

Poly(lactic acid)/Polycaprolactone/Graphene Bionanocomposites: Microstructural, Mechanical and Thermal Properties

Hojatollah Ziaei¹, Mehdi Haji Abdolrasouli^{2,3}, Mohammad Ali Mirzai^{1*}

1. Faculty of Mechanical Engineering, 2. Faculty of Chemical Engineering, 3. Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials Research Center; University of Hormozgan, P.O. Box 3995, Bandar-Abbas, Iran

Received: 10 October 2022, Accepted: 25 February 2023

ABSTRACT

Hypothesis: Among the types of bioplastics, poly(lactic acid) (PLA) has the ability to compete with petroleum-based polymers due to its favorable properties such as high tensile strength and high modulus of elasticity. Brittleness is the main disadvantage of PLA which limits its practical applications in some industrial fields like packaging and textile. Blending of PLA with other flexible bioplastics like polycaprolactone (PCL) and adding nanoparticles like graphene into PLA are among the techniques that can be used to balance the stiffness and toughness of PLA.

Methods: Nanocomposites based on PLA/PCL/graphene (G) were prepared by melt mixing using an internal mixer with direct feeding method. In all samples, the weight ratio of PCL dispersed phase to PLA matrix phase was 30:70, and three different weight percentages of nanographene (0.5, 1 and 2) were used. A rheometric mechanical spectrometer (RMS), X-ray diffractometer (XRD), and a scanning electron microscopy (SEM), as well as tensile and differential scanning calorimetry (DSC) measurements were used to study the microstructure, morphology, mechanical and thermal properties, respectively.

Findings: The results of XRD showed that graphene nanoparticles are well dispersed in the polymer matrix. The SEM results demonstrated that incorporation of graphene nanoparticles into the PLA/PCL sample led to a decrease in the PCL droplet size. The melt linear viscoelastic measurements showed that incorporation of 2% (by wt) of nanographene into PLA/PCL sample enhanced the storage modulus and complex viscosity by about 200 and 400% due to well-dispersion of nanoparticles in the matrix that led to the formation of a 3D network between nanographene and/or nanographene-polymer chains. The tensile test results showed that the elastic modulus, tensile strength, and elongation-at-break increased by 126.63%, 80.48%, and 97.36%, respectively, by adding 2% graphene nanoparticles to the PLA/PCL sample. The results of the thermal tests also showed that the addition of nanographene and PCL to the PLA polymer causes the nucleation effect and the creation of active nucleation centers, and the crystallinity percentage of the PLA phase increases, but the effect of PCL in this research was more evident than that of nanographene.

Keywords:

poly(lactic acid),
polycaprolactone,
graphene nanoparticles,
microstructure,
mechanical properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mirzaima@hormozgan.ac.ir

Please cite this article using:

Ziaei H., Haji Abdolrasouli M., Mirzai M.A., Poly(lactic acid)/Polycaprolactone/Graphene Bionanocomposites: Microstructural, Mechanical and Thermal Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 469-486, 2023.

ریز ساختار و خواص مکانیکی و گرمایی زیست نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی (لاکتیک اسید) - پلی کاپرولاکتون - گرافن

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و پنجم، شماره ۵،

صفحه ۴۸۶-۴۶۹، ۱۴۰۱

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2023.3252.2185

حجت‌اله ضیائی^۱، مهدی حاجی عبدالرسولی^{۲،*}، محمدعلی میرزایی^{۳*}

بندرعباس، دانشگاه هرمزگان، صندوق پستی ۳۹۹۵:

۱- گروه مهندسی مکانیک، ۲- گروه مهندسی شیمی، ۳- مرکز تحقیقات علوم و فناوری نانو و مواد پیشرفته

دریافت: ۱۴۰۱/۷/۱۸، پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۶

چکیده

فرضیه: پلی (لاکتیک اسید) (PLA) در میان انواع زیست‌پلاستیک‌ها با توجه به برخورداری از خواص مطلوب شامل استحکام کششی و مدول کشسانی (سفتی) زیاد، قابلیت رقابت با پلیمرهای پایه‌نفی را دارد. از معایب اصلی این زیست‌پلیمر شکنندگی در برخی کاربردهای عملی مانند بسته‌بندی و نساجی است که استفاده از آن را محدود کرده است. یکی از راه‌های برقراری توازن بین سفتی و چقرمگی پلی (لاکتیک اسید)، آمیخته‌سازی آن با زیست‌پلاستیک‌های انعطاف‌پذیر مانند پلی‌کاپرولاکتون‌ها (PCL) و افزودن نانوذراتی مانند گرافن است.

روش‌ها: در این مطالعه، نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه پلی (لاکتیک اسید) - پلی‌کاپرولاکتون - گرافن طی فرایند اختلاط مذاب با مخلوطکن داخلی با روش خوراک‌دهی مستقیم تهیه شدند. در همه نمونه‌ها نسبت وزنی فاز پراکنده پلی‌کاپرولاکتون به فاز ماتریس پلی (لاکتیک اسید) ۳۰ به ۷۰ انتخاب شد و از سه درصد وزنی مختلف نانوگرافن (۰/۵، ۱ و ۲) استفاده شد. در نهایت، برای بررسی ریزساختار، شکل‌شناسی، خواص مکانیکی و گرمایی به ترتیب از طیف‌سنج مکانیکی رنومتري (RMS)، پراش‌سنج پرتو X، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، اندازه‌گیری کشش و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج پراش پرتو X نشان داد، نانوذرات گرافن دارای پخش‌شدگی مناسبی درون ماتریس پلیمری هستند. تصاویر SEM نیز نشان داد، افزودن نانوذرات گرافن به نمونه PLA/PCL به کاهش اندازه قطره‌های PCL منجر شده است. نتایج آزمون گران‌روکشسانی مذاب خطی نشان داد، مدول نخیره و گران‌روی مختلط در بسامد ۰/۱ برای نمونه PLA/PCL دارای ۲٪ وزنی نانوذره گرافن به ترتیب به مقدار ۲۰۰ و ۴۰۰٪ بیشتر از نمونه پُر نشده بوده که حاکی از تشکیل شبکه سه‌بعدی و پراکنش مناسب نانوذره در ماتریس پلیمر است. نتایج آزمون کشش نشان داد، با افزودن ۲٪ وزنی نانوذره گرافن به نمونه PLA/PCL مدول کشسانی، استحکام کششی و کرنش در شکست به ترتیب ۱۲۶/۶۳، ۸۰/۴۸ و ۹۷/۳۶٪ افزایش یافته است. نتایج آزمون گرمایی نیز نشان داد، افزودن نانوگرافن و نیز PCL به پلیمر PLA سبب اثر هسته‌زایی و ایجاد مراکز هسته‌گذاری فعال می‌شود و درصد بلورینگی فاز PLA افزایش می‌یابد. اما، اثرگذاری PCL در این پژوهش در این زمینه مشهودتر از نانوگرافن بود.

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mirzaima@hormozgan.ac.ir

واژه‌های کلیدی

پلی (لاکتیک اسید)،
پلی‌کاپرولاکتون،
نانوذرات گرافن،
ریزساختار،
خواص مکانیکی

مقدمه

طی چند دهه گذشته، پلاستیک‌های پایه‌نفتی با توجه به خواص ذاتی که دارند، از جمله انعطاف‌پذیری زیاد، شفافیت، ثبات و وزن کم، سهم زیادی از بازار کاربرد در بخش‌های مختلف صنعتی از جمله بسته‌بندی، حمل‌ونقل و بهداشت را به دست آورده‌اند. استفاده گسترده از چنین موادی مشکلات عمده‌ای را در مدیریت زباله‌های انباشته شده تجزیه‌ناپذیر ایجاد کرده است، زیرا با وجود داشتن خواص خوب، به دلیل تجزیه‌ناپذیری باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی بسیاری از جمله آلودگی هوا، زمین و آب شده‌اند که آثار ناخوشایندی بر انسان و حیات وحش می‌گذارند [۱،۲]. بر اساس گزارش آژانس حفاظت از محیط‌زیست آمریکا، مقدار بازیافت پلاستیک‌های پایه‌نفتی در سال ۲۰۱۵ فقط ۹/۱٪ بوده است، در حالی که بیش از ۷۵٪ از این ضایعات دفن شده‌اند [۳].

امروزه دانشمندان به منظور اصلاح و کاهش اثر پلاستیک‌های متداول تجزیه‌ناپذیر، به توسعه و سنتز مواد زیست‌تخریب‌پذیر جدید بر پایه محصولات کشاورزی توجه زیادی دارند [۴،۵]. این مواد زیست‌تخریب‌پذیر سالیانه می‌توانند به‌عنوان جایگزینی برای پلاستیک‌های تجزیه‌ناپذیر، به‌همراه سایر مواد طبیعی و سازگار با محیط‌زیست، به منظور کاهش وابستگی به نفت و اثر بر محیط‌زیست استفاده شوند [۶]. افزون بر این، کامپوزیت‌های بر پایه پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر نیز می‌توانند جایگزین عالی برای کامپوزیت‌های بر پایه پلیمرهای گرمانرم زیست‌تخریب‌ناپذیر مانند پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن باشند [۵]. پلی‌لاکتیک‌اسید در میان انواع پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، با توجه به برخورداری از خواص مطلوب از جمله استحکام کششی و مدول کشسانی زیاد، دارای قابلیت رقابت با پلاستیک‌های پایه‌نفتی است. از این رو، توجه پژوهشگران زیادی را برای استفاده در صنعت به خود جلب کرده است [۷-۱۰].

از معایب اصلی این زیست‌پلیمر شکنندگی در کاربردهای عملی و مقاومت ضربه‌ای کم آن است [۱۱] که کاربرد این پلیمر را محدود کرده است. بسیاری از پژوهشگران سعی کرده‌اند، برای بهبود این مشکل و برطرف کردن آن از ترکیب PLA با برخی مواد همانند نرم‌کننده‌ها [۱۲،۱۳] و پلیمرهای انعطاف‌پذیر نظیر پلی‌کاپرولاکتون استفاده کنند [۱۴،۱۵].

پلی‌کاپرولاکتون، پلی‌استر گرمانرم نیمه‌بلوری خطی، با خواص زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری، چکش‌خواری، ازدیاد طول زیاد تا ۷۰۰٪، دمای ذوب نسبتاً کم (۶۰°C) و فرایندپذیری ساده است که به‌طور گسترده از آن برای افزایش انعطاف‌پذیری پلی‌لاکتیک‌اسید) با تهیه مخلوط‌هایی از این دو پلیمر استفاده می‌شود [۱۶،۱۷].

یکی دیگر از روش‌های اصلاح خواص پلیمرها استفاده از نانوذرات است. در چند سال اخیر، بسیاری از پژوهشگران گزارش کرده‌اند، خواص پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر را می‌توان با افزودن انواع مختلف نانوپرکننده‌ها مانند گرافن افزایش داد [۱۸،۱۹]. در حقیقت، ادغام مقدار بسیار کمی از انواع مختلف نانوپرکننده‌ها با ماتریس پلی‌لاکتیک‌اسید) یا پلی‌کاپرولاکتون، افزایش بسیار زیادی را در مقاومت‌های مکانیکی به‌ویژه استحکام کششی و خواص گرمایی نشان داده است که مقدار این افزایش خواص به درجه پراکندگی نانوپرکننده‌ها [۲۰،۲۱] و نیز نحوه اختلاط مواد [۲۲] نسبت داده شده که بهترین نتایج در روش اختلاط مذاب حاصل شده است.

با وجود نتایج بسیار مناسبی که در زمینه به‌کارگیری نانولوله‌های کربن با عنوان فاز تقویت‌کننده به دست آمده است، مواردی مانند تمایل نانولوله‌ها به کلوخگی در زمان انجام فرایند، محدودیت دسترسی به مقدار زیادی نانولوله‌های کربن باکیفیت و نیز قیمت زیاد آن‌ها، ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای نانولوله‌های کربن را با محدودیت روبه‌رو کرده است. بنابراین، نانوذره‌های گرافن به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی مطلوب و نیز مقدار فراوانی ماده اصلی تشکیل‌دهنده آن‌ها (گرافیت)، جایگزین مطلوبی برای نانولوله‌های کربن در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌شمار می‌آیند [۲۳،۲۴]. اخیراً، پژوهشگران به‌طور گسترده خواص مواد کامپوزیتی بر پایه ماتریس‌های پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر تقویت‌شده با انواع مختلف گرافن از جمله گرافن انبساط‌یافته، نانوصفحه‌های گرافن و گرافن اکسید را مطالعه کرده‌اند [۲۵-۲۸].

Pinto و همکاران [۲۹] خواص مکانیکی و نفوذپذیری ماتریس پلی‌لاکتیک‌اسید) تقویت‌شده با گرافن اکسید و نانوصفحه‌های گرافن را مطالعه کردند. نتایج نشان داد، با تقویت ماتریس پلیمری PLA با گرافن اکسید و نانوصفحه‌های گرافن به‌طور شایان توجهی مقدار تنش تسلیم، مدول یانگ و نفوذناپذیری افزایش یافته است. Song و همکاران [۳۰] خواص مکانیکی نانوپلیمر گرافن اکسید-پلی‌کاپرولاکتون را در دو مقدار وزنی مختلف گرافن اکسید (۰/۱٪ و ۰/۳٪ وزنی) بررسی کرده و در نهایت با پلیمر خالص پلی‌کاپرولاکتون مقایسه کردند. آن‌ها بیان کردند، نانوپلیمر گرافن اکسید-پلی‌کاپرولاکتون، مدول کشسانی و نیز تنش کششی بیشتری از پلی‌کاپرولاکتون خالص دارد و این افزایش در محتوای گرافن اکسید بیشتر (۰/۳٪ وزنی)، نسبت به محتوای گرافن اکسید کمتر (۰/۱٪ وزنی)، کمتر بوده است. همچنین نتایج مطالعه منفی و همکاران [۲۵]، Cao و همکاران [۳۱] و Chieng و همکاران [۱] مؤید این موضوع است که با افزودن گرافن اکسید کاهش یافته و نانوصفحه‌های گرافن

وزنی پلی‌کاپرولاکتون، دوباره شکل‌شناسی به صورت قطره-ماتریس دیده می‌شود. با این تفاوت که فاز پلی‌کاپرولاکتون به صورت ماتریس ظاهر شده است. در تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌های پلی‌لاکتیک‌اسید-پلی‌کاپرولاکتون، نیز پراکنش همگن فاز پراکنده پلی‌کاپرولاکتون به شکل قطره‌هایی درون ماتریس پلی‌لاکتیک‌اسید دیده می‌شود که با زیاد شدن مقدار پلی‌کاپرولاکتون، اندازه قطره‌ها افزایش می‌یابد. این موضوع تأییدکننده پدیده انعقاد و امتزاج‌ناپذیری میان دو فاز است.

Mofokeng و همکاران [۳۷] شکل‌شناسی و پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک‌اسید-پلی‌کاپرولاکتون را با وجود نانوذرات تیتانیم اکسید (TiO_2) بررسی کردند. طبق نتایج پلی‌کاپرولاکتون خالص از نظر گرمایی پایداری بیشتری از پلی‌لاکتیک‌اسید دارد. اما پلی‌لاکتیک‌اسید دارای انرژی فعال‌سازی تخریبی بیشتری بوده که نشان‌دهنده وابستگی سرعت تخریب به دماست. با ادغام پلی‌لاکتیک‌اسید و پلی‌کاپرولاکتون، مقدار پایداری گرمایی دو پلیمر کاهش یافته است و وجود نانوذره‌های تیتانیم اکسید سبب بهبود مقاومت گرمایی شده است. با اندازه‌گیری مقدار زاویه تماس و کشش سطحی اجزا و در نهایت به‌کارگیری مدل Young در این پژوهش، مقدار مشخصه ترشدگی (ω_p) محاسبه شد که مکان‌جاگیری نانوذرات را در آمیخته مشخص کرده است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد، نانوذرات تیتانیم اکسید اغلب درون فاز پلی‌لاکتیک‌اسید به‌طور یکنواخت پخش شده‌اند. همچنین، براساس تصاویر TEM، نانوذره‌های تیتانیم اکسید درون فاز پلی‌لاکتیک‌اسید به صورت کلوخه‌هایی کوچک و بزرگ توزیع شده‌اند و در سطح مشترک میان دو پلیمر مقدار شایان توجهی از نانوذره‌های تیتانیم اکسید مشاهده نمی‌شود. Liu و همکاران [۳۸] خواص مکانیکی و تخریب هیدرولیکی نانوکامپوزیت PLA/PCL/SiO₂ را بررسی کردند. مشخص شد، مقدار استحکام کششی نمونه‌ها با افزودن ۲٪ نانوسیلیکا افزایش می‌یابد و به مقدار حداکثری ۲۲/۵۱ MPa می‌رسد. با اضافه کردن بیشتر مقدار نانوسیلیکا از حد ۲٪ استحکام کششی در نمونه‌ها کاهش یافته است. همچنین، ازدیاد طول تا پارگی نیز دارای رفتاری مشابه با استحکام کششی است. تصاویر SEM نشان داد، کامپوزیت پلی‌لاکتیک‌اسید-پلی‌کاپرولاکتون دارای سطح شکست صاف‌تری از نانوکامپوزیت پلی‌لاکتیک‌اسید-پلی‌کاپرولاکتون-نانوسیلیکاست و پلی‌کاپرولاکتون در فضاهاى خالی فاز پیوسته پلی‌لاکتیک‌اسید به‌طور همگن پراکنش یافته است، همچنین، نانوذرات سیلیکا با چسبندگی زیاد میان فاز معدنی و آلی درون ماتریس توزیع مناسبی دارند و به بهبود خواص مکانیکی کمک

به پلی‌لاکتیک‌اسید)، پایداری گرمایی و استحکام کششی بدون کاهش خاصیت ارتجاعی به‌طور شایان توجهی افزایش یافته است. تاکنون پژوهش‌های گسترده‌ای درباره کامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک‌اسید-پلی‌کاپرولاکتون با مقادیر متفاوت از پلی‌کاپرولاکتون [۱۴،۳۲،۳۳] و گونه‌های متفاوت از مواد [۳۴-۳۶] تهیه و بررسی شده و از نانوذراتی مانند نانوتیتانیم اکسید، نانوسیلیس و نانورس در تولید این کامپوزیت‌ها استفاده شده است [۳۹-۱۹].

Zhao و همکاران [۴۰] خواص مکانیکی و گرمایی کامپوزیت PLA/PCL ساخته‌شده با روش قالب‌گیری تزریقی را بررسی کردند. نتایج نشان داد، در اثر ادغام پلی‌لاکتیک‌اسید با پلی‌کاپرولاکتون، بهبود مؤثری در خواص کامپوزیت مشاهده شده است، بدون اینکه زیست‌تخریب‌پذیری دچار تغییر شود. به طوری که با افزودن پلی‌کاپرولاکتون به پلی‌لاکتیک‌اسید (مقاومت و مدول کششی کاهش و ازدیاد طول تا پارگی افزایش یافته است. Yeh و همکاران [۴۱] مقدار بلورینگی، امتزاج‌پذیری، شکل‌شناسی و نیز خواص مکانیکی و گرمایی کامپوزیت پلی‌لاکتیک‌اسید-پلی‌کاپرولاکتون را با نسبت‌های مختلف PLA و PCL بررسی کردند. نتایج آزمون DSC در این پژوهش نشان داد، دمای ذوب هر دو پلیمر به هم نزدیک می‌شود و در آمیخته دارای ۳۰٪ وزنی پلی‌کاپرولاکتون، به دلیل داشتن قوی‌ترین برهم‌کنش، بیشترین تغییر مشاهده شده است. همچنین، با اضافه کردن پلی‌کاپرولاکتون تغییر خواص مکانیکی از حالت مواد شکننده به چقرمه مشهود است. Ferri و همکاران [۳۴] اثر امتزاج‌پذیری را بر خواص مکانیکی و گرمایی کامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک‌اسید-پلی‌کاپرولاکتون بررسی کردند. نتایج این پژوهش، وجود امتزاج‌پذیری بسیار کم برای کامپوزیت و نیز بهبود چقرمگی در اثر اضافه کردن پلی‌کاپرولاکتون به پلی‌لاکتیک‌اسید را نشان داد. تغییر کم در دماهای ذوب و نیز گذار شیشه‌ای پلی‌لاکتیک‌اسید در اثر اضافه کردن پلی‌کاپرولاکتون، امتزاج‌پذیری کم دو پلیمر را تأیید می‌کند. همچنین در تصاویر میکروسکوپی الکترونی نیز برهم‌کنش کم میان دو جزء کامپوزیت با تشکیل قطره‌های غیرکروی پخش‌شده پلی‌کاپرولاکتون در ماتریس پلی‌لاکتیک‌اسید مشخص شده است. نوروزی و همکاران [۴۲] خواص کامپوزیت پلی‌لاکتیک‌اسید-پلی‌کاپرولاکتون را با نسبت‌های وزنی مختلف PLA و PCL بررسی کردند. نتایج مطالعه آن‌ها حاکی از امتزاج‌ناپذیری تمام ترکیبات است. تصاویر SEM این مطالعه، شکل‌شناسی قطره-ماتریس را در کامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک‌اسید-پلی‌کاپرولاکتون نشان می‌دهد. گفتنی است، در مقادیر بیش از ۴۰٪ وزنی پلی‌کاپرولاکتون شکل‌شناسی پیوسته مشاهده شده است و برای مقادیر بیش از ۶۰٪

مکانیکی، گرمایی و رئولوژیکی کامپوزیت‌های PLA/PCL بررسی شده است، اما آمیخته‌های PLA/G و PCL/G در موارد بسیار زیادی بررسی شدند. بنابراین، با توجه به افزایش شایان توجه خواص در ترکیب‌های دوجزئی پلی‌لاکتیک‌اسید) -گرافن و پلی‌کاپرولاکتون -گرافن [۱،۲۵،۴۶،۴۷] و با توجه به مشکل شکنندگی این پلیمر، در این پژوهش اثر افزودن پلیمر انعطاف‌پذیر پلی‌کاپرولاکتون به ماتریس پلی‌لاکتیک‌اسید) در کنار نانوذرات گرافن بررسی شده است.

تجربی

مواد

پلی‌لاکتیک‌اسید) (2003D) استفاده‌شده محصول تجاری شرکت Natureworks بود. این پلیمر با چگالی $1/24 \text{ g/cm}^3$ ، دمای گذار شیشه‌ای 58°C و دمای ذوب 155°C است. پلی‌کاپرولاکتون 440744 محصول تجاری شرکت Sigma-Aldrich با چگالی $1/45 \text{ g/cm}^3$ ، وزن مولکولی 80000 g/mol ، دمای گذار شیشه‌ای 58°C و دمای ذوب 60°C است. نانوگرافن (75°C) استفاده‌شده نیز از شرکت XG-Science تهیه شد و ضخامت متوسط و اندازه جانبی آن به ترتیب $2 \mu\text{m}$ و 2 nm است. همچنین، درجه خلوص آن $99/2\%$ و سطح ویژه آن $750 \text{ m}^2/\text{g}$ است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

آماده‌سازی نمونه‌ها

برای از بین بردن تجزیه هیدرولیکی که فرایند نامطلوبی است، پیش از انجام عملیات اختلاط پلی‌لاکتیک‌اسید)، پلی‌کاپرولاکتون و نانوگرافن به ترتیب در دماهای 40°C ، 60°C و به مدت 24 h درون آون خلأ خشک شدند تا رطوبت باقی‌مانده حذف شود. پیش از مرحله اختلاط مواد پلی‌لاکتیک‌اسید) و پلی‌کاپرولاکتون در دستگاه مخلوط‌کن داخلی Brabender، ابتدا مواد به طور دستی مطابق با نسبت‌های وزنی موجود در جدول ۱ مخلوط شدند و سپس در مخلوط‌کن داخلی در دمای 180°C و 60 rpm طی زمان 10 min اختلاط انجام شد. در نهایت، مواد تهیه‌شده با پرس گرم در دمای 180°C و فشار 10 bar به روش دستی به ورقه‌هایی با ابعاد $100 \times 100 \text{ mm}$ و ضخامت 1 mm شکل داده شدند و سپس تا دمای محیط با پرس دستی سرد شدند. گفتنی است، برای بررسی اثر افزودن پلی‌کاپرولاکتون به پلی‌لاکتیک‌اسید)، ورقه‌هایی از پلی‌لاکتیک‌اسید) نیز به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شد.

کرده‌اند. Peponi و همکاران [۴۳] اثر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت را بر کامپوزیت‌های PLA/PCL بررسی کردند. نسبت PLA به PCL، 70 به 30 بود و از 3% وزنی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت ($0/5$) و 1 و 3% استفاده شد. طبق نتایج، نانوذرات بیشتر اثر تقویت‌کنندگی بر پلیمر PCL دارند و جدایی فاز میان PLA و PCL را به مقدار بیشتری افزایش می‌دهند. افزون بر این، پاسخ حافظه شکلی فعال‌شده گرمایی عالی برای تمام نانوکامپوزیت‌ها در دمای 55°C به دست آمده است. Aydogdu و همکاران [۳۵] ترکیب‌های دوتایی و سه‌تایی پلی‌لاکتیک‌اسید)، پلی‌کاپرولاکتون و نانوسلولوز را برای استفاده در کاربردهای مرتبط با مراقبت‌های بهداشتی بررسی کردند. نتایج نشان داد، نسبت وزنی 30 به 70 برای PLA و PCL مناسب‌ترین نسبت وزنی با توجه به نتایج شکل‌شناسی و خواص مکانیکی است. همچنین کامپوزیت‌های با 30% وزنی نانوسلولوز بهترین نتایج را برای تولید زخم‌پوش‌ها نشان دادند. صادقی و همکاران [۴۴] خواص کامپوزیت‌های حاصل از پلی‌لاکتیک‌اسید)، پلی‌کاپرولاکتون و عصاره چای سبز را بررسی کردند. نتایج نشان داد، افزودن عصاره چای به آمیخته PLA/PCL افزون بر کاهش نفوذپذیری و آب‌دوستی و حل‌پذیری در آب کامپوزیت به رفتار ضدآکسندگی و نیز خواص مکانیکی بهتر و مقدار زیست‌تخریب‌پذیری مناسب‌تر منجر می‌شود. در واقع، وجود ترکیبات پلی‌فنول در چای سبز برهم‌کنش مولکولی بین پلیمرها را بهبود بخشیده و ساختاری پیوسته و سطح بی‌نظیری از سازگاری را ایجاد کرده که با تغییرات در طیف FTIR فیلم‌های PCL/PLA نیز تأیید شده است. این نتایج مزایای ترکیب PLA با PCL و ادغام عصاره چای سبز (GTE) را به ترتیب از نظر بهبود عملیاتی و فعال‌سازی فیلم برای ارائه بسته‌بندی مطمئن مواد غذایی نشان می‌دهد. Wang و همکاران [۴۵] به منظور برطرف کردن مشکل مهم کامپوزیت‌های PLA/PCL از گرافن عامل‌دار وینیل (VGN) به عنوان سازگارکننده بسیار کارآمد با $0/5$ ، 1 ، 2 و 3% وزنی استفاده کردند. نتایج نشان داد، افزودن سازگارکننده VGN به طور چشمگیری سبب کاهش اندازه ذرات PCL در PLA می‌شود و نیز استحکام کششی تا 280% افزایش یافته است. افزون بر این، کامپوزیت‌های ساخته‌شده با VGN که به طور واکنشی سازگار شده‌اند، دارای انعطاف‌پذیری بسیار مناسبی بودند. این روش راهکاری آسان برای سازگاری و تقویت کامپوزیت‌های ترکیبی پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر را با استفاده از گرافن عامل‌دارشده با وینیل ارائه کرده است، که می‌تواند به طور بالقوه به عنوان سازگارکننده‌های بسیار کارآمد برای مخلوط‌های زیست‌پلیمری اختلاط‌ناپذیر استفاده شود.

تا به امروز در مطالعات اندکی اثر افزودن نانوذرات گرافن بر خواص

گرمایی، ΔH_c آنتالپی بلورینگی پلی‌لاکتیک‌اسید) در حالت بلوری کامل (۹۳ J/g) [۴۹] و m_f درصد وزنی فاز پراکنده (پرکننده) است.

خواص رئولوژی

خواص گران‌روکشسانی (RMS) نمونه‌ها شامل مدول ذخیره (G')، مدول اتلاف (G'') و گران‌روی (η^*) به‌عنوان تابعی از بسامد زاویه‌ای (ω) با دستگاه رئومتر Anton Paar, Physica, MCR 300 ساخت اتریش بررسی شد. این آزمون در دمای 180°C و در محیط گاز نیتروژن انجام شد. نمونه‌ها با ابعاد $25 \times 25 \text{ mm}$ و ضخامت 1 mm در سامانه‌های با وضعیت دو صفحه موازی با قطر 25 mm و فاصله 0.8 mm در بررسی شدند. پیش از اندازه‌گیری این آزمون نمونه‌ها در خلأ در دمای 60°C به مدت 5 h خشک شدند و با فشار با ضخامت 0.8 mm قالب‌گیری شدند. برای بررسی خواص گران‌روکشسانی آزمون روبش پویا در محدوده بسامد 0.1 Hz تا 628 Hz درون ناحیه گران‌روکشسان خطی نمونه‌ها در کرنش 3% و دمای 180°C انجام شد.

آزمون کشش

خواص مکانیکی نظیر مدول کشسانی، استحکام کششی، انرژی شکست و ازدیاد طول تا پارگی با دستگاه کشش Stantam STM-20 اندازه‌گیری شد. این آزمون مطابق با استاندارد ASTM-D 638 با سرعت کرنش 1 mm/min و فاصله فک 25 mm در دمای معمولی انجام شد و برای تأیید تکرارپذیری برای هر ترکیب سه تکرار در نظر گرفته شد. نمونه‌های آزمون به شکل مستطیل‌هایی با عرض 20 mm ، طول 100 mm و ضخامت 1 mm بررسی شدند. کشش در نمونه‌ها تا زمان گسیختگی کامل آن‌ها ادامه یافت.

پراش پرتو X

به‌منظور مطالعه ریزساختار بلوری ورقه‌های کامپوزیت و نانوکامپوزیت نیز بررسی شکل‌شناسی لایه‌ها و تغییرات بلورینگی، آزمون پراش پرتو X (XRD) با پراش‌سنج X-Ray مدل EQUINOX 3000 ساخت شرکت Inel انجام شد. در این آزمون طیف‌سنج پرتو X با منبع تابش Cu-Ka، در طول موج λ برابر 1.5406 \AA ، ولتاژ کاری 40 kV و جریان 30 A به‌کار گرفته شد. برای انجام این آزمون از نمونه‌های با ابعاد $20 \times 10 \text{ mm}$ و ضخامت 1 mm به شکل ورقه استفاده شد. پرتوهای بازتابشی از نمونه‌ها در دمای محیط و در محدوده 2θ بین 10° تا 120° با اندازه گام 0.02° و سرعت $1^\circ/\text{min}$ جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آن‌ها رسم شد. فاصله لایه‌ها از معادله Bragg به‌دست آمد [۵۰]:

جدول ۱- ترکیب‌بندی (درصد وزنی) آمیخته‌های استفاده‌شده.

Table 1. Composition (weight percentage) of the blends used.

Sample code	PLA	PCL	G
PLA	100	-	-
PLA/PCL	70	30	-
PLA/PCL/G	70	29.5	0.5
PLA/PCL/G	70	29	1
PLA.PCL/G	70	28	2

همچنین، برای بررسی اثر افزودن نانوگرافن بر خواص آمیخته PLA/PCL، ابتدا پلی‌لاکتیک‌اسید) و پلی‌کاپرولاکتون با نسبت مشخص‌شده در جدول ۱ به مخلوط‌کن اضافه شدند و به مدت 3 min در دمای 180°C و سرعت 60 rpm ترکیب شدند. سپس، مقدار مشخصی از نانوذرات گرافن با مقادیر وزنی، 0.5 ، 1 و 2% به آمیخته اضافه شد و زمان اختلاط تا 10 min ادامه یافت تا ترکیب مدنظر حاصل شود. در نهایت، مخلوط به‌دست‌آمده از مخلوط‌کن با پرس گرم قالب‌گیری شد.

خواص گرمایی (DSC)

خواص گرمایی نمونه‌ها با گرماسنج پوششی تفاضلی NETZSCH-DSC214 ساخت آلمان بررسی شد. این دستگاه بر اساس مقدار گرمای دریافتی یا آزادشده از نمونه عمل می‌کند. برای اندازه‌گیری دما و گرمای ذوب، دما و گرمای بلورنش و نیز محاسبه درصد آن از این دستگاه استفاده شد. این آزمون شامل سه مرحله گرمایش اولیه و سرمایش و گرمایش دوباره بود. حدود 10 mg از هر یک از نمونه‌ها از دمای 0°C تا 200°C با سرعت گرمادهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ در جو نیتروژن گرمادهی شدند، به مدت 5 min در این دما نگهداری شدند تا تاریخچه گرمایی و تنش‌ی نمونه از بین برود، سپس تا 0°C خنک و دوباره تا دمای 200°C گرم شدند. در تمام مراحل آزمون سرعت تغییرات دما، ثابت و برابر $5^\circ\text{C}/\text{min}$ در نظر گرفته شد. در نهایت، دمای گذار شیشه‌ای (T_g)، دمای بلورینگی سرد (T_{cc})، دمای ذوب (T_m)، آنتالپی بلورینگی سرد (ΔH_{cc}) و آنتالپی ذوب (ΔH_m) از منحنی‌های روبشی سرمایشی و گرمایشی به‌دست آمد و درصد بلورینگی پلی‌لاکتیک‌اسید) (X) از معادله (۱) محاسبه شد [۴۸]:

$$X_{cc} = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_c \times (1 - m_f)} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، ΔH_c آنتالپی بلورینگی سرد حاصل از منحنی‌های روبش

توجهی کاهش یافت. با توجه به تصاویر مربوط به SEM (شکل ۱) و استفاده از نرم‌افزار Image J، تخلخل زیاد و به هم پیوسته با ابعادی در محدوده $4/5 \mu\text{m}$ تا $11/2 \mu\text{m}$ برآورد شد (جدول ۲). در مقاله‌های مشابه انجام‌شده توسط Sarazin و همکاران [۵۱]، Ferri و همکاران [۳۴] و Zakari و همکاران [۵۲] نیز دیده شده که اندازه ذرات پلی(لاکتیک اسید) در فاز پلی‌کاپرولاکتون بسیار کوچک است و با افزودن نانوذرات و افزایش مقدار آن‌ها شکل‌شناسی از قطره ماتریس به شکل‌شناسی پیوسته تبدیل شده و اندازه حفره‌ها کاهش یافته است [۳۴، ۵۱، ۵۲]. وجود نانوذرات در آمیخته‌های پلیمری دوتایی با سه سازوکار کاهش انرژی سطحی، کاهش به دلیل قرارگرفتن نانوذره در فصل مشترک و مهار پدیده ادغام به واسطه خاصیت سدپذیری و تغییر گرانروی باعث کاهش اندازه قطره‌ها می‌شود [۱۹، ۴۳، ۴۵]. اندازه قطره‌ها با اندازه کمتر در فاز پراکنده درون نانوکامپوزیت‌های سه‌جزئی PLA/PCL/G می‌تواند به دلیل کاهش انرژی سطحی و مهار پدیده ادغام به دلیل وجود نانوذرات گرافن باشد که به عنوان مانع جامدی در اطراف فاز پراکنده عمل می‌کند [۲۶]. در واقع نانوذرات گرافن به دلیل کاهش انرژی سطحی در محل تماس دو پلیمر سبب افزایش سطح تماس دو فاز پلیمری و در نهایت بهبود چسبندگی میان دو فاز شده‌اند [۲۷].

همان‌طور که از شکل ۱ مشخص است، نانوکامپوزیت‌های سه‌جزئی دارای گرافن، شکل‌شناسی متفاوت‌تری را نسبت به کامپوزیت دو جزئی PLA/PCL نشان می‌دهند. دلیل این موضوع می‌تواند کاهش قطر فاز پراکنده در نانوکامپوزیت‌های دارای گرافن باشد (جدول ۲). در واقع زمانی که ماتریس PLA/PCL با گرافن پُر می‌شود، اندازه قطره‌های PCL کاهش می‌یابد و با افزایش مقدار نانوذره گرافن از $0/5\%$ تا 2% این کاهش شایان توجه است که نشان می‌دهد، نانوذرات گرافن می‌تواند به عنوان سازگارکننده برای فازهای PLA و PCL عمل کنند [۲۸].

نتایج پژوهش‌ها نشان داده‌اند، به‌طور کلی عوامل مؤثر بر پراکنش نانوذرات به دو دسته ترمودینامیکی و سینتیکی تقسیم‌بندی می‌شوند [۲۸]. عوامل ترمودینامیکی به‌طور عمده از تنش بین‌سطحی میان فازهای مختلف اجزای نانوکامپوزیت بر پایه آمیخته پلیمری شامل پلیمر-پلیمر و پلیمر-نانوذره ناشی می‌شود. محل قرارگیری تعادل ترمودینامیکی نانوذرات گرافن در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی را می‌توان با معادله Young تخمین زد. معادله Young، ضریب ترشوندگی (ω_a) را محاسبه می‌کند (معادله ۳) که عبارت است از [۵۳]:

$$\omega_a = \frac{\gamma_{\text{Grafen-A}} - \gamma_{\text{Grafen-B}}}{\gamma_{\text{A-B}}} \quad (3)$$

$$d = n\lambda / 2\text{Sin}\theta \quad (2)$$

در معادله (۲)، d فاصله بین صفحه‌ها و n عددی صحیح است که به‌طور معمول ۱ در نظر گرفته می‌شود، θ زاویه پراش است که از روی 2θ محاسبه می‌شود، 2θ نقطه‌ای روی منحنی است که قله پراش در آن نقطه مشاهده می‌شود و λ طول موج پرتو X و برابر $0/154 \text{ nm}$ است.

میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)

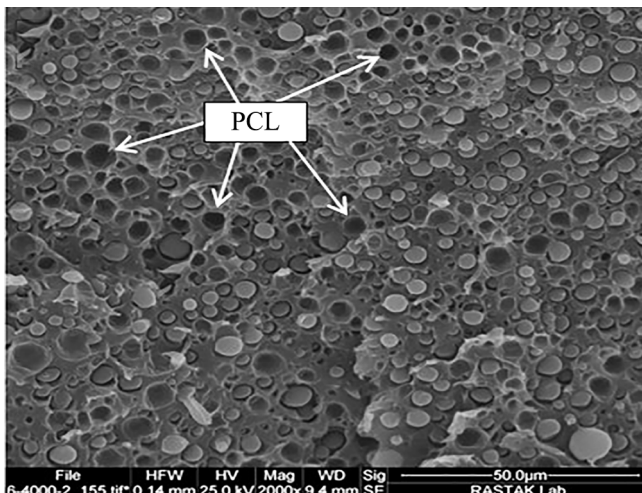
شکل‌شناسی آمیخته‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل FE-SEM QUANTA 200 ساخت آمریکا بررسی شد. این آزمون برای مشاهده سطح شکست نمونه‌ها انجام شد. برای دستیابی به سطح شکست مطلوب، نمونه‌ها درون نیتروژن مایع قرار گرفته و پس از ترشدن کامل آن‌ها، دچار شکست شده و سطح شکست آن‌ها ابتدا با دستگاه پوشش‌دهی با لایه نازکی از طلا به ضخامت 10 nm پوشش یافت و سپس با میکروسکوپ الکترونی پویشی در ولتاژ 20 kV در جو خنثی با بزرگ‌نمایی‌های مختلف بررسی شد. اندازه هر یک از قطره‌های پراکنده با نرم‌افزار Image J به‌دست آمد و میانگین عددی قطر ($D_n = \sum n_i D_i / \sum n$) گزارش شد.

نتایج و بحث

بررسی ساختار نانوکامپوزیت با میکروسکوپی الکترونی پویشی

تصاویر SEM سطوح شکست آمیخته PLA/PCL و آمیخته‌های دارای نانوپراکنده گرافن با سه مقدار وزنی مختلف ($0/5\%$ ، 1% و 2% وزنی) در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که از تصاویر SEM مشخص است، افزودن 30% وزنی پلی‌کاپرولاکتون به پلی(لاکتیک اسید) به ایجاد شکل‌شناسی ماتریس-قطره منجر می‌شود به عبارت دیگر، شکل‌شناسی پلیمر PCL که ترکیبی زیست‌تخریب‌پذیر است، به‌صورت بخش‌های کروی و حفره‌ها درون فاز پیوسته PLA توزیع شده (شکل ۱ (a)) که این موضوع نشان‌دهنده اختلاط‌ناپذیری و چسبندگی سطحی کم میان فازهای اختلاط‌ناپذیر PLA و PCL است. این پدیده را می‌توان به تفاوت در مشخصه حل‌پذیری و امتزاج‌ناپذیری بین این دو پلیمر نسبت داد [۱۸، ۳۳].

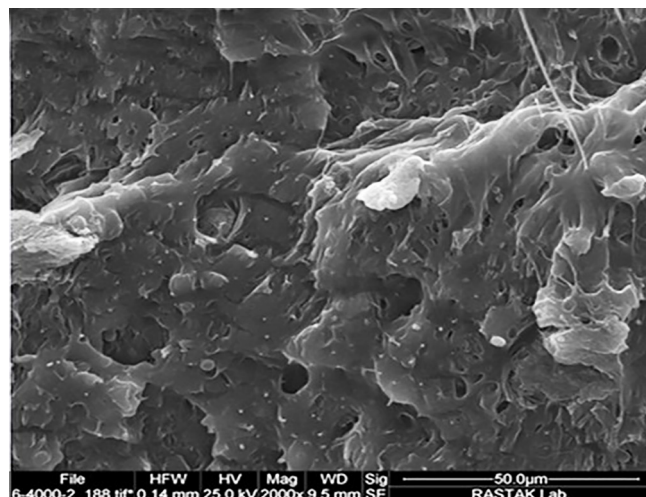
همان‌طور که از شکل ۱ مشخص است، افزودن نانوذرات گرافن و افزایش مقدار آن در آمیخته PLA/PCL از $0/5\%$ به 2% (شکل ۱ (b)، (c) و (d)) باعث یکپارچگی شایان توجه شکل‌شناسی PLA/PCL شد و اندازه فاز PCL پراکنده در فاز پیوسته PLA به‌مقدار شایان



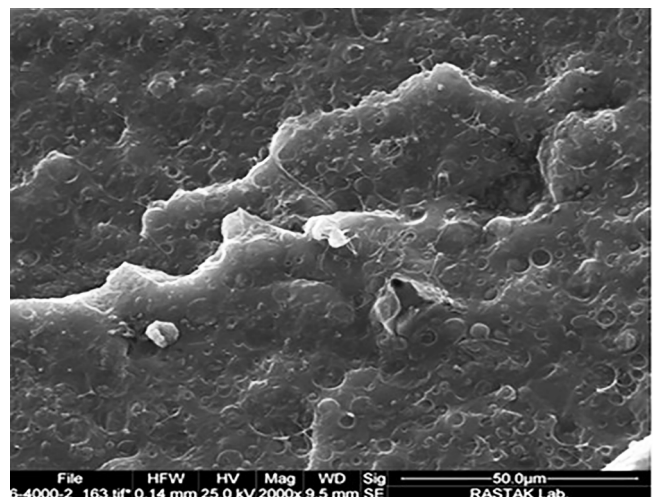
(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۱- تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی 2000x: (a) PLA/PCL، (b) PLA/PCL/G(0.5)، (c) PLA/PCL/G(1)، (d) PLA/PCL/G(2).
 Fig. 1. SEM images with 2000x magnification: (a) PLA/PCL, (b) PLA/PCL/G(0.5), (c) PLA/PCL/G(1), and (d) PLA/PCL/G(2).

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}) \quad (4)$$

در اینجا γ_1 و γ_2 کشش سطحی، γ_1^d و γ_2^d بخش توزیعی کشش سطحی و γ_1^p و γ_2^p بخش قطبی کشش سطحی مربوط به اجزای ۱ و ۲ هستند. مقادیر کشش سطحی (انرژی سطحی قطبی، انرژی سطحی توزیعی و انرژی سطحی کلی) استفاده شده در این پژوهش برای پلی‌لاکتیک اسید، پلی‌کاپرولاکتون و نانوغرافن از منابع مختلف استخراج شد. گفتنی است، مقادیر کشش سطحی پلی‌لاکتیک اسید، پلی‌کاپرولاکتون و نانوغرافن در دمای 180°C با برون‌یابی مقادیر موجود در مراجع [۵۶-۵۴، ۲۸، ۴۲]، با ضرایب گرمایی برای پلی‌لاکتیک اسید، 0.06 mJ/m^2 و برای پلی‌کاپرولاکتون 0.48 mJ/m^2

در این معادله $\gamma_{\text{Grafen-A}}$ و $\gamma_{\text{Grafen-B}}$ به ترتیب کشش بین‌سطحی میان نانوذرات گرافن و فازهای پلیمری A و B و کشش بین‌سطحی میان پلیمر A و پلیمر B هستند. اگر $\omega_a < 1$ باشد، نانوذرات گرافن درون فاز B قرار می‌گیرند، اگر $1 < \omega_a < -1$ باشد، نانوذرات گرافن در فصل مشترک جای می‌گیرند و اگر $\omega_a < -1$ باشد، نانوذرات گرافن به روش گزینشی در فاز A قرار می‌گیرند. به طور کلی، در درجه زیادی از ناسازگاری آمیخته، اگر اختلاف میان برهم‌کنش‌های پلیمر-نانوذره کم باشد، احتمال این وجود دارد که نانوذره در سطح مشترک قرار گیرد. انرژی بین‌سطحی بین دو جزء را می‌توان از مقادیر کشش بین‌سطحی اجزای تشکیل‌دهنده آمیخته نانوکامپوزیتی، با استفاده از معادله میانگین‌هندسی (معادله (۴)) محاسبه کرد که توسط Wu معرفی شد [۵۴]:

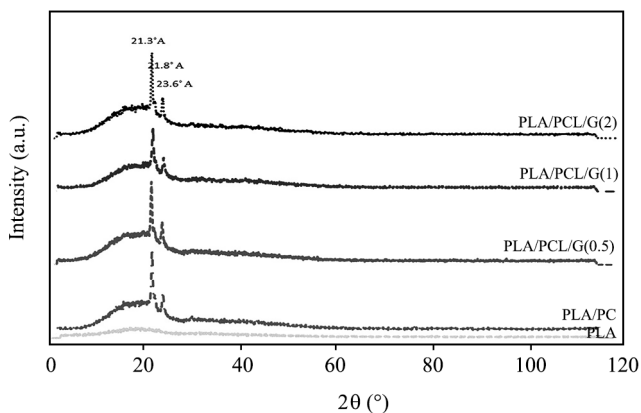
می‌یابد. این موضوع نشان می‌دهد، نانوذرات گرافن می‌تواند به‌عنوان سازگارکننده برای فازهای PLA و PCL عمل کند [۵۴].

بررسی اثر مقدار گرافن بر بلورینگی نانوکامپوزیت با XRD

الگوی پراش پرتو X فیلم‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که از نمودار مشاهده می‌شود، برای پلی‌لاکتیک‌اسید (قله‌ای مشاهده نشد، فقط ناحیه پهن در الگوی پراش قابل دیدن است که حاکی از ماهیت نامتبلور این پلیمر است. درباره مخلوط پلی‌لاکتیک‌اسید)-پلی‌کاپرولاکتون سه قله شدت در زاویه‌های ۲θ برابر ۲۱/۳، ۲۱/۸ و ۲۳/۶° مشاهده شد که به ترتیب به صفحه‌های ۱۱۰، ۱۱۱ و ۲۰۰ فاز PCL به‌عنوان پلیمر نیمه‌بلوری مربوط است. در نانوکامپوزیت‌های دارای مقادیر مختلف گرافن نیز الگوی مشابهی با مخلوط PLA/PCL وجود دارد و قله‌ای برای گرافن (۲θ برابر ۲۴°) مشاهده نمی‌شود و مانند حالت قبل سه قله شدت در زاویه‌های ۲θ برابر ۲۱/۳، ۲۱/۸ و ۲۳/۶° دیده می‌شود. این قله‌ها نشان می‌دهد، افزودن گرافن اثری بر ساختار بلوری پلی‌کاپرولاکتون ندارد و الگوی پراش را تحت تأثیر قرار نداده است. همچنین ظاهر نشدن قله مربوط به گرافن حاکی از پخش (توزیع) مناسب نانوصفحه‌های گرافن درون ماتریس پلیمر است [۵۷].

بررسی تغییرات مدول ذخیره، مدول اتلاف و گرانروی مختلط بر حسب بسامد

رنولژی به‌عنوان روش مناسب و شناخته‌شده‌ای است که اطلاعات بارزشی درباره ریزساختار آمیخته‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلیمری در اختیار پژوهشگران قرار می‌دهد [۵۸]. بر این اساس، رفتار گرانروکشسانی خطی نمونه‌ها بررسی و نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. این شکل تغییرات گرانروی مختلط و مدول ذخیره



شکل ۲- اثر گرافن بر بلورینگی نانوکامپوزیت‌ها.

Fig. 2. Effect of graphene on the crystallinity of nanocomposites.

جدول ۲- قطر متوسط قطره‌های فاز PCL پراکنده درون آمیخته PLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های گرافن با درصد‌های مختلف گرافن (۰/۵، ۱ و ۲٪ وزنی) (محاسبه‌شده از نرم‌افزار Image J).

Table 2. Mean diameter of PCL dispersed phase droplets in PLA/PCL blend and graphene nanocomposites with different percentages of graphene (0.5, 1 and 2% wt) (calculated by Image J software).

Sample code	Average diameter of PCL droplets (μm)
PLA/PCL	11.2±2.5
PLA/PCL/G(0.5)	9.2±1.5
PLA/PCL/G(1)	7.6±1.2
PLA/PCL/G(2)	4.5±0.5

پلی‌کاپرولاکتون و $0/14 \text{ mJ/m}^2$ برای نانوغرافن با فرض نبود وابستگی قطبیت به دما به‌دست می‌آید. بر اساس مقادیر کشش سطحی پلی‌لاکتیک‌اسید، پلی‌کاپرولاکتون و نانوذرات گرافن، کشش‌های بین‌سطحی بین جفت اجزا طبق معادله متوسط هندسی محاسبه شد. با تعیین پلی‌لاکتیک‌اسید) به‌عنوان پلیمر A و پلی‌کاپرولاکتون به‌عنوان پلیمر B، ضریب ترشوندگی از معادله Young به‌دست آمد. نتایج نشان می‌دهد، طبق کشش بین‌سطحی به‌دست‌آمده (۰/۳۸)، محل قرارگیری نانوذرات گرافن از نظر ترمودینامیکی در فصل مشترک پلی‌لاکتیک‌اسید) و پلی‌کاپرولاکتون است. گفتنی است، با افزایش مقدار نانوذره گرافن از ۰/۵٪ تا ۲٪، مقدار چسبندگی بین دو فاز افزایش یافته است، به‌طوری که در نانوکامپوزیت PLA/PCL/G (۲) تقریباً مرز میان فاز پراکنده و فاز پیوسته به‌وسیله نانوذرات پُر شده و سطح تماس یکنواخت‌تری ایجاد شده است (شکل ۱ (d)) [۲۶، ۲۷]. از نظر سینتیکی و با در نظر گرفتن حرکت زنجیرهای فازهای پلیمری، این نکته پذیرفتنی است که بخشی از نانوذرات گرافن در فاز با گرانروی بیشتر (فاز پلی‌لاکتیک‌اسید) به‌دام بیفتد. با توجه به داده‌های رنولژیکی، هر سه نوع سازوکار بیان‌شده شامل کاهش انرژی بین‌سطحی (قرارگیری بخشی از گرافن در فصل مشترک به‌واسطه تمایل ترمودینامیکی)، افزایش گرانروی ماتریس و کاهش فرایند ادغام (ناشی از قرارگیری بخشی از گرافن در ماتریس به‌دلیل سینتیکی) در کاهش اندازه قطره‌های پلی‌کاپرولاکتون در پلی‌لاکتیک‌اسید) نقش دارند. همچنین گفتنی است، زمانی که ماتریس PLA/PCL با گرافن پُر می‌شود، اندازه قطره‌های PCL کاهش می‌یابد و با افزایش مقدار نانوذره گرافن اندازه قطره‌ها به مقدار خیلی زیادی کاهش

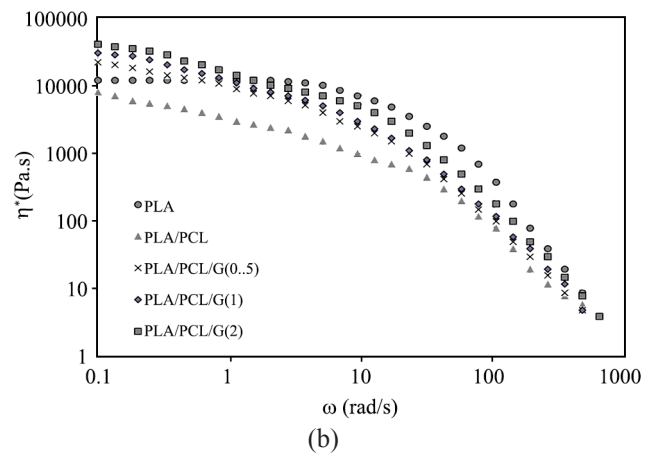
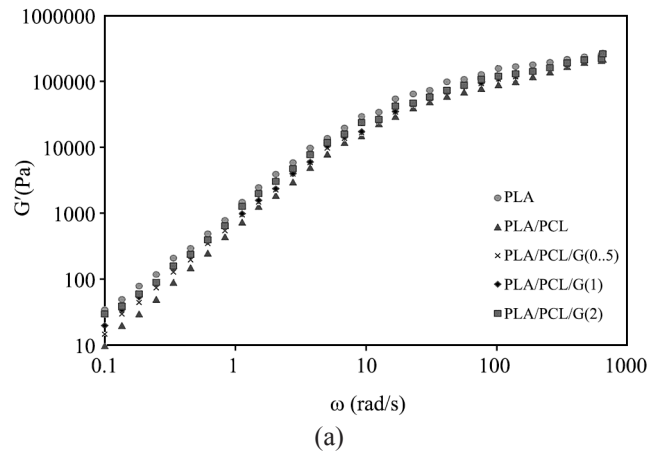
جدول ۳- درصد افزایش متغیرهای مدول ذخیره و گرانروی مختلط در نانوکامپوزیت‌های گرافن نسبت به آمیخته PLA/PCL در بسامد ۰/۱. Table 3. Percentage increase variables of storage modulus and complex viscosity in graphene nanocomposites compared to PLA/PCL blend at 0.1 frequency.

Sample code	Complex viscosity (%)	Storage module (%)
PLA/PCL/G(0.5)	175	50
PLA/PCL/G(1)	275	100
PLA/PCL/G(2)	400	200

(جدول ۳) [۵۹].

Wachirahuttapong و همکاران [۶۰] نیز رفتار پلیمرهای خالص PLA و PCL و نیز آمیخته‌های PLA/PCL را بررسی کرده و نتایجی مشابه با نتایج این مطالعه را گزارش کردند. آن‌ها بیان کردند، تغییر ساختار پلیمرها در خواص گرانروکشسانی آن‌ها منعکس می‌شود، به گونه‌ای که رفتار گرانروکشسانی پلی‌لاکتیک اسید) خالص در بسامدهای کم به صورت خط مستقیم است و افزودن درصد‌های مختلف فاز پلی‌کاپرولاکتون، موجب کاهش گرانروی درون آمیخته‌ها می‌شود. این موضوع به دلیل کمتر بودن مقادیر PCL خالص نسبت به PLA خالص بوده که در آمیخته نسبت به PLA خالص منجر شده است و هرچقدر مقدار پلی‌کاپرولاکتون افزایش پیدا می‌کند، گرانروی آمیخته‌ها کاهش بیشتری خواهد داشت [۶۰]. با اضافه کردن نانوذرات گرافن به آمیخته PLA/PCL، مدول ذخیره و گرانروی مختلط نسبت به آمیخته PLA/PCL افزایش یافت. با توجه به پیش‌بینی ترمودینامیکی قرارگیری نانوذرات در فصل مشترک و همچنین قرارگیری بخشی از نانوذرات در ماتریس پلی‌لاکتیک اسید) (تحت تأثیر سینتیک) می‌توان نتیجه گرفت، ایجاد کشسانی ناشی از تقویت فصل مشترک و محدودیت در حرکت زنجیرهای ماتریس پلیمری یا تشکیل شبکه سه‌بعدی ناشی از برهم‌کنش گرافن-گرافن یا گرافن-زنجیر پلیمری در اثر پراکنش مناسب گرافن در ماتریس پلیمر است که به افزایش مدول ذخیره و گرانروی مختلط و ایجاد رفتار شبه‌جامد در بسامدهای کم منجر می‌شود (شکل ۳). در بسیاری از مطالعات اخیر نیز این عملکرد به پراکندگی مناسب صفحه‌های گرافن در ماتریس‌های پلیمری نسبت داده شده است [۲۵،۴۷].

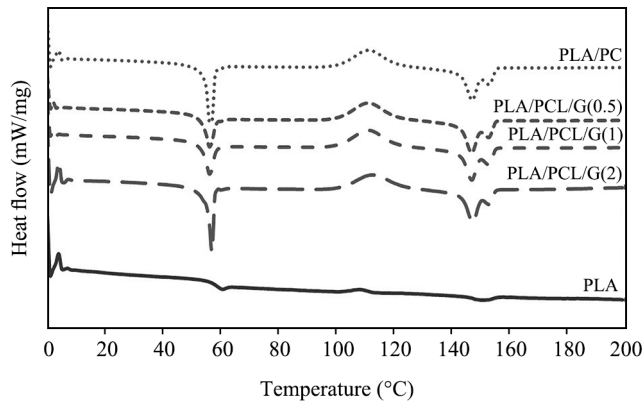
همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش ترکیب درصد وزنی گرافن مقدار مدول ذخیره و گرانروی مختلط نسبت به آمیخته افزایش یافته است. به طوری که در هر دو نمودار، منحنی‌های مربوط



شکل ۳- تغییرات مدول ذخیره و گرانروی مختلط بر حسب بسامد در PLA، PLA/PCL، PLA/PCL/G(0.5)، PLA/PCL/G(1) و PLA/PCL/G(2).

Fig. 3. Variation of storage modulus and complex viscosity versus frequency in PLA, PLA/PCL, PLA/PCL/G(0.5), PLA/PCL/G(1), and PLA/PCL/G(2).

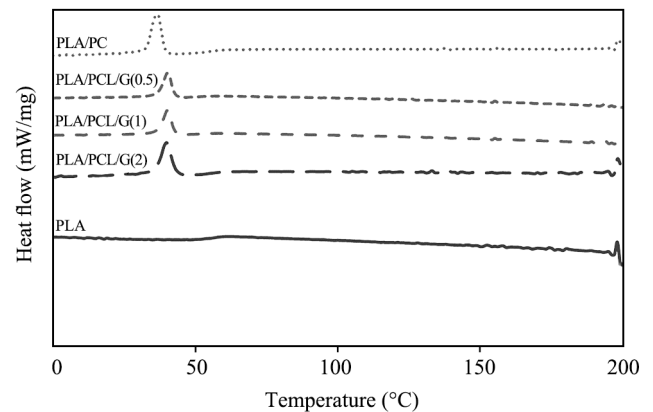
پلیمر را بر حسب بسامد نشان می‌دهد. همان‌طور که در این نمودارها مشاهده می‌شود، رفتار روان‌شوندگی برشی (shear thinning) در تمام نمونه‌ها مشخص است. همچنین با افزایش بسامد، افزایش مدول‌های ذخیره مشاهده می‌شود و با افزودن پلیمر PCL به پلیمر PLA مقدار گرانروی نسبت به PLA خالص کاهش یافته است که در بسامدهای کم محسوس‌تر است. در بسامدهای بیشتر نمودارها به یکدیگر نزدیک شدند و کمتر به اجزای آمیخته وابسته بودند [۵۷]. تاکنون چند گزارش درباره ترکیبات پلیمری برای کاهش مدول ذخیره در میدان بسامد کم مشاهده شده، به طوری که کاهش مدول ذخیره و گرانروی ناشی از کمتر بودن گرانروی و مدول جزء قطره نسبت به ماتریس بوده است که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد



شکل ۵- دمانگاشت‌های ناهم‌دمای DSC طی مرحله گرمایش ثانویه PLA، PLA/PCL، PLA/PCL/G(0.5)، PLA/PCL/G(1)، و PLA/PCL/G(2).
 Fig. 5. Nonisothermal thermograms of DSC during secondary heating stage PLA, PLA/PCL, PLA/PCL/G(0.5), PLA/PCL/G(1), and PLA/PCL/G(2).

بررسی خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌ها با آزمون DSC

شکل ۴ و ۵ به ترتیب دمانگاشت‌های DSC مربوط به فرایند سرمایش و گرمایش دوباره را در نمونه‌های PLA، PLA/PCL، PLA/PCL/G(0.5)، PLA/PCL/G(1) و PLA/PCL/G(2) نشان می‌دهد و در جدول ۴ مشخصه‌های حاصل از این آزمون شامل T_m (دمای ذوب)، T_g (دمای گذار شیشه‌ای)، T_c (دمای بلورینگی)، T_{cc} (دمای بلورینگی سرد)، ΔH_m (آنتالپی ذوب)، ΔH_c (آنتالپی بلورینگی)، ΔH_{cc} (آنتالپی بلورینگی سرد) و X_c (درصد بلورینگی، X_c و X_{cc} به ترتیب برای فازهای PCL و PLA) را برای نمونه PLA نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودارها مشخص است، پس از ذوب PLA و گذشتن از مرحله گرمایش اولیه که برای از بین بردن تاریخچه گرمایی نمونه کاربرد دارد، در مرحله سرمایش، مذاب شروع به سرد شدن می‌کند و هیچ قله مرتبطی با بلورینگی در این ناحیه دیده نشد. در نتیجه، نمونه دارای بی‌نظمی



شکل ۴- دمانگاشت‌های ناهم‌دمای DSC طی مرحله سرمایش PLA، PLA/PCL، PLA/PCL/G(0.5)، PLA/PCL/G(1)، و PLA/PCL/G(2).
 Fig. 4. Nonisothermal thermograms of DSC during cooling stage PLA, PLA/PCL, PLA/PCL/G(0.5), PLA/PCL/G(1), and PLA/PCL/G(2).

به مدول ذخیره و گرانروی مختلط در کامپوزیت PLA/PCL/G(2) نزدیک‌ترین منحنی‌ها به منحنی‌های مربوط به PLA خالص هستند [۲۶-۲۸]. درصد تغییرات مدول ذخیره و گرانروی مختلط در ترکیب‌های استفاده‌شده در این پژوهش در بسامد ۰/۱ در جدول ۳ گزارش شده است.

Masarra و همکاران [۲۸] نیز رفتار گرانروکشسان خطی آمیخته پلی‌لاکتیک اسید (۸۰) - پلی‌کاپرولاکتون (۲۰) دارای مقادیر مختلف گرافن (۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵٪ وزنی) را مطالعه کرده‌اند. مشابه با پژوهش حاضر، آن‌ها نیز افزایش مدول ذخیره و گرانروی مختلط در بسامدهای کم را برای نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده مشاهده کردند، با این تفاوت که به دلیل مقدار استفاده بیشتر از ترکیب درصد وزنی گرافن و تشکیل شبکه سه‌بعدی قوی‌تر، رفتار جامدگونه تشدید شد.

جدول ۴- داده‌های حاصل از آزمون DSC در PLA، PLA/PCL، PLA/PCL/G(0.5)، PLA/PCL/G(1) و PLA/PCL/G(2).

Table 4. The thermal data obtained from DSC results of PLA, PLA/PCL, PLA/PCL/G(0.5), PLA/PCL/G(1), and PLA/PCL/G(2).

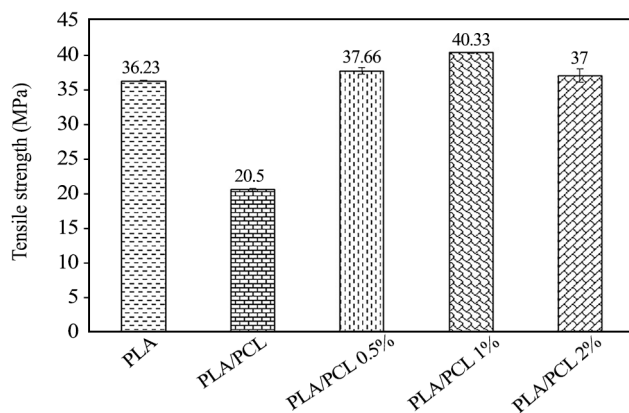
Sample code	PLA				
	T_m (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_{cc} (J/g)	X_{cc}
PLA	150.4	109	2.025	1.1	1.175
PLA/PCL	150	111	20.32	9.5	14.592
PLA/PCL/G(0.5)	150.4	112	12.7	10.12	15.651
PLA/PCL/G(1)	150.8	112	11.99	10.17	15.848
PLA/PCL/G(2)	152	113	18.17	10.28	16.255

به بلورهای پایدارتر تبدیل می‌شوند و این باعث می‌شود، پیک ذوب به صورت دو قلو ظاهر شود [۶۱]. همچنین شایان توجه است، مطابق داده‌های جدول ۴ دمای ذوب فاز PLA در اثر افزودن PCL و گرافن به طور شایان توجهی تغییر نمی‌کند.

خواص مکانیکی حاصل از آزمون کشش

شکل‌های ۶ تا ۹ و جدول ۵ نتایج آزمون کشش شامل مدول کشسانی، ازدیاد طول تا پارگی، انرژی شکست و استحکام کششی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از نتایج مشخص است، مقدار مدول کشسان آمیخته PLA/PCL در مقایسه با پلیمر PLA از ۱۵۲۱/۶۶ MPa به ۵۷۴/۳۳ MPa کاهش یافته است. با افزودن PCL به PLA همان‌طور که انتظار می‌رفت، به دلیل اثر نرم‌کنندگی آن [۱۴، ۱۶، ۳۲، ۳۳]، ازدیاد طول نهایی از ۲/۴۶٪ به ۴/۲۳٪ افزایش یافته است. ریزقطره‌های PCL پخش شده در فاز ماتریس در تصاویر SEM این رفتار را توجیه می‌کنند، زیرا این قطره‌ها با جذب انرژی و رفتار کشسانی به افزایش انرژی شکست یا چقرمگی آمیخته منجر می‌شوند.

همان‌طور که از مقادیر گزارش شده در جدول ۵ و نیز نمودارهای تنش-کرنش (شکل ۱۰) مشخص است، با اضافه کردن پلی‌کاپرولاکتون که پلیمری چقرمه است، نسبت به پلی‌لاکتیک اسید) خالص، مقدار مدول کشسانی و استحکام کششی به ترتیب ۶۲/۲۵٪ و ۴۳/۴۱٪ کاهش و ازدیاد طول در نقطه شکست به طور چشم‌گیری افزایش یافته است (۷۱/۹۵٪). در آمیخته پلی‌لاکتیک اسید)-پلی‌کاپرولاکتون، رفتار شکننده پلی‌لاکتیک اسید) خالص (مدول زیاد و مقدار ازدیاد

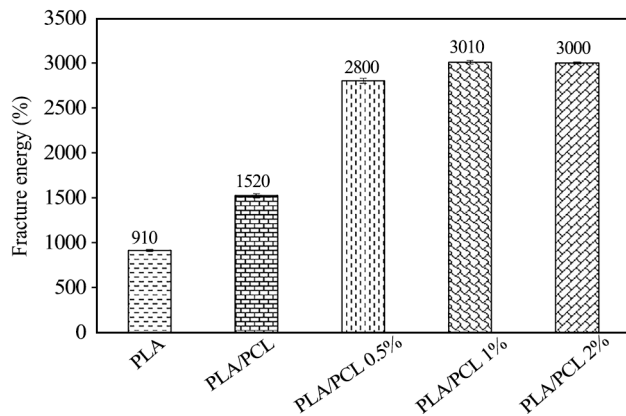


شکل ۶- استحکام کششی در نمونه‌های PLA خالص و کامپوزیت PLA/PCL و نانوکامپوزیت PLA/PCL/G با درصد‌های متفاوت گرافن (۰/۵، ۱ و ۲٪ وزنی).

Fig. 6. Tensile strength in pure PLA and PLA/PCL composite samples and PLA/PCL/G nanocomposite with different percentages of graphene (0.5, 1 and 2 %wt).

است که نتایج سایر مراجع نیز این موضوع را تأیید کرد [۲۶-۲۸، ۵۱]. همان‌طور که از جدول ۴ مشخص است، درصد بلورینگی سرد برای نمونه PLA، ۱/۱۷۵ است که با افزودن PCL به PLA مقدار بلورینگی به ۱۴/۵۹۲٪ افزایش یافته است. با توجه به اینکه بلورینگی تحت تأثیر دو سازوکار هسته‌گذاری و رشد است، می‌توان گفت PLA خالص در حالت مذاب (گرمایش ثانویه) قابلیت هسته‌گذاری خیلی کمی دارد و با افزودن PCL به‌عنوان فاز پراکنده، با ایجاد فاز فصل مشترک می‌تواند به افزایش درصد بلورینگی منجر شود و با تشکیل بلورهای کامل‌تر و با نقص‌های کمتر موجب افزایش دمای بلورینگی سرد نیز می‌شود [۵۱]. از طرف دیگر، این افزایش می‌تواند ناشی از اعمال فرایند اختلاط مذاب و تخریب مکانیکی-گرمایی و در پی آن کاهش وزن مولکولی و افزایش تحرک زنجیرهای پلی‌لاکتیک اسید) باشد. همچنین، با افزودن نانوذرات گرافن و PCL به PLA مقدار بلورینگی نسبت به PLA خالص افزایش یافت و با افزایش مقدار نانوذرات این افزایش بیشتر بوده است. با افزودن نانوذره به مقدار ۰/۵ و ۱٪ و با افزایش مقدار گرافن به ۲٪ نقش هسته‌گذاری تقویت شده و امکان تشکیل بلورها بیشتر شده است که بر نقش کاهش در تحرک زنجیرها غلبه داشته در نتیجه مقدار بلورینگی افزایش یافته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، افزودن نانوذرات و نیز PCL به پلیمر PLA سبب هسته‌زایی و ایجاد مراکز فعال هسته‌گذاری می‌شود که درصد بلورینگی فاز PLA افزایش یافته اما اثرگذاری PCL در این پژوهش در این زمینه مشهودتر از نانوغرافن بود. در تطابق با داده‌های پژوهش حاضر، Masarra و همکاران [۲۸] نیز افزایش بلورینگی در PLA را به واسطه وجود فاز PCL و گرافن و نقش هسته‌گذاری مشاهده کردند.

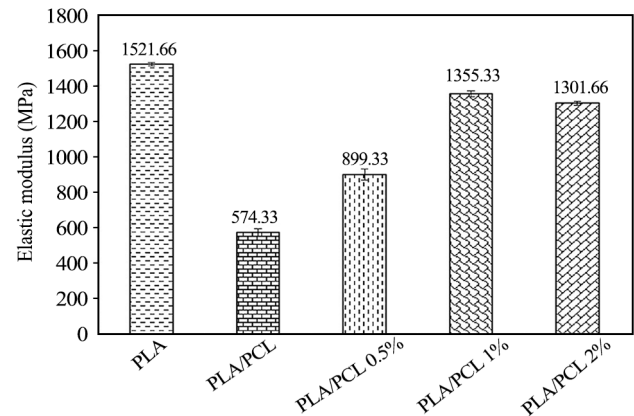
وجود امتزاج‌پذیری بین اجزا باعث تغییر دمای ذوب آن‌ها می‌شود. در حقیقت، دو پلیمر PLA و PCL امتزاج‌ناپذیرند. زیرا، هر یک در نمودار قله‌های مجزایی برای ذوب نشان داده‌اند. با افزودن جزء PCL و گرافن به PLA تغییر چشمگیری در دمای ذوب بلورهای PLA تشکیل شده حین فرایند گرمایش مجدد دیده نشد. همان‌طور که از نتایج پیداست، نمونه PLA/PCL و نمونه‌های نانوکامپوزیتی پیک دوگانه ذوب نشان می‌دهند. ظاهر شدن پیک ذوب چندتایی در سایر پلی‌استرهای نیمه‌بلوری مانند پلی‌اتیلن ترفتالات) نیز دیده می‌شود [۶۱]. پیک‌های ذوب دوگانه را می‌توان با سازوکار ذوب-بازبلورش توضیح داد. بر اساس این مدل، ذوب از سه فرایند ذوب اولیه بلورها، تشکیل بلور و ذوب شدن بلورهای دوباره شکل گرفته، تشکیل می‌شود. بدین ترتیب که ذوب و بازبلورش در رقابت با هم هستند و در نتیجه این فرایند، بلورهای ناقص یا کوچک طی فرایند ذوب-بلورینگی دوباره



شکل ۹- انرژی شکست در نمونه‌های PLA خالص و کامپوزیت PLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های PLA/PCL/G با درصد‌های متفاوت گرافن (۰/۵، ۱ و ۲٪ وزنی).

Fig. 9. Fracture energy in pure PLA and PLA/PCL composite samples and PLA/PCL/G nanocomposites with different percentages of graphene (0.5, 1 and 2% wt).

مقدار شکنندگی پلی‌لاکتیک اسید) بهبود می‌یابد و انرژی لازم برای شکست نمونه ۶۷/۰۳٪ افزایش پیدا کرده، به طوری که مقدار انرژی شکست در کامپوزیت پلی‌لاکتیک اسید)-پلی‌کاپرولاکتون به مقدار ۱۵۲۰ J رسیده است و تغییر وضعیت از شکست مواد شکننده به مواد چقرمه به خوبی مشاهده می‌شود، چون برخلاف شکست ناگهانی در اثر اعمال انرژی کم در مواد ترد و شکننده، مواد چقرمه پس از گذشت از نقطه تسلیم و تغییر شکل بر اثر اعمال تنش، با مصرف کردن انرژی بسیار زیاد برای شکست، دچار شکست می‌شوند. نمودارهای تنش و کرنش مربوط به پلیمر خالص PLA و آمیخته PLA/PCL در این پژوهش تفاوت شکست ناگهانی در PLA و شکست تدریجی در PLA/PCL را به خوبی نشان داده است (شکل ۱۰). با افزودن نانوذرات گرافن به آمیخته PLA/PCL نیز مقدار انرژی شکست برای نانوکامپوزیت‌ها به مقدار شایان توجهی افزایش یافته است (جدول ۵). به طوری که با افزودن ۰/۵، ۱ و ۲٪ وزنی گرافن به آمیخته PLA/PCL مقدار انرژی شکست به ترتیب ۸۴/۲۱، ۹۸/۰۲ و ۹۷/۳۶٪ افزایش یافته است. شکل ۱۰ نحوه شکست در نمونه دارای نانوغرافن را نشان می‌دهد، همان‌طور که از این منحنی قابل مشاهده است، نمونه دارای شکست تدریجی است و جزء مواد چقرمه به شمار می‌آید. همچنین با توجه به نتایج در جدول ۵ بیشترین مقدار افزایش انرژی شکست در نمونه دارای ۱٪ وزنی نانوغرافن حاصل شده و پس از آن با افزودن ۲٪ وزنی نانوغرافن مقدار انرژی شکست روند کاهشی داشته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، بهترین ترکیب که بیشترین سختی و

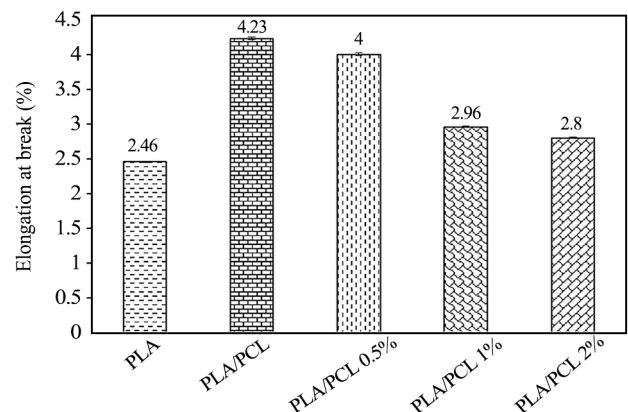


شکل ۷- مدول کشسانی در نمونه‌های PLA خالص و کامپوزیت PLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های PLA/PCL/G با درصد‌های متفاوت گرافن (۰/۵، ۱ و ۲٪ وزنی).

Fig. 7. Elastic modulus in pure PLA and PLA/PCL composite samples and PLA/PCL/G nanocomposites with different percentages of graphene (0.5, 1 and 2 wt%).

طول در نقطه شکست کم حدود ۲/۵٪) به طرف خاصیت چقرمه پلی‌کاپرولاکتون تغییر می‌یابد، به طوری که در PLA خالص شکست ناگهانی اما در آمیخته PLA/PCL شکست تدریجی دیده می‌شود (شکل ۱۰).

مقدار انرژی لازم برای شکست پلیمر شکننده پلی‌لاکتیک اسید)، ۹۱۰ J است، با اضافه کردن فاز انعطاف‌پذیر مانند پلی‌کاپرولاکتون،



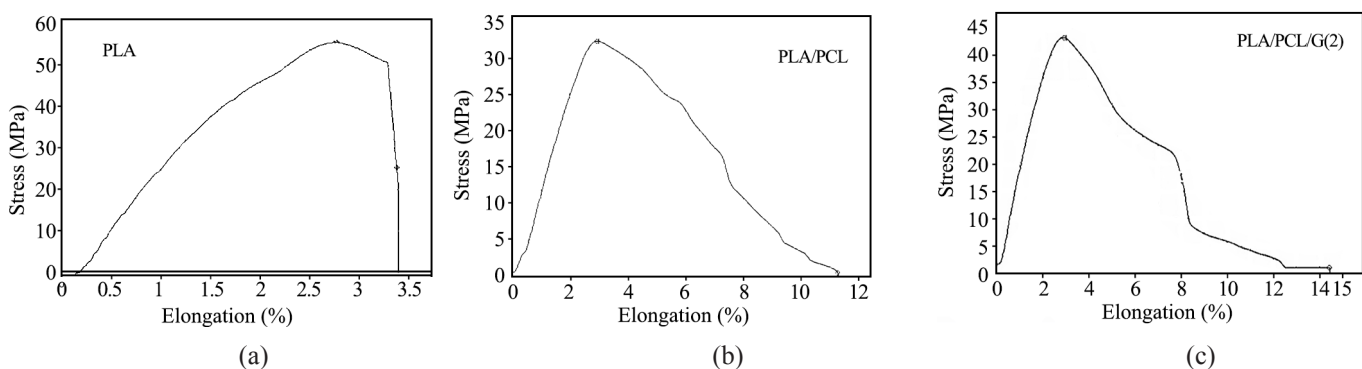
شکل ۸- ازدیاد طول تا پارگی در نمونه‌های PLA خالص و کامپوزیت PLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های PLA/PCL/G با درصد‌های متفاوت گرافن (۰/۵، ۱ و ۲٪ وزنی).

Fig. 8. Elongation at break in pure PLA and PLA/PCL composite samples and PLA/PCL/G nanocomposites with different percentages of graphene (0.5, 1 and 2 wt%).

جدول ۵- خواص مکانیکی پلیمر خالص PLA، کامپوزیت PLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های PLA/PCL/G با درصد‌های وزنی مختلف نانوگرافن (۰/۵، ۱ و ۲٪ وزنی).

Table 5. Mechanical properties of pure PLA polymer, PLA/PCL composite and PLA/PCL/G nanocomposites with different weight percentages of nanographene (0.5, 1 and 2%wt).

Sample code	Fracture energy (J)	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Elastic modulus (MPa)
PLA	910	2.46	36.23	1521.66
PLA/PCL	1520	4.23	20.5	574.33
PLA/PCL/G(0.5)	2800	4	37.66	899.33
PLA/PCL/G(1)	3010	2.96	40.33	1355.33
PLA/PCL/G(2)	3000	2.8	37	1301.66



شکل ۱۰- منحنی تنش-کرنش نوعی برای نمونه‌های PLA، PLA/PCL و PLA/PCL/G(2).

Fig. 10. Typical stress-strain curve for PLA, PLA/PCL and PLA/PCL/G2 Samples.

مقدار استحکام کششی برعهده دارد. با اضافه کردن پلی‌کاپرولاکتون به ماتریس پلی‌لاکتیک اسید، به دلیل نبود سازگاری میان فاز ماتریس و پراکنده و چسبندگی کم میان آن‌ها، مقدار استحکام کششی کاهش پیدا می‌کند [۳۲،۳۳] و با افزودن نانوذرات گرافن به کامپوزیت PLA/PCL، نانوذرات با ایجاد اتصال میان دو فاز و افزایش سازگاری بین دو فاز باعث افزایش استحکام کششی و مدول کشسانی می‌شوند [۲۶،۴۵]. نمودار تنش-کرنش نوعی برای نمونه‌های PLA، PLA/PCL و PLA/PCL/G(2) در شکل ۱۰ آمده است. همچنین خواص مکانیکی نمونه‌های به دست آمده از آزمون کشش در جدول ۵ و شکل‌های ۶ تا ۹ نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خواص مختلف PLA، PLA/PCL و PLA/PCL/G با

چقرمگی را دارد، ترکیب پلی‌لاکتیک اسید-پلی‌کاپرولاکتون محتوی ۱٪ وزنی نانوگرافن است و افزودن بیشتر نانومواد سبب کاهش چقرمگی و انرژی شکست در این ترکیب می‌شود که علت آن را می‌توان به تجمع نانوذرات در یک نقطه و خاصیت بلورینگی آن‌ها نسبت داد.

گفتنی است، خواص مکانیکی آمیخته‌های پلیمری با چند عامل به‌ویژه خواص اجزای آمیخته، شکل‌شناسی فازها و نیز چسبندگی میان فازی کنترل می‌شود [۶۲]. عامل‌های شکل‌شناسی و نیز چسبندگی فازی از دیدگاه انتقال تنش درون آمیخته دارای اهمیت هستند. چسبندگی فازی با مقدار سازگاری دو فاز و نیز پراکنش ذرات در ارتباط است. در شکل‌شناسی قطره-ماتریس، هرچه مقدار سازگاری دو فاز کم باشد و تجمع یا خوشه‌ای شدن فاز پراکنده زیادتر باشد، بیان‌کننده چسبندگی کم بین دو فاز است. چسبندگی کم میان فازها باعث نبود انتقال مطلوب تنش بین فصل مشترک فازها می‌شود و این بخش با عنوان نقطه ضعیفی از آمیخته، نقش مهمی در کاهش

افزایش سازگاری بین دو فاز به وسیله نانوگرافن است. نتایج حاصل از آزمون گرمایی نیز نشان داد، افزودن نانوگرافن و نیز PCL به پلیمر PLA سبب اثر هسته‌زایی و ایجاد مراکز فعال هسته‌گذاری می‌شود و درصد بلورینگی فاز PLA افزایش می‌یابد. اما، اثرگذاری PCL در این پژوهش مشهودتر از نانوگرافن بود. نتایج آزمون XRD نیز نشان داد، به دلیل تشکیل نشدن قله در نانوکامپوزیت‌ها می‌توان اظهار کرد، نانوگرافن دارای پخش‌شدگی مناسبی درون ماتریس پلیمری است. افزون بر این، رفتار گران‌روکشسانی خطی آمیخته‌ها نشان داد، با افزودن PCL به PLA گران‌روی و مدول‌های ذخیره کاهش یافته و با افزودن نانوذرات گرافن به آمیخته PAL/PCL گران‌روی و مدول‌های ذخیره افزایش یافته است. نتایج امتزاج‌پذیری نمونه‌ها نشان داد، بیشترین امتزاج‌پذیری در نمونه دارای ۲٪ وزنی نانوگرافن است. با توجه به نتایج این مطالعه، استفاده از این کامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر در صنایع مختلف از جمله صنعت بسته‌بندی و صنایع نفت پیشنهاد می‌شود.

مراجع

1. Chieng B.W., Ibrahim N.A., Yunus W.M.Z., Hussein M.Z., and Loo Y.Y., Effect of Graphene Nanoplatelets as Nanofiller in Plasticized Poly(lactic acid) Nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **118**, 1551-1559, 2014.
2. Huang G., Chen S., Song P., Lu P., Wu C., and Liang H., Combination Effects of Graphene and Layered Double Hydroxides on Intumescent Flame-Retardant Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites, *Appl. Clay. Sci.*, **88**, 78-8, 2014.
3. Muller J., González-Martínez C., and Chiralt A., Combination of Poly(lactic acid) and Starch for Biodegradable Food Packaging, *Materials*, **10**, 952-956, 2017.
4. Sinha Ray S.S. and Bousmina M., Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites, *Greening the 21st Century Materials World*, *Prog. Mater. Sci.*, **50**, 962-1079, 2005.
5. Bordes P., Pollet E., and Avérous L., Nano-Biocomposites: Biodegradable Polyester/Nanoclay Systems, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 125-155, 2009.
6. Avella M., Bogoeva G., Buzarovska A., Emanuela M.A., Gentile G., and Grozdanov A., Poly(lactic acid)-Based Biocomposites Reinforced with Kenaf Fibers, *J. Appl. Poly. Sci.*, **108**, 3542-3551, 2008.
7. Ren J., Wang Q.F., Gu S.Y., Zhang N.W., and Ren T.B., Chain-Linked Lactic Acid Polymers by Benzene Diisocyanate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 1045-1049, 2006.
8. Gupta A.P. and Kumar V., New Emerging Trends in Synthetic Biodegradable Polymers-Polylactide: A Critique, *Eur. Polym. J.*, **43**, 4053-4074, 2007.
9. Lim L.T., Auras R., and Rubino M., Processing Technologies for Poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 820-852, 2008.
10. Araújo A., Botelho G., Oliveira M., and Machado A.V., Influence of Clay Organic Modifier on the Thermal-Stability of PLA Based Nanocomposites, *Appl. Clay Sci.*, **88**, 144-150, 2014.
11. Huda M.S., Drzal L.T., Mohanty A.K., and Misra M., The Effect of Silane Treated- and Untreated-Talc on the Mechanical and Physic Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Newspaper Fibers/Talc Hybrid Composites, *Compos. B. Eng.*, **38**, 367-379, 2007.
12. Shirai M.A., Grossmann M.V.E., Mali S., Yamashita F., Garcia P.S., and Müller C.M.O., Development of Biodegradable Flexible Films of Starch and Poly(lactic acid) Plasticized with Adipate or Citrate Esters, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 19-22, 2013.

13. Tee Y.B., Talib R.A., Abdan K., Chin N.L., Basha R.K., and Yunos K.F.M., Toughening Poly(lactic acid) and Aiding the Melt-Compounding with Bio-Sourced Plasticizers, *Agric. Agric. Sci. Procedia*, **2**, 289-295, 2014.
14. Yeh J.T., Wu C.J., Tsuo C.H., Chai W.L., Chow J.D., Huang C.Y., Chen K.N., and Wu C.S., Study on the Crystallization, Miscibility, Morphology, Properties of Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **48**, 571-578, 2009.
15. Wang L.F., Rhim J.W., and Hong S.I., Preparation of Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blend Films Using a Solvent Casting Method and Their Food Packaging Application, *LWT-Food Sci. Technol.*, **68**, 454-461, 2016.
16. Suman K.N.S., Rao V.K., and Bhanukiran K., Study of Rheological and Mechanical Properties of Biodegradable Polylactide and Polycaprolactone Blends, *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, **3**, 6259-6264, 2011.
17. Shen T., Lu M., and Liang L., Modification of the Properties of Polylactide/Polycaprolactone Lends by Incorporation of Blocked Polyisocyanate, *J. Macromol. Sci. A*, **50**, 547-554, 2013.
18. Monticelli O., Calabrese M., Gardella L., Fina A., and Giuffredi E., Silsesquioxanes: Novel Compatibilizing Agents for Tuning the Microstructure and Properties of PLA/PCL Immiscible Blends, *Eur. Polym. J.*, **58**, 69-78, 2014.
19. Sabet S.S. and Katbab A.A., Interfacially Compatibilized Poly(lactic acid) and Poly(lactic acid)/Polycaprolactone/Organoclay Nanocomposites with Improved Biodegradability and Barrier Properties: Effects of the Compatibilizer Structural Parameters and Feeding Route, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 1954-1963, 2009.
20. Bouakaz B.S., Pillin I., Habi A., and Grohens Y., Synergy Between Fillers in Organomontmorillonite/Graphene-PLA Nanocomposites, *Appl. Clay Sci.*, **116**, 69-77, 2015.
21. Neppalli R., Causin V., Marega C., Modesti M., Adhikari R., Scholtyssek S., Ray S.S., and Marigo A., The Effect of Different Clays on the Structure, Morphology and Degradation Behavior of Poly(lactic acid), *Appl. Clay Sci.*, **87**, 278-284, 2014.
22. Luduena L.N., Alvarez V.A., and Vazquez A., Processing and Microstructure of PCL/Clay Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A*, **460**, 121-129, 2007.
23. Botlhoko O.J., Ray S.S., and Ramontja J., Influence of Functionalized Exfoliated Reduced Graphene Oxide Nanoparticle Localization on Mechanical, Thermal and Electronic Properties of Nanobiocomposites, *Eur. Polym. J.*, **102**, 130-140, 2018.
24. Parandeh S., Kharaziha M., and Karimzadeh F., An Eco-Friendly Triboelectric Hybrid Nanogenerators Based on Graphene Oxide Incorporated Polycaprolactone Fibers and Cellulose Paper, *Nano. Energy*, **59**, 412-421, 2019.
25. Manafi P., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., Manafi M.R., and Ehsaninamin P., Thermal Stability and Thermal Degradation Kinetics (Model-Free Kinetics) of Nanocomposites Based on Poly(lactic acid)/Graphene: The Influence of Functionalization, *Polym. Bull.*, **72**, 1095-1112, 2015.
26. Kelnar I., Kratochvil J., Kapralkova L., Zhigunov A., and Nevoralova M., Graphite Nanoplatelets-Modified PLA/PCL: Effect of Blend Ratio and Nanofiller Localization on Structure and Properties, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **71**, 271-278, 2017.
27. Wang X., Gao Y., Li X., Xu Y., Jiang J., Hou J., Li Q., and Turng L.S., Selective Localization of Graphene Oxide in Electrospun Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) Blended Nanofibers, *Polym. Test.*, **59**, 396-403, 2017.
28. Masarra N.A., Batistella M., Quantin J.C., Regazzi A., Pucci M.F., El Hage R., and Lopez-Cuesta J.M., Fabrication of PLA/PCL/Graphene Nanoplatelet (GNP) Electrically Conductive Circuit Using the Fused Filament Fabrication (FFF) 3D Printing Technique, *Materials*, **15**, 762, 2022.
29. Pinto A.M., Cabral J., Tanaka D.A.P., Mendes A.M., and Magalhaes F.D., Effect of Incorporation of Graphene Oxide and Graphene Nanoplatelets on Mechanical and Gas Permeability Properties of Poly(lactic acid) Films, *Polym. Int.*, **62**, 33-40, 2013.
30. Song J., Gao H., Zhu G., Cao X., Shi X., and Wang Y., The Preparation and Characterization of Polycaprolactone/Graphene Oxide Biocomposite Nanofiber Scaffolds and Their Application for Directing Cell Behaviors, *Carbon*, **95**, 1039-1050, 2015.
31. Cao Y., Feng J., and Wu P., Preparation of Organically Dispersible Graphene Nanosheets Powders Through a Lyophilization method and Their Poly(lactic acid) Composites, *Carbon*, **48**, 3834-3839, 2010.
32. Malinowski R., Mechanical Properties of PLA/PCL Blends Crosslinked by Electron Beam and Taic Additive, *Chem. Phys.*

- Let.*, **662**, 91-96, 2016.
33. Semba T., Kitagawa K., Ishiaku U.S., and Hamada H., The Effect of Crosslinking on the Mechanical Properties of Polylactic Acid/Polycaprolactone Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1816-1825, 2006.
 34. Ferri J.M., Fenollar O., Jorda-Vilaplana A., García-Sanoguera D., and Balart R., Effect of Miscibility on Mechanical and Thermal Properties of Poly(lactic acid)/Polycaprolactone Blends, *Polym. Int.*, **65**, 453-463, 2016.
 35. Aydogdu M.O., Altun E., Ahmed J., Gunduz O., and Edirisinghe M., Fiber Forming Capability of Binary and Ternary Compositions in the Polymer System: Bacterial Cellulose–Polycaprolactone–Polylactic Acid, *Polymers*, **11**, 1148, 2019.
 36. Lu H. and Kazarian S.G., How Does High-Pressure CO₂ Affect the Morphology of PCL/PLA Blends? Visualization of Phase Separation Using in Situ ATR-FTIR Spectroscopic Imaging, *Spectrochim. Acta, A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **243**, 118760, 2020.
 37. Mofokeng J.P. and Luyt A.S., Morphology and Thermal Degradation Studies of Melt-Mixed Poly(lactic acid)(PLA)/ Poly(ε-caprolactone)(PCL) Biodegradable Polymer Blend Nanocomposites with TiO₂ as Filler, *Polym. Test.*, **45**, 93-100, 2015.
 38. Liu Y., Liu G., Li M., and He C., Synthesis, Characterization, and Hydrolytic Degradation of Poly(lactide)/Poly(caprolactone)/ Nano-Silica Composites, *J. Macromol. Sci. A*, **54**, 813-818, 2017.
 39. Urquijo J., Dagréou S., Guerrica-Echevarría G., and Eguiazábal J.I., Morphology and Properties of Electrically and Rheologically Percolated PLA/PCL/CNT Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 45265, 2017.
 40. Zhao H. and Zhao G., Mechanical and Thermal Properties of Conventional and Microcellular Injection Molded Poly(lactic acid)/Poly(ε-caprolactone) Blends, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **53**, 59-67, 2016.
 41. Yeh J.T., Wu C.J., Tsou C.H., Chai W.L., Chow J.D., Huang C.Y., Chen K.N., and Wu C.S., Study on the Crystallization, Miscibility, Morphology, Properties of Poly(lactic acid)/ Poly(ε-caprolactone) Blends, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **48**, 571-578, 2009.
 42. Noroozi N., Schafer L.L., and Hatzikiriakos S.G., Thermorheological Properties of Poly(ε-caprolactone)/ Poly(lactide) Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **52**, 2348-2359, 2012.
 43. Peponi L., Sessini V., Arrieta M.P., Navarro-Baena I., Sonseca A., Dominici F., Gimenez E., Torre L., Terejak A., López D., and Kenny J.M., Thermally-Activated Shape Memory Effect on Biodegradable Nanocomposites Based on PLA/PCL Blend Reinforced with Hydroxyapatite, *Polym. Degrad. Stab.*, **151**, 36-51, 2018.
 44. Sadeghi A., Razavi S.M.A., and Shahrpour D., Fabrication and Characterization of Biodegradable Active Films with Modified Morphology Based on Polycaprolactone-Polylactic Acid-Green Tea Extract, *Int. J. Biol. Macromol.*, **205**, 341-356, 2022.
 45. Wang B., Ye X., Wang B., Li X., Xiao S., and Liu H., Reactive Graphene as Highly Efficient Compatibilizer for Cocontinuous Poly(lactic acid)/Poly(ε-caprolactone) Blends Toward Robust Biodegradable Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **221**, 109326, 2022.
 46. Shen Y., Yang J., Zhang N., Huang T., Wang Y., Li M., Lis., and Zhang C., Well Dispersion of Rgos in PLLA Matrix Mediated by Incorporation of EVA and Its Resultant Electrical Property, *Polym. Compos.*, **35**, 1051-1059, 2014.
 47. Wang Y. and Lin C.S., Preparation and Characterization of Maleated Poly(lactide) Functionalized Graphite Oxide Nanocomposites, *J. Polym. Res.*, **21**, 334-347, 2014.
 48. Wang H., Qian Q., Jiang X., Liu X., Xiao L., Huang B., and Chen Q., Melt Rheological and Compatibility Properties of Recycled Poly(ethylene terephthalate)/Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, E266-E272, 2012.
 49. Li K., Peng J., Turng L.S. and Huang H.X., Dynamic Rheological Behavior and Morphology of Poly(lactide)/ Poly(butylenes adipate-co-terephthalate) Blends with Various Composition Ratios, *Adv. Polym. Technol.*, **30**, 150-157, 2011.
 50. Prevey P.S., X-Ray Diffraction Residual Stress Techniques, *ASM International, ASM Handbook*, **10**, 380-392, 1986.
 51. Sarazin P., Li G., Orts W.J., and Favis B.D., Binary and Ternary Blends of Poly(lactide), Polycaprolactone and Thermoplastic Starch, *Polymer*, **49**, 599-609, 2008.
 52. Zakeri N., Rezaie H.R., Javadpour J., and Kharaziha M., Fabrication and Characterization of Polycaprolactone-Zeolite Ynanocomposite for Bone Tissue Engineering, *Adv. Mater. Eng.*, **39**, 77-94, 2020.
 53. Sumita M., Sakata K., and Asai S., Dispersion of Fillers and the Electrical Conductivity of Polymer Blends Filled with Carbon Black, *Polym. Bull*, **25**, 265-271, 1991.

54. 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.
55. Forouharshad M., Gardella L., Furfaro D., Galimberti M., and Monticelli O., A Low Environmental-Impact Approach for Novel Biocomposites Based on PLLA/PCL Blends and High Surface Area Graphite, *Eur. Polym. J.*, **70**, 28-36, 2015.
56. De Aguiar J., Decol M., Mauricio Pachekoski W.M., and Becker D., Mixing-Sequence Controlled Selective Localization of Carbon Nanoparticles in PLA/PCL Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **59**, 323-329, 2018.
57. Sessini V., Navarro-Baena I., Arrieta M.P., Dominici F., Lopez D., Torre L., Kenny J.M., Dubois P., Raquez J.M., and Peponi L., Effect of the Addition of Polyester-Grafted-Cellulose Nanocrystals on the Shape Memory Properties of Biodegradable PLA/PCL Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, **152**, 126-138, 2018.
58. Ahmadzadeh Y., Babaei A., and Goudarzi A., Assessment of Localization and Degradation of ZnO Nano-Particles in the PLA/PCL Biocompatible Blend Through a Comprehensive Rheological Characterization, *Polym. Degrad. Stab.*, **158**, 136-147, 2018.
59. Abdolrasouli M.H., Nazockdast H., Sadeghi G.M., and Kashta J., Morphology Development, Melt Linear Viscoelastic Properties and Crystallinity of Polylactide/Polyethylene/Organoclay Blend Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41300-41310, 2015.
60. Wachirahuttapong S., Thongpin C., and Sombatsompop N., Effect of PCL and Compatibility Contents on the Morphology, Crystallization and Mechanical Properties of PLA/PCL Blends, *Energy Procedia*, **89**, 198-206, 2016.
61. Yasuniwa M., Tsubakihara S., and Murakami T., High-Pressure DTA of Poly(butylene terephthalate), Poly(hexamethylene terephthalate), and Poly(ethylene terephthalate), *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **38**, 262-272, 2000.
62. Quiles-Carrillo L., Montanes N., Pineiro F., Jorda-Vilaplana A., and Torres-Giner S., Ductility and Toughness Improvement of Injection- Molded Compostable Pieces of Polylactide by Melt Blending with Poly(ϵ -caprolactone) and Thermoplastic Starch, *Materials*, **11**, 2138, 2018.