 و 600 s در سرعت برش $1/8 \text{ s}^{-1}$ بررسی شد.

در شکل ۸ تغییرات زمان القای تبلور برحسب مدت زمان برش در نانوکامپوزیت برپایه پلی لاکتیک اسید با 3% وزنی نانوگرافن نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان برش از 60 به 300 و 600 s زمان القای تبلور کاهش یافته است. بنابراین می‌توان

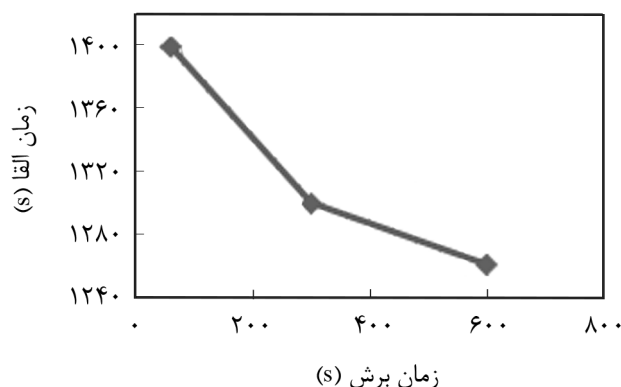
به 850 s کاهش یافته است. با افزایش مقدار پیش‌برش به مقادیر بیشتر $1/1$ و $1/8 \text{ s}^{-1}$ زمان القای تبلور به مقدار 1400 s افزایش می‌یابد. در نانوکامپوزیت 2% وزنی تا سرعت برش 0.3 s^{-1} زمان القای تبلور کاهش و پس از آن افزایش یافته است. در حالت بدون برش زمان القای تبلور 2100 s بوده و در سرعت برش 0.3 s^{-1} مقدار آن به 1900 s کاهش یافته است. همچنین، در نانوکامپوزیت 1% وزنی، در حالت بدون برش زمان القای تبلور 3330 s بوده که با افزایش پیش‌برش تا مقدار 0.1 s^{-1} زمان القای تبلور به 2645 s کاهش یافته است.

می‌توان نتیجه گرفت، با افزایش درصد نانوصفحه‌های گرافن شدت پیش‌برش اعمالی که کمترین زمان القا را ایجاد می‌کند، افزایش پیدا کرده است. زیرا در نانوکامپوزیت با درصد زیاد نانوگرافن، نانوکامپوزیت پیوندهای بیشتری دارد و بنابراین سرعت برش در بازه بیشتری سبب بهبود رفتار تبلور و کاهش زمان القا می‌شود. در این مطالعه مشاهده شد که سرعت برش 0.1 ، 0.3 و 0.5 s^{-1} به ترتیب برای نانوکامپوزیت‌های 1 ، 2 و 3% وزنی بهترین مقدار برش از نظر کمترین زمان القای تبلور است.

کاهش زمان القای تبلور به معنای تشکیل هسته‌های اضافی است که با جریان برشی فعال شده‌اند [۲۴]. عنوان شده است که در اثر جریان برشی، بین زنجیرها گره‌خوردگی ایجاد شده که همین گره‌خوردگی‌ها هسته ابتدایی بلور را تشکیل می‌دهند و چگالی هسته‌زایی افزایش می‌یابد. اگر جریان برشی سازنده باشد، به‌عنوان عامل هسته‌سازی همگن عمل کرده و موجب جهت‌گیری زنجیرها و افزایش درصد بلورینگی می‌شود. افزون بر این، جریان برشی بر شکل‌شناسی تبلور و سرعت تبلور نیز اثر دارد. در نمونه‌های نانوکامپوزیتی با اعمال جریان برشی دو نوع محل هسته‌زایی شامل هسته‌زایی ناهمگن به واسطه سطح نانوذرات و دیگری هسته‌زایی همگن به واسطه برش در جهت ایجاد نظم به‌وجود می‌آید. در سرعت‌های برش کم درصد بلورینگی



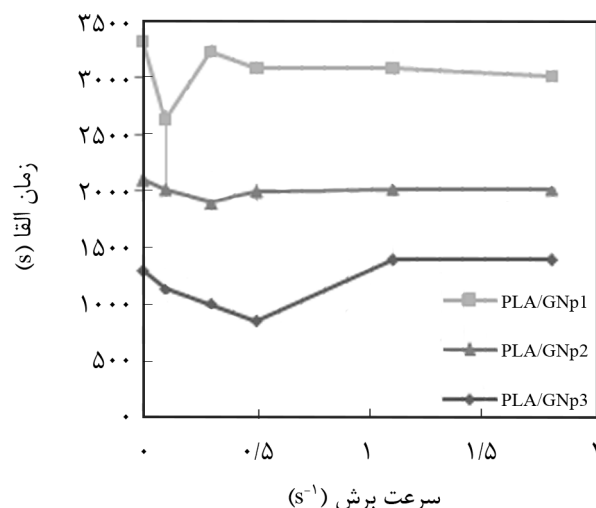
شکل ۶- تغییرات مدول ذخیره برحسب زمان برای نانوکامپوزیت برپایه پلی لاکتیک اسید با 3% وزنی نانوگرافن در سرعت‌های برش مختلف در دمای 135°C .



شکل ۸- تغییرات زمان القای تبلور برحسب زمان برش در نانوکامپوزیت برپایه پلی لاکتیک اسید و ۳٪ وزنی نانوغرافن با اعمال پیش‌برش $1/8 \text{ s}^{-1}$ در دمای 135°C .

از نمونه‌های خارج شده از دستگاه رثومتر آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی انجام شد که نتایج برای نمونه حاوی ۳٪ وزنی نانوغرافن در **جدول ۲** آمده است.

همان‌طور که از نتایج جدول مشخص است، در مرحله سرمایش آزمون DSC، اعمال پیش‌برش تغییرات محسوس و معنی‌داری بر دمای تبلور نگذاشته است. در مرحله گرمایش مجدد با پیش‌برش 1 s^{-1} ۰/۱ درصد بلورینگی به ۳۳/۸۰٪ و برای جریان برش $1/8 \text{ s}^{-1}$ ۰/۵ درصد بلورینگی به مقدار ۳۵/۲۳٪ افزایش یافته است. اما، در سرعت برش $1/8 \text{ s}^{-1}$ ۱ درصد بلورینگی به مقدار ۳۲/۰۳٪ کاهش یافته است. افزون بر این در مرحله گرمایش مجدد پیک‌های ذوب دوگانه با اعمال برش برای نانوکامپوزیت مشاهده شده است که مقادیر آن در جدول ۲ آمده است. به نظر می‌رسد، با افزایش نانوذرات و زیر جریان برشی



شکل ۷- تغییرات زمان القای تبلور برحسب سرعت برش در نانوکامپوزیت با ۲، ۱ و ۳٪ وزنی نانوغرافن در دمای 135°C .

نتیجه گرفت، اعمال پیش‌برش در مدت زمان‌های طولانی‌تر سبب ایجاد گره‌خوردگی و تشکیل هسته شده در نتیجه زنجیرها فرصت جهت‌گیری داشته و سرعت تبلور افزایش می‌یابد.

Zhong و همکاران [۲۴] نیز به نتیجه مشابهی دست یافتند. آن‌ها با بررسی مدت زمان برش از ۲ s تا ۶۰ s در سرعت‌های برش ۱، ۵ و 10 s^{-1} روی پلی لاکتیک اسید، به این نتیجه رسیدند که در هر یک از سرعت‌های برش، افزایش مدت زمان برش سبب افزایش رشد تغییرات مدول ذخیره و کاهش زمان القای تبلور می‌شود.

بلورینگی نانوکامپوزیت پس از اعمال برش

برای بررسی بلورینگی نانوکامپوزیت پس از اعمال برش، روی تعدادی

جدول ۲- نتایج DSC پس از اعمال برش برای نانوکامپوزیت بر پایه پلی لاکتیک اسید با ۳٪ وزنی نانوغرافن در سرعت‌های برش و زمان‌های مختلف.

۳۰۰ S	۶۰ S			مشخصه	نمونه
	$1/8 \text{ s}^{-1}$	$0/5 \text{ s}^{-1}$	$0/1 \text{ s}^{-1}$		
۹۷/۹	۹۷/۶	۹۷/۶	۹۷/۴	$T_c (^\circ\text{C})$	سرمایش
۱۰۹/۸	۱۱۳	۱۱۲/۲	۱۱۴/۲	$T_{cc} (^\circ\text{C})$	گرمایش مجدد
۲۱/۸	۲۲/۷	۲۰	۲۱/۹	$\Delta H_{cc} (\text{J/g})$	
۲۴/۱	۲۵/۱	۲۲/۲	۲۴/۳	$X_{cc} (\%)$	
۱۴۹	۱۵۰/۹	۱۴۹/۹	۱۵۰	$T_m\beta (^\circ\text{C})$	
۱۵۵/۸	۱۵۶/۴	۱۵۴/۸	۱۵۴/۹	$T_m\alpha (^\circ\text{C})$	
۳۲/۵	۲۸/۹	۳۱/۸	۳۰/۵	$\Delta H_m (\text{J/g})$	
۳۶	۳۲	۳۵/۲	۳۳/۸	$X_m (\%)$	

در مرحله بعد، رفتار تبلور نانوکامپوزیت پس از اعمال پیش‌برش بررسی شد. با انجام آزمون رئومتر و اعمال سرعت‌های برش ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۱/۱ و $1/8 s^{-1}$ به مدت ۶۰ s در دمای ذوب $200^{\circ}C$ و سردکردن تا نزدیک دمای تبلور $135^{\circ}C$ به سرعت تغییرات مدول ذخیره بررسی شد. نتایج نشان داد، در حالت بدون اعمال پیش‌برش، با افزایش درصد نانوگرافن از ۱٪ تا ۳٪ وزنی، زمان القای تبلور کاهش یافته است. بررسی زمان القای تبلور در نانوکامپوزیت‌های ۱، ۲ و ۳٪ وزنی نشان داد، افزایش شدت پیش‌برش ابتدا سبب کاهش زمان القای تبلور و سپس سبب افزایش آن و رسیدن به مقدار ثابت می‌شود. اما در نانوکامپوزیت ۵/۰٪ وزنی شدت پیش‌برش اثر چندانی بر زمان القای تبلور نداشته است. همچنین با اعمال پیش‌برش بر پلی‌لاکتیک اسید خالص، رفتار تبلور آن نسبت به حالت بدون برش تغییر چندانی نکرده است. این موضوع به سبب سرعت کم تبلور در پلی‌لاکتیک اسید است. از بحث مزبور نتیجه‌گیری شد که سرعت‌های برش ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵ و $1/8 s^{-1}$ به ترتیب برای نانوکامپوزیت‌های ۱، ۲ و ۳٪ وزنی بهترین مقدار برش از نظر کمترین زمان القای تبلور است. همچنین، افزایش زمان برش در نانوکامپوزیت ۳٪ وزنی در سرعت برش $1/8 s^{-1}$ از ۶۰ s به ۳۰۰ s و ۶۰۰ s باعث کاهش زمان القای تبلور می‌شود.

تطابق نتایج آزمون رئولوژی با آزمون DSC ثابت می‌کند که اعمال پیش‌برش تا مقدار معینی به‌ویژه در درصدهای زیاد نانوگرافن، سبب بهبود رفتار تبلور پلی‌لاکتیک اسید از جمله کاهش زمان القای تبلور و افزایش درصد بلورینگی می‌شود. اما افزایش سرعت برش بیشتر از مقدار معینی که پیش‌تر بیان شد، اثر معکوسی دارد. همچنین نتایج نشان داد، در حالت بدون اعمال پیش‌برش، با افزایش درصد نانوگرافن از ۱٪ تا ۳٪ وزنی، رفتار تبلور بهبود یافته و زمان القای تبلور کاهش یافته است.

مراجع

1. Saeidlou S., Huneault M.A., Li H., and Park C.B., Poly(lactic acid) Crystallization, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1657-1677, 2012.
2. Garlotta D., A Literature Review of Poly(lactic acid), *J. Polym. Env.*, **9**, 63-84, 2001.
3. Manafi P., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., and Ehsaninamin P., Effect of Graphene Nanoplatelets on Crystallization Kinetics of Poly(lactic acid), *Soft Mater.*, **12**, 433-444, 2014.
4. Raquez J.M., Habibi Y., Murariu M., and Dubois P., Polylactide (PLA)-based Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1504-1542, 2013.
5. Terrones M., Martín O., González M., Pozuelo J., Serrano B., Cabanelas J.C., Vega-Díaz S.M., and Baselga J., Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges, *Adv. Mater.*, **23**, 5302-5310, 2011.
6. Acik M. and Chabal Y.J., Nature of Graphene Edges: A Review, *Japan. J. Appl. Phys.*, **50**, 070101, 2011.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، رفتار تبلور هم‌دمای پلی‌لاکتیک اسید در مجاورت نانوذرات گرافن در حالت بدون برش و با برش در مدت زمان معین مطالعه شد. نانوکامپوزیت مطالعه شده به روش اختلاط مذاب در درصدهای ۰/۵، ۱، ۲ و ۳٪ وزنی تهیه شد. آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد، با اضافه کردن نانوذرات گرافن سطح همچنین، شکست از حالت صاف و نرم خارج شده و به حالت شکننده درآمده است. پراکندگی یکنواخت گرافن در بستر پلی‌لاکتیک اسید مشاهده شد. نتایج آزمون DSC برای پلی‌لاکتیک اسید و نانوکامپوزیت‌های آن پیش و پس از اعمال برش بررسی شد. پلی‌لاکتیک اسید در آزمون DSC در مرحله سرمایش با سرعت $10^{\circ}C/min$ پیک تبلوری نشان نداده است. در حالی که با افزودن نانوگرافن، مساحت پیک تبلور و درصد بلورینگی افزایش یافته است.

7. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., and Ruoff R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.*, **22**, 3906-3924, 2010.
8. Lee C., Wei X., Kysar J.W., and Hone J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, **321**, 385-388, 2008.
9. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., and Lau C.N., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano letters*, **8**, 902-907, 2008.
10. Du X., Skachko I., Barker A., and Andrei E.Y., Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene, *Nature Nanotechnol.*, **3**, 491-495, 2008.
11. Boutaous M.h., Bourgin P., and Zinet M., Thermally and Flow Induced Crystallization of Polymers at Low Shear Rate, *J. Non-Newton. Fluid Mechanic.*, **165**, 227-237, 2010.
12. Bashir Z., Odell J., and Keller A., Stiff and Strong Polyethylene with Shish Kebab Morphology by Continuous Melt Extrusion, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3993-4002, 1986.
13. Keller A. and Kolnaar H., *Flow Induced Orientation and Structure Formation*, VCH, New York, **18**, 1997.
14. Eder G. and Janeschitz-Kriegl H., Crystallization, *Mater. Sci., Technol.*, **18**, 269-342, 1997.
15. Kornfield J.A., Kumaraswamy G., and Issaian A.M., Recent Advances in Understanding Flow Effects on Polymer Crystallization, *Indust. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6383-6392, 2002.
16. Yang I.K. and Wu C.H., Real-time SAXS Measurements and Rheological Behavior of Poly(lactic acid) Crystallization under Continuous Shear Flow, *J. Polym. Res.*, **21**, 1-14, 2014.
17. Seki M., Thurman D.W., Oberhauser J.P., and Kornfield J.A., Shear-mediated Crystallization of Isotactic Polypropylene: The Role of Long Chain-Long Chain Overlap, *Macromolecules*, **35**, 2583-2594, 2002.
18. Vleeshouwers S. and Meijer H.E., A Rheological Study of Shear Induced Crystallization, *Rheologica Acta*, **35**, 391-399, 1996.
19. Kelarakis A., Yoon K., Sics I., Somani R.H., Chen X., Hsiao B.S., and Chu B., Shear-Induced Orientation and Structure Development in Isotactic Polypropylene Melt Containing Modified Carbon Nanofibers, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **45**, 247-261, 2006.
20. Xu J.Z., Chen T., Yang C. L., Li Z.M., Mao Y.M., Zeng B.Q., and Hsiao B.S., Isothermal Crystallization of Poly(L-lactide) Induced by Graphene Nanosheets and Carbon Nanotubes: A Comparative Study, *Macromolecules*, **43**, 5000-5008, 2010.
21. Azzurri F. and Alfonso G.C., Lifetime of Shear-Induced Crystal Nucleation Precursors, *Macromolecules*, **38**, 1723-1728, 2005.
22. Li X.J., Li Z.M., Zhong G.J., and Li L.B., Steady-shear-induced Isothermal Crystallization of Poly(L-lactide)(PLLA), *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **47**, 511-522, 2008.
23. van Meerveld J., Peters G.W., and Hütter M., Towards a Rheological Classification of Flow Induced Crystallization Experiments of Polymer Melts, *Rheologica Acta*, **44**, 119-134, 2004.
24. Zhong Y., Fang H., Zhang Y., Wang Z., Yang J., and Wang Z., Rheologically Determined Critical Shear Rates for Shear-Induced Nucleation Rate Enhancements of Poly(lactic acid), *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **1**, 663-672, 2013.
25. Kim I.H. and Jeong Y.G., Polylactide/Exfoliated Graphite Nanocomposites with Enhanced Thermal Stability, Mechanical Modulus, and Electrical Conductivity, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **48**, 850-858, 2010.
26. Wu D., Cheng Y., Feng S., Yao Z., and Zhang M., Crystallization Behavior of Polylactide/Graphene Composites, *Indust. Eng. Chem. Res.*, **52**, 6731-6739, 2013.
27. Tang H., Chen J.B., Wang Y., Xu J.Z., Hsiao B.S., Zhong G.J., and Li Z.M., Shear Flow and Carbon Nanotubes Synergistically Induced Nonisothermal Crystallization of Poly(lactic acid) and Its Application in Injection Molding, *Biomacromolecules*, **13**, 3858-3867, 2012.
28. Marega C., Marigo A., Di Noto V., Zannetti R., Martorana A., and Paganetto G., Structure and Crystallization Kinetics of Poly(L-lactic acid), *Die Makromolekulare Chemie*, **193**, 1599-1606, 1992.
29. De Rosa C. and Auriemma F., *Crystals and Crystallinity in Polymers: Diffraction Analysis of Ordered and Disordered Crystals*, John Wiley and Sons, London, Chapt. 3, 2013.
30. Nobile M., Bove L., Somma E., Kruszelnicka I., and Sterzynski T., Rheological and Structure Investigation of Shear-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 153-162, 2005.