

Effect of Trifluoropropyl-POSS Nanoparticles on the Morphology, Crystallization Behavior, Rheological and Mechanical Properties of PLA/PBAT Blends

Masoumeh Beig Mohammadi and Jafar Khademzadeh Yeganeh*

Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Qom University of Technology,
Qom, 37195-1519, Iran

Received: 11 July 2026, accepted: 26 August 2026

ABSTRACT

Keywords:

PLA,
PBAT,
trifluoropropyl polyhedral
oligomeric silsesquioxane,
morphology,
toughening

Hypothesis: Poly(lactic acid) (PLA) is one of the most promising biodegradable polymers owing to its renewability, high mechanical strength, stiffness, and biocompatibility. However, its inherent brittleness considerably limits its engineering applications. Although blending PLA with poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is an effective strategy for improving toughness, the poor interfacial compatibility between the two polymers results in an unfavorable phase morphology and restricts the simultaneous enhancement of strength and toughness. It was hypothesized that trifluoropropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (F-POSS) nanoparticles by improving the blend morphology and interfacial adhesion, could enhance mechanical properties of PLA/PBAT blends.

Methods: PLA/PBAT blends with a weight ratio of 75/25 and nanocomposites containing 1, 3, and 5% (by wt) F-POSS nanoparticles were prepared by melt mixing. The phase morphology and nanoparticle localization were characterized by SEM and TEM, respectively. The rheological behavior was investigated by oscillatory rheometry, while crystallization behavior was studied using DSC. Tensile tests were performed to evaluate mechanical performance of the blends.

Findings: TEM observations revealed that F-POSS nanoparticles were predominantly localized in the PLA matrix, while a portion of the nanoparticles was also distributed at the PLA/PBAT interface. The incorporation of F-POSS significantly refined the PBAT dispersed phase, narrowed the particle size distribution, enhanced interfacial adhesion, and reduced the matrix ligament thickness (τ), with the lowest τ being obtained for the blend containing 3% (by wt) F-POSS. Rheological analysis indicated a lubrication effect of F-POSS at low nanoparticle loading, whereas nanoparticle aggregation became dominant at higher concentrations. The DSC results showed that low F-POSS contents shifted the cold crystallization temperature of PLA to lower values without significantly affecting its crystallinity. The blend containing 3% (by wt) F-POSS exhibited the most pronounced improvement in ductility and tensile toughness. It was observed that extensive shear yielding of the PLA matrix was primarily responsible for the remarkable toughening of the blend.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khademzadeh@qut.ac.ir

Please cite this article using:

Beig Mohammadi M. and Khademzadeh Yeganeh J., Effect of Trifluoropropyl-POSS Nanoparticles on the Morphology, Crystallization Behavior, Rheological and Mechanical Properties of PLA/PBAT Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 501-518, 2026.

اثر نانوذرات تری فلئوروپروپیل سیلیسکویی اکسان اولیگومری چندوجهی بر شکل شناسی، رفتار بلورش و خواص رئولوژیکی و مکانیکی آمیخته های PLA/PBAT

معصومه بیگ محمدی، جعفر خادمزاده یگانه*

قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۳۷۱۹۵-۱۵۱۹

دریافت: ۱۴۰۵/۴/۲۰، پذیرش: ۱۴۰۵/۶/۴

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هشتم، شماره ۶،

صفحه ۵۱۸-۵۰۱، ۱۴۰۴

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2026.35917.2473

چکیده

فرضیه: پلی (لاکتیک اسید) (PLA) به دلیل زیست تخریب پذیری، استحکام و سختی مناسب، یکی از امیدوارکننده ترین پلیمرهای زیست پایه به شمار می رود، اما تردی ذاتی آن کاربردهای مهندسی این پلیمر را محدود کرده است. اگرچه آمیخته سازی PLA با پلی (بوتیلن آدیپات-کو-ترفتالات) (PBAT) موجب افزایش چقرمگی می شود، ناسازگاری بین فاز و شکل شناسی نامناسب، دستیابی همزمان به استحکام و چقرمگی مطلوب را با محدودیت مواجه می کند. در این پژوهش فرض شد، نانوذرات تری فلئوروپروپیل سیلیسکویی اکسان اولیگومری چندوجهی (F-POSS) با بهبود شکل شناسی و افزایش چسبندگی بین فاز، بتوانند خواص مکانیکی آمیخته PLA/PBAT را بهبود بخشند.

روش ها: آمیخته PLA/PBAT با نسبت وزنی ۷۵/۲۵ و نمونه های دارای ۱، ۳ و ۵٪ وزنی نانوذرات F-POSS با روش اختلاط مذاب تهیه شدند. شکل شناسی و محل استقرار نانوذرات به ترتیب با میکروسکوپ های الکترونی پویشی و عبوری بررسی شد. رفتار رئولوژیکی با رئومتر نوسانی، رفتار بلورش با گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و خواص مکانیکی با آزمون کشش ارزیابی شد.

یافته ها: نتایج نشان داد، نانوذرات F-POSS به طور عمده در فاز PLA و بخشی نیز در فصل مشترک دو فاز استقرار یافته اند. وجود این نانوذرات موجب کاهش اندازه و یکنواخت تر شدن توزیع قطره های PBAT، افزایش چسبندگی بین فاز و کاهش ضخامت بند ماتریس (τ) شد؛ به طوری که نمونه دارای ۳٪ وزنی F-POSS کمترین مقدار τ را نشان داد. آزمون رئولوژی بیانگر اثر روان کنندگی F-POSS در غلظت های کم و تشکیل انبوهه نانوذرات در غلظت های بیشتر بود. نتایج DSC نشان داد، افزودن مقادیر کم F-POSS دمای بلورش سرد PLA را کاهش داده است، در حالی که درجه بلورینگی تغییر محسوسی نداشت. بیشترین بهبود خواص مکانیکی در نمونه دارای ۳٪ وزنی F-POSS مشاهده شد؛ به طوری که ازدیاد طول تا شکست و چقرمگی به طور شایان توجهی افزایش یافت. مشاهده شد، تسهیل تسلیم برشی گسترده در ماتریس PLA، مهم ترین سازوکار افزایش چقرمگی آمیخته به شمار می رود.

واژه های کلیدی

پلی (لاکتیک اسید)،

پلی (بوتیلن آدیپات-کو-

ترفتالات)،

تری فلئوروپروپیل

سیلیسکویی اکسان اولیگومری

چندوجهی،

شکل شناسی،

چقرمه سازی

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

khademzadeh@qut.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر، پلی(لاکتیک اسید) (PLA) به دلیل نگرانی‌های روزافزون زیست‌محیطی و توسعه مواد پایدار، به عنوان پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار، در حوزه‌های صنعتی و زیست‌پزشکی توجه گسترده‌ای را جلب کرده است [۱]. این پلیمر از ویژگی‌های مطلوبی نظیر تجدیدپذیری، استحکام و سختی مکانیکی زیاد، فرایندپذیری مناسب و شفافیت مطلوب برخوردار است [۲،۳]. از این رو، PLA در کاربردهای متنوعی از جمله سامانه‌های رهایش دارو، بخیه‌های جذب‌شدنی، داربست‌های مهندسی بافت، فیلم‌های کشاورزی، بسته‌بندی مواد غذایی، قطعات داخلی خودرو، چاپ سه‌بعدی و صنایع الکترونیک مورد توجه قرار گرفته است [۴]. با وجود این مزایا، ماهیت ذاتی تردی PLA و نیز ازدیاد طول تا شکست و مقاومت ضربه‌ای کم آن، کاربرد گسترده این پلیمر را در بسیاری از کاربردهای مهندسی محدود می‌کند [۵]. به همین دلیل، راهکارهای مختلفی برای افزایش چقرمگی این پلیمر ارائه شده است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به نرم‌سازی [۶]، کوپلیمر شدن [۷]، آمیخته‌سازی [۸] و بلورش فضاکمپلکس (stereocomplex) [۹] اشاره کرد.

در میان این روش‌ها، آمیخته‌سازی مذاب PLA با پلیمرهای انعطاف‌پذیر یا الاستومری، به دلیل سادگی فرایند، هزینه کم و امکان تولید در مقیاس صنعتی، یکی از مؤثرترین روش‌ها برای بهبود چقرمگی PLA به‌شمار می‌آید [۱۰]. در این راستا، پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌تخریب‌ناپذیر متعددی نظیر پلی(بوتیلن سوکسینات)-کو-آدیپات [PBSA] [۱۱]، لاستیک طبیعی (NR) [۱۲]، لاستیک طبیعی اپوکسید شده (ENR) [۱۳]، کوپلیمر پلی(اتیلن-کو-وینیل استات) (EVA) [۱۴]، پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) [۱۵]، روغن سویای پلیمر شده (PSO) [۱۶] و پلی(بوتیلن آدیپات)-کو-ترفتالات [PBAT] [۱۷] به‌عنوان عامل چقرمه‌کننده استفاده شده‌اند. در میان این مواد، پلی(بوتیلن آدیپات)-کو-ترفتالات (PBAT) به‌عنوان کوپلی‌استر پایه‌نفی و نیز کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر، به دلیل انعطاف‌پذیری بسیار زیاد، ازدیاد طول تا شکست حدود ۷۰٪ و مدول کشسانی کم، یکی از مناسب‌ترین گزینه‌ها برای افزایش چقرمگی PLA بدون کاهش قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری آن به‌شمار می‌رود. با وجود این، امتزاج‌ناپذیری ترمودینامیکی و چسبندگی ضعیف بین‌فازی میان PLA و PBAT موجب تشکیل شکل‌شناسی درشت‌مقیاس، کاهش انتقال تنش در فصل مشترک و در نهایت کاهش خواص مکانیکی، به‌ویژه استحکام کششی و مقاومت ضربه‌ای، می‌شود [۱۸]. بنابراین، استفاده از روش‌های مؤثر سازگارسازی برای بهبود چسبندگی بین‌فازی و دستیابی به شکل‌شناسی پایدار، یکی از

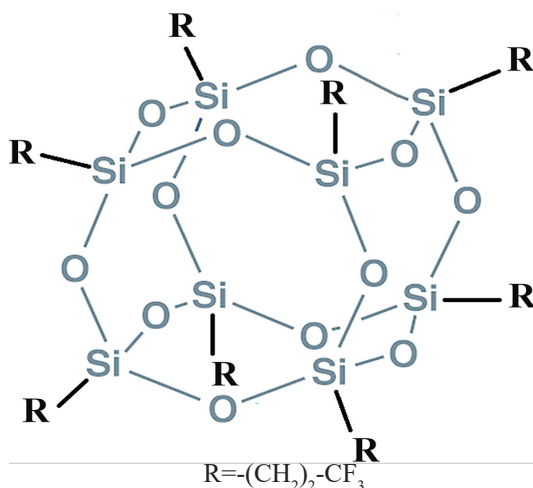
مهم‌ترین چالش‌های این سامانه به‌شمار می‌رود.

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوذرات به‌عنوان سازگارکننده و پایدارکننده شکل‌شناسی آمیخته‌های پلیمری مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۱۸-۲۱]. این نانوذرات افزون بر کاهش کشش بین‌سطحی و جلوگیری از به‌هم‌پیوستگی فاز پراکنده، با ریزترکردن اندازه قطره‌ها و افزایش چسبندگی بین‌فازی، نقش مؤثری در بهبود خواص مکانیکی آمیخته‌ها ایفا می‌کنند.

در این زمینه، Sun و همکاران [۱۹] نانوبلورهای سلولوز اصلاح‌شده با پلی(گلیسیدیل متاکریلات) (CNC-PGMA) را از پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتمی آغازشده از سطح (SI-ATRP) سنتز کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، افزودن CNC-PGMA به آمیخته PLA/PBAT با نسبت وزنی ۷۰/۳۰ موجب کاهش درخور توجه اندازه فاز پراکنده، بهبود چسبندگی بین‌فازی و افزایش هم‌زمان استحکام و چقرمگی آمیخته شد. همچنین، در مطالعه دیگری، باجلان و همکاران گزارش کردند [۲۱]، استفاده از نانورس در آمیخته PLA/PBAT با نسبت وزنی ۷۰/۳۰ موجب بهبود سازگاری بین‌فازی، کاهش اندازه قطره‌های PBAT و یکنواخت‌تر شدن شکل‌شناسی آمیخته شد که در نهایت با افزایش استحکام کششی، ازدیاد طول تا شکست و مقاومت ضربه‌ای همراه بود.

در میان نانوذرات استفاده‌شده برای اصلاح آمیخته‌های پلیمری، سیلیسکویی اکسان‌های اولیگومری چندوجهی (POSS) به دلیل ساختار هیبریدی آلی-معدنی، ابعاد نانومتری (حدود ۱ nm تا ۳ nm) و فرمول عمومی $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ ($n = 8, 10, 12$)، توجه ویژه‌ای را جلب کرده‌اند [۲۲]. این نانوذرات دارای یک هسته قفس‌مانند سیلیکاتی بوده که به‌وسیله گروه‌های جانبی آلی با ماهیت واکنش‌پذیر یا واکنش‌ناپذیر احاطه شده است. نوع گروه‌های جانبی نقش تعیین‌کننده‌ای در مقدار سازگاری POSS با ماتریس پلیمری دارد. افزون بر این، ساختار معدنی POSS می‌تواند موجب تقویت مولکولی، افزایش پایداری گرمایی و بهبود مقاومت در برابر شعله پلیمرها شود. از این رو، POSS در سال‌های اخیر به‌عنوان یکی از نانوپرکننده‌ها و سازگارکننده‌های مؤثر در آمیخته‌های پلیمری معرفی شده است [۲۲-۲۵].

با وجود مطالعات متعدد درباره نانوذرات POSS، پژوهش‌های اندکی به بررسی اثر این ترکیبات بر خواص آمیخته‌های PLA/PBAT اختصاص یافته است. Kilic و همکاران [۲۲] با استفاده از نانوذرات Epoxy-POSS به‌عنوان سازگارکننده در آمیخته‌های PLA/PBAT نشان دادند، این نانوذرات با بهبود برهم‌کنش‌های بین‌فازی، موجب افزایش استحکام کششی، مقاومت ضربه‌ای و ازدیاد طول تا شکست آمیخته می‌شوند. همچنین، مرادی و همکاران [۲۳] گزارش کردند،



شکل ۱- ساختار تری‌فلوئوروپروپیل POSS با $n=8$.

Fig. 1. Structure of trifluoropropyl-POSS ($n=8$).

در این نام‌گذاری، X بیانگر درصد وزنی نانوذرات F-POSS نسبت به مجموع پلیمرهاست و مقادیر ۱، ۳ و ۵٪ وزنی را شامل می‌شود. اختلاط مذاب مواد با مخلوط‌کن داخلی آزمایشگاهی Brabender ساخت آلمان، در دمای 190°C ، سرعت چرخش ۶۰ rpm و به مدت ۱۰ min انجام شد. ابتدا PLA به مدت ۲ min تحت اختلاط قرار گرفت تا ذوب کامل آن حاصل شود. سپس، PBAT به مخلوط افزوده شد و پس از گذشت حدود ۱ min، مقدار مدنظر نانوذرات F-POSS به سامانه اضافه شد. در پایان، نمونه‌های تهیه‌شده با روش قالب‌گیری فشاری گرم در دمای 190°C به صورت ورق شکل‌دهی شدند.

روش‌های آزمون

میکروسکوپی الکترونی پویشی

به منظور بررسی شکل‌شناسی نمونه‌های تهیه‌شده، از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Philips XL30، ساخت هلند استفاده شد. به منظور ایجاد سطح شکست ترد و جلوگیری از تغییر شکل پلاستیک حین شکست، نمونه‌ها ابتدا درون نیتروژن مایع سرد شده و سپس شکست داده شدند. همچنین، به منظور بررسی سازوکارهای چقرمه‌شوندگی و نحوه تغییر شکل نمونه‌ها تحت بارگذاری، تصاویر SEM از سطوح شکست حاصل از آزمون کشش تهیه شد. پیش از انجام تصویربرداری، تمام نمونه‌ها به منظور افزایش رسانایی الکتریکی سطح و جلوگیری از تجمع بار الکتریکی، با لایه نازکی از طلا پوشش‌دهی شدند.

در راستای انجام تحلیل کمی شکل‌شناسی آمیخته‌ها، تصاویر SEM با استفاده از نرم‌افزار پردازش تصویر تجزیه و تحلیل شدند. براساس

افزودن Epoxy-POSS سازگاری بین دو پلیمر را بهبود بخشیده و در نتیجه خواص مکانیکی و گرمایی آمیخته افزایش می‌یابد.

با وجود این، تاکنون گزارشی درباره اثر نانوذرات فلئوئوردار سیلیسکویی‌اکسان اولیگومری چندوجهی (Trifluoropropyl-POSS, F-POSS) بر رفتار آمیخته‌های PLA/PBAT منتشر نشده است. از این رو، در پژوهش حاضر، اثر نانوذرات F-POSS بر ریزساختار، رفتار رئولوژیکی و بلورش و خواص گرمایی و مکانیکی آمیخته PLA/PBAT بررسی شده است. با توجه به ماهیت شیمیایی متمایز گروه‌های تری‌فلوئوروپروپیل، انتظار می‌رود، این نانوذرات از بهبود شکل‌شناسی و تقویت برهم‌کنش‌های بین‌فازی، نقش مؤثری در ارتقای عملکرد این آمیخته ایفا کنند.

تجربی

مواد

پلی (لاکتیک اسید) (PLA) با نام تجاری 2003D و پلی (بوتیلن آدیپات-کو-ترفتالات) (PBAT) با نام تجاری Ecoflex® F Blend C1200، به ترتیب از شرکت‌های NatureWorks آمریکا و BASF آلمان تهیه شدند. نانوذرات پلی سیلیسکویی‌اکسان اولیگومری چندوجهی (POSS) با نام تجاری Mixture POSS Cage FL0578-TriFluoropropyl فرمول مولکولی $(\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3)_n(\text{SiO}_{1.5})_n$ ($n=8, 10, 12$) از شرکت Hybrid Plastics آمریکا تأمین شد. ساختار مولکولی تری‌فلوئوروپروپیل-POSS (F-POSS) برای $n=8$ در شکل ۱ نشان داده شده است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

پیش از فرایند اختلاط، تمام مواد شامل PLA، PBAT و F-POSS به مدت ۱۲ h در دمای 50°C تحت خلأ خشک شدند. نسبت وزنی PLA به PBAT برابر با ۷۵ به ۲۵ انتخاب شد. براساس یافته‌های پیشین، این نسبت ترکیبی در فرایند اصلاح چقرمگی PLA با الاستومرها، توازن بهینه‌ای را میان ویژگی‌های چقرمگی و سایر مشخصات مکانیکی ایجاد می‌کند. افزایش کسر حجمی فاز لاستیکی به کاهش محسوس استحکام کششی و مدول ینگ می‌انجامد، در حالی که مقادیر کمتر آن نیز بهبود چشمگیری را در چقرمگی، به‌ویژه مقاومت ضربه‌ای، به همراه ندارد [۲۶، ۲۷].

دو گروه نمونه تهیه شدند؛ آمیخته خالص PLA/PBAT و آمیخته‌های دارای F-POSS با نماد PLA/PBAT/X% مشخص شدند.

پویشی تفاضلی (DSC) ساخت شرکت Mettler Toledo، سوئیس تحت جو نیتروژن استفاده شد. برای انجام آزمون، نمونه‌هایی با جرم تقریبی ۱۰ mg درون بوتله‌های آلومینیمی درزبندی‌شده قرار گرفتند. ابتدا نمونه‌ها از دمای محیط تا ۲۰۰ °C با سرعت گرمایش ۱۰ °C/min گرم شدند. برای حذف تاریخچه گرمایی، نمونه‌ها به مدت ۳ min در این دما نگه‌داری شدند. سپس، با سرعت سرمایش ۱۰ °C/min تا دمای محیط سرد شدند. در نهایت، نمونه‌ها دوباره از دمای محیط تا ۲۰۰ °C با سرعت گرمایش ۱۰ °C/min گرم شدند. رفتار بلورش سرد و ذوب نمونه‌ها براساس منحنی گرمایش ارزیابی شد. مقدار بلورینگی پلی(لاکتیک اسید) (°C)، از معادله (۷) محاسبه شد [۳۰]:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times w} \times 100 \quad (۷)$$

در این معادله ΔH_m ، مقدار گرمای ذوب PLA؛ w، کسر وزنی PLA و ΔH_m^0 ، نشان‌دهنده گرمای ذوب PLA صددرصد بلوری بوده که مقدار آن ۹۳ J/g است.

کشش

خواص کششی نمونه‌ها با دستگاه کشش SANTAM، مدل SMT-20 و مطابق استاندارد ASTM D638 در سرعت ۱۰ mm/min اندازه‌گیری شد. برای هر ترکیب، آزمون روی پنج نمونه مستقل انجام شد و نتایج به‌صورت میانگین مقادیر اندازه‌گیری‌شده گزارش شد.

رئولوژی

به‌منظور بررسی رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها، از رئومتر دینامیکی Anton Paar MCR-301 با هندسه صفحه‌های موازی با قطر ۲۵ mm و فاصله بین صفحات ۱ mm استفاده شد. آزمون‌ها در دمای ۱۹۰ °C و تحت جریان گاز نیتروژن انجام شدند. اندازه‌گیری‌ها در کرنش ۱٪ انجام شد که براساس آزمون جاروب دامنه کرنش، در محدوده گرانروکشان خطی تمام نمونه‌ها قرار داشت.

نتایج و بحث

تعیین محل قرارگیری نانوذرات

حین فرایند اختلاط، سامانه تمایل دارد با استقرار نانوذرات در فاز ترمودینامیکی ترجیحی (PBAT، PLA یا فصل مشترک آن‌ها)، انرژی آزاد خود را کمینه سازد. در سامانه‌های پلیمری دوفازی، گرایش

اندازه‌گیری قطره‌های فاز پراکنده PBAT، میانگین عددی قطره‌ها (D_n) میانگین حجمی قطره‌ها (D_v) و شاخص پراکندگی (PI) محاسبه شدند مطابق معادله‌های زیر محاسبه شدند [۲۸]:

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \quad (۱)$$

$$D_v = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3} \quad (۲)$$

$$PI = \frac{D_v}{D_n} \quad (۳)$$

که در آن n_i تعداد قطره‌ها با قطر D_i است.

به‌منظور ارزیابی اثر شکل‌شناسی بر رفتار مکانیکی آمیخته‌ها، ضخامت بند ماتریس (τ) (matrix ligament thickness) که به‌عنوان فاصله سطح تا سطح بین قطره‌ها مجاور فاز پراکنده تعریف می‌شود، با استفاده از رابطه اصلاح‌شده Liu و همکاران محاسبه شد [۲۹]:

$$\tau = \bar{D} \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{1/3} \exp(1.5 \ln^2 \sigma) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma) \right] \quad (۴)$$

که در آن ϕ کسر حجمی فاز پراکنده است. در این رابطه میانگین قطر قطره‌ها ($\bar{D}$) و پارامتر توزیع اندازه (σ) براساس معادله‌های زیر محاسبه شدند [۲۹]:

$$\ln \bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \ln D_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (۵)$$

$$\ln \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N n_i (\ln D_i - \ln \bar{D})^2}{\sum_{i=1}^N n_i}} \quad (۶)$$

میکروسکوپی الکترونی عبوری

به‌منظور بررسی نحوه پراکنش و محل استقرار نانوذرات در آمیخته، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips XL30 با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۰۰ kV استفاده شد. نمونه‌ها به‌صورت فیلم‌های نازک با ضخامت تقریبی ۷۰ nm تهیه شدند. برش نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروتوم در دمای ۱۰۰ °C- انجام شد.

گرماسنجی پویشی تفاضلی

به‌منظور بررسی رفتار بلورش سرد ناهم‌دمای نمونه‌ها، از گرماسنج

نانوذرات به هر یک از فازها و در نتیجه نحوه توزیع انتخابی آنها را می توان براساس معادله یانگ و به کمک پارامتر ترشوندگی ارزیابی و پیش بینی قرار داد [۳۰]:

$$\omega_{12} = \frac{\gamma_{\text{PLA-POSS}} - \gamma_{\text{PBAT-POSS}}}{\gamma_{\text{PLA-PBAT}}} \quad (8)$$

در این معادله، γ_{12} بیانگر کشش سطحی بین اجزای ۱ و ۲ است. اگر $\omega_{12} > 1$ باشد، نانوذرات از نظر ترمودینامیکی تمایل دارند، در فاز PBAT قرار گیرند؛ در حالی که برای $\omega_{12} < -1$ ، استقرار آنها در فاز PLA ترجیح داده می شود. همچنین، در بازه $-1 < \omega_{12} < 1$ ، نانوذرات تمایل تقریباً یکسانی به هر دو فاز نشان می دهند. بنابراین انتظار می رود، در ناحیه فصل مشترک دو پلیمر متمرکز شوند. کشش سطحی بین دو مؤلفه (γ_{12}) را می توان با استفاده از معادله (۹) محاسبه کرد [۳۰]:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \times \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \times \gamma_2^p} \quad (9)$$

در این معادله، γ_i نشان دهنده کشش سطحی جزء i است. همچنین، نماهای d و p به ترتیب بیانگر مؤلفه های پراکنشی (غیرقطبی) و قطبی کشش سطحی هستند.

در جدول ۱، مقادیر کشش سطحی PLA [۳۱]، PBAT [۳۲] و F-POSS [۳۳] در دمای اتاق آمده است. این مقادیر از منابع معتبر و مطالعاتی استخراج شده اند که در آنها از موادی با گونه مشابه گونه های به کاررفته در این پژوهش استفاده شده است.

با توجه به وابستگی کشش سطحی به دما، مقادیر نام برده برای دمای 190°C با استفاده از معادله (۱۰) تصحیح و محاسبه شده اند [۳۲، ۳۴]:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{11}{9}} \quad (10)$$

جدول ۱- داده های مربوط به تنش سطحی برای مواد استفاده شده در دمای اتاق.

Table 1. Surface tension data of components at room temperature.

At room temperature	Γ (mN/m)	Γ^d	Γ^p
PLA	46.97	27.94	19.03
PBAT	57.34	55.99	1.35
F-POSS	47.4	11.4	36

در این معادله، γ_0 بیانگر انرژی سطحی در دمای صفر کلوین است، T_c دمای بحرانی را نشان می دهد و T دمای ماده برحسب کلوین است. برای پلیمرها، مقدار T_c معمولاً در حدود ۱۰۰۰ کلوین در نظر گرفته می شود [۳۲].

برای نانوذرات F-POSS، انرژی سطحی در دمای 190°C با استفاده از سرعت تغییرات کشش سطحی نسبت به دما $d\gamma/dT = -1$ (mN/m.K) برآورد شده است. فرض شده است، این نرخ در بازه دمایی بررسی شده ثابت باقی می ماند [۳۴].

تنش سطحی محاسبه شده برای اجزا در دمای 190°C در جدول ۲ آمده است. با استفاده از معادله (۸)، پارامتر ترشوندگی مقدار $2/22 -$ به دست آمد که نشان می دهد، نانوذرات F-POSS از نظر ترمودینامیکی تمایل دارند، در فاز PLA قرار گیرند.

افزون بر نیروهای محرک ترمودینامیکی، عوامل سینتیکی نظیر نسبت گرانروی، زمان اختلاط و توالی اختلاط (mixing sequence) نیز می توانند نقش مهمی در مهاجرت و جاگیری نهایی نانوذرات در آمیخته های پلیمری امتزاج ناپذیر ایفا کنند. نانوذرات، به ویژه در مراحل اولیه اختلاط، می توانند تحت تأثیر اختلاف گرانروی فازهای پلیمری قرار گرفته و به سمت فازی با گرانروی کمتر مهاجرت کنند؛ زیرا حرکت و جابه جایی ذرات در این فاز با مقاومت هیدرودینامیکی کمتری همراه است. همچنین، توالی اختلاط تعیین می کند، نانوذرات در ابتدای فرایند در تماس با کدام فاز پلیمری قرار گیرند و از این راه می تواند مسیر مهاجرت، سرعت جابه جایی و زمان لازم برای دستیابی به موقعیت نهایی آنها را تحت تأثیر قرار دهد [۳۵، ۳۶].

با وجود این، در صورت فراهم بودن زمان اختلاط کافی، نیروی محرکه ترمودینامیکی ناشی از اختلاف انرژی های بین سطحی می تواند نقش تعیین کننده ای در جاگیری نهایی نانوذرات داشته باشد و آنها را به سمت فازی که از نظر ترمودینامیکی مطلوب تر است یا ناحیه فصل مشترک هدایت کند [۳۰، ۳۵، ۳۶]. از این رو، حتی اگر

جدول ۲- داده های مربوط به تنش سطحی برای مواد استفاده شده در دمای 190°C .

Table 2. Surface tension data of components at 190°C .

At 190°C	Γ (mN/m)	Γ^d	Γ^p
PLA	30.53	18.16	12.37
PBAT	40.97	40	0.97
F-POSS	30.9	7.43	23.47

داخلی را می‌توان با استفاده از معادله (۱۱) محاسبه کرد [۳۷]:

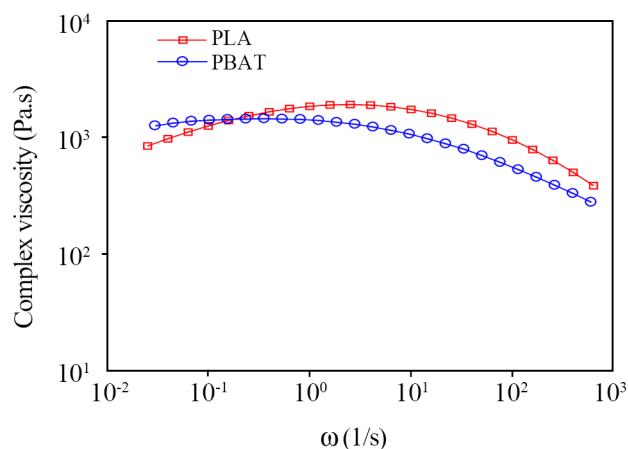
$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\delta} = \frac{\pi DN}{60\delta} \quad (11)$$

که در آن، Ω ، سرعت زاویه‌ای نوک چرخانه (rotor)؛ δ ، فاصله بین نوک چرخانه و محفظه اختلاط (mm)، D ، قطر چرخانه (mm) و N ، سرعت چرخش چرخانه (rpm) است. با توجه به مشخصات دستگاه استفاده‌شده، قطر خارجی چرخانه ۴۰ mm و مقدار فاصله δ برابر ۲ mm در نظر گرفته شد. با جاگذاری در معادله بالا در سرعت چرخش ۶۰ rpm، مقدار سرعت برش به شکل $\dot{\gamma} = 63 \text{ s}^{-1}$ به دست می‌آید.

براساس قانون Cox-Merz، بسامد زاویه‌ای (ω) در آزمون دینامیکی را می‌توان معادل سرعت برش پایا ($\dot{\gamma}$) در نظر گرفت [۳۸]. بنابراین، برای مقایسه گرانروی مذاب اجزای PLA و PBAT با شرایط برشی حاکم در فرایند اختلاط، مقدار ω برابر 63 rads^{-1} به عنوان بسامد متناظر در نظر گرفته شد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در محدوده سرعت‌های برش متناظر با شرایط اختلاط درون مخلوط‌کن داخلی، گرانروی مذاب PBAT کمتر از PLA است. بنابراین، براساس ملاحظات سیستیکی، انتظار می‌رود، نانوذرات F-POSS به‌طور ترجیحی در فاز PBAT مستقر شوند. همچنین، کاهش جزئی گرانروی PLA در بسامدهای کم را می‌توان به تخریب گرمایی نسبی این پلیمر در دمای فرایند نسبت داد [۳۹].

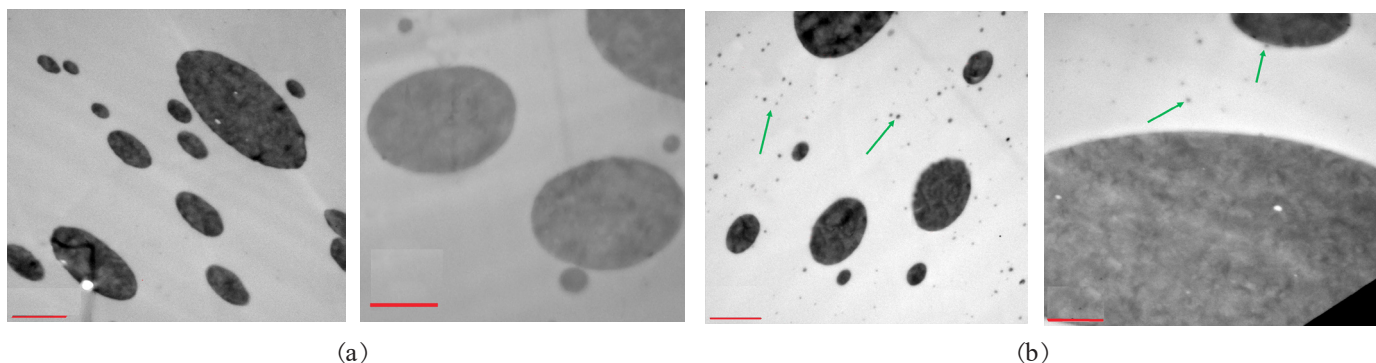
به‌منظور بررسی محل استقرار نانوذرات F-POSS در آمیخته PLA/PBAT، از میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. شکل ۳ تصاویر TEM مربوط به آمیخته PLA/PBAT دارای ۳٪



شکل ۲- تغییرات بسامدی گرانروی مختلط PLA و PBAT را در دمای ۱۹۰ °C.

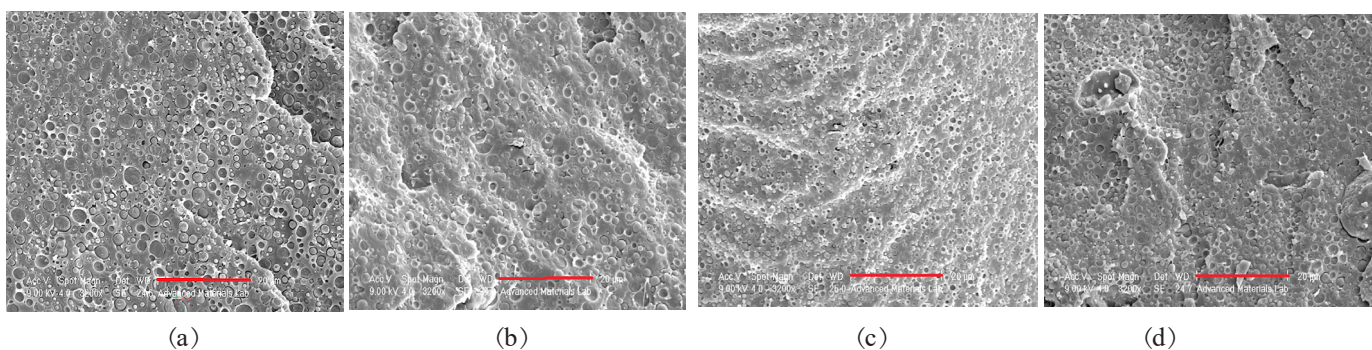
Fig. 2. Frequency sweep behavior of complex viscosity for PLA and PBAT polymers at 190 C°.

نانوذرات در ابتدای فرایند در فازی نامطلوب از نظر ترمودینامیکی قرار گیرند، در صورت وجود نیروی محرکه کافی، امکان مهاجرت آن‌ها به فاز مطلوب یا ناحیه فصل مشترک وجود خواهد داشت. با وجود این، به دلیل گرانروی زیاد مذاب‌های پلیمری، جابه‌جایی و نفوذ نانوذرات در این محیط‌ها بسیار کند است. بنابراین، در بسیاری از سامانه‌های پلیمری ممکن است، طی زمان‌های متعارف اختلاط، تعادل ترمودینامیکی به‌طور کامل حاصل نشود [۳۵،۳۶]. شکل ۲ تغییرات وابستگی گرانروی مختلط PLA و PBAT به بسامد را در دمای فرایند نشان می‌دهد. بیشینه نرخ برش ($\dot{\gamma}$) درون مخلوط‌کن



شکل ۳- تصاویر TEM از نمونه‌های: (a) PLA/PBAT، (b) PLA/PBAT/۳٪. پیکان‌های سبز به‌طور نمونه نانوذرات را نشان می‌دهند. تمام خطوط نشانه قرمز رنگ معادل ۲ μm هستند.

Fig. 3. TEM images for (a) neat PLA/PBAT, (b) PLA/PBAT/3%. The nanoparticles are shown typically with green arrows. All the red scale bares correspond to 2 μm.



شکل ۴- تصاویر SEM از سطح شکست سرمایشی نمونه‌ها: (a) PLA/PBAT خالص، (b) PLA/PBAT/3%، (c) PLA/PBAT/1% و (d) PLA/PBAT/5%. نوار مقیاس در تصاویر ۲۰ μm است.

Fig. 4. SEM images of the cryo-fractured (a) neat PLA/PBAT, (b) PLA/PBAT/1%, (c) PLA/PBAT/3%, and (d) PLA/PBAT/5%. The scale bars correspond to 20 μm.

شکل‌شناسی

به منظور بررسی شکل‌شناسی نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) استفاده شد و نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، آمیخته PLA/PBAT خالص دارای شکل‌شناسی قطره-ماتریس بوده که در آن PLA به عنوان فاز پیوسته (ماتریس) و PBAT به عنوان فاز پراکنده وجود دارد. این نمونه دارای قطره‌های نسبتاً درشت PBAT، مرز بین‌فازی مشخص و حفره‌هایی ناشی از جداسازی بین‌فازی در نواحی فصل مشترک است. این مشاهده‌ها بیانگر ناسازگاری سامانه PLA/PBAT و نتیجه چسبندگی ضعیف بین دو فاز است. میانگین اندازه قطره‌ها فاز PBAT و توزیع پراکندگی اندازه آن‌ها برای نمونه‌های مختلف در جدول ۳ آمده است.

با افزودن ۱٪ وزنی نانوذرات F-POSS، اندازه قطره‌های فاز پراکنده

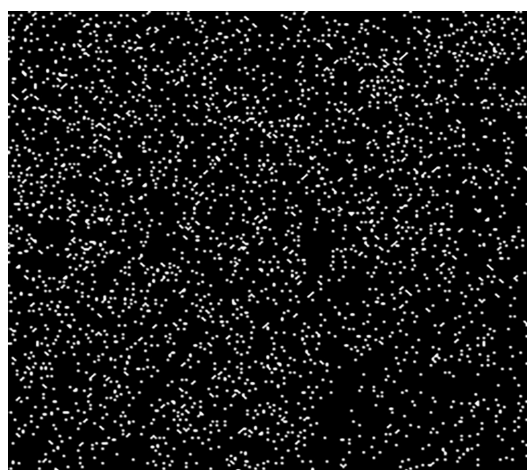
جدول ۳- میانگین عددی و حجمی قطر و نیز شاخص پراکندگی فاز پراکنده PBAT برای نمونه‌ها.

Table 3. Number (D_n) and volume (D_v) average diameter and also polydispersity (PD) of dispersed PBAT phase for the samples.

Sample	D_n (μm)	D_v (μm)	PD
PLA/PBAT	3.8	4.9	1.29
PLA/PBAT/1%	3	3.7	1.23
PLA/PBAT/3%	1	1.1	1.1
PLA/PBAT/5%	1.8	2.05	1.14

وزنی نانوذرات F-POSS را نشان می‌دهد. در این تصاویر، نواحی تیره به فاز PBAT نسبت داده شده‌اند و نانوذرات، به صورت نمونه، با پیکان‌های سبز مشخص شده‌اند.

همان‌طور که در تصاویر TEM مشاهده می‌شود، نانوذرات F-POSS به طور عمده در فاز PLA جاگیری کرده‌اند و بخشی از آن‌ها نیز در ناحیه فصل مشترک پیرامون قطره‌های PBAT استقرار یافته‌اند. این نتایج با پیش‌بینی حاصل از پارامتر ترشوندگی مطابقت داشته و پیشنهاد می‌دهد، برهم‌کنش‌های ترمودینامیکی نقش تعیین‌کننده‌ای در جایابی نهایی نانوذرات F-POSS در سامانه PLA/PBAT ایفا می‌کنند. اگرچه براساس ملاحظات سینتیکی انتظار می‌رود، نانوذرات به سمت فاز با گرانروی کمتر مهاجرت کنند، اختلاف نسبتاً اندک گرانروی PLA و PBAT در دمای فرایند (شکل ۲) موجب تضعیف اثرهای سینتیکی شده و در نتیجه، انرژی بین‌سطحی و برهم‌کنش‌های ترمودینامیکی به عامل تعیین‌کننده در جاگیری نهایی نانوذرات تبدیل می‌شوند. گفتنی است، در پژوهش حاضر، از روش پیمانه اصلی (master batch) نانوذرات با یکی از پلیمرها استفاده نشد. در فرایند اختلاط، ابتدا PLA ذوب شد، سپس PBAT به سامانه افزوده شد و حدود ۱ min بعد، نانوذرات F-POSS به مخلوط مذاب اضافه شدند. بنابراین، در زمان ورود نانوذرات، هر دو پلیمر در حالت مذاب بودند و نانوذرات به طور هم‌زمان با هر دو فاز در تماس قرار گرفتند. در چنین شرایطی انتظار می‌رود، جاگیری نهایی نانوذرات به طور عمده تحت تأثیر اختلاف انرژی‌های بین‌سطحی و برهم‌کنش‌های ترمودینامیکی با دو فاز پلیمری قرار گیرد، هرچند عوامل سینتیکی نیز می‌توانند سرعت مهاجرت و دستیابی به این موقعیت را تحت تأثیر قرار دهند [۳۵، ۳۶].



30μm

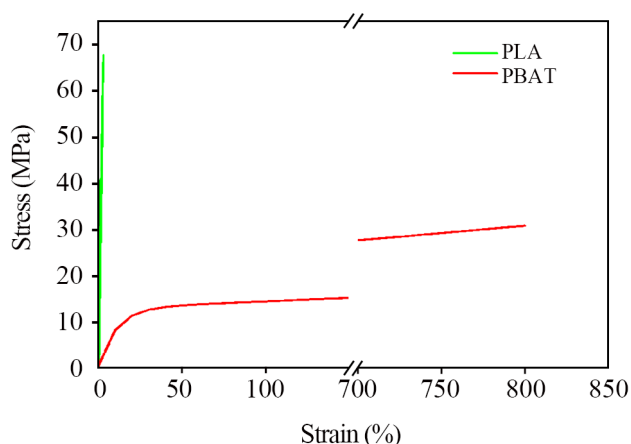
شکل ۵- تصویر نقشه عنصری Si-EDX برای آمیخته PLA/PBAT دارای ۵٪ وزنی F-POSS.

Fig. 5. EDX mapping image for PLA/PBAT blend containing 5% (by wt) F-POSS.

بسامدهای کم در بارگذاری بیشتر نانوذرات سازگاری دارد و می‌تواند مؤید افزایش تمایل نانوذرات به انبوهش در غلظت‌های بیشتر باشد.

خواص مکانیکی

در این بخش، خواص کششی نمونه‌های مختلف بررسی شدند. منحنی تنش-کرنش PLA و PBAT خالص در شکل ۶ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، PLA خالص رفتاری ترد و شکننده نشان می‌دهد و ازدیاد طول تا شکست آن بسیار محدود و در حدود ۳٪ است. در مقابل، این پلیمر دارای مدول و استحکام کششی نسبتاً زیاد



شکل ۶- منحنی تنش-کرنش PLA و PBAT خالص.

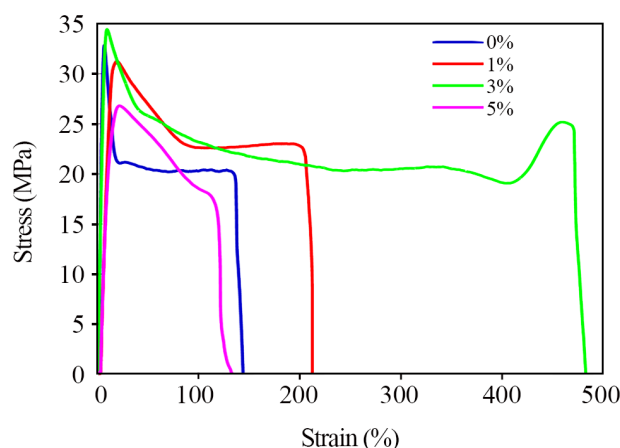
Fig. 6. Tensile behavior of neat PLA and PBAT.

PBAT کاهش یافته و چسبندگی بین‌فازی بهبود یافت. افزایش غلظت نانوذرات به ۳٪ وزنی موجب کاهش درخور توجه اندازه قطره‌های PBAT شد. افزون بر این، توزیع اندازه قطره‌ها نیز باریک‌تر شد که بیانگر یکنواخت‌تر شدن شکل‌شناسی، افزایش پایداری فاز پراکنده و پراکنش مناسب‌تر قطره‌ها PBAT در ماتریس PLA است.

کاهش اندازه قطره‌ها در مجاورت نانوذرات را می‌توان به چندعامل نسبت داد [۳۰]. نخست اینکه، نانوذرات پراکنده‌شده در فاز PLA و نیز نانوذرات مستقر در فصل مشترک دو فاز، به‌عنوان موانع فیزیکی عمل کرده و از به‌هم پیوستگی (coalescence) و رشد قطره‌های PBAT حین فرایند اختلاط جلوگیری می‌کنند. دوم اینکه، وجود نانوذرات موجب افزایش گرانروی فاز ماتریس PLA شده و در نتیجه تنش‌های هیدرودینامیکی اعمال‌شده به قطره‌های PBAT را افزایش می‌دهد. این موضوع تغییر شکل و شکست قطره‌ها را آسان می‌کند و در نهایت به ریزتر شدن فاز پراکنده منجر می‌شود. افزون بر این، استقرار نانوذرات در ناحیه فصل مشترک سبب بهبود انتقال تنش بین دو فاز و کاهش کشش بین‌سطحی می‌شود. از این‌رو، نانوذرات تا حدی نقشی مشابه سازگارکننده‌ها را ایفا کرده و به بهبود چسبندگی بین‌فازی کمک می‌کنند.

با افزایش مقدار نانوذرات به ۵٪ وزنی، اندازه متوسط قطره‌های PBAT افزایش یافت؛ این رفتار را می‌توان به تجمع و کلوخه‌شدن نانوذرات در غلظت‌های زیاد نسبت داد. تشکیل تجمع نانوذرات سبب کاهش سطح مؤثر در دسترس برای استقرار در فصل مشترک و کاهش کارایی سازگارکنندگی آن‌ها می‌شود. در نتیجه، قابلیت نانوذرات در جلوگیری از به‌هم پیوستگی قطره‌ها کاهش یافته و شکل‌شناسی آمیخته تا حدی درشت‌تر می‌شود. در تصویر مربوط به نمونه دارای ۵٪ وزنی نانوذرات وجود کلوخه‌های قابل مشاهده است.

به‌منظور بررسی وضعیت پراکنش نانوذرات F-POSS در ماتریس پلیمری، نقشه عنصری Si با آزمون EDX برای نمونه دارای ۵٪ وزنی F-POSS، در شکل ۵ نشان داده شده است. از آنجا که در سامانه مطالعه‌شده، F-POSS تنها جزء دارای عنصر سیلیسیم است، توزیع عنصر Si می‌تواند به‌عنوان شاخصی برای ارزیابی کیفی وضعیت پراکنش نانوذرات F-POSS در ماتریس PLA استفاده شود. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، سیگنال Si در بخش عمده‌ای از ناحیه بررسی‌شده توزیع شده است که نشان‌دهنده پراکنش نسبتاً مناسب نانوذرات F-POSS در ماتریس است. با وجود این، در برخی نواحی تراکم موضعی بیشتری از سیگنال Si مشاهده می‌شود که می‌تواند بیانگر تشکیل تجمع موضعی نانوذرات F-POSS باشد. این مشاهدات با نتایج حاصل از تصاویر TEM و SEM و نیز افزایش مدول ذخیره در



شکل ۷- منحنی‌های تنش-کرنش آمیخته PLA/PBAT و نیز نانوکامپوزیت‌های دارای مقادیر مختلف نانوذرات F-POSS.

Fig. 7. Tensile behavior of PLA/PBAT blend in presence of different content of nanoparticles.

به ترتیب برابر با ۲۹۰۵ و ۶۸ MPa است. شکنندگی ذاتی PLA یکی از مهم‌ترین محدودیت‌های این پلیمر در بسیاری از کاربردهای مهندسی به شمار می‌آید. همان‌طور که مشاهده می‌شود، PBAT رفتار بسیار شکل‌پذیری نشان داده و ازدیاد طول تا شکست آن حدود ۸۰۰٪ است. بنابراین، وجود فاز PBAT می‌تواند ظرفیت تغییر شکل و اتلاف انرژی آمیخته PLA/PBAT را به مقدار در خور توجهی افزایش دهد.

منحنی‌های تنش-کرنش آمیخته PLA/PBAT و نیز نانوکامپوزیت‌های دارای مقادیر مختلف نانوذرات F-POSS در شکل ۷ و نتایج در جدول ۴ آمده است. افزودن PBAT به PLA موجب افزایش شایان توجه شکل‌پذیری آمیخته شد، به‌طوری‌که ازدیاد طول تا شکست از حدود ۳٪ برای PLA خالص به حدود ۱۳۵٪ برای آمیخته PLA/PBAT افزایش یافت. همچنین چقرمگی کششی از حدود $1/0.8 \text{ MJ/m}^3$ به $2/9.14 \text{ MJ/m}^3$ رسید. چقرمگی کششی به‌عنوان مقدار انرژی جذب‌شده تا نقطه شکست به‌ازای واحد حجم

تعریف شده و از محاسبه سطح زیر منحنی تنش-کرنش تعیین می‌شود. این نتایج بیانگر چقرمه‌سازی مؤثر PLA به‌وسیله PBAT بوده و نشان‌دهنده وجود سطحی از سازگاری میان دو فاز پلیمری است. با وجود این، به دلیل مدول و استحکام کششی کمتر PBAT نسبت به PLA، مقادیر مدول و استحکام کششی آمیخته نسبت به PLA کاهش یافت. با وجود این کاهش، مدول و استحکام کششی آمیخته PLA/PBAT همچنان بیشتر از بسیاری از پلیمرهای متداول نفت‌پایه نظیر پلی‌پروپیلن (PP) و پلی‌اتیلن (PE) باقی ماند [۴۰، ۴۱].

افزودن ۱٪ وزنی نانوذرات F-POSS به بهبود محسوسی در ازدیاد طول تا شکست و چقرمگی کششی منجر شد. این اثر در نمونه دارای ۳٪ وزنی F-POSS به‌مراست چشمتگیرتر بود، به‌طوری‌که ازدیاد طول تا شکست و چقرمگی کششی نسبت به PLA خالص به ترتیب از حدود ۳٪ به نزدیک ۵۰٪ و از $1/0.8 \text{ MJ/m}^3$ به $10/558 \text{ MJ/m}^3$ افزایش یافت. این نتایج نشان‌دهنده نقش مؤثر نانوذرات F-POSS در بهبود هم‌زمان شکل‌پذیری و جذب انرژی آمیخته است. گزارش مقادیر بیش از ۵۰٪ برای ازدیاد طول تا شکست در آمیخته‌های سازگار شده PLA/PBAT نیز در مطالعات پیشین نشان داده شده است [۲۲، ۲۳].

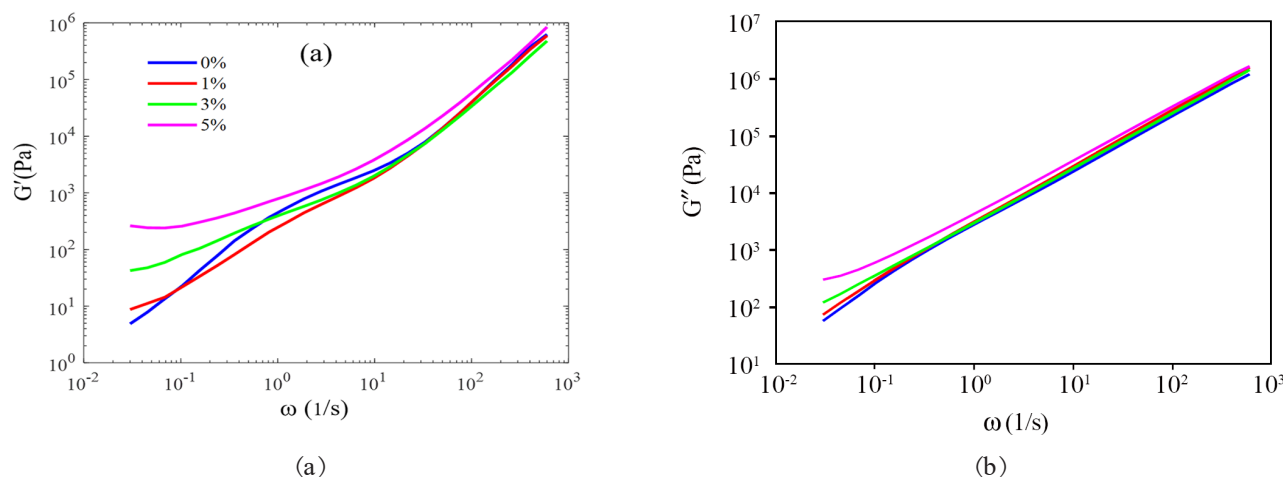
در نمونه دارای ۳٪ وزنی F-POSS، افزایش قابل توجه ازدیاد طول تا شکست را می‌توان به اثر هم‌زمان شکل‌پذیری ذاتی PBAT، کاهش اندازه و یکنواخت‌تر شدن توزیع فاز پراکنده و بهبود چسبندگی بین‌فازی نسبت داد. مطابق نتایج مطالعات شکل‌شناسی، افزودن نانوذرات F-POSS موجب کاهش اندازه قطره‌های PBAT و بهبود چسبندگی بین‌فازی بین دو فاز شد. این موضوع انتقال مؤثرتر تنش از ماتریس PLA به فاز پراکنده PBAT را آسان کرده، از تمرکز موضعی تنش و رشد سریع ترک جلوگیری می‌کند. در نتیجه، قابلیت تغییر شکل پلاستیک افزایش یافته، آمیخته از چقرمگی و ازدیاد طول تا شکست بیشتری برخوردار می‌شود.

با وجود این، در غلظت‌های بیشتر نانوذرات (۵٪ وزنی)، روند کاهشی در خواص مکانیکی مشاهده شد. این رفتار را می‌توان به

جدول ۴- خواص کششی PLA، آمیخته PLA/PBAT به صورت خالص و دارای مقادیر مختلف نانوذرات.

Table 4. Tensile data for PLA, neat PLA/PBAT and blends with different content of F-POSS nanoparticles.

Sample	Tensile modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Toughness MJ/m^3
PLA	2905±80	68.7±5.1	3.1±1.25	1.080±0.7
PLA/PBAT	1837.2±63.5	33.3±3.3	143.3±13.4	2.914±0.0523
PLA/PBAT/1%	1625.7±68.2	33.9±3.3	212.6±14.4	4.969±0.043
PLA/PBAT/3%	1600.9±73.4	34.4±2.8	483±13.4	10.558±0.0851
PLA/PBAT/5%	1540.5±48.8	31.4±1.5	133.4±13.6	2.540±0.045



شکل ۸- جاروب بسامد مدول (a) ذخیره و (b) اتلاف برای نمونه‌های مختلف.

Fig. 8. Frequency sweep behavior of (a) storage modulus and (b) loss modulus for different samples.

اندکی کاهش پیدا می‌کند. در آمیخته‌های پلیمری، در بسامدهای کم سهم کشسانی فصل مشترک در مدول ذخیره قابل توجه است [۴۳]. بنابراین، با توجه به نتایج تصاویر SEM که کاهش اندازه قطره‌های PBAT و بهبود چسبندگی بین‌فازی را نشان می‌دهند، افزایش G' در این ناحیه را می‌توان به افزایش سطح مشترک و تقویت کشسانی بین‌فازی نسبت داد.

در مقابل، در بسامدهای بیشتر، سهم رفتار کشسان اجزای پلیمری بر سهم فصل مشترک غالب می‌شود. کاهش جزئی G' در این محدوده نشان می‌دهد، نانوذرات F-POSS دارای اثر روان‌کنندگی بر ماتریس PLA هستند [۴۴، ۴۵]. از آنجا که گروه‌های تری‌فلوئوروپروپیل ماهیتی واکنش‌ناپذیر دارند، برهم‌کنش شیمیایی قوی یا پیوند هیدروژنی درخور توجهی میان نانوذرات و زنجیرهای PLA ایجاد نمی‌شود. در نتیجه، وجود مولکول‌های قفس‌مانند F-POSS موجب افزایش حجم آزاد و کاهش چگالی درهم‌تنیدگی زنجیرهای PLA شده و تحرک زنجیرها را در حالت مذاب افزایش می‌دهد. ثابت‌ماندن تقریباً مقدار G' در بسامدهای زیاد، با تغییر غلظت نانوذرات، نیز مؤید برهم‌کنش محدود F-POSS با زنجیرهای PLA است. چنین اثر روان‌کنندگی برای نانوذرات F-POSS در مطالعات پیشین درباره PLA نیز گزارش شده است [۴۴] و با نتایج تصاویر TEM، که استقرار غالب نانوذرات در فاز PLA را نشان می‌دهند، مطابقت دارد.

با افزایش مقدار نانوذرات به ۳٪ وزنی، روند مشابهی مشاهده می‌شود، با این تفاوت که افزایش G' در بسامدهای کم محسوس‌تر است. این رفتار را می‌توان به افزایش تعداد برهم‌کنش‌های فیزیکی میان نانوذرات و نیز تشکیل انبوه محدود نانوذرات نسبت داد که

انبوهش نانوذرات نسبت داد. انبوهش نانوذرات به‌عنوان نواحی تمرکز تنش عمل کرده و با تسهیل آغاز و گسترش ترک، موجب کاهش ازدیاد طول تا شکست و کاهش چقرمگی آمیخته می‌شوند [۳۰]. این نتایج با مشاهدات ریزساختاری حاصل از تصاویر SEM و TEM نیز همخوانی دارد و نقش تعیین‌کننده پراکنش مناسب نانوذرات در دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب را تأیید می‌کنند.

رفتار رئولوژیکی

رئولوژی یکی از مؤثرترین روش‌ها برای بررسی ریزساختار سامانه‌های پلیمری به‌شمار می‌رود. این روش، اطلاعات ارزشمندی درباره شکل‌شناسی آمیخته‌های پلیمری، مقدار پراکنش نانوذرات، برهم‌کنش‌های بین‌فازی و تشکیل ساختارهای شبکه‌ای در اختیار قرار می‌دهد [۴۲]. به همین منظور، مدول ذخیره (G') و مدول اتلاف (G'') نمونه‌های مختلف به‌عنوان تابعی از بسامد زاویه‌ای (ω) اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در شکل ۸ آمده است.

برای آمیخته خالص PLA/PBAT در ناحیه بسامدهای کم، شانه‌ای در منحنی مدول ذخیره مشاهده می‌شود. این رفتار را می‌توان به سهم کشسانی فصل مشترک و نیز فرایند آسودگی تنش قطره‌های PBAT در ماتریس PLA نسبت داد [۴۳]. افزون بر این، در کل محدوده بسامد بررسی‌شده، مقدار G'' بزرگ‌تر از G' است که بیانگر غالب بودن رفتار گران‌رو و ماهیت مایع‌گونه سامانه است.

با افزودن ۱٪ وزنی نانوذرات F-POSS، مقدار مدول ذخیره در ناحیه بسامدهای کم افزایش یافته و شیب منحنی G' کاهش می‌یابد، در حالی که در بسامدهای متوسط، مقدار G' نسبت به آمیخته خالص

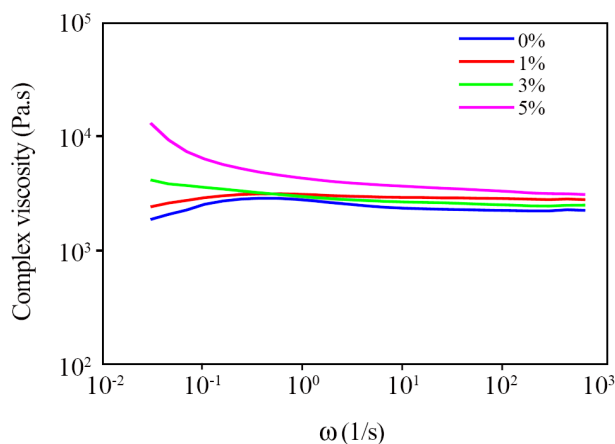
در این نمونه نشان می دهند. از این رو، رفتار رئولوژیکی مشاهده شده در این نمونه ناشی از تشکیل ساختارهای انبوه های نانوذرات و نه ایجاد یک شبکه فراگیر پیوسته در ماتریس PLA است.

نمودار گرانروی مختلط برحسب بسامد برای آمیخته خالص PLA/PBAT و نمونه های دارای مقادیر مختلف F-POSS در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش مقدار F-POSS، به ویژه در غلظت ۵٪ وزنی، گرانروی مختلط در ناحیه بسامدهای کم به طور محسوسی افزایش می یابد. این افزایش گرانروی را می توان به محدود شدن حرکت زنجیرهای پلیمری در اثر برهم کنش و انبوهش نانوذرات و احتمال تشکیل ساختارهای نانوذره ای در ماتریس نسبت داد. این نتیجه با مشاهدات حاصل از تصاویر TEM و نقشه برداری EDX عنصر Si نیز سازگاری دارد و می تواند مؤید تشکیل انبوه نانوذرات F-POSS در غلظت های بیشتر باشد.

رفتار بلورش ناهم دما

به منظور بررسی اثر نانوذرات F-POSS بر رفتار بلورش آمیخته PLA/PBAT، فرایند بلورش ناهم دما با گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) مطالعه شد. شکل ۱۰، منحنی های DSC مربوط به گرمایش دوم نمونه ها را پس از حذف تاریخچه گرمایی، نشان می دهد. آمیخته خالص PLA/PBAT یک دمای گذار شیشه ای (T_g) در حدود ۶۱ °C و دو گذار گرمایی در دماهای تقریباً ۱۱۸ و ۱۵۲ °C نشان داد که به ترتیب به دمای بلورش سرد (T_{cc}) و دمای ذوب (T_m) فاز PLA مربوط هستند [۳۰]. مقادیر T_g ، T_{cc} ، T_m و درجه بلورینگی (X_c) نمونه ها در جدول ۵ ارائه شده اند. گفتنی است، دمای گذار شیشه ای PBAT کمتر از محدوده دمایی بررسی شده در آزمون DSC قرار دارد؛ از این رو، این گذار در منحنی های DSC دیده نمی شود.

همان طور که در جدول ۵ مشاهده می شود، وجود PBAT موجب کاهش حدود ۲٪ درجه بلورینگی PLA شده است. این کاهش را می توان تا حدی به وجود فیزیکی فاز PBAT و ایجاد اختلال در پیوستگی ماتریس PLA نسبت داد؛ عاملی که می تواند رشد و



شکل ۹- گرانروی مختلط برحسب بسامد برای نمونه های مختلف.

Fig. 9. Frequency sweep behavior of complex viscosity for different samples.

حرکت دوربرد زنجیرهای پلیمری را تا حدی محدود کرده است و موجب افزایش پاسخ کشسان سامانه می شود [۳۵].

در نمونه دارای ۵٪ وزنی F-POSS، مدول ذخیره در ناحیه بسامدهای کم افزایش درخور توجهی یافته و وابستگی آن به بسامد به مقدار زیادی کاهش می یابد، به گونه ای که یک ناحیه تقریباً تخت در منحنی G' مشاهده می شود. این رفتار بیانگر افزایش ماهیت شبه جامد سامانه است. با وجود این، از آنجا که در تمام محدوده بسامد، مقدار G'' همچنان بزرگتر از G' باقی مانده است، نمی توان تشکیل یک شبکه فراگیر (percolated network) واقعی از نانوذرات را نتیجه گیری کرد. در واقع، اگر شبکه سه بعدی پیوسته ای تشکیل شده بود، انتظار می رفت، در بسامدهای کم مقدار G' از G'' فراتر رود و رفتار جامدگونه بر پاسخ رئولوژیکی حاکم شود. بنابراین، افزایش مدول ذخیره در نمونه دارای ۵٪ وزنی F-POSS را می توان به طور عمده به تشکیل انبوه هایی از نانوذرات نسبت داد که با محدود کردن حرکت زنجیرهای پلیمری، پاسخ کشسان مذاب را افزایش داده اند. این تفسیر با نتایج تصاویر SEM و TEM نیز همخوانی دارد که تشکیل کلوخه های نانوذرات را

جدول ۵- اطلاعات DSC نمونه های مختلف به دست آمده از فرایند گرمادهی مرحله دوم.

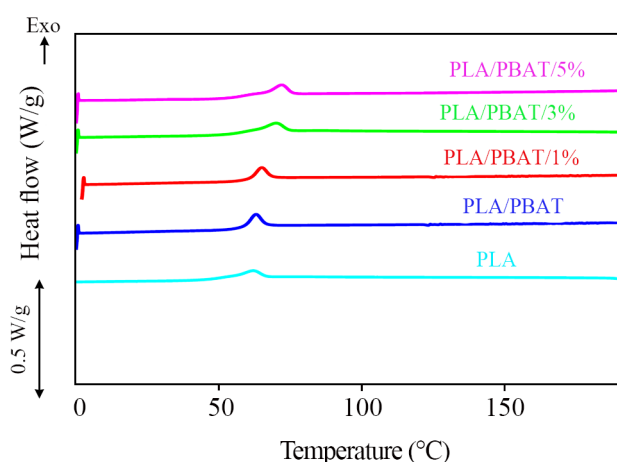
Table 5. DSC data of different samples obtained from second heating cycle.

Sample	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	X_c (%)
PLA	61.23	118.1	151	-	30.21
PLA/PBAT	61.67	118.83	152.17	-	28.85
PLA/PBAT/1%	61.33	114.83	150.17	155.67	28.51
PLA/PBAT/3%	61.21	115.5	150.5	155.5	28.68
PLA/PBAT/5%	61.17	116.33	150.8	155.17	29.2

نتیجه، فرایند بلورش را به دماهای بیشتر منتقل می‌کند. این تفسیر با نتایج آزمون‌های رئولوژی نیز همخوانی دارد که تشکیل انبوه‌های نانوذرات در غلظت‌های بیشتر را نشان می‌دهند.

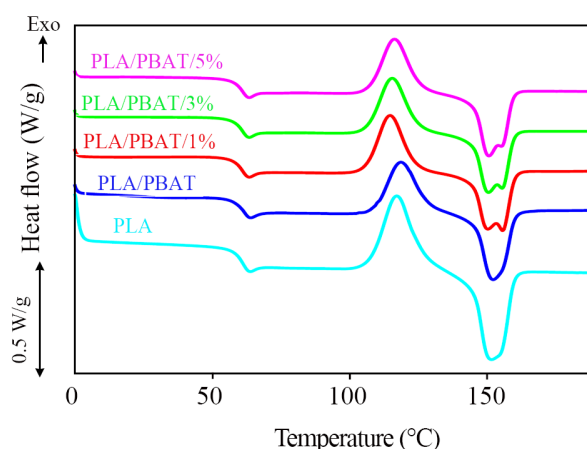
از سوی دیگر، تغییرات ناچیز درجه بلورینگی و دمای گذار شیشه‌ای با وجود F-POSS بیانگر آن است که این نانوذرات دارای فعالیت هسته‌زایی محدودی هستند. این رفتار را می‌توان به انرژی سطحی کم و ماهیت نسبتاً غیرفعال گروه‌های تری‌فلوئوروپروپیل (CF_3) نسبت داد که موجب برهم‌کنش ضعیف میان نانوذرات و زنجیرهای PLA می‌شود. در نتیجه، F-POSS بیش از آنکه به عنوان عامل هسته‌زا عمل کند، نقش اصلاح‌کننده تحرک زنجیرهای پلیمری را ایفا می‌کند.

آمیخته خالص PLA/PBAT تنها یک پیک ذوب نشان داد، در حالی که تمام نمونه‌های دارای F-POSS رفتار ذوب دوگانه را نشان دادند. پیک ذوب در دمای بیشتر به ذوب بلورهای کامل‌تر و پایدارتر از نظر گرمایی نسبت داده می‌شود، در حالی که پیک دمای کمتر به ذوب بلورهای ناقص‌تر یا فاز بلوری α' مربوط است [۴۷، ۴۸]. ظهور این رفتار ذوب دوگانه نشان می‌دهد، وجود نانوذرات F-POSS شرایط لازم برای تشکیل دو جمعیت بلوری با درجه‌های متفاوتی از نظم را فراهم کرده است. به نظر می‌رسد، اثر روان‌کنندگی نانوذرات در غلظت‌های کم، با افزایش تحرک زنجیرهای PLA، امکان آرایش دوباره زنجیرها و تکامل بلورهای کامل‌تر را حین گرمایش فراهم می‌کند. در نتیجه، بخشی از بلورهای کمتر منظم (α') طی فرایند گرمایش به بلورهای کامل‌تر (α) تبدیل شده و در نهایت، رفتار ذوب



شکل ۱۱- نمودارهای DSC در فرایند سرمایش برای PLA خالص و آمیخته PLA/PBAT با وجود مقادیر مختلف نانوذرات.

Fig. 11. The cooling scan of DSC of neat PLA and PLA/PBAT blend in presence of different content of nanoparticles.



شکل ۱۰- نمودارهای DSC در فرایند گرمادهی مرحله دوم برای PLA خالص و آمیخته PLA/PBAT با وجود مقادیر مختلف نانوذرات.

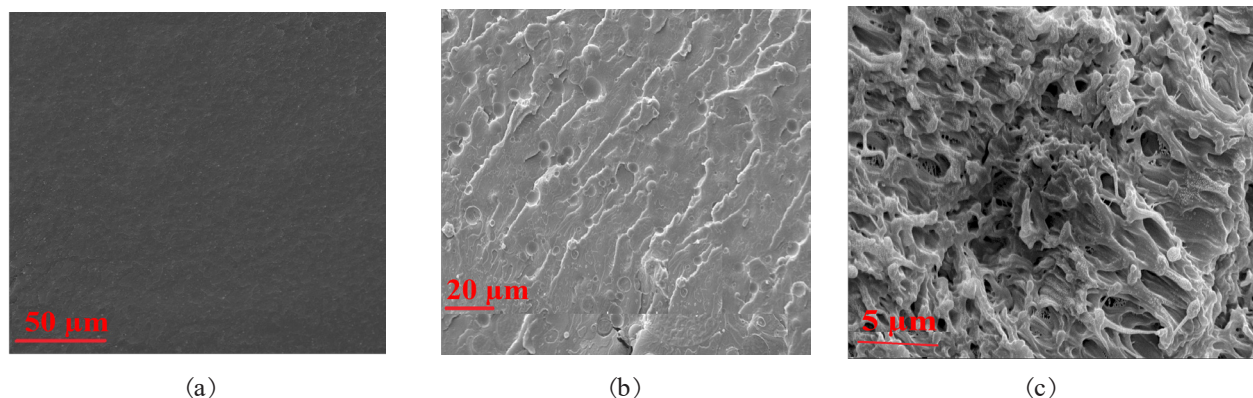
Fig. 10. The second heating scan of DSC of neat PLA and PLA/PBAT blend in presence of different content of nanoparticles.

سازمان‌دهی ساختارهای بلوری PLA را محدود کرده و در نهایت به کاهش درجه بلورینگی منجر شود. رفتار مشابهی نیز در سامانه‌های PLA/EVA گزارش شده است [۳۰].

با توجه به جدول ۵، افزودن مقادیر کم نانوذرات F-POSS موجب کاهش دمای بلورش سرد شد، به‌طوری که مقدار T_{cc} از حدود $118^\circ C$ در آمیخته خالص به حدود $114^\circ C$ در نمونه دارای ۱٪ وزنی F-POSS کاهش یافت، در حالی که درجه بلورینگی PLA تقریباً ثابت باقی ماند. این نتایج نشان می‌دهد، وجود نانوذرات F-POSS به‌طور عمده سینتیک آغاز بلورش سرد را تحت تأثیر قرار می‌دهد و اثر محسوسی بر مقدار نهایی بلورینگی PLA ندارد.

با در نظر گرفتن نتایج آزمون رئولوژی، می‌توان کاهش T_{cc} را تاحدی به اثر روان‌کنندگی نانوذرات F-POSS نسبت داد [۴۴]. این نانوذرات با افزایش حجم آزاد و کاهش چگالی درهم‌تنیدگی زنجیرهای PLA، تحرک قطعات زنجیر را در حالت مذاب افزایش داده و در نتیجه، تشکیل جواهرها و رشد اولیه بلورها را در دماهای کمتر آسان می‌کنند. رفتار مشابهی در سامانه‌های PLA دارای نرم‌کننده گزارش شده است؛ به‌گونه‌ای که افزودن نرم‌کننده با افزایش تحرک زنجیرهای PLA می‌تواند موجب کاهش دمای بلورش سرد، بدون افزایش قابل‌توجه در درجه بلورینگی شود [۴۶].

با وجود این، با افزایش غلظت نانوذرات به ۳ و ۵٪ وزنی، روندی افزایشی در T_{cc} مشاهده می‌شود. این رفتار را می‌توان به تشکیل انبوه‌های نانوذرات و افزایش گرانروی مذاب نسبت داد که انتقال و نفوذ زنجیرهای PLA به جبهه رشد بلورها را محدود کرده و در



شکل ۱۲- تصاویر SEM از سطح شکست کششی نمونه‌های نماینده: (a) PLA/PBAT، (b) PLA خالص و (c) PLA/PBAT/3%.

Fig. 12. SEM images of the tensile-fractured surface of representative samples: (a) PLA, (b) PLA/PBAT, (c) PLA/PBAT/3%.

فرایند تغییر شکل و شکست ایفا می‌کنند [۵۲-۵۰]. به منظور بررسی سازوکار چقرمه شدن آمیخته‌های PLA/PBAT با و بدون نانوذرات F-POSS، تصاویر SEM از سطوح شکست نمونه‌های حاصل از آزمون کشش بررسی شد که نتایج آن در شکل ۱۲ ارائه شده است. نمونه PLA خالص دارای سطح شکستی نسبتاً صاف و یکنواخت است که مشخصه شکست ترد بوده و با ازدیاد طول تا شکست و مقاومت ضربه‌ای کم این پلیمر مطابقت دارد. در مقابل، در آمیخته PLA/PBAT با شکل‌شناسی قطره-ماتریس، آثار تغییر شکل پلاستیک و نواحی تسلیم برشی در فاز PLA مشاهده می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد، وجود فاز لاستیکی PBAT رفتار شکست PLA را از حالت ترد به شکست شکل‌پذیرتر تغییر داده و با افزایش تغییر شکل پلاستیک، ظرفیت جذب انرژی آمیخته را بهبود بخشیده است. در نمونه دارای ۳٪ درصد نانوذرات F-POSS، شدت تسلیم برشی در فاز PLA به طور محسوسی افزایش یافته است. توسعه گسترده نواحی تسلیم برشی بیانگر افزایش درخور توجه شکل‌پذیری و چقرمگی آمیخته بوده و نشان می‌دهد، وجود نانوذرات، فرایند اتلاف انرژی را حین تغییر شکل و شکست به طور مؤثری تقویت کرده است. از دیدگاه ریزساختاری، بهبود چقرمگی را می‌توان براساس ضخامت بند ماتریس نیز تفسیر کرد. این پارامتر بیانگر فاصله سطح به سطح میان قطره‌های پراکنده مجاور بوده و مقادیر آن با استفاده از معادله (۴) و نتایج حاصل از تحلیل تصاویر SEM (شکل ۴) محاسبه شده که نتایج آن در جدول ۶ آمده است. براساس نظریه کلاسیک چقرمه شدن Wu، کاهش اندازه ذرات الاستومری همراه با باریک‌تر شدن توزیع اندازه ذرات، موجب کاهش ضخامت بند ماتریس می‌شود [۲۹]. کاهش مقدار τ فاصله میان قطره‌های مجاور را کاهش داده و هم‌پوشانی میدان‌های تنش اطراف آن‌ها را آسان می‌کند. در نتیجه، تسلیم برشی در

دوگانه در نمونه‌های دارای F-POSS دیده می‌شود. به منظور بررسی رفتار بلورش نمونه‌ها حین سرمایش منحنی‌های DSC مربوط به فرایند سرمایش در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، یک پیک گرماده نسبتاً ضعیف در تمام نمونه‌ها دیده می‌شود که به بلورش مذاب (T_{mc}) فاز PLA نسبت داده می‌شود. شدت کم این پیک نشان‌دهنده محدود بودن مقدار بلورش PLA حین سرمایش است [۲۹]. همچنین، با وجود F-POSS، T_{mc} به دماهای بیشتر منتقل شده است که نشان می‌دهد، نانوذرات می‌توانند فرایند بلورش PLA را از نظر سینتیکی آسان کرده و بلورش را در دمای بیشتری آغاز کنند.

سازوکار چقرمه شدن

در پلیمرهای اصلاح شده با الاستومر، تشکیل حفره‌ها در ذرات لاستیکی، ایجاد ریزترک‌های موضعی و تسلیم برشی مهم‌ترین سازوکارهای جذب انرژی و افزایش چقرمگی به شمار می‌آیند [۵۲-۵۰]. در آمیخته‌های پلیمر/الاستومر، در صورت وجود چسبندگی مناسب بین‌فازی، قطره‌های الاستومری به عنوان مراکز تمرکز تنش عمل می‌کنند. در این شرایط، تنش سه‌محوری در نواحی اطراف استوای قطره‌ها در فاز ماتریس افزایش یافته و موجب تغییر شکل، کشیده شدن و انبساط ذرات لاستیکی می‌شود. در ادامه، حفره‌هایی در داخل ذرات یا در فصل مشترک ذره و ماتریس تشکیل می‌شود. تشکیل حفره‌ها موجب کاهش تنش‌های سه‌محوری به تنش‌های دو محوری یا تک‌محوری شده و شرایط لازم برای آغاز ریزترک‌زایی و به‌ویژه تسلیم برشی گسترده در فاز ماتریس را فراهم می‌کند. اگرچه سهم تشکیل حفره‌ها در جذب انرژی نسبتاً محدود است، اما ریزترک‌زایی و به‌ویژه تسلیم برشی ماتریس، نقش اصلی را در اتلاف انرژی طی

اولیگومری چندوجهی (F-POSS) بر ریزساختار، رفتار رئولوژیکی و بلورش و خواص مکانیکی آمیخته PLA/PBAT با نسبت وزنی ۷۵/۲۵ بررسی شد. نتایج نشان داد، افزودن مقادیر مناسب نانوذرات F-POSS به طور مؤثری موجب بهبود سازگاری بین فازی، اصلاح شکل شناسی و در نهایت افزایش چقرمگی آمیخته می شود. تصاویر SEM کاهش اندازه قطره های PBAT، باریک تر شدن توزیع اندازه ذرات و یکنواخت تر شدن شکل شناسی را در مجاورت نانوذرات نشان دادند. همچنین تصاویر TEM نشان داد، نانوذرات F-POSS به طور عمده در فاز PLA و بخشی نیز در فصل مشترک دو فاز استقرار یافته اند که بیانگر نقش هم زمان آن ها در افزایش گرانروی موضعی ماتریس و بهبود چسبندگی بین فازی است. محاسبه ضخامت بند ماتریس (τ) نیز نشان داد، نمونه دارای ۳٪ وزنی F-POSS دارای کمترین مقدار τ است که بیانگر کاهش فاصله بین قطره ها PBAT و افزایش احتمال هم پوشانی میدان های تنش در ماتریس است. نتایج رئولوژی نشان داد، F-POSS در غلظت های کم دارای اثر روان کنندگی بوده و موجب افزایش تحرک زنجیرهای PLA می شود، در حالی که در غلظت های بیشتر، تشکیل انبوه های نانوذرات رفتار رئولوژیکی سامانه را تحت تأثیر قرار می دهد. بررسی رفتار گرمایی نیز نشان داد که افزودن مقادیر کم F-POSS دمای بلورش سرد PLA را کاهش داده، بدون آنکه تغییر محسوسی در درجه بلورینگی ایجاد کند. همچنین ظهور رفتار ذوب دوگانه در نمونه های دارای نانوذرات بیانگر تغییر در فرایند بلورش و تکامل ساختارهای بلوری PLA است. خواص مکانیکی نشان داد، نمونه دارای ۳٪ وزنی F-POSS بهترین عملکرد را از نظر ازدیاد طول تا شکست و چقرمگی نشان می دهد، در حالی که در غلظت ۵٪ وزنی، به دلیل انبوهش نانوذرات، بخشی از این بهبود از بین می رود. بررسی سطوح شکست نیز نشان داد، افزایش چقرمگی به طور عمده ناشی از تسلیم برشی گسترده ماتریس PLA است که در اثر کاهش ضخامت بند ماتریس، ریزتر شدن قطره های PBAT و بهبود چسبندگی بین فازی ایجاد شده است.

جدول ۶- ضخامت بند زمینه در نمونه های مختلف.

Table 6. Matrix ligament thickness (τ) in different samples.

Sample	τ (μm)
PLA/PBAT	3.75
PLA/PBAT/1%	2.20
PLA/PBAT/3%	0.52
PLA/PBAT/5%	1.14

نواحی وسیع تری از ماتریس فعال شده و مقاومت در برابر شکست و چقرمگی آمیخته افزایش می یابد.

همان طور که در جدول ۶ مشاهده می شود، افزودن نانوذرات F-POSS موجب کاهش اندازه متوسط قطره های PBAT و یکنواخت تر شدن توزیع آن ها شده است. در میان نمونه های بررسی شده، آمیخته دارای ۳٪ وزنی F-POSS کمترین مقدار τ را نشان می دهد. این رفتار را می توان به اثر سازگارکنندگی نانوذرات نسبت داد، به گونه ای که وجود F-POSS با بهبود چسبندگی بین فازی، انتقال مؤثرتر تنش از ماتریس PLA به قطره های PBAT را امکان پذیر ساخته و میدان های تنش قوی تری را در اطراف ذرات پراکنده ایجاد می کند. افزون بر این، کاهش اندازه قطره ها موجب افزایش سطح تماس بین دو فاز و کاهش فاصله بین ذرات مجاور می شود. برهم کنش هم زمان این عوامل، هم پوشانی میدان های تنش اطراف قطره های PBAT را آسان کرده و در نهایت، موجب ایجاد تسلیم برشی گسترده در ماتریس PLA می شود. این تفسیر با نتایج آزمون کشش، مقاومت ضربه ای، تصاویر SEM سطوح شکست و مقادیر محاسبه شده ضخامت بند ماتریس، تطابق کاملی دارد و دلیل افزایش شایان توجه چقرمگی آمیخته دارای ۳٪ وزنی F-POSS را به خوبی تبیین می کند.

نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر نانوذرات تری فلئوروپروپیل سیلیکسکویی اکسان

مراجع

- Zhang L., Deng Z., Zuo Y., Lyu J., and Dai X., Gallic Acid and Poly(propylene glycol) Diglycidyl Ether (PPGDGE)-co-modified Sugarcane Fiber/PLA Composites with Enhanced Strength and Toughness, *Ind. Crops Prod.*, **249**, 123747, 2026.
- Taib N.A.A.B., Rahman M.R., Huda D., Kuok K.K., Hamdan S., Bin Bakri M.K., Bin Julaihi M.R.M. and A. Khan, A Review on Poly (lactic acid) (PLA) as a Biodegradable Polymer, *Polym. Bull.*, **80**, 1179-1213, 2023.
- Zhao X., Liu J., Li J., Liang X., Zhou W., and Peng S., Strategies and Techniques for Improving Heat Resistance and Mechanical Performances of Poly(lactic acid) (PLA) Biodegradable Materials, *Int. J. Biol. Macromol.*, **218**, 115-134, 2022.
- Rishi L., Singh D., Srivastava V., and Gupta V., Engineering in Healthcare: A Comprehensive Review on 3D-Printed Biopoly-

- mer-Based Implants, *Polym. Int.*, **75**, 155-172, 2026.
5. handra A.N., Bogu V.P., Jatavallabhula J.K., Gundeti S.R., Papula B., and Makgato S., Machine Learning-Driven Prognosis of Tensile Strength in FDM Printed PLA at Various Raster Angles, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **142**, 1445-1465, 2026.
 6. Coppola G., Candamano S., Algieri C., Sposato C., Morano C., Pagnotta L., Davoli M., Curcio S., and Chakraborty S., Novel Method for Producing Plasticised PLA Films: Method, Materials, and Characterization, *RSC Adv.*, **16**, 11594-11602, 2026.
 7. Chen B.K., Shen C.H., Chen S.C., and Chen A.F., Ductile PLA Modified with Methacryloyloxyalkyl Isocyanate Improves Mechanical Properties, *Polymer*, **51**, 4667-4672, 2010.
 8. Hoseini Z.S., Yeganeh J.K., Moradi S., A Highly Toughened Poly(lactic acid)/Ethylene-co-Vinyl Acetate Blend with the Simultaneous Addition of Hydrophobic Nanoparticles and Compatibilizer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 509524-, 2021.
 9. Yang D.D., Liu W., Zhu H.M., Wu G., Chen Ch S., Wang X.L., and Wang Y.-Z., Toward Super-Tough Poly(L-lactide) via Constructing Pseudo-Cross-Link Network in Toughening Phase Anchored by Stereocomplex Crystallites at the Interface, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 26594-26603, 2018.
 10. Zhao X., Hu H., Wang X., Yu X., Zhou W., and Peng S., Super Tough Poly(lactic acid) Blends: A Comprehensive Review, *RSC Adv.*, **10**, 13316-13368, 2020.
 11. Suwanamornlert P., Kerddonfag N., Sane A., Chinsirikul W., Zhou W., and Chonhenchob V., Poly(lactic acid)/Poly(butylene-succinate-co-adipate) (PLA/PBSA) Blend Films Containing Thymol as Alternative to Synthetic Preservatives for Active Packaging of Bread, Food Packag, *Shelf Life*, **25**, 100515, 2020.
 12. Fekete I., Ronkay F., and Lendvai L., Highly Toughened Blends of Poly(lactic acid) (PLA) and Natural Rubber (NR) for FDM-Based 3D Printing Applications: The Effect of Composition and Infill Pattern, *Polym. Test.*, **99**, 107205, 2021.
 13. Bijarimi M., Ahmad S., and Rasid R., Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Poly(lactic acid)/Epoxidized Natural Rubber Blends, *J. Elastom. Plast.*, **46**, 338-354, 2014.
 14. Lohrasbi P. and Yeganeh J.K., Synergistic Toughening of Poly(lactic acid)/Poly(ethylene vinyl acetate) (PLA/EVA) by Dynamic Vulcanization and Presence of Hydrophobic Nanoparticles, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 4326-4339, 2021.
 15. Haghighi S., Khademzadeh Yeganeh J., and Ghasemi I., Largely Toughened Poly(lactic acid) Fabricated by Melt Blending with Thermoplastic Polyurethane Through Interfacial Compatibility Induced by Simultaneous Addition of Hydrophobic Silica Nanoparticles and In Situ Cross-Linking Reaction, *Polym. Adv. Technol.*, **35**, e6514, 2024.
 16. Robertson M.L., Chang K., Gramlich W.M., and Hillmyer M.A., Toughening of Polylactide with Polymerized Soybean Oil, *Macromolecules*, **43**, 1807-1814, 2010.
 17. Wang Y., Zha C., Qiao Z., Fu Q., and Bai H., Achieving High Impact Toughness and Heat Resistance in Biodegradable PLA/PBAT Blends via Interfacial Construction of Stereocomplex Crystallites, *Polymer*, **329**, 128487, 2025.
 18. Wang P., Liu J., Yang L., Zhou Y., Gao S., Hu X., Dong S., Liu W., Cao T., and Sun D., Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Carbon Nanotubes Composites with Robust Mechanical Properties, Fatigue-Resistance and Dielectric Properties, *Int. J. Biol. Macromol.*, **295**, 139464, 2025.
 19. Sun M., Zhang L., and Li C., Modified Cellulose Nanocrystals Based on SI-ATRP for Enhancing Interfacial Compatibility and Mechanical Performance of Biodegradable PLA/PBAT Blend, *Polym. Compos.*, **43**, 3753-3764, 2022.
 20. Sarul D.S., Arslan D., Vatansever E., Kahraman Y., Durmus A., Salehiyan R., and Nofar M., Preparation and Characterization of PLA/PBAT/CNC Blend Nanocomposites, *Colloid Polym. Sci.*, **299**, 987-998, 2021.
 21. Bajelan D. and Javadi A., Biodegradable Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Adipate-co-Terephthalate) Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 87-101, 2023.
 22. Kilic N.T., Can B.N., Kodal M., and Ozkoc G., The Potential Use of Epoxy-POSS as a Reactive Hybrid Compatibilizers for PLA/PBAT Blends: Effect of PBAT Molecular Weight and POSS Type, *Polym. Eng. Sci.*, **60**, 398-413, 2020.
 23. Moradi E., Madadi M., Jaber N., Salahshoori I., and Khonakdar H.A., Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Films Reinforced with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanoparticles: A Morphological, Mechanical, and Thermal Study, *Polym. Bull.*, **81**, 10413, 2024.
 24. Monticelli O., Calabrese M., Gardella L., Fina A., and Gioffredi E., Silsesquioxanes: Novel Compatibilizing Agents for Tuning the Microstructure and Properties of PLA/PCL Immiscible Blends, *Eur. Polym. J.*, **58**, 69-78, 2014.
 25. Kilic N.T., Can B.N., Kodal M., and Ozkoc G., Effects of Epoxy-POSS Nanoparticles on the Properties of PLA/TPU Blends, *AIP Conf. Proc.*, **1914**, 070005, 2017.
 26. Kahraman Y., Özdemir B., Kılıç V., Goksu Y.A., and Nofar M., Super Toughened and Highly Ductile PLA/TPU Blend Systems

- by In Situ Reactive Interfacial Compatibilization Using Multifunctional Epoxy-Based Chain Extender, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50457, 2021.
27. Coltelli M.B., Bronco S., and China C., The Effect of Free Radical Reactions on Structure and Properties of Poly(lactic acid) (PLA) Based Blends, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 332-341, 2010.
 28. Nofar M., Heuzey M.C., Carreau P.J., Kamal M.R., and Randall J., Coalescence in PLA-PBAT Blends Under Shear Flow: Effects of Blend Preparation and PLA Molecular Weight, *J. Rheol.*, **60**, 637-648, 2016.
 29. Liu Z.H., Zhang X.D., Zhu X.G., Qi Z.N., and Wang F.S., Effect of Morphology on the Brittle Ductile Transition of Polymer Blends: 1. A New Equation for Correlating Morphological Parameters, *Polymer*, **38**, 5267-5273, 1997.
 30. Moradi S. and Yeganeh J.K., Highly Toughened Poly(lactic acid)(PLA) Prepared Through Melt Blending with Ethylene-co-Vinyl Acetate (EVA) Copolymer and Simultaneous Addition of Hydrophilic Silica Nanoparticles and Block Copolymer Compatibilizer, *Polym. Test.*, **91**, 106735, 2020.
 31. Dadras Chomachayi M., Jalali-arani A., and Urreaga J.M., The Effect of Silk Fibroin Nanoparticles on the Morphology, Rheology, Dynamic Mechanical Properties, and Toughness of Poly (Lactic Acid)/Poly (ϵ -Caprolactone) Nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 49232, 2020.
 32. Adrar S., Habi A., Ajji A., and Grohens Y., Synergistic Effects in Epoxy Functionalized Graphene and Modified Organo-Montmorillonite PLA/PBAT Blends, *Appl. Clay Sci.*, **157**, 65-75, 2018.
 33. Chhatre S.S., Guardado J.O., Moore B.M., Haddad T.S., Mabry J.M., McKinley G.H., and Cohen R.E., Fluoroalkylated Silicon-Containing Surfaces—Estimation of Solid-Surface Energy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3544-3554, 2010.
 34. Elias L., Fenouillot F., Majesté J.C., and Cassagnau P., Morphology and Rheology of Immiscible Polymer Blends Filled with Silica Nanoparticles, *Polymer*, **48**, 6029-6040, 2007.
 35. Salehiyan R., and Ray S.S., Tuning the Conductivity of Nanocomposites Through Nanoparticle Migration and Interface Crossing in Immiscible Polymer Blends: A Review on Fundamental Understanding, *Macromol. Mater. Eng.*, **304**, 1800431, 2019.
 34. Taguet A., Cassagnau P., and Lopez-Cuesta J.M., Structuration, Selective Dispersion and Compatibilizing Effect of (Nano) Fillers in Polymer Blends, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1526-1563, 2014.
 37. Han C.D., *Rheology and Processing of Polymeric Materials: Polymer Rheology*, Oxford University, 137, 2007.
 38. Han C.D., *Rheology and Processing of Polymeric Materials: Polymer Rheology*, Oxford University, 133, 2007.
 39. Nofar M., Maani A., Sojoudi H., Heuzey M.C., and Carreau P.J., Interfacial and Rheological Properties of PLA/PBAT and PLA/PBSA Blends and Their Morphological Stability Under Shear Flow, *J. Rheol.*, **59**, 317-333, 2015.
 40. Zhao C., Qin H., Gong F., Feng M., Zhang S., and Yang M., Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites, *Polym Degrad Stab.*, **87**, 183-189, 2005.
 41. Manchado M.L., Valentini L., Biagiotti J., and Kenny J.M., Thermal and Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes-Polypropylene Composites Prepared by Melt Processing, *Carbon*, **43**, 1499-1505, 2005.
 42. Yeganeh J.K., Goharpey F., Moghimi E., Petekidis G., and Foudazi R., Controlling the Kinetics of Viscoelastic Phase Separation Through Self-Assembly of Spherical Nanoparticles or Block Copolymers, *Soft Matter*, **10**, 9270-9280, 2014.
 43. Khademzadeh Yeganeh J., Goharpey F., and Foudazi R., Rheology and Morphology of Dynamically Asymmetric LCST Blends: Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether), *Macromolecules*, **43**, 8670-8685, 2010.
 44. Yazdani A., Khonakdar H.A., Jafari S.H., and Asadi V., Influence of Trifluoropropyl-POSS Nanoparticles on the Microstructure, Rheological, Thermal and Thermomechanical Properties of PLA, *RSC Adv.*, **6**, 37149-37159, 2016.
 45. Joshi M., Butola B.S., Simon G., and Kukaleva N., Rheological and Viscoelastic Behavior of HDPE/Octamethyl-POSS Nanocomposites, *Macromolecules*, **39**, 1839-1849, 2006.
 46. Kulinski Z. and Piorkowska E., Crystallization, Structure and Properties of Plasticized Poly(L-lactide), *Polymer*, **46**, 10290-10300, 2005.
 47. Seraji A.A., Goharpey F., and Khademzadeh Yeganeh J., Highly Crystallized and Tough Polylactic Acid Through Addition of Surface Modified Cellulose Nanocrystals, *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, e52871, 2022.
 48. Nagarajan V., Zhang K., Misra M., and Mohanty A.K., Overcoming the Fundamental Challenges in Improving the Impact Strength and Crystallinity of PLA Biocomposites: Influence of Nucleating Agent and Mold Temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 11203-11214, 2015.
 49. Nofar M., Zhu W., Park C.B., and Randall J., Crystallization Kinetics of Linear and Long-Chain-Branched Polylactide, *Ind.*

Eng. Chem. Res., **50**, 13789-13798, 2011.

50. Liu G.C., He Y.S., Zeng J.B., Li Q.T., and Wang Y.Z., Fully Biobased and Supertough Polylactide-Based Thermoplastic Vulcanizates Fabricated by Peroxide-Induced Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization, *Biomacromolecules*, **15**, 4260-4271, 2014.
51. Ma P., Hristova-Bogaerds D.G., Goossens J.G.P., Spoelstra A.B., Zhang Y., and Lemstra P.J., Toughening of Poly(lactic acid) by Ethylene-co-Vinyl Acetate Copolymer with Different Vinyl Acetate Contents, *Eur. Polym. J.*, **48**, 146-154, 2012.
52. Kinloch A.J. (Ed.), *Fracture Behaviour of Polymers*, Springer Science and Business Media, 2013.