

A Highly Toughened Poly(lactic acid)/Ethylene-*co*-Vinyl Acetate Blend with the Simultaneous Addition of Hydrophobic Nanoparticles and Compatibilizer

Zahra Sadat Hoseini, Jafar Khademzadeh Yeganeh*, and Salar Moradi

Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Qom University of Technology,
P.O. Box: 37195-1519, Qom, Iran

Received: 14 May 2020, accepted: 18 December 2020

ABSTRACT

Hypothesis: In recent years, due to environmental pollution and sustainability issues, plastic industries have been encouraged to use biodegradable polymers. Poly(lactic acid) (PLA) is one of the most well-known biodegradable polymers with the advantage of bio-based nature. However, the inherent brittleness of PLA is its main disadvantage. The blending technique is the most effective and practical method to overcome the brittleness of PLA.

Methods: A highly toughened PLA was prepared through physical melt-blending with ethylene-vinyl acetate (EVA) in the presence of hydrophobic nanosilica and SEBS-*g*-MA block copolymer compatibilizer. The morphology, thermal properties, mechanical properties, and linear rheology of the samples were investigated.

Findings: Transmission electron microscopy (TEM) images revealed that nanosilica is predominantly localized in the EVA droplets and at the interface of PLA and EVA. Some were also resided in the PLA matrix. Upon incorporating of nanoparticles, the interfacial strength improved and that the average droplet size was decreased. In the presence of compatibilizer, the morphology considerably changed: the dispersed spherical EVA phase turned into the cylindrical shape. Addition of copolymer and nanoparticles decreased the crystallization of PLA in the blends. Addition of 5 phr nanosilica considerably enhanced tensile toughness, elongation-at-break, and impact strength. On the other hand, the simultaneous addition of nanoparticles and compatibilizer dramatically improved the mechanical properties. For example, the elongation-at-break and impact strength of the compatibilized PLA/EVA blend containing 5 phr nanosilica were increased from 7% and 5.1 kJ/m² to 141% and 71 kJ/m² (compared to a neat blend), respectively. Finally, the microstructure of the blends was assessed through rheological measurements.

Keywords:

poly(lactic acid);
ethylene-*co*-vinyl acetate;
toughening;
SEBS-*g*-MA compatibilizer;
hydrophobic nanosilica

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khademzadeh@qut.ac.ir

Please cite this article using:

Hoseini Z., Khademzadeh Yeganeh J., and 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**, 509-524, 2020.

آمیخته پلی(لاکتیک اسید)-اتیلن-co-وینیل استات بسیارچقرمه با افزودن همزمان نانوذرات آبگریز و سازگارکننده

زهرا سادات حسینی، جعفر خادمزاده یگانه*، سالار مرادی

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

دریافت: ۱۳۹۹/۴/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۹/۹/۲۸

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۶،

صفحه ۵۲۴-۵۰۹، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1778

چکیده

فرضیه: در سال‌های اخیر، با توجه به موضوع‌های آلودگی زیست‌محیطی، صنایع پلاستیک به مصرف پلاستیک‌های زیست تخریب‌پذیر تشویق شده‌اند. پلی(لاکتیک اسید)، PLA، از شناخته‌شده‌ترین پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر با برتری ماهیت زیست‌پایه است. عیب اصلی PLA شکنندگی ذاتی آن بوده که آمیخته‌سازی مناسب‌ترین روش برای غلبه بر آن است.

روش‌ها: PLA بسیار چقرمه از کوپلیمر اتیلن-وینیل استات (EVA)، در مجاورت نانوذرات آبگریز سیلیکا و سازگارکننده کوپلیمر قطعه‌ای (استیرن-اتیلن-بوتیلن-استیرن) دارای مالئیک انیدرید (SEBS-g-MA) با آمیخته‌سازی مذاب تهیه شد. شکل‌شناسی، خواص گرمایی، خواص مکانیکی و رئولوژی نمونه‌ها بررسی شد.

یافته‌ها: عکس‌های میکروسکوپی الکترون عبوری (TEM) تأیید کرد، نانوذرات سیلیکا به‌طور عمده در قطره‌های EVA و سطح مشترک EVA و PLA و نیز مقداری در ماتریس PLA قرار گرفته‌اند. همچنین، با واردکردن نانوذرات، اندازه متوسط قطره‌های EVA کاهش یافت و استحکام در سطح مشترک بهبود یافت. با وجود سازگارکننده شکل‌شناسی به‌طور چشمگیری تغییر یافت و فاز پراکنده کروی EVA به‌شکل رشته‌ای درآمد. با افزودن نانوذرات و نیز سازگارکننده مقدار بلورینگی PLA در آمیخته‌ها کاهش یافت. با افزودن ۵ phr نانوذرات سیلیکا ازدیاد طول تا پارگی، چقرمگی و استحکام ضربه‌ای به‌طور شایان توجهی افزایش یافت. افزودن همزمان نانوذرات و سازگارکننده به‌طور چشمگیری باعث بهبود خواص مکانیکی شد. به‌عنوان مثال، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه‌ای آمیخته سازگار شده PLA/EVA دارای ۵ phr نانوسیلیکا از ۷٪ و $5/1 \text{ kJ/m}^2$ به ترتیب به ۱۴۱٪ و 71 kJ/m^2 (در مقایسه با آمیخته خالص) افزایش یافت. ریزساختار آمیخته‌ها با نتایج رئولوژی خطی ارزیابی شد.

واژه‌های کلیدی

پلی(لاکتیک اسید)،
پلی(اتیلن-co-وینیل استات)،
چقرمه‌سازی،
سازگارکننده SEBS-g-MA،
نانوسیلیکای آب‌گریز

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

khademzadeh@qut.ac.ir

مقدمه

امروزه پلاستیک‌ها به‌عنوان ماده سنتزی نقش بسیار مهمی در تولیدات صنایع مختلف ایفا می‌کنند. طی چند دهه اخیر با توجه به مسائل زیست‌محیطی، صنایع پلاستیک به‌ویژه صنایع بسته‌بندی به مصرف پلاستیک‌های تخریب‌پذیر تشویق شده‌اند.

پلاستیک‌های تجزیه‌پذیر طی مدت زمانی حداکثر تا چند سال تجزیه و تفکیک می‌شوند و به چرخه محیط زیست بازمی‌گردند [۱-۳]. پلی(لاکتیک اسید)، PLA، از شناخته‌ترین پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر در دسترس بوده که علاقه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است. این پلیمر پلی‌استر آلیفاتیک زیست‌تخریب‌پذیر است که از منابع کاملاً تجدیدپذیر نظیر ساقه‌های شکر، ذرت، گندم و سایر محصولات غنی از نشاسته به‌دست می‌آید. PLA به‌دلیل سختی، مدول و استحکام زیاد در بسیاری از کاربردها می‌تواند قابل رقابت و گاهی برتر از خواص پلاستیک‌های پایه نفتی باشد. بدین منظور، این پلیمر را جایگزین مناسبی برای پلیمرهای پایه نفتی در بسیاری از کاربردها می‌دانند [۴-۷]. ضعف اصلی PLA شکنندگی ذاتی بوده که کاربرد آن را به‌ویژه در کاربردهای مقاوم به ضربه محدود کرده است [۵،۶]. برای غلبه بر شکنندگی PLA از روش‌هایی مانند کوپلیمرشدن [۸]، افزودن نرم‌کننده [۹] و آمیخته‌سازی با پلیمرهای لاستیکی [۵] استفاده شده است. از این میان، آمیخته‌سازی با پلیمرهای لاستیکی کاربردی‌تر، موثرتر و اقتصادی‌تر است. پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و تخریب‌ناپذیر متفاوتی از جمله پلی(کاپرولاکتون) (PCL) [۶]، لاستیک طبیعی (NR) [۱۰]، پلی‌یورتان (PU) [۱۱]، کوپلیمر اتیلن-وینیل استات (EVA) [۱۲]، پلی(بوتیلن ترفتالات) (PBT) [۱۳] و کوپلیمر آکریلونیتریل بوتادی‌ان استیرن (ABS) [۱۴] برای بهبود استحکام ضربه‌ای PLA استفاده شده‌اند. آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر به‌دلیل چسبندگی میان‌فازی ضعیف، معمولاً شکل‌شناسی درشت و خواص مکانیکی نامطلوبی دارند. از سازگارکننده‌ها برای کاهش کشش بین‌سطحی، کنترل شکل‌شناسی، بهبود چسبندگی بین‌سطحی میان فازهای ناسازگار و ایجاد خواص مکانیکی مطلوب، استفاده می‌شود [۱۵،۱۶].

اتیلن-وینیل استات (EVA) کوپلیمری از اتیلن و وینیل استات است. این پلیمر با کوپلیمرشدن اتفاقی مونومرهای اتیلن و وینیل استات حاصل می‌شود و درصد وزنی وینیل استات معمولاً از ۱۰٪ تا ۵۰٪ متغیر است. این پلیمر در نرمی و انعطاف‌پذیری نزدیک به مواد لاستیکی است. اما همانند سایر مواد گرمانرم می‌تواند فراوری شود [۱۷،۱۸]. از سایر ویژگی‌های این ماده پلیمری می‌توان به قیمت مناسب، براقیت، شفافیت، خواص فرایندی خوب، بوی کم و نفوذپذیری کم در برابر گازها (خواص سدگری) اشاره کرد. بنابراین،

EVA گزینه بسیار مناسبی برای آمیخته‌سازی با PLA به‌منظور بهبود چقرمگی و استحکام ضربه‌ای آن است. در چند مقاله قابلیت EVA در بهبود چقرمگی PLA گزارش شده است. Ma و همکاران [۱۲] اثر EVA و مقدار وینیل استات در آن را بر چقرمگی PLA بررسی کردند. با افزودن EVA و افزایش مقدار وینیل استات در ساختار آن، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه‌ای به‌طور شایان توجهی افزایش یافت و در حدود ۵۰٪ وینیل استات به بیشترین مقدار رسید. Ma و همکاران [۱۹] و نیز Zhang و همکاران [۲۰] الاستومر گرمانرم پخت‌شده با روش دینامیکی را از آمیخته PLA/EVA تهیه کرده و خواص مکانیکی آن بررسی کردند. بدین منظور، حین اختلاط مذاب دو پلیمر، آغازگر پروکسیدی به سامانه اضافه کردند. با وجود آغازگر اندازه قطره‌های فاز پراکنده EVA کوچک‌تر و یکنواخت‌تر شده و چسبندگی دو پلیمر تقویت شد. در نتیجه ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه‌ای به‌طور شایان توجهی افزایش یافت.

در پلاستیک‌های اصلاح‌شده با لاستیک، افزودن نانوذراتی که تمایل نسبی به یکی از پلیمرها داشته باشد، می‌تواند موجب افزایش بیشتر استحکام ضربه‌ای شود. خادم‌زاده و همکاران [۲۱] اثر نانوذرات سیلیکای آب‌دوست در مجاورت سازگارکننده کوپلیمری را بر خواص مکانیکی آمیخته PLA/EVA بررسی و مشاهده کردند، حین اختلاط، نانوذرات و سازگارکننده کوپلیمری به‌ترتیب به‌طور ترجیحی جذب ماتریس PLA و سطح مشترک دو پلیمر شده که موجب کاهش اندازه قطره‌های پلیمر EVA می‌شود. کاهش اندازه قطره‌ها موجب افزایش سطح تماس PLA و EVA و نیز افزایش استحکام سطح مشترک می‌شود. در نتیجه انتقال تنش از فاز PLA به EVA افزایش می‌یابد که به بهبود شایان توجه استحکام ضربه‌ای منجر می‌شود. Wang و همکاران [۲۲] اثر نانولوله‌های کربن را بر رفتار مکانیکی آمیخته PLA/EVA بررسی و مشاهده کردند، با افزودن نانولوله‌های کربن و افزایش مقدار آن استحکام ضربه‌ای به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد. با توجه به عکس‌های SEM، نانوذرات در سطح مشترک دو پلیمر قرار می‌گیرند و نقش سازگارکننده را ایفا می‌کنند. Xiu و همکاران [۲۳] دریافتند، در آمیخته پلی(لاکتیک اسید)-پلی(اتر)یورتان، PLA/PU، در مجاورت نانوذرات سیلیکا، نانوذرات به‌طور ترجیحی در فاز پراکنده PU قرار می‌گیرند که موجب اتصال قطره‌های PU به یکدیگر و تشکیل ساختار شبکه‌ای از قطره‌های PU می‌شود. حین اعمال نیرو شبکه تشکیل شده به‌طور شایان توجهی باعث جذب تنش اعمال‌شده به ماتریس شد، در نتیجه استحکام ضربه‌ای آمیزه به‌طور شایان توجهی افزایش یافت. نتایج مشابهی برای افزودن نانولوله‌های کربن (CNT) به آمیخته PLA/PU

پلی(استیرن-اتیلن-بوتیلن-استیرن) دارای ۲٪ وزنی مالئیک انیدرید (SEBS-g-MA) با نام تجاری Kraton FG1901X تهیه شده از شرکت Shell Chemicals استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

پیش از اختلاط، مواد استفاده شده درون گرم‌خانه خلأ در دمای 50°C به مدت ۱۲ h خشک شدند. برای همه نمونه‌ها نسبت وزنی PLA و EVA (PLA/EVA) ثابت و برابر با ۷۵/۲۵ بود. چهار نوع نمونه تهیه شدند: آمیخته خالص PLA/EVA، آمیخته دارای نانوذرات سیلیکا نشان داده شده به صورت PLA/EVA/Rx که x نشانگر مقدار نانوذرات به ازای ۱۰۰ قسمت از کل پلیمرها (phr) است، آمیخته دارای سازگارکننده (بدون نانوذرات) نشان داده شده به صورت PLA/EVA/SE و در نهایت نمونه‌های دارای نانوذرات و سازگارکننده نشان داده شده به صورت PLA/EVA/SE/Rx. مقدار سازگارکننده SEBS-g-MA ثابت و ۵ phr ثابت نگه داشته شد. در جدول ۱ نام‌گذاری و ترکیب درصد نمونه‌های تهیه شده آمده است. نمونه‌ها با روش اختلاط مذاب درون مخلوط‌کن داخلی Brabender Plasticator ساخت آلمان با سرعت پیچ ۶۰ rpm در دمای 200°C به مدت ۱۰ min تهیه شدند. ابتدا، PLA و EVA با یکدیگر مخلوط و ترکیب حاصل درون محفظه اختلاط قرار داده شد. پس از حدود ۲ min نانوذرات و سازگارکننده به مقدار لازم اضافه شدند. سپس، نمونه‌های استاندارد برای آزمون‌های مختلف با قالب‌گیر فشاری 400S Polystat ساخت آلمان در دمای 200°C به مدت ۵ min تهیه شدند.

شکل‌شناسی

برای ارزیابی شکل‌شناسی آمیخته‌ها میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل JSM-6400 ساخت شرکت JEOL به کار گرفته شد. بدین منظور، ابتدا نمونه‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شدند. برای ارزیابی پخش نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل JEM-2100 ساخت شرکت JEOL با ولتاژ ۱۰۰ kV استفاده شد. برای استفاده از TEM فیلم‌های نازک با ضخامت ۶۰ nm به وسیله تیغه الماسی از نمونه‌ها برش داده شدند.

مطالعات رئولوژیکی

اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی با رئومتر دینامیکی مدل MCR 301 ساخت شرکت Paar Physica با صفحه‌های موازی با قطر ۲۵ mm و

گزارش شده است [۲۴].

هدف از پژوهش حاضر، افزایش چقرمگی PLA طی آمیخته کردن با کوپلیمر EVA به روش ساده، کاربردی و اقتصادی است. برای بهبود سازگاری دو پلیمر از نانوذرات سیلیکا، سازگارکننده کوپلیمری و نیز ترکیب هر دو به آمیخته استفاده شد. بدین منظور (۱) از کوپلیمر سه‌قطعه‌ای پلی(استیرن-اتیلن-CO-بوتیلن-استیرن) دارای مالئیک انیدرید (SEBS-g-MA) به عنوان سازگارکننده استفاده شد که در آمیخته دو پلیمر با قطبیت‌های متفاوت این کوپلیمر به سطح مشترک نفوذ می‌کند [۲۵]. این کوپلیمر به‌طور گسترده به عنوان اصلاح‌کننده ضربه قیر و نیز پلیمرها و نیز در تهیه چسب‌ها، درزگیرها و پوشش‌ها استفاده می‌شود. (۲) از نانوذرات سیلیکای کروی آب‌گریز Aerosil R974 استفاده شد. نانوذرات اروسیل با اصلاح سطحی‌های متفاوت و در مقیاس صنعتی با قیمت مناسب در دسترس هستند. طبق بررسی مراجع، تاکنون هیچ مطالعه‌ای در زمینه اثر نانوذرات سیلیکای آب‌گریز و نیز ترکیب آن با کوپلیمر SEBS-g-MA بر خواص فیزیکی و مکانیکی آمیخته PLA/EVA انجام نشده است. گفتنی است، در مطالعه مشابه خادم‌زاده و همکاران [۲۱] از نانوذرات سیلیکای آب‌دوست استفاده شد. EVA، R974 و SEBS-g-MA افزون بر اینکه به آسانی و به‌طور تجاری در دسترس هستند، در این پژوهش نشان داده شد، چقرمگی و استحکام ضربه‌ای PLA به‌طور شایان توجهی بهبود می‌یابد. شکل‌شناسی، خواص گرمایی، خواص مکانیکی و رئولوژی آمیخته PLA/EVA نیز در مجاورت نانوذرات سیلیکا و سازگارکننده بررسی شده است.

تجربی

مواد

از پلی(لاکتیک اسید) نوع 2003D (با مقدار آل لاکتیک حدود ۹۶٪) ساخت شرکت NatureWorks با چگالی $1/24 \text{ g/cm}^3$ و شاخص جریان مذاب 10 min/g (در دمای 210°C و وزنه $2/16 \text{ kg}$) استفاده شد. کوپلیمر EVA نوع SEETEC VS430 تهیه شده از پتروشیمی Honam کره جنوبی با مقدار ۱۹٪ وینیل استات، چگالی $0/939 \text{ g/cm}^3$ و شاخص جریان مذاب 10 min/g (در دمای 190°C و وزنه $2/16 \text{ kg}$) به کار گرفته شد. در این مطالعه از نانوذرات کروی R974 تهیه شده از شرکت Evonik Corporation استفاده شد. قطر نانوذرات ۱۲ nm با سطح ویژه $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ، سطح آب‌گریز و گروه عاملی روی سطح CH_3 - بود. به عنوان سازگارکننده از کوپلیمر سه‌قطعه‌ای

آزمون ضربه آیزود

ابتدا، نمونه‌ها با استفاده از قالب گیر فشاری طبق استاندارد ASTM D 256 تهیه شدند. سپس، با استفاده از شکاف زن مدل BHO-CB ساخت شرکت سنتام، شکافی با عمق 1 mm در طول نمونه ایجاد شد و با دستگاه ساخت شرکت سنتام مدل SIT-20E استحکام ضربه‌ای آیزود شکاف دار نمونه‌ها به دست آمد. حداقل با به کار گرفتن پنج نمونه در آزمون ضربه، میانگین نتایج گزارش شده است.

نتایج و بحث

تعیین محل قرارگیری نانوذرات

حین اختلاط مذاب سامانه تلاش شد تا انرژی آزاد با کاهش عوامل انرژی مؤثر کاهش یابد و موجب نفوذ نانوذرات به فاز مطلوب شود. در آمیخته‌های دوجزئی، تمایل نانوذرات به یکی از اجزا و در نتیجه محل قرارگیری تعادلی نانوذرات در فاز مطلوب را می‌توان به طور تقریبی از معادله (۱) پیش‌بینی کرد [۲۶]:

$$\omega_{12} = \frac{\Gamma_{s-PLA} - \Gamma_{s-EVA}}{\Gamma_{12}} \quad (1)$$

در این معادله، ω_{12} ضریب ترشدگی، Γ_{12} کشش بین سطحی در آمیخته PLA و EVA، Γ_{s-EVA} کشش بین سطحی میان نانوذرات و EVA و Γ_{s-PLA} کشش بین سطحی میان نانوذرات و PLA است. وقتی $\omega_{12} > 1$ باشد، نانوذرات به EVA تمایل دارند، در نتیجه حین اختلاط، نانوذرات به فاز EVA نفوذ می‌کنند. اگر $\omega_{12} < 1$ باشد، نانوذرات حین اختلاط در فاز PLA قرار می‌گیرند. در مقادیر میانی ضریب ترشدگی ($1 < \omega_{12} < -1$) تمایل ذرات به هر دو پلیمر یکسان است و در سطح مشترک دو فاز قرار می‌گیرند. برای به دست آوردن کشش بین سطحی میان دو جزء ۱ و ۲ می‌توان از معادله Owens-Wendt استفاده کرد [۲۷]:

$$\Gamma_{12} = \Gamma_1 + \Gamma_2 - 2\sqrt{\Gamma_1^d \Gamma_2^d} - 2\sqrt{\Gamma_1^p \Gamma_2^p} \quad (2)$$

در این معادله، p و d به ترتیب نشانگر جزء قطبی و جزء توزیعی کشش سطحی است. در **جدول ۲** اطلاعات کشش سطحی مواد استفاده شده در دمای محیط آمده است. با استفاده از معادله (۱) مقدار ضریب ترشدگی برای آمیخته PLA/EVA دارای نانوذرات R974، ۵/۵۳ به دست می‌آید. در نتیجه انتظار می‌رود، حین اختلاط برای کاهش

جدول ۱- نام‌گذاری و ترکیب درصد نمونه‌های تهیه شده.

Table 1. The code and composition of the prepared samples.

Sample	Components (phr)			
	PLA	EVA	R974	SEBS-g-MA
PLA	100	0	0	0
PLA/EVA	75	25	0	0
PLA/EVA/R2	75	25	2	0
PLA/EVA/R5	75	25	5	0
PLA/EVA/R7	75	25	7	0
PLA/EVA/R10	75	25	10	0
PLA/EVA/SE	75	25	0	5
PLA/EVA/SE/R2	75	25	2	5
PLA/EVA/SE/R5	75	25	5	5
PLA/EVA/SE/R7	75	25	7	5
PLA/EVA/SE/R10	75	25	10	5

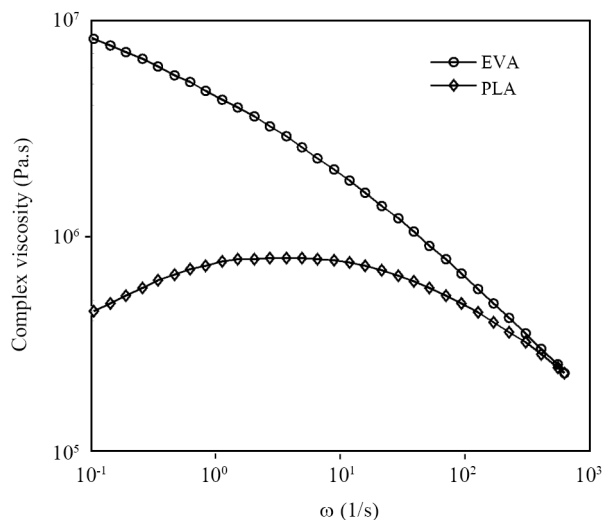
فاصله بین دو صفحه 1 mm انجام شد. برای مطالعه خواص گرانیوکشسانی نمونه‌ها آزمون پویش بسامد مدول ذخیره در جو نیتروژن، دمای ثابت ۲۰۰°C و دامنه کرنش ثابت (۱٪) در ناحیه گرانیوکشسان خطی انجام شد. مطابق آزمون پویش کرنش مدول ذخیره، ناحیه گرانیوکشسان خطی تا کرنش ۱۰٪ ادامه می‌یابد.

گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)

مطالعه رفتار بلورش سرد ناهم‌دمای نمونه‌ها با گرماسنج DSC مدل Mettler Toledo ساخت سوئیس در جو نیتروژن انجام شد. ابتدا، نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای ۲۰۰°C با سرعت ۱۰°C/min گرم شدند. در ادامه، برای حذف تاریخچه گرمایی، به مدت ۵ min در این دما نگه‌داشته شدند. سپس، نمونه‌ها با سرعت ۱۰°C/min تا دمای محیط سرد و در نهایت با سرعت ۱۰°C/min دوباره گرم شدند.

آزمون کشش

برای بررسی خواص نمونه‌ها (استحکام کششی و مدول کششی و ازدیاد طول تا پارگی) دستگاه ساخت ایرانی سنتام مدل STM-20 به کار گرفته شد. برای آزمون کشش از نمونه‌های دمبلی شکل با سطح مقطع بر اساس استاندارد ASTM-D638 (Type V) استفاده شد. این آزمون با سرعت کشش ۱۰ mm/min در دمای محیط انجام شد. آزمون روی پنج نمونه انجام و میانگین نتایج مربوط گزارش شد.



شکل ۱- رفتار رویش بسامد گرانروی مختلط پلیمرهای PLA و EVA.
Fig. 1. Frequency sweep behavior of complex viscosity for PLA and EVA polymers.

برش اعمال شده بر نمونه حدود 63 s^{-1} به دست آمد. در این مقدار سرعت برش، گرانروی PLA کمتر از گرانروی EVA است. بنابراین، از نظر سینتیکی انتظار می‌رود، نانوذرات در فاز PLA قرار گیرند که گرانروی کمتری دارد.

برای بررسی دقیق‌تر قرارگیری نانوذرات در فازها از عکس‌های TEM کمک گرفته شد. در شکل ۲ عکس‌های TEM آمیخته PLA/EVA دارای 5 phr نانوذرات نشان داده شده است. به دلیل اینکه پلیمر PLA الکترون‌خواه است و در میدان الکترون به طور گزینشی الکترون‌ها را جذب می‌کند، در میدان الکترون روشن‌تر دیده می‌شود [۲۶، ۱۲]. بنابراین، در عکس‌های TEM فاز PLA روشن و فاز EVA تیره‌رنگ است. عکس TEM نشان می‌دهد، نانوذرات به طور عمده در فاز پراکنده EVA و سطح مشترک دو پلیمر و نیز مقداری از آن‌ها در فاز ماتریس PLA قرار گرفته‌اند که با پیکان نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهند، هر دو عامل ترمودینامیک و سینتیک در قرارگیری نانوذرات درون فازها مؤثرند که البته ترمودینامیک نقش مؤثرتری دارد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

در شکل ۳ شکل‌شناسی PLA، آمیخته خالص و نمونه‌های دارای مقادیر مختلف نانوذرات نشان داده شده است. سطح شکست PLA دارای سطحی صاف و مقدار بسیار کمی از تغییر شکل پلاستیکی است که بیانگر شکننده بودن PLA است [۳۷]. همان‌طور که در شکل ۳ (b) مشخص است، شکل‌شناسی آمیخته قطره-ماتریس با

جدول ۲- داده‌های انرژی سطحی مواد استفاده شده.

Table 2. Surface energy data of the used materials.

Material	Γ (mN/m)	Γ^d	Γ^p	Ref.
PLA	51.1	34.9	16.1	28
EVA	41.7	33.8	7.9	29
R974 silica	18	18	0	26
SEBS-g-MA	36.3	26.2	10.1	30

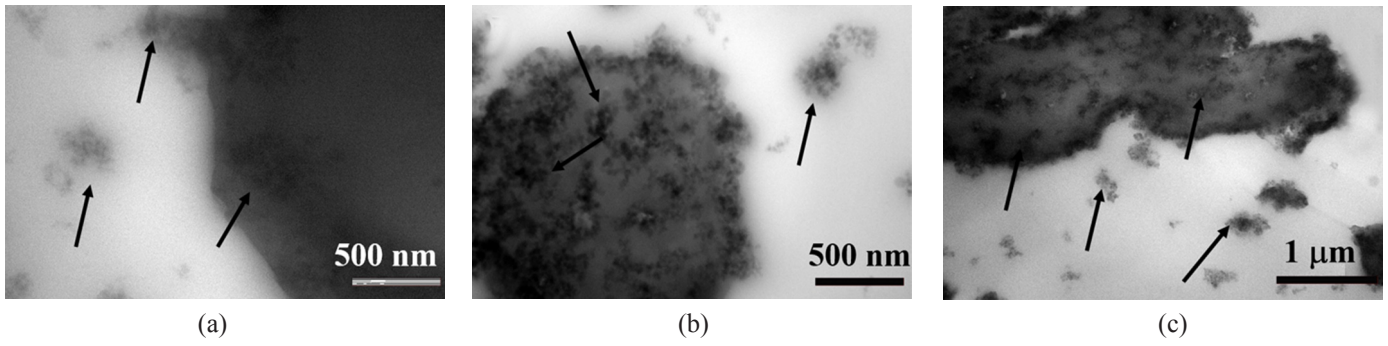
انرژی آزاد سامانه به کمک نیروهای ترمودینامیکی ذرات R974 به درون فاز EVA نفوذ کنند.

از سوی دیگر، کولیمرها به عنوان یکی از سازگارکننده‌های قدیمی شناخته شده‌اند که در سطح مشترک دو فاز قرار می‌گیرند و کشش بین سطحی را کاهش می‌دهند. با استفاده از معادله‌های پارامتر ترشدگی برای نمونه دارای SEBS-g-MA مقدار $0/51$ به دست می‌آید. بنابراین، طبق پیش‌بینی معادله (۱) نیز انتظار می‌رود، این کولیمر در فصل مشترک میان دو پلیمر قرار گیرد. سازوکار این کولیمر بدین ترتیب است که بخش‌های دارای مالئیک انیدرید که قطبی هستند با پلیمر قطبی‌تر (در اینجا پلیمر PLA) برهم‌کنش ایجاد کنند. برای کاهش انرژی آزاد سامانه، بخش SEBS کولیمر وارد پلیمر با قطبیت کمتر (در این کار پلیمر EVA) شده [۳۱، ۳۲] بدین ترتیب موجب استحکام سطح مشترک و بهبود سازگاری می‌شود.

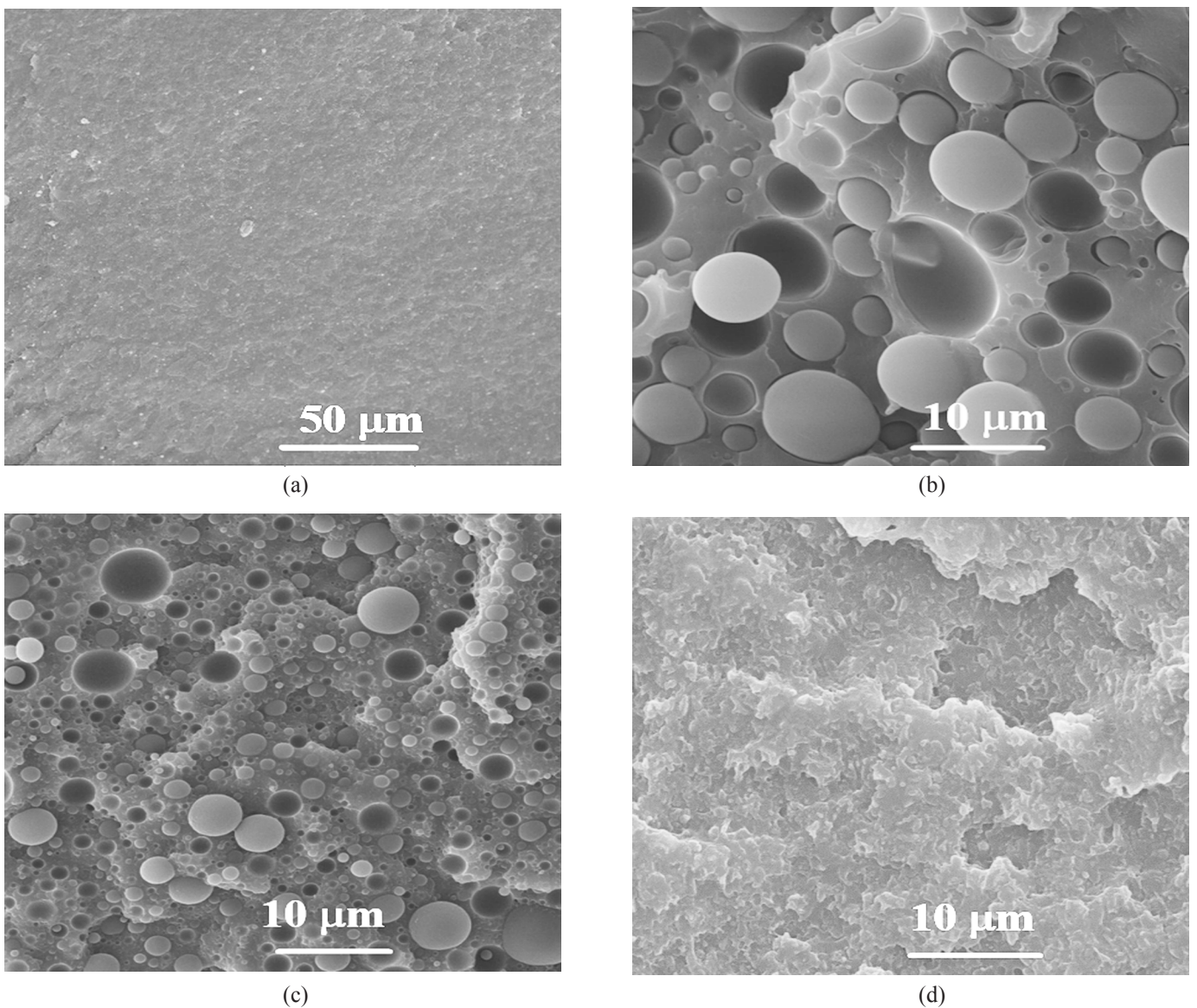
باید توجه داشت، افزون بر ترمودینامیک، عامل سینتیک نیز در قرارگیری نانوذرات در فازها مؤثر است [۳۳]. از نظر سینتیکی نانوذرات تمایل دارند، حین اختلاط در فازی قرار گیرند که گرانروی کمتری دارد. در شکل ۱ تغییرات گرانروی مختلط پلیمرهای PLA و EVA با بسامد نشان داده شده است. با استفاده از قانون Cox-Merz گرانروی مختلط با گرانروی برشی در مقادیر یکسان بسامد و سرعت برش تقریباً با هم برابر هستند [۳۴]. دیده می‌شود، در بسامدهای کم به دلیل تخریب گرمایی گرانروی PLA کاهش می‌یابد [۳۵]. از معادله (۳) می‌توان پیشینه سرعت برش اعمال شده به نمونه درون مخلوط‌کن داخلی را به دست آورد [۳۶]:

$$\gamma = \Omega / \delta = \pi DN / \delta \quad (3)$$

در این معادله، Ω سرعت زاویه‌ای نوک تیغه، δ فاصله میان نوک تیغه و محفظه مخلوط‌کن داخلی و N سرعت پیچ برحسب دور بر ثانیه است. در مخلوط‌کن داخلی استفاده شده قطر خارجی پیچ تقریباً 40 mm با مقدار $\delta = 2 \text{ mm}$ و سرعت پیچ 60 rpm بود. در نتیجه سرعت



شکل ۲- عکس‌های TEM با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت از نقاط مختلف آمیخته PLA/EVA/R5 (پیکان‌ها به‌طور نمونه نانوذرات را نشان می‌دهند).
 Fig. 2. TEM images with various magnification from different places of PLA/EVA/R5 blend (the nanoparticles are shown typically with arrows).



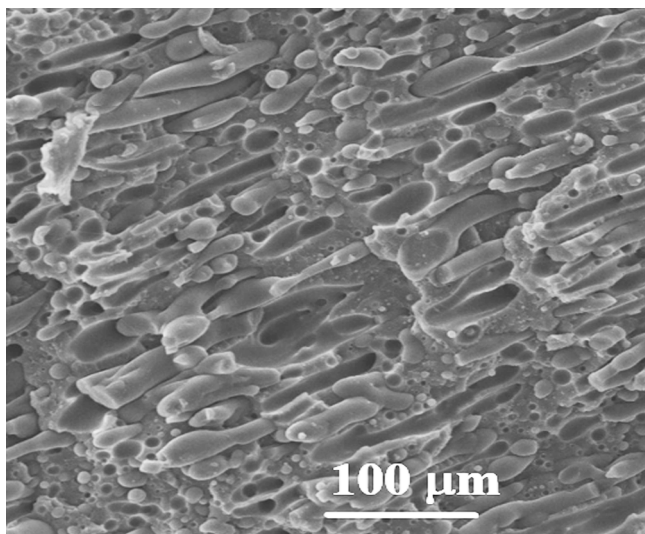
شکل ۳- عکس‌های SEM از سطح شکست سرمایشی نمونه‌ها: (a) خالص PLA، (b) PLA/EVA، (c) PLA/EVA/R5، و (d) PLA/EVA/R10.
 Fig. 3. SEM images of cryo-fractured surface of samples: (a) neat PLA, (b) PLA/EVA, (c) PLA/EVA/R5, and (d) PLA/EVA/R10.

میان قطره‌ها کاهش می‌یابد.

در ادامه، سازگارکننده SEBS-g-MA به آمیخته افزوده شد. در شکل ۴ (a) عکس SEM آمیخته PLA/EVA دارای ۵ phr سازگارکننده (بدون نانو ذرات سیلیکا) نشان داده شده است. با افزودن سازگارکننده SEBS-g-MA شکل‌شناسی به‌طور شایان توجهی تغییر می‌کند و قطره‌های فاز EVA از حالت کروی به رشته‌ای تغییر می‌یابند. دلیل شکل‌گیری این ساختار را می‌توان به کاهش چشمگیر کشش بین‌سطحی نسبت داد. حین اختلاط مذاب آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر، فاز پراکنده کشیده شده و به شکل رشته‌های تبدیل می‌شود که در ادامه این رشته‌ها به قطره‌های کوچک‌تر شکسته شده که با پدیده به هم پیوستگی قطره‌های بزرگ‌تر تشکیل می‌شوند [۴۱]. شکست رشته‌ها به دلیل ناپایداری ایجاد شده به وسیله ناهمواری‌های کوچک موجی شکل روی سطح رشته‌هاست که به ناپایداری ریلی (Rayleigh instability) معروف است [۴۲، ۴۳]. وجود سازگارکننده کشش بین‌سطحی میان اجزای آمیخته را کاهش می‌دهد و تشکیل ناپایداری ریلی را روی سطح رشته تشکیل شده از فاز پراکنده به تأخیر می‌اندازد [۴۴]. در پدیده ریلی دامنه امواج سینوسی شکل ناپایداری تشکیل شده برای روی سطح با معادله (۴) بیان می‌شود [۴۳]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(qt) \quad (4)$$

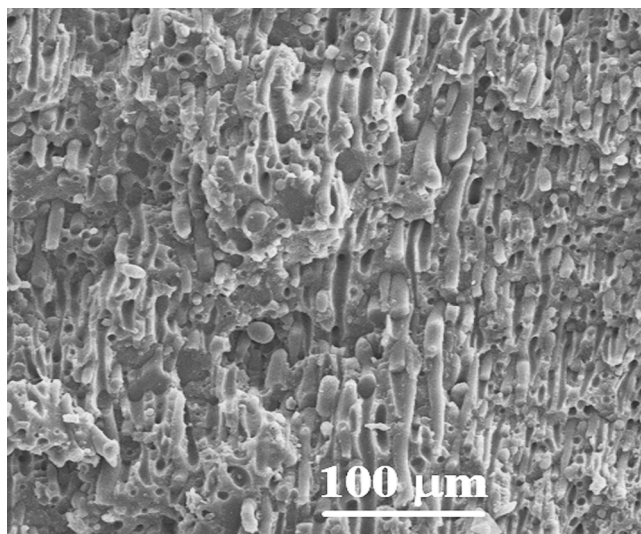
در این معادله، α نشانگر دامنه ناپایداری، α_0 دامنه اولیه و پیش (تغییر شکل)، t زمان و q سرعت رشد است. مقدار q متناسب با تنش



(a)

نواحی فاز پراکنده نسبتاً کروی است. سطح مشترک دو فاز بسیار ضعیف است و هیچ نوع چسبندگی میان قطره‌های EVA و ماتریس PLA وجود ندارد. در شکل ۳ (c) دیده می‌شود، با افزودن ۵ phr نانوذرات R974 اندازه قطره‌های EVA به‌طور شایان توجهی کاهش می‌یابد و چسبندگی دو فاز بهبود یافته و سطح مشترک قوی میان دو فاز ایجاد شده است. میانگین قطر قطره‌های EVA از مقدار $4/2 \mu\text{m}$ برای نمونه خالص به مقدار $1/5 \mu\text{m}$ برای نمونه دارای ۵ phr ذرات کاهش یافته است. کاهش اندازه قطره‌ها موجب افزایش سطح تماس PLA و EVA می‌شود که در نتیجه انتقال تنش از فاز PLA به EVA افزایش و خواص فیزیکی مکانیکی بهبود یافته است. با افزایش مقدار نانوذرات به ۱۰ phr، اندازه قطره‌های EVA به قدری کوچک شده‌اند که در عکس‌های SEM قابل دیدن نیست. وجود نانوذرات درون آمیخته پلیمری با سازوکارهای مختلف به شرح زیر اندازه قطره‌ها را کاهش می‌دهد [۳۸-۴۰]:

- ۱- نانوذرات با قرارگیری در سطح مشترک دو پلیمر و تقویت آن، موجب کاهش کشش بین‌سطحی میان فازهای PLA و EVA و انتقال مؤثر تنش از ماتریس به فاز پراکنده می‌شوند که در پی آن اندازه قطره‌های فاز پراکنده کاهش می‌یابد.
- ۲- نانوذرات افزون بر قرارگرفتن در سطح مشترک و نیز در ماتریس، با ایجاد سدی باعث کاهش به هم پیوستگی (coalescence) میان قطره‌ها می‌شوند.
- ۳- مهاجرت نانوذرات درون فاز قطره، کشسانی قطره‌ها را افزایش و نیز تحرک آن‌ها را کاهش می‌دهند که در نتیجه به هم پیوستگی



(b)

شکل ۴- عکس‌های SEM از سطح شکست نمونه‌ها: (a) PLA/EVA/SE و (b) PLA/EVA/SE/R5.

Fig. 4. SEM images of cryo-fractured surface of samples: (a) PLA/EVA/SE, (b) PLA/EVA/SE/R5 .

جدول ۳- نتایج DSC نمونه‌های مختلف به دست آمده از چرخه دوم گرمادهی.

Table 3. DSC results of different samples obtained from second heating cycle.

Sample	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PLA	61.23	117.18	151	30.21
PLA/EVA	60.7	129.2	154	16.26
PLA/EVA/R5	61.64	135.18	154.95	4.55
PLA/EVA/R10	61.87	135.55	155.13	3.91
PLA/EVA/SE	61.14	134.35	154.26	2.69

H_m^0 نشانگر گرمای ذوب PLA صددرصد بلوری بوده که مقدار آن 93 J/g است [۴۶]. همان‌طور که دیده می‌شود، در مجاورت EVA مقدار بلورینگی PLA از حدود ۳۰٪ به ۱۶٪ کاهش یافته است. پژوهشگران رفتاری مشابهی را نیز گزارش کرده‌اند [۴۷،۴۵]. کاهش بلورینگی PLA با وجود EVA به دمای ذوب کمتر EVA (حدود 70°C) نسبت داده شده است که حین اختلاط EVA زدوتر از PLA ذوب می‌شود و احتمالاً در سطح مشترک دو پلیمر نقش نرم‌کننده را دارد و موجب کاهش بلورینگی می‌شود [۴۵،۴۷،۴۸]. همچنین، این کاهش می‌تواند به دلیل وجود فیزیکی قطره‌های EVA باشد که مانع از پیوستگی ماتریس PLA می‌شود [۴۷،۴۵]. بلورچه‌های تشکیل شده در ماتریس PLA حین رشد ممکن است، با قطره‌های EVA برخورد کنند که در نتیجه فاز EVA به‌عنوان مانع می‌تواند موجب کاهش بلورینگی PLA شود. با افزودن نانوذرات R974 و افزایش مقدار آن مقدار بلورینگی PLA نیز در آمیخته کاهش می‌یابد. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، نانوذرات سیلیکا به‌دلیل سینتیکی در فاز PLA نیز قرار گرفتند، در حالی که از نظر ترمودینامیکی برهم‌کنش میان نانوذرات و PLA نامطلوب است که می‌تواند دلیل کاهش مقدار بلورینگی PLA باشد. با افزودن سازگارکننده SEBS-g-MA به آمیخته نیز کاهش شایان توجهی در مقدار بلورینگی دیده می‌شود [۴۹].

خواص مکانیکی

در شکل ۶ منحنی‌های تنش-کرنش PLA، EVA و آمیخته PLA/EVA نشان داده شده و در جدول ۴ خواص مکانیکی به دست آمده از آزمون کشش خلاصه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، PLA پلیمری سخت با استحکام کششی نسبتاً زیاد و مقدار کرنش تا پارگی کم حدود ۳٪ است. نمودار تنش-کرنش EVA مشابه پلیمرهای لاستیکی بدون تنش تسلیم بوده و کرنش تا پارگی آن حدود ۲۸۵٪ است. با

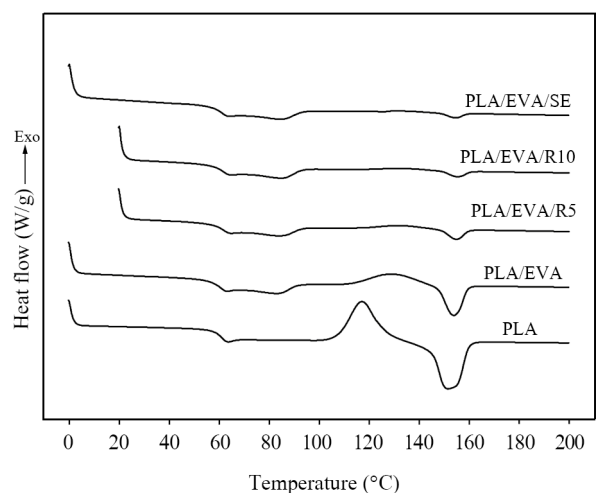
بین سطحی α است ($q \propto \alpha$). این معادله تأکید می‌کند، کاهش تنش بین سطحی به کاهش شایان توجه و اپیچش ریلی منجر می‌شود. در نتیجه، برای سامانه مطالعه شده در مقیاس زمانی اختلاط رشته‌های پایداری تشکیل شده است. در شکل ۴ (b) اثر افزودن همزمان نانوذرات و سازگارکننده بر شکل‌شناسی آمیخته نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، رشته‌های EVA در این آمیخته ظریف‌تر شده و قطر آن‌ها کوچک‌تر شده‌اند.

رفتار بلورش ناهم‌دما

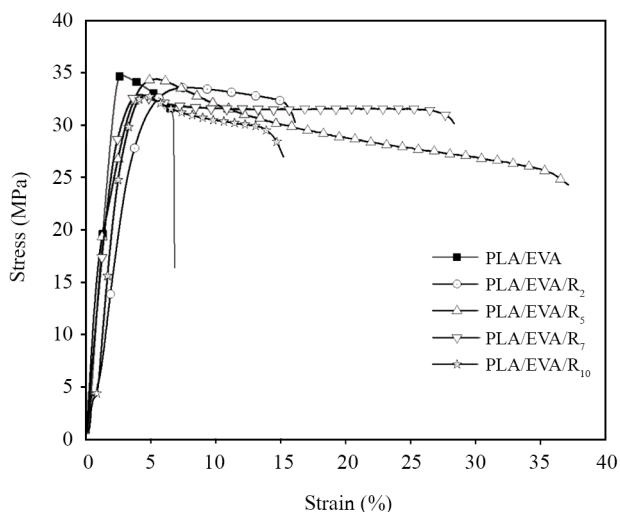
اثر EVA، نانوذرات سیلیکا و سازگارکننده SEBS-g-MA بر رفتار بلورش ناهم‌دمای PLA با استفاده از دستگاه DSC بررسی شده است. گرمانگاشت‌های DSC پلیمر PLA، آمیخته PLA/EVA و آمیخته دارای نانوذرات و سازگارکننده در فرایند گرمادهی مرحله دوم در شکل ۵ نشان داده شده است. انتقال شیشه‌ای (T_g) PLA خالص در دمای 61°C روی می‌دهد و پیک‌های مشاهده شده در دماهای 117°C و 151°C به ترتیب نشانگر بلورینگی سرد و ذوب PLA است. در نمونه‌های دارای EVA پیک گرماگیر اضافه شده در حدود 85°C نشانگر ذوب پلیمر EVA است. T_g ، T_{cc} ، T_m و مقدار بلورینگی (X_c) پلیمر PLA در نمونه‌ها حاصل از شکل ۵ در جدول ۳ آمده است. درصد بلورینگی از معادله (۵) محاسبه شده است [۴۵]:

$$X_c = \left(\frac{H_m}{H_m^0 \times w} \right) \times 100 \quad (5)$$

در این معادله، H_m مقدار گرمای ذوب PLA، w کسر وزنی PLA و



شکل ۵- گرمانگاشت‌های DSC نمونه‌های مختلف در گرمادهی دوم.
Fig. 5. DSC second heating thermograms of different samples.

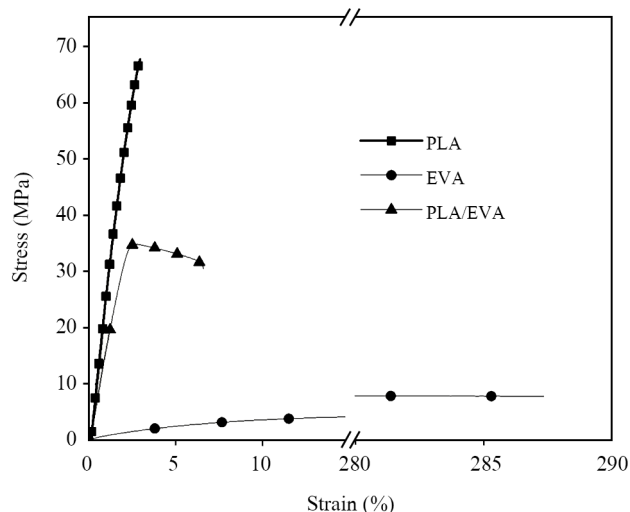


شکل ۷- منحنی‌های تنش-کرنش آمیخته PLA/EVA دارای مقادیر مختلف نانوسیلیکا.

Fig. 7. Stress-strain curves of PLA/EVA blend containing different amounts of nanosilica.

نانوذرات، ازدیاد طول تا پارگی و چقرمگی در مقایسه با آمیخته خالص از ۷٪ و 1870 kJ/m^3 به ترتیب به ۳۶٪ و 10540 kJ/m^3 افزایش می‌یابد. چقرمگی که نشانگر مقدار انرژی لازم برای پاره شدن نمونه است، از مساحت زیر منحنی تنش-کرنش به دست می‌آید [۵۲]. بهبود خواص مکانیکی حاکی از نقش مؤثر نانوذرات به‌عنوان سازگارکننده است. با افزایش بیشتر نانوذرات خواص مکانیکی کاهش می‌یابد. این به دلیل تجمع نانوذرات در ترکیب درصدی زیاد است که به‌عنوان نقاطی برای تمرکز تنش عمل می‌کند.

در شکل ۸ و جدول ۵ اثر سازگارکننده SEBS-g-MA بر خواص مکانیکی آمیخته خالص و نیز آمیخته دارای مقادیر مختلف نانوذرات نشان داده شده است. با افزودن سازگارکننده به آمیخته خالص ازدیاد طول تا پارگی و چقرمگی به‌طور شایان توجهی افزایش یافته در



شکل ۶- منحنی‌های تنش-کرنش PLA، EVA، و آمیخته PLA/EVA ۷۵/۲۵.

Fig. 6. Stress-strain curves of PLA, EVA and PLA/EVA 75/25 blend.

افزافه کردن EVA به PLA مدول و استحکام کششی کاهش می‌یابد و در نمودار تنش-کرنش تنش تسلیم دیده می‌شود. با وجود این، نمونه پس از تنش تسلیم در مقدار کرنش کم حدود ۷٪ پاره می‌شود که به دلیل سطح مشترک ضعیف میان EVA و PLA و نیز قطره‌های درشت EVA است. کاهش مدول PLA با افزودن EVA به دلیل ماهیت لاستیکی EVA است. با وجود این، هنوز مدول آمیخته از مدول پلیمرهای بر پایه مواد نفتی متداول مانند پلی‌پروپیلن (PP) و پلی‌اتیلن (PE) بیشتر است [۵۰، ۵۱].

در شکل ۷ و جدول ۴ اثر افزودن نانوذرات بر رفتار کششی آمیخته PLA/EVA نشان داده شده است. با افزودن ۲ phr نانوذرات، چقرمگی و ازدیاد طول تا پارگی افزایش می‌یابد و در مقدار ۵ phr نانوذرات بیشترین بهبود در خواص مکانیکی به دست می‌آید. با افزودن ۵ phr

جدول ۴- خواص کششی PLA، آمیخته خالص PLA/EVA و آمیخته دارای مقادیر مختلف نانوسیلیکا.

Table 4. Tensile properties of PLA, neat PLA/EVA blend and blend containing different amounts of nanosilica.

Sample	Tensile modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Toughness (kJ/m^3)
PLA	2905.8±80.2	68.7±5.1	3.1±1.25	1080.8±70.3
PLA/EVA	1828.2±73.5	32.5±2.3	7.3±2.2	1870.6±53.4
PLA/EVA/R2	1452.3±41.2	32.5±2.1	15.34±3.7	4555.3±52.1
PLA/EVA/R5	1430.6±72.9	31.7±3.7	36.3±5.1	10540±85.1
PLA/EVA/R7	1419.1±68.3	31.42±1.3	26.37±3.6	8579.8±44.9
PLA/EVA/R10	1402.8±18.4	29.4±1.9	13.95±2.1	4148.7±45.2

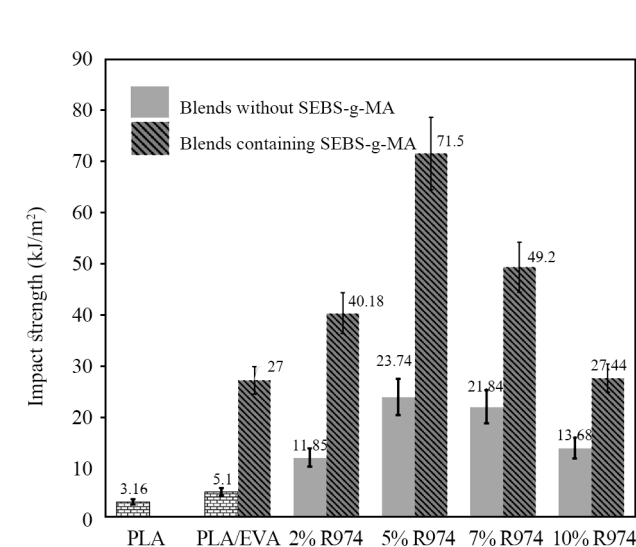
جدول ۵- خواص کششی آمیخته سازگار شده PLA/EVA دارای مقادیر مختلف نانو سیلیکا.

Table 5. Tensile properties of compatibilized PLA/EVA blend containing different amounts of nanosilica.

Sample	Tensile modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Toughness (kJ/m ³)
PLA/EVA/SE	1200.5±53.6	25.5±2	40.1±4.7	11170.8±114
PLA/EVA/SE/R2	1220.2±13.3	28.9±3.2	48.5±6.6	14306.9±93.4
PLA/EVA/SE/R5	1140.1±38.4	27.3±1.5	141.1±7.8	39018.2±95.9
PLA/EVA/SE/R7	1129.4±28.9	28±2.1	64.5±7.9	18112.5±77.9
PLA/EVA/SE/R10	1102.1±28.4	28.8±0.19	39.27±4.4	11755.5±68.3

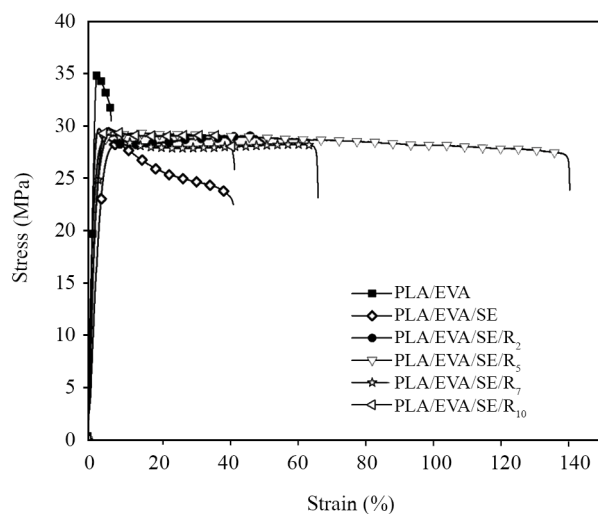
حالی که مدول و استحکام کششی مقداری کاهش می‌یابد. این به دلیل ماهیت لاستیکی SEBS-g-MA است و وجود سازگار کننده باعث بهبود چسبندگی میان دو فاز و انتقال مؤثر تنش از ماتریس PLA به قطره‌های EVA می‌شود [۵۲]. در شکل ۸ مشاهده می‌شود، افزودن همزمان نانوذرات و سازگار کننده به طور چشمگیری باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود، به طوری که با وجود ۵ phr نانوذرات در آمیخته دارای سازگار کننده ازدیاد طول تا پارگی و چقرمگی به ترتیب به ۱۴۱٪ و ۱۰۵۴۰ kJ/m³ افزایش می‌یابند. دلیل این موضوع می‌تواند اثر همزمان نانوذرات و SEBS-g-MA در ایجاد سازگاری میان PLA و EVA باشد. در شکل ۹ استحکام ضربه‌ای نمونه‌های مختلف نشان داده شده است. استحکام ضربه‌ای آمیخته PLA/EVA خالص حدود ۵/۱ kJ/m² است. اگر چه این مقدار ۵۴٪ از استحکام ضربه‌ای

PLA (۳/۶ kJ/m²) بیشتر است. اما، مقدار آن هنوز خیلی کم بوده که نشانگر نبود سازگاری میان EVA و PLA است و موجب سطح مشترک ضعیف میان دو فاز با اندازه درشت قطره‌های فاز پراکنده می‌شود. با افزودن نانوذرات استحکام ضربه‌ای نانوذرات بهبود می‌یابد، به طوری که مقدار استحکام ضربه‌ای با ۵ phr نانوذرات به مقدار ۲۳/۷ kJ/m² افزایش می‌یابد که حدود چهار برابر استحکام ضربه‌ای آمیخته خالص است. استحکام ضربه‌ای با افزایش بیشتر نانوذرات کاهش می‌یابد. این به دلیل تجمع نانوذرات در غلظت‌های بیشتر است که به عنوان نقاطی برای تمرکز تنش حین اعمال نیرو عمل می‌کنند.



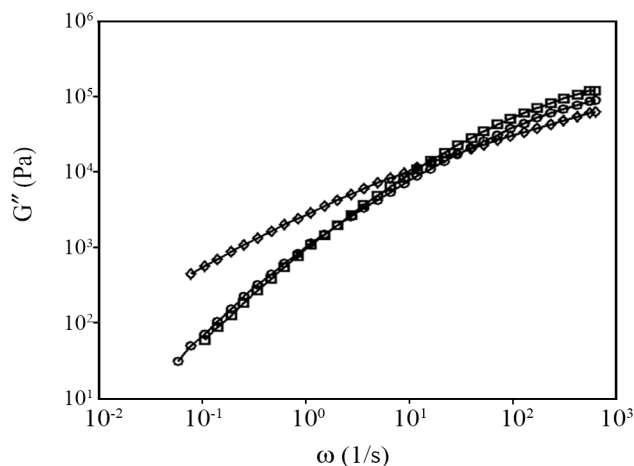
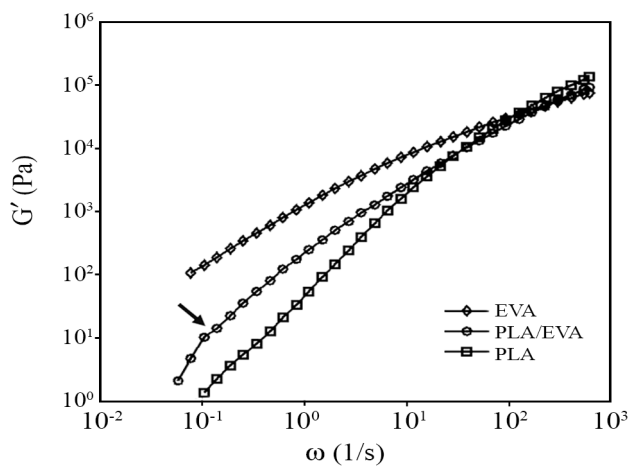
شکل ۹- استحکام ضربه‌ای آیزود شکاف‌دار در نمونه‌های مختلف.
Fig. 9. Notched Izod impact strength of different samples.

با افزودن SEBS-g-MA به آمیخته خالص، استحکام ضربه‌ای آن به مقدار ۲۷ kJ/m² افزایش می‌یابد که این مقدار حتی بیشتر از استحکام ضربه‌ای با ۵ phr نانوذرات است. از سوی دیگر، افزودن همزمان نانوذرات و سازگار کننده باعث افزایش چشمگیر استحکام ضربه‌ای

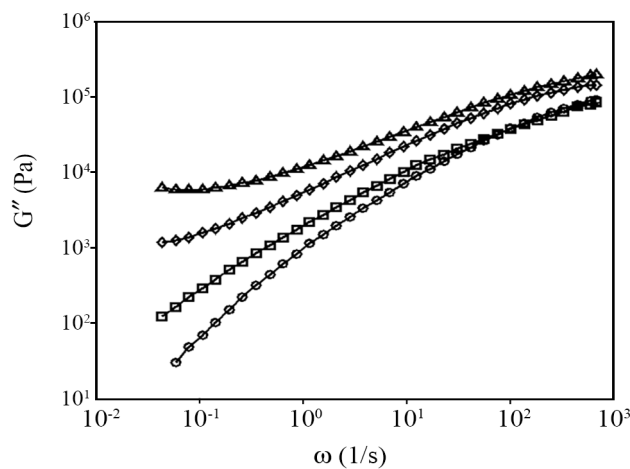
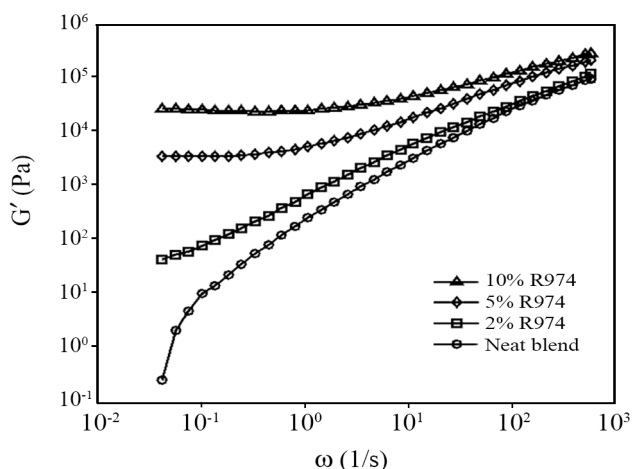


شکل ۸- منحنی‌های تنش-کرنش آمیخته سازگار شده PLA/EVA دارای مقادیر مختلف نانو سیلیکا.

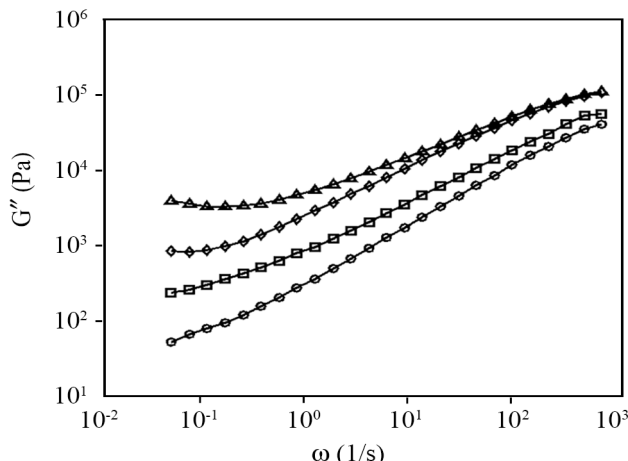
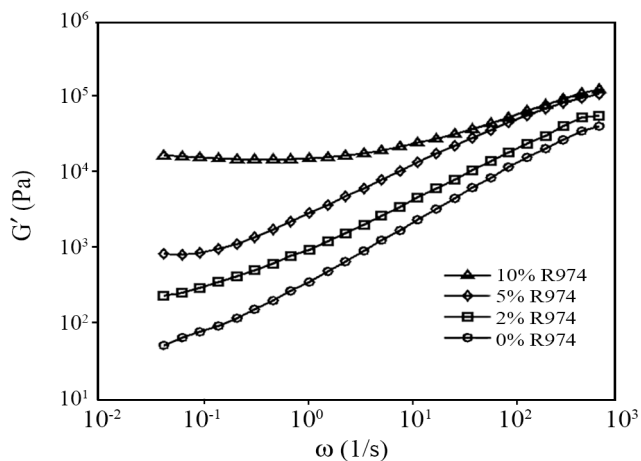
Fig. 8. Stress-strain curves of compatibilized PLA/EVA blend containing different amounts of nanosilica.



(a)



(b)



(c)

شکل ۱۰- رفتار روبش بسامد مدول دینامیکی برای: (a) PLA، EVA و آمیخته PLA/EVA، (b) آمیخته PLA/EVA دارای مقادیر مختلف نانوسیلیکا و (c) آمیخته سازگار شده PLA/EVA دارای مقادیر مختلف نانوسیلیکا.

Fig. 10. Frequency sweep behavior of dynamic modulus for (a) PLA, EVA and PLA/EVA blend, (b) PLA/EVA blend containing different amounts of nanosilica, (c) compatibilized PLA/EVA blend containing different amounts of nanosilica.

در بسامدهای کم با افزایش مقدار نانوذرات وابستگی مدول ذخیره به بسامد کاهش می‌یابد و در مقدار ۱۰ phr مدول تقریباً از بسامد مستقل شده است و یک ناحیه مسطح دیده می‌شود که بیانگر رفتار جامدمانند است. انتقال رفتار مایع‌مانند به جامدمانند با وجود نانوذرات نشانگر تشکیل شبکه سه‌بعدی از نانوذرات در فاز ماتریس است که تحرک‌های دوربرد زنجیرهای پلیمری را محدود کرده است [۵۶]. در شکل ۱۰ (c) اثر وجود سازگارکننده بر رفتار رئولوژیکی آمیزه نشان داده شده است. دیده می‌شود، افزون سازگارکننده به‌طور شایان توجهی باعث افزایش مدول در بسامدهای کم و انحراف از رفتار ناحیه پایانی می‌شود. دلیل این انحراف به القای شکل‌شناسی رشته‌ای پلیمر EVA در مجاورت سازگارکننده نسبت داده می‌شود. هرگونه انحراف ساختار فاز پراکنده از شکل‌شناسی کروی موجب افزایش زمان آسایش آن شده که در نتیجه موجب انحراف از رفتار ناحیه پایانی می‌شود [۵۷]. رفتار آمیخته سازگارنده با وجود نانوذرات مشابه آمیخته بدون سازگارکننده در مجاورت نانوذرات است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، PLA با چقرمگی و استحکام ضربه‌ای بسیار زیاد از آمیخته‌کردن آن با EVA در مجاورت نانوذرات سیلیکا و سازگارکننده کوپلیمری SEBS-g-MA تهیه شده است. عکس‌های TEM نشان داد، نانوذرات به‌طور عمده در فاز پراکنده EVA و سطح مشترک دو پلیمر و نیز مقداری از آن‌ها در فاز ماتریس PLA قرار گرفته‌اند. شکل‌شناسی آمیخته خالص قطره-ماتریس با نواحی فاز پراکنده نسبتاً کروی است که با افزودن ۵ phr نانوذرات R974 اندازه قطره‌های EVA به‌طور شایان توجهی کاهش یافته و چسبندگی دو فاز بهبود می‌یابد و سطح مشترک قوی میان دو فاز ایجاد می‌شود. با افزودن سازگارکننده SEBS-g-MA شکل‌شناسی به‌طور چشمگیر تغییر می‌کند و قطره‌های کروی فاز EVA به رشته‌ای تغییر می‌یابند. دلیل شکل‌گیری این ساختار را می‌توان به کاهش شایان توجه کشش بین‌سطحی نسبت داد. در مجاورت EVA، نانوذرات و سازگارکننده مقدار بلورینگی PLA کاهش یافت. افزودن هم‌زمان نانوذرات و سازگارکننده موجب افزایش چشمگیر چقرمگی و استحکام ضربه‌ای می‌شود. به‌نظر می‌رسد، هم‌افزایی مؤثر در بهبود خواص مکانیکی با افزودن هم‌زمان نانوذرات و سازگارکننده وجود دارد. نتایج رئولوژی خطی به‌خوبی ریزساختار نمونه‌ها را ارزیابی کرد.

می‌شود، به‌طوری که با افزودن ۵ phr از نانوذرات و سازگارکننده استحکام ضربه‌ای به‌مقدار شایان توجه ۷۱ kJ/m² به‌دست می‌آید. به‌نظر می‌رسد، هم‌افزایی مؤثری در بهبود خواص مکانیکی با افزودن هم‌زمان نانوذرات و سازگارکننده وجود دارد.

رئولوژی

در شکل ۱۰ (a) نمودار مدول ذخیره و مدول اتلاف برحسب بسامد برای پلیمرها و آمیخته خالص نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، مدول ذخیره EVA بیشتر از PLA است. در دمای ۲۰۰°C زنجیرهای PLA کاملاً از تنش آسوده می‌شوند و رفتار ناحیه پایانی دیده می‌شود. آمیخته خالص نیز رفتار ناحیه پایانی دارد. در نمودار مدول ذخیره در بسامدهای کم یک شانه کوچک دیده می‌شود که در تصویر با پیکان نشان داده شده است. این شانه نشانگر آسودگی فاز پراکنده در میدان جریان است [۵۳]. در ناحیه پایانی قطره‌های فاز پراکنده قابلیت استهلاک تنش و بازگشت به حالت تعادل (کروی) از حالت تغییر شکل یافته در اثر میدان نوسانی را دارند، در حالی که پیش از ناحیه پایانی به‌دلیل زیادبودن بسامد (یا به‌عبارت دیگر زمان کم) قطره‌ها فرصت رسیدن به حالت تعادل و شکل کروی را ندارند [۵۳]. همان‌طور که دیده می‌شود برای پلیمرها و نیز نمونه خالص در تمام محدوده بسامدی مدول کشسان کمتر از مدول اتلاف بوده که نشانگر رفتار مایع‌مانند است.

اثر نانوذرات بر کشسانی آمیخته در دمای ۲۰۰°C در شکل ۱۰ (b) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، افزودن ۲ phr نانوذرات به‌طور شایان توجهی مدول ذخیره نمونه را تحت تأثیر قرار می‌دهد و موجب افزایش شایان توجه مدول در بسامدهای کم و انحراف از رفتار ناحیه پایانی می‌شود. افزایش مدول در بسامدهای کم برای این سامانه را می‌توان به‌دلیل‌های زیر نسبت داد [۴۷-۵۵]:

- ۱- نانوذرات نقش سازگارکننده داشته‌اند که موجب کاهش اندازه قطره شده است. در بسامدهای کم کشسانی از مجموع کشسانی حاصل از پلیمرهای تشکیل‌دهنده و کشسانی حاصل از سطح مشترک تشکیل شده است. پس با کاهش اندازه قطره‌ها و افزایش سطح مشترک مدول افزایش می‌یابد.
- ۲- وجود نانوذرات در سطح مشترک باعث تقویت سطح مشترک و انتقال بهتر تنش از ماتریس به فاز پراکنده می‌شود.
- ۳- همان‌طور که در عکس‌های TEM دیده شد، قرارگرفتن مقداری از نانوذرات در فاز PLA، موجب تشکیل کلوخه شد. با تشکیل کلوخه سیالیت پلیمر ماتریس کاهش و در نتیجه مدول افزایش می‌یابد.

مراجع

1. *Degradable Polymers, Recycling and Plastics Waste Management*, Albertsson A.C. and Huang S.J. (Eds.), Marcell Dekker, 1995.
2. Al-Delaimy W., Ramanathan V., and Sánchez Sorondo M., *Health of People, Health of Planet and Our Responsibility: Climate Change*, Springer Nature, 419, 2020.
3. Kabir E., Kaur R., Lee J., Kim K.H., and Kwon E.E., Prospects of Biopolymer Technology as an Alternative Option for Non-degradable Plastics and Sustainable Management of Plastic Wastes, *J. Clean. Prod.*, **258**, 120536, 2020.
4. Hamad K., Kaseem M., Ayyoob M., Joo J., and Deri F., Poly(lactic acid) Blends: The Future of Green, Light and Tough, *Prog. Polym. Sci.*, **85**, 83-127, 2018.
5. 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.
6. Bai H., Huang C., Xiu H., Gao Y., Zhang Q., and Fu Q., Toughening of Poly(L-lactide) with Poly(ϵ -caprolactone): Combined Effects of Matrix Crystallization and Impact Modifier Particle Size, *Polymer*, **54**, 5257-5266, 2013.
7. Babu R.P., O'connor K., and Seeram R., Current Progress on Bio-Based Polymers and Their Future Trends, *Prog. Biomater.*, **2**, 8, 2013.
8. Jin C., Leng X., Zhang M., Wang Y., Wei Z., and Li Y., Fully Biobased Biodegradable Poly(l-lactide)-*b*-Poly(ethylene brassylate)-*b*-Poly(L-lactide) Triblock Copolymers: Synthesis and Investigation of Relationship Between Crystallization Morphology and Thermal Properties, *Polym. Int.*, **69**, 363-372, 2020.
9. Carbonell-Verdu A., Samper M.D., Garcia-Garcia D., Sanchez-Nacher L., and Balart R., Plasticization Effect of Epoxidized Cottonseed Oil (ECSO) on Poly(lactic acid), *Ind. Crops Prod.*, **104**, 278-286, 2017.
10. Chen Y., Yuan D., and Xu C., Dynamically Vulcanized Biobased Poly(lactide)/Natural Rubber Blend Material with Continuous Cross-Linked Rubber Phase, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 3811-3816, 2014.
11. Shi Y.Y., Zhang W.B., Yang J.H., Huang T., Zhang N., Wang Y., Yuan G.P., Zhang C.L. Super Toughening of the Poly(L-lactide)/Thermoplastic Polyurethane Blends by Carbon Nanotubes, *RSC Adv.*, **3**, 26271-26282, 2013.
12. Ma P., Hristova-Bogaerds D.G., Goossens J.G., 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.
13. Shahnooshi M., Javadi A., Nazockdast H., and Altstädt V., Development of In Situ Nanofibrillar Poly(lactic acid)/Poly(butylene terephthalate) Composites: Non-isothermal Crystallization and Crystal Morphology, *Eur. Polym. J.*, **125**, 109489, 2020.
14. Li Y. and Shimizu H., Improvement in Toughness of Poly(l-lactide) (PLLA) through Reactive Blending with Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer (ABS): Morphology and Properties, *Eur. Polym. J.*, **45**, 738-746, 2009.
15. Zeng J.B., Li K.A., and Du A.K., Compatibilization Strategies in Poly(lactic acid)-Based Blends, *RSC Adv.*, **5**, 32546-32565, 2015.
16. Shin B.Y., Compatibilization of Immiscible Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) Blend through Electron-Beam Irradiation with the Addition of a Compatibilizing Agent, *Radiat. Phys. Chem.*, **83**, 98-104, 2013.
17. *Polymer Blends Handbook*, Utracki L.A. and Wilkie C.A. (Eds.), Dordrecht, Kluwer Academic, 2002.
18. Henderson A.M., Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, **9**, 30-38, 1993.
19. Ma P., Xu P., Zhai Y., Dong W., Zhang Y., and Chen M., Biobased Poly(lactide)/Ethylene-*co*-vinyl Acetate Thermoplastic Vulcanizates: Morphology Evolution, Superior Properties, and Partial Degradability, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 2211-2219, 2015.
20. Zhang N. and Lu X., Morphology and Properties of Super-Toughened Bio-Based Poly(lactic acid)/Poly(ethylene-*co*-vinyl acetate) Blends by Peroxide-Induced Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization, *Polym. Test.*, **56**, 354-363, 2016.
21. 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.

22. Wang X.F., Zhang Z.X., Yang J.H., Wang Y., and Zhang J.H., Largely Improved Fracture Toughness of an Immiscible Poly(L-lactide)/Ethylene-co-Vinyl Acetate Blend Achieved by Adding Carbon Nanotubes, *RSC Adv.*, **5**, 69522-69533, 2015.
23. Xiu H., Huang C., Bai H., Jiang J., Chen F., Deng H., Wang K., Zhang Q., and Fu Q., Improving Impact Toughness of Polylactide/Poly(ether) Urethane Blends via Designing the Phase Morphology Assisted by Hydrophilic Silica Nanoparticles, *Polymer*, **55**, 1593-1600, 2014.
24. Shi Y.Y., Zhang W.B., Yang J.H., Huang T., Zhang N., Wang Y., Yuan G.P., Zhang C.L., Super Toughening of the Poly(L-lactide)/Thermoplastic Polyurethane Blends by Carbon Nanotubes, *RSC Adv.*, **3**, 26271-26282, 2013.
25. 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.
26. Yeganeh J.K., Goharpey F., Moghimi E., Petekidis G., and Foudazi R., Manipulating the Kinetics and Mechanism of Phase Separation in Dynamically Asymmetric LCST Blends by Nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 27446-27461, 2015.
27. Owens D.K. and Wendt R.C., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741-1747, 1969.
28. Wu D., Lin D., Zhang J., Zhou W., Zhang M., Zhang Y., Wang D., and Lin B., Selective Localization of Nanofillers: Effect on Morphology and Crystallization of PLA/PCL Blends, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 613-626, 2011.
29. Behradfar A., Shojaei A., and Sheikh N., Rheological and Mechanical Characteristics of Low Density Polyethylene/Ethylene-Vinyl Acetate/Organoclay Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 1315-1325, 2010.
30. Yeganeh J.K., Dynamics of Nucleation and Growth Mechanism in the Presence of Nanoparticles or Block Copolymers: Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether), *Polym. Bull.*, **75**, 1-5, 2018.
31. Ignaczak W., Sui X., Kellersztein I., Wagner H.D., and El Fray M., The Effect of Fibre Sizing and Compatibilizer of Polypropylene/Poly(butylene terephthalate) Blends on the Mechanical and Interphase Properties of Basalt Fibre Reinforced Composites, *Polym. Int.* **67**, 414-21, 2018.
32. Sharma R. and Maiti S.N., Melt Rheological Properties of PBT/SEBS and Reactively Compatibilized PBT/SEBS/SEBS-g-MA Polymer Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41402, 2015.
33. Shi Y.Y., Yang J.H., Huang T., Zhang N., Chen C., and Wang Y., Selective Localization of Carbon Nanotubes at the Interface of Poly(L-lactide)/Ethylene-co-Vinyl Acetate Resulting in Lowered Electrical Resistivity, *Compos. B. Eng.*, **55**, 463-469, 2013.
34. Han C.D., *Rheology and Processing of Polymeric Materials: Polymer Rheology*, Oxford University, New York, 280, 2007.
35. 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.
36. Han C.D., *Rheology and Processing of Polymeric Materials: Polymer Processing*, Oxford University, New York, 137, 2007.
37. Dong W., He M., Wang H., Ren F., Zhang J., Zhao X., and Li Y., PLLA/ABS Blends Compatibilized by Reactive Comb Polymers: Double T_g Depression and Significantly Improved Toughness, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 2542-2550, 2015.
38. 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.
39. Fenouillot F., Cassagnau P., and Majesté J.C., Uneven Distribution of Nanoparticles in Immiscible Fluids: Morphology Development in Polymer Blends, *Polymer*, **50**, 1333-1350, 2009.
40. Aghjeh M.R., Nazari M., Khonakdar H.A., Jafari S.H., Wagenknecht U., and Heinrich G., In Depth Analysis of Micro-Mechanism of Mechanical Property Alternations in PLA/EVA/Clay Nanocomposites: A Combined Theoretical and Experimental Approach, *Mater. Des.*, **88**, 1277-1289, 2015.
41. *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces*, Harrats C., Thomas S., and Groeninckx G. (Eds.), CRC, 2005.
42. Karkhaneh-Yousefi F., Goharpey F., and Foudazi R., Interfacial Activity of Reactive Compatibilizers in Polymer Blends, *Rheol. Acta*, **56**, 851-862, 2017.
43. Pötschke P. and Paul D.R., Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends, *J. Macromol. Sci. A*, **43**, 87-141, 2003.
44. Koning C., Van Duin M., Pagnouille C., and Jerome R., Strategies for Compatibilization of Polymer Blends, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 707-757, 1998.
45. Said H.M., Effects of Gamma Irradiation on The Crystallization, Thermal and Mechanical Properties of Poly(L-lactic acid)/

- Ethylene-co-vinyl acetate Blends, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, **6**, 11-20, 2013.
46. As'habi L., Jafari S.H., Khonakdar H.A., Häussler L., Wagenknecht U., and Heinrich G., Non-isothermal Crystallization Behavior of PLA/LLDPE/Nanoclay Hybrid: Synergistic Role of LLDPE and Clay, *Thermochim. Acta*, **565**, 102-113, 2013.
47. Aghjeh M.R., Asadi V., Mehdijabbar P., Khonakdar H.A., and Jafari S.H., Application of Linear Rheology in Determination of Nanoclay Localization in PLA/EVA/Clay Nanocomposites: Correlation with Microstructure and Thermal Properties, *Compos. B. Eng.*, **86**, 273-284, 2016.
48. Kulinski B. and Piorkowska E., Crystallization, Structure and Properties of Plasticized Poly(L-lactide), *Polymer*, **46**, 10290-10300, 2005.
49. Nehra R., Maiti S.N., and Jacob J., Analytical Interpretations of Static and Dynamic Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Toughened PLA Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 45644, 2018.
50. 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.
51. 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.
52. 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.
53. Yeganeh J.K., Goharpey F., and Foudazi R., Rheology and Morphology of Dynamically Asymmetric LCST Blends: Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether), *Macromolecules*, **43**, 8670-8685, 2010.
54. Zhang Q. and Archer L.A. Poly(ethylene oxide)/Silica Nanocomposites: Structure and Rheology, *Langmuir*, **18**, 10435-10442, 2002.
55. Sanjari Shahrezaei M.A., Goharpey F., and Foudazi R., Effect of Particle-Particle and Polymer-Particle Interactions on Nanosilica Aggregation in Polystyrene, *Polym. Compos.*, **39**, 2904-2914, 2018.
56. Du F., Scogna R.C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., and Winey K.I., Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity, *Macromolecules*, **37**, 9048-9055, 2004.
57. Yeganeh J.K., Goharpey F., and Foudazi R., Can Only Rheology be Used to Determine the Phase Separation Mechanism in Dynamically Asymmetric Polymer Blends (PS/PVME), *RSC Adv.*, **2**, 8116-8127, 2012.