Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 31, No. 3, 251-264
August-September 2018
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2018.1585

Effect of Organo-clay Modifier and Compatibilizer on the Morphological Development and Cold Crystallization Kinetics of Polylactide/Polyethylene/ Montmorillonite Nanocomposites

Ali Samadi[1*], Mehdi Haji Abdolrasouli[2], and Amir Babaei[3]

1. Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Urmia University, P.O. Box: 165, Urmia, Iran
2. Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, University of Hormozagn, P.O. Box: 3995, Bandar-Abbas, Iran
3. Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, P.O. Box: 155, Gorgan, Iran

Received: 8 January 2018, accepted: 4 August 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Among available bioplastics, polylactide exhibits superior properties, including high modulus, good processability, and compostability. However, some disadvantages, such as brittleness and low thermal resistance limit its application in some fields. In order to overcome the limitations of polylactide, it is usually modified by addition of nanoparticles or by blending with other thermoplastics.

Methods: Polylactide/polyethylene (PLA/PE)-based nanocomposites were prepared using 4 phr commercially modified montmorillonite (Cloisite 30B or Cloisite 20A) and polyethylene-*g*-maleic anhydride compatibilizer (PE-*g*-MA) by melt blending technique. The structure and morphology development and also the cold crystallization kinetics of the samples were investigated using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), differential scanning calorimetry (DSC) techniques and melt linear and non-linear viscoelastic measurements.

Findings: The XRD results showed that polymer intercalation into the clay galleries in PLA/PE/Cloisite 30B was higher than that in PLA/PE/Cloisite 20A. The rheological results along with the calculated data of wetting parameter showed that Cloisite 20A in blend nanocomposite could reduce the droplet size through three different mechanisms a: localization of the organoclay in the interface b: increasing the viscosity of PLA matrix and c: decreasing the extent of coalescence process. The FE-SEM micrographs showed that the nodular morphology of PLA/PE/Cloisite 30B changed to a non-nodular morphology in PLA/PE/Cloisite20A. The melt linear and non-linear viscoelastic measurements showed that a stronger 3D-network structure was formed in PLA/PE/Cloisite 20A compared to that in PLA/PE/Cloisite 30B. It was implied that the crystallization rate followed the Avrami equation with the exponent n of around 2. The results also showed that the addition of compatibilizer (PE-*g*-MA) into PLA/PE/ Cloisite 20A or PLA/PE/Cloisite30B decreased modified crystallization rate constant (Z_c), because the cold crystallization rates of compatibilized blend nanocomposites were lower than those of uncompatibilized blend nanocomposites and the role of compatibilizer in the transfer of partial organoclays from PLA matrix into the droplets.

Keywords:
polylactide,
nanoclay,
blend,
morphology,
clod crystallization

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: al.samadi@urmia.ac.ir

Please cite this article using:
Samadi A., Haji Abdolrasouli M., and Babaei A., Effect of Organo-clay Modifier and Compatibilizer on the Morphological Development and Cold Crystallization Kinetics of Polylactide/Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 251-264, 2018.

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

اثر اصلاح‌کننده نانوخاک‌رس و سازگارکننده بر توسعه شکل‌شناسی و سینتیک بلوری‌شدن سرد نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن-مونت‌موریلونیت

علی صمدی[1*]، مهدی حاجی‌عبدالرسولی[2]، امیر بابایی[3]

۱- ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی: ۱۶۵
۲- بندرعباس، دانشگاه هرمزگان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی صنایع، صندوق پستی: ۳۹۹۵
۳-گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی: ۱۵۵

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌ویکم، شماره ۳،
صفحه ۲۶۴-۲۵۱، ۱۳۹۷
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2018.1585

دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۷/۵/۱۳

چکیده

اثر انواع اصلاح‌کننده نانوخاک‌رس مونت‌موریلونیت (MT2EtOH و 2M2HT) و سازگارکننده (PE-g-MA) بر توسعه ساختار، شکل‌شناسی و سینتیک بلوری‌شدن سرد آمیخته‌های نانوکامپوزیتی پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن دارای phr ۴ مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده تجاری (کلویزیت 20A و 30B) بررسی شد. توسعه ساختار شکل‌شناسی و سینتیک بلوری‌شدن سرد آمیخته‌های پلیمری نانوکامپوزیتی با روش‌های پراش پرتو X، میکروسکوپی الکترونی پویشی، گرماسنجی پویشی تفاضلی و اندازه‌گیری‌های گرانروکشسانی حالت مذاب خطی و غیرخطی بررسی شد. نتایج پراش پرتو X ساختار میان‌لایه‌ای‌شده در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن دارای نانوخاک‌رس کلویزیت 20A یا کلویزیت 30B را نشان داد. همچنین نتایج نشان داد، بیشینه مشخصه اصلی کلویزیت 30B در آمیخته نانوکامپوزیتی پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن-کلویزیت 30B در مقایسه با بیشینه مشخصه کلویزیت 20A در آمیخته نانوکامپوزیتی پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن-کلویزیت 20A به زاویه‌های کوچک‌تر منتقل شده‌اند. نتایج رئولوژی و ثابت‌های ترشوندگی نشان داد، مشارکت کلویزیت 20A در آمیخته پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن، طبق سه سازوکار شامل قرارگیری نانوخاک‌رس در فصل مشترک آمیخته، افزایش گرانروی فاز ماتریس پلی‌لاکتید و کاهش فرایند به‌هم‌پیوستگی، به کاهش اندازه قطره‌های پلی‌اتیلن منجر می‌شود. تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی نشان داد، شکل‌شناسی کروی آمیخته پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن دارای کلویزیت 30B به شکل‌شناسی غیرکروی در آمیخته دارای کلویزیت 20A تغییر می‌کند. نتایج گرانروکشسانی مذاب خطی و غیرخطی نشان داد، ساختار سه‌بعدی تشکیل شده در آمیخته نانوکامپوزیتی پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن-کلویزیت 20A در مقایسه با پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن-کلویزیت 30B قوی‌تر است. سرعت بلوری‌شدن آمیخته‌های نانوکامپوزیتی از معادله Avrami با ثابت ۲ پیروی کرد. افزودن سازگارکننده به آمیخته‌های نانوکامپوزیتی پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن، به کاهش ثابت سرعت بلوری‌شدن اصلاح‌شده (Z_c) منجر شد. سازگارکننده در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی با انتقال بخشی از نانوخاک‌رس به فاز قطره موجب کاهش فرایند هسته‌گذاری و در نتیجه کاهش سرعت بلوری‌شدن سرد، نسبت به آمیخته‌های نانوکامپوزیتی بدون سازگارکننده شد.

واژه‌های کلیدی

پلی‌لاکتید،
نانوخاک‌رس،
آمیخته،
شکل‌شناسی،
بلوری‌شدن سرد

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
al.samadi@urmia.ac.ir

مقدمه

پلی‌لاکتید به دلیل داشتن خواص مطلوبی مانند مدول کششی و استحکام زیاد (در دمای محیط) و نیز فراورش‌پذیری عالی مورد توجه صنعتگران و دانشمندان قرار گرفته است. از نظر زیست‌محیطی نیز پلی‌لاکتید به‌دلیل داشتن منشأ زیستی و قابلیت جذب (کمپوست‌شدن) در محیط زیست، می‌تواند به‌عنوان جایگزینی برای مواد پلاستیکی پایه نفتی در کاهش آلودگی‌ها مطرح شود. البته برخی محدودیت‌های جدی پلی‌لاکتید شامل شکنندگی زیاد، استحکام مذاب اندک، پایداری گرمایی کم در طول فرایند مذاب، قیمت زیاد، زمان طولانی تخریب و سدگری کم از مهم‌ترین موانع تجاری‌سازی و کاربردهای صنعتی آن است [۴-۱]. از راه‌های مرسوم برای اصلاح خواص پلی‌لاکتید می‌توان به استفاده از افزودنی‌ها (نظیر نرم‌کننده‌ها و روان‌کننده‌ها)، پرکننده‌ها و آمیخته‌سازی با سایر پلیمرها اشاره کرد. آمیخته‌سازی پلی‌لاکتید با سایر پلیمرها از جمله لاستیک طبیعی، کوپلیمر اتیلن‌وینیل‌استات، پلی‌اتیلن و پلی‌اولفین‌های گرمانرم، با هدف غلبه بر ضعف‌ها و دستیابی به خواص مطلوب بررسی شده است [۸-۴].

عملکرد پلیمرهای امتزاج‌ناپذیر نه تنها به خواص ذاتی هر یک از اجزای پلیمری، بلکه به شکل‌شناسی فازی و خواص چسبندگی بین‌سطحی نیز بسیار وابسته است که هر دو رابطه تنگاتنگی با گرانروکشسانی اجزای پلیمری و میدان جریان اعمالی دارند. نسبت گرانروی، گرانروکشسانی مذاب اجزا، سرعت برش و میدان جریان از مهم‌ترین عواملی هستند که شکل‌شناسی را در آمیخته‌های پلیمری تحت تأثیر قرار می‌دهند [۹]. آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر به دلیل چسبندگی بین‌فازی ضعیف، معمولاً شکل‌شناسی درشت و خواص مکانیکی نامطلوبی دارند. برای کاهش کشش بین‌سطحی، کنترل شکل‌شناسی، بهبود چسبندگی بین‌سطحی میان فازهای ناسازگار و ایجاد خواص مکانیکی مطلوب، از سازگارکننده‌ها استفاده می‌شود. Anderson و همکاران [۱۰] شکل‌شناسی و خواص مکانیکی سامانه‌های دوتایی پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن را با وجود سازگارکننده‌های کوپلیمری پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن بررسی کردند. نتایج نشان داد، افزودن کوپلیمر مزبور از راه ایجاد فرایند هم‌بلوری‌شدن با فاز پلی‌اتیلن به بهبود سازگاری بین دو فاز پلی‌لاکتید و پلی‌اتیلن در آمیخته منجر می‌شود. HO و همکاران [۶] از سازگارکننده‌هایی شامل کوپلیمر پلی‌اولفین الاستومر-پلی‌لاکتید (PLA-TPO) و مالئیک پیوندشده با پلی‌اولفین گرمانرم (TPO-MAH) به‌عنوان سازگارکننده در آمیخته پلیمری پلی‌اولفین الاستومر-پلی‌لاکتید (PLA/TPO) استفاده کردند. بررسی‌های شکل‌شناسی نشان داد، وجود سازگارکننده‌های PLA-TPO یا TPO-MAH به کاهش اندازه قطره‌ها و بهبود سازگاری بین فازهای PLA و TPO منجر می‌شود.

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمر-نانوخاک‌رس با مقادیر بارگذاری بسیار کم نانوخاک‌رس، به دلیل خواص مکانیکی و فیزیکی بهبودیافته، پایداری گرمایی بیشتر، افزایش مقاومت در برابر شعله و خواص سدگری بهتر بسیار مورد توجه بوده‌اند. مقدار دستیابی به خواص مطلوب در نانوکامپوزیت‌های پلیمر-نانوخاک‌رس به مقدار میان‌لایه‌ای‌شدن یا ورقه‌ای‌شدن نانوخاک‌رس در ماتریس پلیمر و نیز وضعیت توزیع و پراکندگی نانوخاک‌رس بستگی دارد. به‌طور کلی، مقدار میان‌لایه‌ای‌شدن یا ورقه‌ای‌شدن نانوخاک‌رس تحت تأثیر اصلاح شیمیایی، غلظت نانوخاک‌رس، گرانروی، تمایل ترمودینامیکی به ماتریس پلیمری و شرایط فرایند است [۱۳-۱۱]. در نانوکامپوزیت آمیخته‌های پلیمری-نانوخاک‌رس، مطالعه محل قرارگیری نانوخاک‌رس بین فازهای آمیخته (ماتریس، قطره و فصل مشترک) به دلیل نقش مهم آن در تغییرات شکل‌شناسی و در نتیجه تغییر خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی اهمیت دارد [۳]. از میان روش‌های متفاوت استفاده شده برای تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری، روش اختلاط مذاب به لحاظ صنعتی اهمیت بسیار زیادی دارد، زیرا با روش‌های فراورش معمول پلیمری سازگار است.

روش‌های پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترونی عبوری از معمول‌ترین روش‌های استفاده شده در مطالعه ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمری هستند. اگرچه پراش پرتو X روش معمول برای تعیین فواصل بین‌لایه‌ای نانوخاک‌رس‌ها در ساختارهای میان‌لایه‌ای‌شده است، اما اطلاعات اندکی درباره توزیع و پراکندگی نانوخاک‌های رس را در اختیار می‌گذارد. میکروسکوپی الکترونی عبوری اطلاعات کیفی بسیار ارزشمندی از مقدار توزیع و پراکندگی نانوذرات در محدوده گسترده‌ای از مقیاس‌های طولی در اختیار می‌گذارد و تنها روشی است که به‌طور مستقیم محل قرارگیری نانوذرات را در آمیخته‌های نانوکامپوزیت پلیمری تعیین می‌کند. اما، استفاده از این روش دارای محدودیت‌هایی از جمله زمان‌بری و گران‌بودن است و در برخی از موارد قابلیت تشخیص ساختارهای سه‌بعدی را ندارد. همچنین، نتایج این روش به نحوه انتخاب وضعیت مناسب عکس‌برداری بستگی دارد [۱۶-۱۴].

مشخص شده است، خواص رئولوژی سامانه‌های چندفازی شامل تعلیق‌های سیال به ساختار، اندازه و خواص سطحی فازهای پراکنده وابسته است. در نتیجه می‌توان از رئولوژی به‌عنوان ابزاری قدرتمند در کنار سایر روش‌ها مانند پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترونی عبوری برای مطالعه ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمر-نانوخاک‌رس و

نیز تعیین محل قرارگیری نانوذرات در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی استفاده کرد. همچنین، مطالعات رئولوژی اطلاعات بسیار ارزشمندی از فراورش‌پذیری مواد مزبور در واحدهای فراورش پلیمر مانند اکستروژن و تزریق ارائه می‌دهد [۳،۱۴،۱۷].

خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرهای نیمه‌بلوری به شکل‌شناسی ابرمولکولی پلیمرها در فرایند بلوری‌شدن وابسته است. بنابراین، مطالعه سینتیک بلوری‌شدن برای بهینه‌سازی شرایط فرایند و پی‌ریزی ارتباط خواص-ساختار در پلیمرها ضروری به‌نظر می‌رسد. افزودن نانوذرات نیز رفتار بلوری‌شدن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین، بلوری‌شدن و سینتیک بلوری‌شدن پلیمرها در نانوکامپوزیت‌های پلیمری تحت تأثیر نانوذرات تغییر می‌کند [۱۸]. خواص پلی‌لاکتید نیز به رفتار بلوری‌شدن وابسته است. این رفتار در پلی‌لاکتید خالص (با ایزومرهای مختلف) و آمیخته آن با سایر پلیمرها و پرکننده‌های مختلف در شرایط هم‌دما و ناهم‌دما مطالعه شده است [۲۱-۱۹].

در مطالعه‌ای که عبادی دهقانی و همکاران [۲۲] روی سامانه پلی‌لاکتید-پلی‌پروپیلن-نانوخاک‌رس انجام دادند، محل قرارگیری پرکننده به‌کمک معادلات ترمودینامیکی (ضریب ترشوندگی) محاسبه شد که با نتایج شکل‌شناسی مطابقت داشت. آن‌ها نشان دادند، وجود سازگارکننده واکنشی، به قرارگرفتن تقریباً تمام نانوخاک‌رس در فصل‌مشترک منجر می‌شود. Wu و همکاران [۲۳] نیز اثر محل قرارگیری نانوخاک‌رس و نانولوله کربن بر شکل‌شناسی و خواص بلوری‌شدن آمیخته پلی‌لاکتید-پلی‌کاپرولاکتون را مطالعه کردند. تصاویر شکل‌شناسی نشان داد، نانوخاک‌رس بر اساس پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی در فاز پلی‌لاکتید قرار می‌گیرد. اما برای آمیخته پلی‌لاکتید-پلی‌کاپرولاکتون-نانولوله کربن رفتاری متفاوت با پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی مشاهده شد و با افزایش گرانروی پلی‌کاپرولاکتون، محل قرارگیری نانولوله کربن از فاز پلی‌کاپرولاکتون-فصل مشترک به فاز پلی‌لاکتید تغییر کرد. نتایج همچنین نشان داد، درحالی‌که خواص بلوری‌شدن کاپرولاکتون، تنها در صورت وجود نانوذرات در فاز پلی‌کاپرولاکتون تغییر می‌کند، خواص بلوری‌شدن سرد پلی‌لاکتید تحت تأثیر وجود نانوخاک‌رس در فاز پلی‌لاکتید و وجود نانولوله‌کربنی در فصل مشترک قرار دارد.

مرور مطالعات انجام شده نشان داد، اگرچه پژوهش‌های زیادی در زمینه تعیین محل قرارگیری نانوذرات در سامانه‌های آمیخته نانوکامپوزیتی و اثر آن بر خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی انجام شده است. اما، در آمیخته نانوکامپوزیتی برپایه پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن خطی با چگالی کم نانوخاک‌رس مطالعات محدودی انجام شده است. در نتیجه هدف اصلی این مقاله، مطالعه اثر انواع اصلاح‌کننده نانوخاک‌رس شامل MT2EtOH و 2M2H و سازگارکننده بر توسعه ساختار و شکل‌شناسی، خواص گرانروکشسانی مذاب و رفتار بلوری‌شدن آمیخته نانوکامپوزیتی پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن-نانوخاک‌رس است. تلاش شد تا مقدار میان‌لایه‌ای‌شدن هریک از انواع نانوخاک‌های رس در آمیخته مقایسه شود. با استفاده از اندازه‌گیری‌های گرانروکشسانی مذاب و روابط ترمودینامیکی، محل قرارگیری انواع نانوخاک‌های رس اصلاح‌شده در فازها پیش‌بینی شد. همچنین، اثر نانوخاک‌های رس، محل قرارگیری آن و وجود سازگارکننده بر رفتار بلوری‌شدن سرد ناهم‌دما با استفاده از مدل Avrami بحث و بررسی شد.

تجربی

مواد

از پلی‌لاکتید نوع 3001D ساخت شرکت NatureWorks با شاخص جریان مذاب ۲۲ g/۱۰min (در دمای ۲۱۰°C و وزنه ۲/۱۶ kg) به‌عنوان ماتریس استفاده شد. فاز پراکنده پلی‌اتیلن خطی کم‌چگالی با شاخص جریان مذاب ۲/۲ g/۱۰min (در دمای ۱۹۰°C و وزنه ۲/۱۶ kg) محصول شرکت پتروشیمی تبریز و نام تجاری PE0220KJ بود. از پلی‌اتیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید (PE-g-MA) با شاخص جریان مذاب ۲ g/۱۰min (در دمای ۱۹۰°C و وزنه ۲/۱۶ kg) با نام تجاری Fusabond E100 ساخت شرکت DuPont به‌عنوان سازگارکننده استفاده شد. مقدار مالئیک انیدرید پیوندخورده در Fusabond E100 برابر با ۰/۹۳٪ وزنی بود [۲۴]. از دو نوع مختلف نانوخاک‌رس مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده شامل نانوخاک‌رس اصلاح‌شده با آمین نوع چهارم MT2EtOH با نام تجاری کلویزیت 30B (Cloisite 30B) و اصلاح‌شده با آمین نوع چهارم 2M2HT با نام تجاری کلویزیت 20A (Cloisite 20A) ساخت شرکت آمریکایی Southern Clay استفاده شد.

دستگاه‌ها

مخلوط‌کن داخلی آزمایشگاهی مدل Brabender Plasticorder W50 ساخت آلمان، پراش‌سنج پرتو X مدل Philips X'pert، میکروسکوپ الکترونی پویشی مجهز به تفنگ الکترون گسیل میدانی مدل LEO 435 VP ساخت شرکت Carl Zeiss Microscopy، رئومتر مدل DHR-3 TA ساخت شرکت TA Instruments و گرماسنج مدل DSC Q 2000 ساخت شرکت TA Instruments به‌کار گرفته شد.

جدول ۱- کد و ترکیب نمونه‌های ساخته شده (مقدار نانوخاک‌رس در ۱۰۰ قسمت پلیمر (phr) و مقادیر مختلف در فاز پلیمری برحسب درصد وزنی بیان شده است).

نمونه	کد	ترکیب
پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن	PLA/PE	۸۰/۲۰
پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن-کلویزیت 30B	PLA/PE/30B	(۸۰/۲۰) +۴ phr
پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن-کلویزیت 20A	PLA/PE/20A	(۸۰/۲۰) +۴ phr
پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن-سازگارکننده- کلویزیت 30B	PLA/PE/C/30B	(۸۰/۱۲/۸) +۴ phr
پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن-سازگارکننده- کلویزیت 20A	PLA/PE/C/20A	(۸۰/۱۲/۸) +۴ phr

روش‌ها

نمونه‌سازی

پیش از اختلاط، گرانول‌های پلی‌لاکتید و نانوخاک‌های رس درون گرم‌خانه در دمای ۸۰°C به‌مدت ۲۴ h خشک شدند. کد و ترکیب نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش در جدول ۱ آمده است. برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت نانوخاک‌رس به فاز پلیمری برابر با ۴ phr به ۱۰۰ phr درنظرگرفته شد. در همه نمونه‌ها نسبت وزنی فاز پراکنده پلی‌اتیلنی به فاز ماتریس پلی‌لاکتید ۲۰ به ۸۰ انتخاب شد. در نمونه‌های دارای سازگارکننده، نسبت وزنی سازگارکننده به نانوخاک‌رس ۲ به ۱ بود. همه نمونه‌ها با خوراک‌دهی هم‌زمان همه اجزای درون مخلوط‌کن داخلی آزمایشگاهی با ظرفیت ۶۰ cm^3، در دمای ۱۸۰°C و سرعت ۶۰ rpm به‌مدت ۸ min مخلوط شدند.

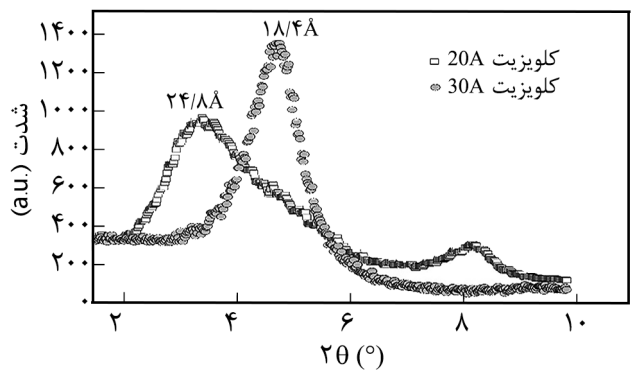
شناسایی

فاصله بین‌لایه‌ای نانوخاک‌رس با روش پراش پرتو X تعیین شد. شکل‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی مجهز به تفنگ الکترون گسیل میدانی مشاهده شد. برای بررسی شکل‌شناسی نانوخاک‌رس در سطح مقطع، نمونه‌ها به‌مدت ۱۵ min درون نیتروژن مایع غوطه‌ور شده و پس از آن شکسته شدند. سپس، برای افزایش رسانایی، سطح شکسته‌شده با طلا پوشش یافت. پردازش تصاویر میکروسکوپ الکترونی با استفاده از نرم‌افزار ImageJ انجام شد. خواص گرانروکشسانی خطی و غیرخطی مذاب با رئومتر اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌های مدنظر در دمای ۱۸۰°C به‌وسیله گیره‌های صفحه‌ای موازی با قطر ۲۵ mm و فاصله بین صفحه‌ها ۱ mm انجام شد. ناحیه گرانروکشسان خطی با تعیین مدول ذخیره در آزمون پویش دامنه کرنش دینامیکی انجام شد. آزمون نوسانی با اعمال بسامد ۰/۱ rad/s روی نمونه‌ها انجام شد. اندازه‌گیری‌های گرانروکشسانی غیرخطی با اعمال میدان جریان برشی گذرا در تغییر شکل‌های چرخشی با سرعت برش ثابت ۰/۱ s^{-1} بررسی شد. برای مطالعه رفتار بلوری‌شدن سرد ناهم‌دمای نمونه‌ها از گرماسنج DSC در فضای نیتروژن استفاده شد. بدین‌منظور، نمونه‌ها ابتدا از دمای محیط تا دمای ۱۸۰°C با سرعت ۱۰ °C/min گرم شدند. در ادامه برای حذف تاریخچه گرمایی، به‌مدت ۵ min در این دما نگه داشته شدند. سپس، نمونه‌ها با سرعت ۶۰°C/min تا دمای محیط سرد و در نهایت با سرعت‌های ۲، ۵ و ۱۰°C/min مجدداً گرم شدند.

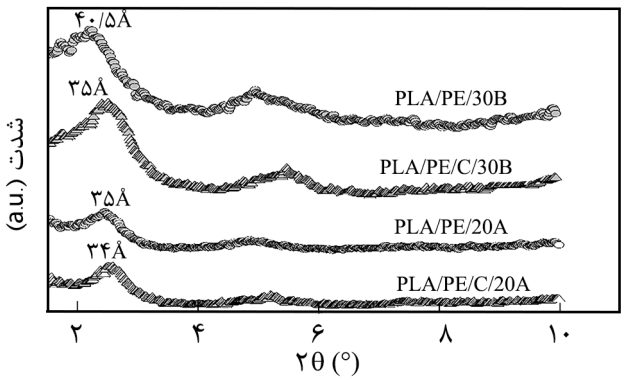
نتایج و بحث

شکل‌شناسی صفحه‌های نانوخاک‌رس

شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب الگوهای پراش پرتو X نانوخاک‌های رس اصلاح‌شده کلویزیت 20A و 30B و نمونه‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. فاصله‌های بین‌لایه‌ای نانوخاک‌های رس با استفاده از معادله Bragg محاسبه شد که در شکل‌ها بیان شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، کلویزیت 20A دو بیشینه مشخصه را در ۲θ برابر ۳/۵۶° (مربوط به فاصله بین‌لایه‌ای برای لایه‌های اصلاح‌شده) و ۸/۲° (مربوط به لایه‌های اصلاح‌نشده) نشان می‌دهد. برای کلویزیت 30B



شکل ۱- الگوی پراش پرتو X نانوخاک‌رس کلویزیت 20A و 30B.

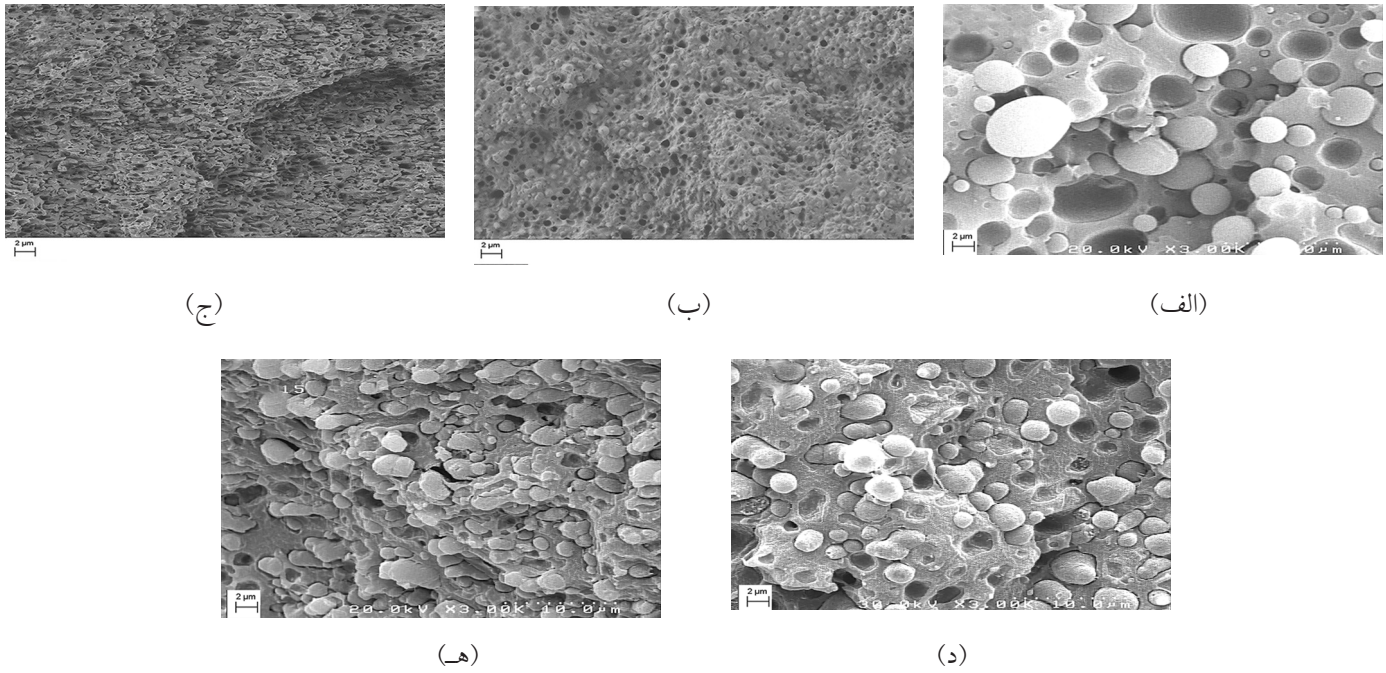


شکل۲- الگوی پراش پرتو X مخلوط‌های نانوکامپوزیتی با و بدون سازگارکننده.

فقط یک بیشینه در ۲θ برابر °۴/۸۳ دیده می‌شود که متناظر با فاصله بین‌لایه‌ای صفحه‌های اصلاح‌شده مونت‌موریلونیت است. در الگوی پراش پرتو X متعلق به نمونه‌های نانوکامپوزیتی، بیشینه مشخصه اصلی نانوخاک‌رس به زاویه‌های کوچک‌تر منتقل شده است که نشانگر فرایند میان‌لایه‌ای‌شدن نانوخاک‌رس به دلیل نفوذ زنجیرهای پلیمری به درون فاصله بین لایه‌هاست. همان‌طور که دیده می‌شود، فاصله بین‌لایه‌ای در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی شامل کلویزیت 30B (PLA/PE/30B و PLA/PE/C/30B) از فاصله بین‌لایه‌ای در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی شامل کلویزیت 20A (PLA/PE/20A و PLA/PE/C/20A) بیشتر است. این نتایج می‌تواند ناشی از تمایل ترمودینامیکی بیشتر پلی‌لاکتید به اصلاح‌کننده MT2EtOH در کلویزیت 30B در مقایسه با تمایل آن به 2M2HT در کلویزیت 20A به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های اتیل هیدروکسیلی MT2EtOH موجود در سطوح کلویزیت 30A با گروه‌های کربونیل پلی‌لاکتید باشد. وجود سازگارکننده در جفت نمونه‌های PLA/PE/C/20A و PLA/PE/C/30B به جابه‌جایی بیشینه‌های مشخصه اصلی کلویزیت 20A و 30B به زاویه‌های بزرگ‌تر منجر می‌شود. این موضوع را می‌توان به نقش سازگارکننده در جابه‌جایی و انتقال بخش‌هایی از نانوخاک‌رس از فاز ماتریس (PLA) به فاز قطره (PE+PE-*g*-MA) نسبت داد که در این فاز قابلیت میان‌لایه‌ای‌شدن نانوخاک‌رس کمتر است.

شکل‌شناسی آمیخته‌های پرشده و پرنشده

شکل ۳ شکل‌شناسی آمیخته پرنشده و نیز آمیخته‌های نانوکامپوزیتی همراه با سازگارکننده و بدون آن را نشان می‌دهد. نتایج اندازه‌گیری متوسط اندازه ذرات قطره‌های پلی‌اتیلن در جدول ۲ آمده است. وجود نانوخاک‌رس (کلویزیت 20A و 30B) در آمیخته پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن میانگین اندازه قطره‌های پلی‌اتیلن را کاهش داده است. پیشنهاد شده است، وجود نانوخاک‌رس درون آمیخته پلیمری می‌تواند اندازه قطره را



(الف) (ب) (ج)

(د) (هـ)

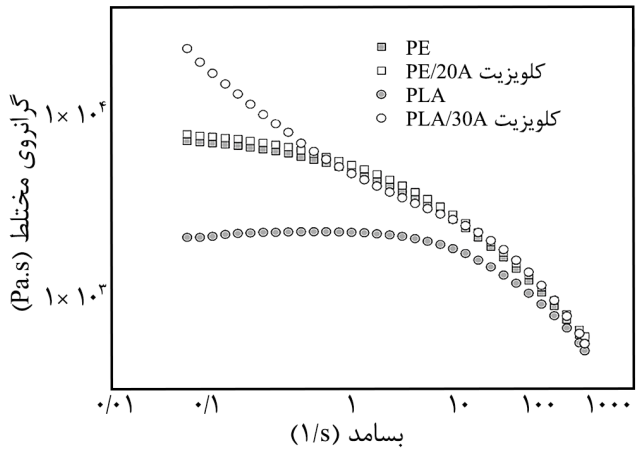
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی: (الف) آمیخته PLA/PE و آمیخته‌های نانوکامپوزیتی (ب) PLA/PE/30B، (ج) PLA/PE/20A، (د) PLA/PE/C/30B و (ه) PLA/PE/C/20A.

جدول ۲- نتایج پردازش تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی.

نمونه	PLA/PE	PLA/PE/30B	PLA/PE/20A	PLA/PE/C/30B	PLA/PE/C/20A
متوسط قطر قطره پلی‌اتیلن (μm)	۳/۲۳۸	۰/۵۳۲	۰/۴۱۲	۲/۴۵۳	۱/۶۵۰

از راه سه سازوکار مختلف کاهش دهد که عبارت‌اند از تغییر گرانروی فازها، ایجاد سازگاری از راه قرار گرفتن نانوخاک‌رس در فصل مشترک و کاهش به‌هم‌پیوستگی (coalescence) بین قطره‌ها با ایجاد سد در اطراف قطره‌های پلیمری فاز پراکنده است. در مقاله پیشین [۲] نشان داده شد، در نانوکامپوزیت پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن دارای کلویزیت 30B از میان سه سازوکار گفته شده، تغییر گرانروی نقشی در کاهش اندازه قطره‌های پلی‌اتیلن ندارد. اثر تغییرات گرانروی بر شکل‌شناسی نانوکامپوزیت پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن دارای کلویزیت 20A در نمودار گرانروی مختلط پلی‌لاکتید خالص، پلی‌اتیلن خالص و نانوکامپوزیت پلی‌لاکتید و پلی‌اتیلن دارای کلویزیت 20A در شکل ۴ نشان داده شده است. می‌توان دید، در حالی‌که مشارکت کلویزیت 20A در پلی‌لاکتید به افزایش گرانروی مذاب منجر می‌شود، هیچ تغییری در گرانروی مذاب پلی‌اتیلن در بسامدهای بیشتر از ۱۰ rad/s ایجاد نمی‌شود. با توجه به این تخمین که مخلوط‌کن داخلی در بسامدهای بیشتر از ۱۰ rad/s به سامانه تنش برشی وارد می‌کند، بنابراین افزایش گرانروی مذاب فاز پلی‌لاکتید-کلویزیت 20A می‌تواند در کاهش اندازه قطره‌های پلی‌اتیلن مشاهده شده در نمونه PLA/PE/20A نقش داشته باشد.

محل قرارگیری تعادلی ترمودینامکی نانوخاک‌رس در آمیخته‌های



شکل ۴- گرانروی مختلط برحسب بسامد برای نمونه پلی‌اتیلن خالص، پلی‌لاکتیدخالص، پلی‌لاکتید دارای ۴ phr کلویزیت 20A و پلی‌اتیلن دارای ۴ phr کلویزیت 20A.

نانوکامپوزیتی را می‌توان از معادله Young تخمین زد. معادله یانگ ضریب ترشوندگی (ω_a) را محاسبه می‌کند (معادله ۱) که عبارت است از:

$$\omega_a = \frac{\gamma_{organoclay-A} - \gamma_{organoclay-B}}{\gamma_{A-B}} \quad (۱)$$

در این معادله، $\gamma_{organoclay-A}$ و $\gamma_{organoclay-B}$ به ترتیب کشش بین‌سطحی میان نانوخاک‌رس و فازهای پلیمری A و B و γ_{A-B} کشش بین‌سطحی میان پلیمر A و پلیمر B هستند. اگر $\omega_a<1$ باشد، نانوخاک‌رس درون فاز A قرار می‌گیرد، اگر $-1<\omega_a<1$ باشد، نانوخاک‌رس در فصل مشترک جای می‌گیرد و اگر $\omega_a<-1$ باشد، نانوخاک‌رس به روش انتخابی در فاز B قرار می‌گیرد. انرژی بین‌سطحی بین دو جزء را می‌توان از مقادیر کشش بین‌سطحی اجزای تشکیل دهنده آمیخته نانوکامپوزیتی، با استفاده از معادله متوسط هندسی (معادله ۲) محاسبه کرد:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\left(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}\right) \quad (۲)$$

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 پلی‌لاکتید، پلی‌اتیلن و کلویزیت 20A که از منابع مختلف استخراج شده در جدول ۳ آمده است. مقادیر کشش سطحی پلی‌لاکتید و پلی‌اتیلن در دمای ۱۸۰°C با برون‌یابی مقادیر موجود در مراجع با ضرایب دمایی ۰/۰۶ mJ m^{-2} برای پلی‌لاکتید و ۰/۰۵۸ mJ m^{-2} برای پلی‌اتیلن با فرض عدم وابستگی قطبیت به دما به‌دست می‌آید. بر اساس مقادیر کشش سطحی پلی‌لاکتید، پلی‌اتیلن و نانوخاک‌رس، کشش‌های بین‌سطحی بین جفت اجزا طبق معادله متوسط هندسی محاسبه شد (جدول ۴). با تعیین پلی‌لاکتید به‌عنوان پلیمر A و پلی‌اتیلن به‌عنوان پلیمر B، ضریب ترشوندگی با استفاده از معادله Yang در جدول ۴ گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد، طبق مقادیر کشش سطحی PLA ذکرشده توسط Biresaw و همکاران (ω_a=-۰/۱۸)[۲۵] و Wu و همکاران (ω_a=۰/۵۲) [۲۳] محل قرارگیری کلویزیت 20A از نظر ترمودینامیکی در فصل مشترک

جدول ۳- تنش سطحی و ضرایب دمایی برای پلی‌لاکتید، پلی‌اتیلن و کلویزیت 20A.

ماده	ضرایب دمایی	انرژی سطحی قطبی (γ^p mJ m^{-2})	انرژی سطحی توزیعی (γ^d mJ m^{-2})	انرژی سطحی کلی (mJ m^{-2})	مرجع
پلی‌لاکتید	۰/۰۶۰	۳/۹۰	۳۰/۰۰	۳۳/۹۰	۲۴
	–	۲۸/۱۷	۱۳/۰۰	۴۱/۱۸	۲۳
پلی‌اتیلن	-۰/۰۵۷	۰/۰۰	۲۶/۵۸	۲۶/۵۸	۲۹ و ۳۰
کلویزیت 20A	–	۲/۱۰	۳۲/۸۰	۳۴/۹۰	۳۱

است. از نظر سینتیکی و با درنظرگرفتن حرکت زنجیرهای فازهای پلیمری، این نکته پذیرفتنی است که بخشی از کلویزیت 20A در فاز PLA قرار می‌گیرد، گرانروی مذاب کمتری دارد (شکل ۴). بنابراین، در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی دارای کلویزیت 20A هر سه سازوکار شامل قرارگرفتن بخشی از نانوخاک‌رس در فصل مشترک به همراه افزایش گرانروی ماتریس و کاهش فرایند به‌هم‌پیوستگی، در کاهش اندازه قطره‌های پلی‌اتیلن نقش دارند. در حالی‌که بر اساس نتایج ارائه شده در مقاله پیشین [۲] در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی دارای کلویزیت 30B، کاهش فرایند به‌هم‌پیوستگی مهم‌ترین سازوکار در کاهش اندازه قطره‌های پلی‌اتیلن بود.

نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان می‌دهد، آمیخته نانوکامپوزیتی بدون سازگارکننده دارای کلویزیت 30B شکل‌شناسی کروی و آمیخته نانوکامپوزیتی بدون سازگارکننده دارای کلویزیت 20A شکل‌شناسی غیرکروی دارد. تمایل ترمودینامیکی کلویزیت 20A به پلی‌اتیلن بیشتر از کلویزیت 30B است. بنابراین، شکل‌شناسی غیرکروی PLA/PE/20A را می‌توان به قرارگرفتن بخشی از کلویزیت 20A در فصل مشترک یا قطره‌های پلی‌اتیلن نسبت داد. همچنین نتایج نشان می‌دهد، افزودن سازگارکننده به آمیخته‌های نانوکامپوزیتی دارای کلویزیت 20A یا 30B به ایجاد شکل‌شناسی غیرکروی منجر می‌شود و اندازه قطره‌های پراکنده را افزایش می‌دهد. این نتیجه را نیز می‌توان به نقش سازگارکننده در انتقال بخشی از نانوخاک‌رس به قطره‌های پلی‌اتیلن یا فصل مشترک و کاهش فرایند به‌هم‌پیوستگی نسبت داد که از کاهش غلظت نانوخاک‌های رس در فاز PLA ناشی می‌شود.

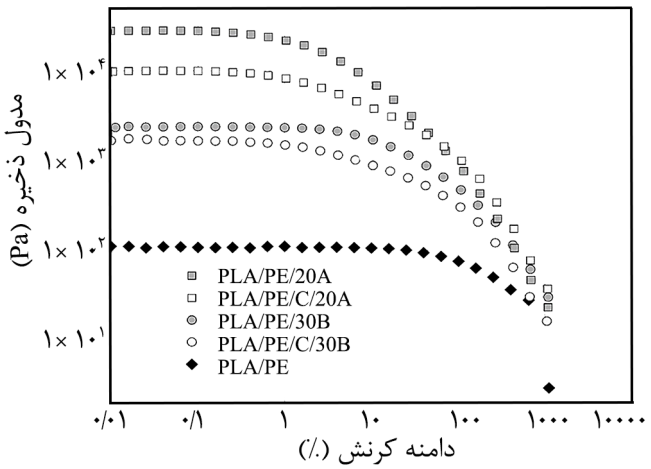
نتایج رئولوژی

آزمون روبش دامنه‌ای

از وابستگی مدول ذخیره به کرنش در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی (شکل ۵) برای تعیین ناحیه گرانروکشسانی خطی استفاده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد، ناحیه گرانروکشسان خطی با افزودن نانوخاک‌رس به آمیخته پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن کاهش می‌یابد. ناحیه گرانروکشسانی خطی برای آمیخته نانوکامپوزیتی پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن دارای کلویزیت 30A تا محدوده کرنش ٪۱ است. در حالی‌که برای آمیخته نانوکامپوزیتی پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن دارای کلویزیت 20A ناحیه مدنظر تا محدوده کرنش ٪۰/۱ کاهش می‌یابد. یکی از عوامل رفتار غیرخطی پلیمرهای پرشده، شکست شبکه سه‌بعدی پرکننده در پلیمر ناشی از کرنش‌های دینامیک است. بنابراین، با تشکیل شبکه سه‌بعدی نانوخاک‌رس در آمیخته پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن رفتار غیرخطی از دامنه کرنش‌های کمتری شروع می‌شود. هرچه نانوخاک‌رس در پلیمر توزیع بهتری داشته باشد، شبکه پرکننده-پرکننده قوی‌تری تشکیل می‌شود و در نتیجه مدول ناحیه خطی افزایش می‌یابد و شروع رفتار غیرخطی به دامنه کرنش‌های کمتر منتقل می‌شود. همچنین نتایج

جدول ۴- مقادیر محاسبه شده کشش بین‌سطحی و ضریب ترشوندگی نمونه‌ها.

خاصیت	PLA/PE	PE/Cloisite 20A	PLA/Cloisite 20A	مرجع
کشش بین‌سطحی	۴/۰۰	۲/۴۲	۰/۳۰	۲۳
(γ_{AB}: mJ m^{-2})	۱۳/۰۰	۲/۴۲	۴/۸۳	۲۴
ضریب ترشوندگی	۰/۵۲			۲۳
	-۰/۱۸			۲۴

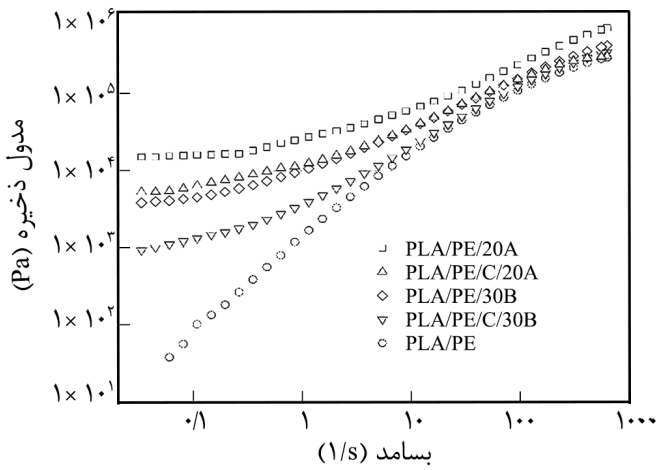


شکل ۵- مدول ذخیره برحسب دامنه کرنش برای آمیخته پرنشده و آمیخته‌های نانوکامپوزیتی با و بدون سازگارکننده.

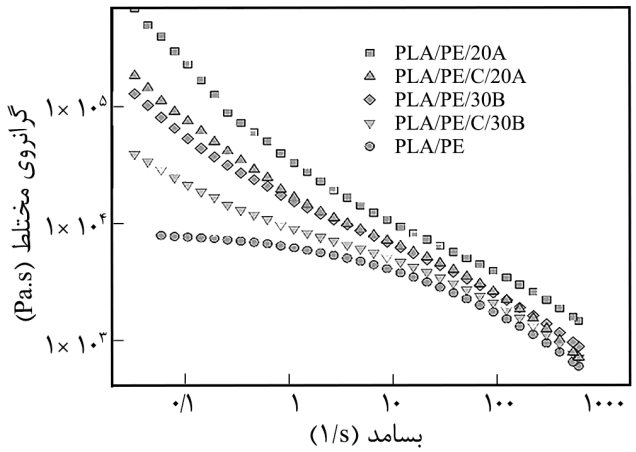
نشان می‌دهد، در حالی‌که وجود نانوخاک‌رس در آمیخته پلیمری به افزایش مدول ناحیه خطی منجر می‌شود، افزودن سازگارکننده به آمیخته نانوکامپوزیتی مدول ناحیه خطی را کاهش می‌دهد. این نتیجه نشان می‌دهد، سازگارکننده با افزایش برهم‌کنش‌های بین آمیخته پلیمر با نانوخاک‌رس موجب کاهش نقش برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده و کاهش شبکه سه‌بعدی نانوخاک‌رس در آمیخته پلیمری می‌شود.

آزمون روبش بسامد و تنش برشی گذرا

شکل ۶ مدول ذخیره و گرانروی مختلط برای نمونه‌های آمیخته نانوکامپوزیتی دارای کلویزیت 20A و 30B را مقایسه می‌کند. مقدار افزایش مدول ذخیره برای نمونه آمیخته دارای کلویزیت 20A در بسامدهای کم به مراتب بیشتر از افزایش مدول ذخیره نمونه آمیخته دارای کلویزیت 30B است. در بسامد $0.1\ s^{-1}$ مقدار افزایش مدول ذخیره PLA/PE/Cloisite 20A نسبت به PLA/PE برابر با ٪۲۲۹۰۰ است. درحالی‌که مدول ذخیره PLA/PE/Cloisite 30B نسبت به PLA/PE، ٪۶۴۰۰ افزایش یافته است. این نتایج نشان می‌دهد، کلویزیت 20A در فاز ماتریس، پراکنش و توزیع بهتری داشته و با اعمال تنش هیدرودینامیکی بیشتر، شبکه سه‌بعدی قوی‌تری از نانوخاک‌رس را تشکیل داده است. این در حالی است که تمایل ترمودینامیکی کلویزیت 30B نسبت به کلویزیت 20A به فاز ماتریس (پلی‌لاکتید) در آمیخته نانوکامپوزیتی PLA/PE/Cloisite 20A بیشتر است. شکل ۶ مدول ذخیره و گرانروی مختلط برحسب بسامد برای آمیخته‌های نانوکامپوزیتی دارای سازگارکننده را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، افزودن سازگارکننده به آمیخته‌های نانوکامپوزیتی دارای کلویزیت 20A یا کلویزیت 30A به کاهش مدول



(الف)

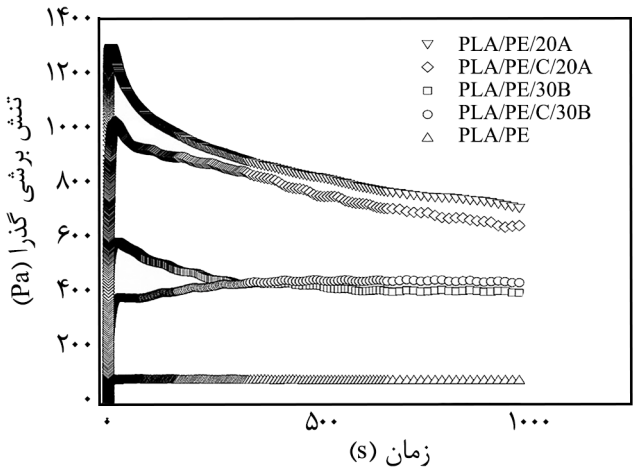


(ب)

شکل ۶- مدول ذخیره و گرانروی مختلط برحسب بسامد برای آمیخته پرنشده و آمیخته‌های نانوکامپوزیتی با و بدون سازگارکننده.

ذخیره و گرانروی مختلط منجر می‌شود. این کاهش می‌تواند ناشی از تضعیف شبکه سه‌بعدی نانوخاک‌رس به‌دلیل نقش سازگارکننده در جابه‌جایی بخشی از نانوخاک‌رس از فاز ماتریس به فاز قطره و فصل مشترک باشد.

اندازه‌گیری جریان برشی آغازی گذرا (transient shear start-up flow)، می‌تواند فهم و بینش بیشتری را درباره توسعه ساختار در نانوکامپوزیت‌های پلیمری ایجاد کند [۲۶]. تابع توسعه تنش برشی (τ) پس از اعمال سرعت کرنش برشی آغازی به مقدار $0.1\ s^{-1}$ برای نمونه‌های آمیخته بدون نانوخاک‌رس و دارای آن در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، آمیخته‌های نانوکامپوزیتی دارای کلویزیت 20A و 30B در مقایسه با آمیخته بدون نانوخاک‌رس



شکل ۷- تنش برشی گذرا نسبت به زمان برای آمیخته پرنشده و آمیخته‌های نانوکامپوزیتی با و بدون سازگارکننده.

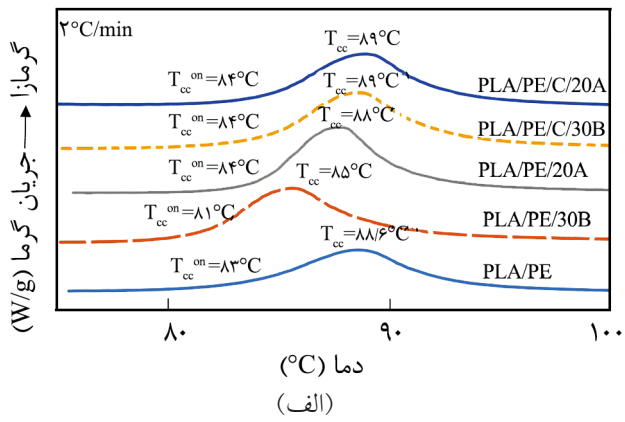
تنش فرارفت شایان توجهی نشان می‌دهند. این موضوع به تنش هیدرودینامیکی گذرای ناشی از حرکت چرخشی صفحه‌های نانوخاک‌رس و نیز تشکیل ساختار سه‌بعدی قوی در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی مرتبط است [۲۶] که با نتایج گرانروکشسان خطی نیز انطباق دارد. وجود سازگارکننده در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی، تنش فرارفت را کاهش داده است. این نتیجه می‌تواند ناشی از کاهش مقدار غلظت نانوخاک‌رس در فاز ماتریس به دلیل وجود سازگارکننده و اثر آن در آسانی انتقال بخشی از نانوخاک‌رس به قطره‌ها و فصل مشترک باشد.

رفتار بلوری‌شدن سرد ناهم‌دما

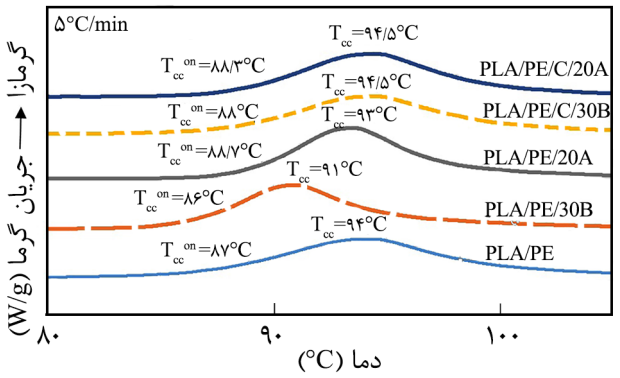
شکل ۸ بخشی از نمودار بلوری‌شدن سرد آمیخته پلی‌لاکتید و نمونه‌های نانوکامپوزیتی کلویزیت 20A و 30B همراه با سازگارکننده و بدون آن را در فرایند گرمادهی مرحله دوم با سرعت‌های مختلف گرمادهی نشان می‌دهد. درصد بلوری‌شدن نسبی (X_c) به‌عنوان تابعی از دمای بلوری‌شدن یا زمان را می‌توان با انتگرال‌گیری از نمودار بلوری‌شدن نمونه‌ها به‌دست آورد. X_c به‌عنوان تابعی از دمای بلوری‌شدن طبق معادله (۳) قابل تعریف است:

$$X_c = \frac{\int_{T_{cc}^{on}}^{T} \left(\frac{aH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_{cc}^{on}}^{T_\infty} \left(\frac{aH_c}{dT}\right) dT} \qquad (۳)$$

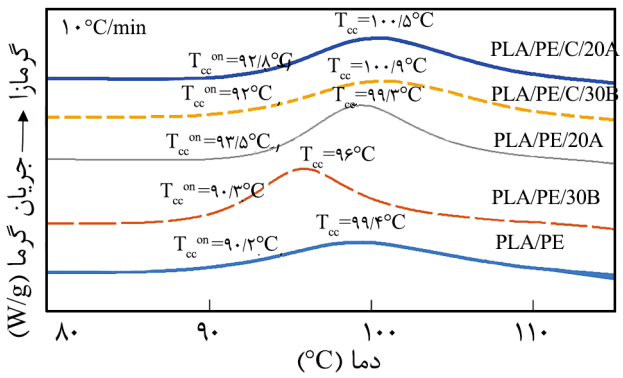
که T_{cc}^{on} و T_∞ به ترتیب دمای آغاز و پایان بلوری‌شدن هستند. ثابت‌های زمان در فرایند بلوری‌شدن می‌تواند از راه تبدیل دمای بلوری‌شدن به مقیاس زمانی طبق معادله (۴) مطالعه شوند.



(الف)



(ب)

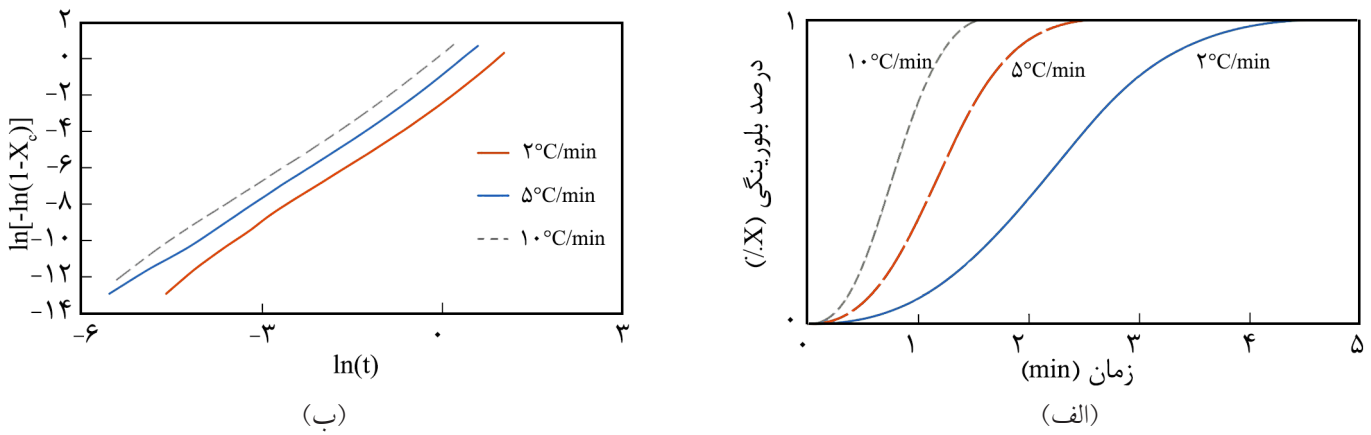


(ج)

شکل ۸- دمانگاشت نمونه‌ها در سرعت‌های گرمادهی ۲، ۵ و ۱۰°C/min.

$$t = \left| \frac{T_{cc}^{on} - T}{\varphi} \right| \qquad (۴)$$

در اینجا T_{cc}^{on}، T و φ به ترتیب دمای آغاز بلوری‌شدن، دمای بلوری‌شدن در زمان t و سرعت سرمایش است. شکل ۹، درصد بلورینگی نمونه PLA/PE/Cloisite 20A با سرعت سرمایش ۲، ۵ و ۱۰°C/min برحسب زمان (به‌عنوان نمونه، از میان نمودارهای سایر



شکل ۹- درصد بلورینگی برحسب زمان و نمودار ln (t) نسبت به $\ln[-\ln(1-X_c)]$ در سرعت‌های مختلف گرمادهی برای آمیخته نانوکامپوزیتی PLA/PE/C/20A.

نمونه‌ها) را نشان می‌دهد.

مقادیر $t_{1/2}$ را که بیانگر مدت زمانی است که درصد بلوری‌شدن به ٪۵۰ می‌رسد، می‌توان از نمودار بلوری‌شدن برحسب دما به‌دست آورد. سرعت بلوری‌شدن با عکس مدت زمان یک دوم بلوری‌شدن ($1/t_{1/2}$) متناسب است. بنابراین معمول است، سرعت بلوری‌شدن در سامانه‌ها با $1/t_{1/2}$ مقایسه می‌شوند. مقادیر دمایی که در آن X_c برابر با ٪۵۰ است ($T_{1/2}$)، $t_{1/2}$ و $1/t_{1/2}$ در جدول ۵ نشان داده است. نتایج نشان می‌دهد، با افزودن نانوخاک‌رس به آمیخته PLA/PE مقادیر $1/t_{1/2}$ در هر سه سرعت گرمادهی (۲، ۵ و ۱۰°C/min) افزایش می‌یابد. این نتیجه نشانگر افزایش سرعت بلوری‌شدن در آمیخته‌های

جدول ۵- مقادیر حاصل از دمانگاشت (T_{cc}^{on} و T_{cc})، مقادیر حاصل از نمودار درصد بلورینگی برحسب زمان ($t_{1/2}$، $1/t_{1/2}$ و $T_{1/2}$) و ثوابت مدل Avrami و Z_c.

نمونه	φ (°C/min)	T_{cc}^{on} (°C)	T_{cc} (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$1/t_{1/2}$ (min)$^{-1}$	$T_{1/2}$ (°C)	n	Z_c
PLA/PE	۲	۸۳/۲	۸۸/۶	۲/۶۰	۰/۳۸	۸۸/۰	۲/۳۶	۰/۲۶
	۵	۸۷/۰	۹۴/۲	۱/۴۰	۰/۲۵	۹۴/۰	۲/۴۶	۰/۷۹
	۱۰	۹۰/۲	۹۹/۴	۰/۹۴	۱/۰۶	۹۹/۰	۲/۳۱	۰/۹۷
PLA/PE/30B	۲	۸۱/۶	۸۵/۶	۲/۰۳	۰/۴۹	۸۵/۰	۲/۳۵	۰/۳۶
	۵	۸۶/۲	۹۱/۰	۰/۹۷	۱/۰۳	۹۱/۰	۲/۳۴	۰/۹۴
	۱۰	۹۰/۳	۹۵/۸	۰/۵۸	۱/۷۲	۹۶/۰	۲/۳۳	۱/۱۰
PLA/PE/20A	۲	۸۴/۰	۸۷/۷	۱/۸۶	۰/۵۴	۸۷/۰	۲/۲۰	۰/۴۰
	۵	۸۸/۷	۹۳/۵	۰/۹۶	۱/۰۴	۹۴/۰	۲/۲۶	۰/۹۳
	۱۰	۹۳/۵	۹۹/۳	۰/۶۲	۱/۶۱	۹۹/۰	۲/۲۸	۱/۰۶
PLA/PE/C/30B	۲	۸۴/۴	۸۸/۶	۲/۰۴	۰/۴۹	۸۸/۰	۲/۳۰	۰/۳۵
	۵	۸۸/۳	۹۴/۵	۱/۱۹	۰/۸۴	۹۴/۰	۲/۲۹	۰/۸۵
	۱۰	۹۱/۹	۱۰۱/۰	۰/۹۰	۱/۱۱	۱۰۰/۰	۲/۴۰	۰/۹۸
PLA/PE/C/20A	۲	۸۴/۳	۸۹/۰	۲/۲۰	۰/۴۵	۸۸/۷	۲/۳۴	۰/۳۰
	۵	۸۸/۳	۹۴/۵	۱/۲۰	۰/۸۳	۹۴/۰	۲/۳۶	۰/۸۴
	۱۰	۹۲/۸	۱۰۰/۰	۰/۷۸	۱/۲۸	۱۰۰/۰	۲/۳۵	۱/۰۲

نانوکامپوزیتی دارای کلویزیت 20A و 30B در مقایسه با نمونه آمیخته بدون نانوخاک‌رس است.

سینتیک بلوری‌شدن ناهم‌دما

سینتیک بلوری‌شدن ناهم‌دمای نمونه‌ها به‌وسیله معادله Avrami [۲۷] طبق معادله‌های (۵) و (۶) مطالعه شد:

$$\chi_c = 1 - \exp(-Z_t t^n) \quad (۵)$$

$$\ln[-\mathrm{Ln}(1-\chi_c)] = \ln Z_t + n\ln t \quad (۶)$$

در این معادله، χ_c، n و Z_t به ترتیب درصد بلورینگی در دمای t، توان Avrami و ثابت سرعت بلوری‌شدن هستند. طبق معادله Avrami، توان Avrami (n) و سرعت بلوری‌شدن (Z_t) نمونه‌ها را به ترتیب می‌توان از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln[-\ln(1-X_c)]$ نسبت به $\ln(t)$ به‌دست آورد. با درنظرگرفتن سرعت سرمایش و مشخصه وابسته به دمای فرایند بلوری‌شدن ناهم‌دما، Jeziorny از معادله (۷)، Z_t را اصلاح کرد [۲۸]:

$$\ln Z_c = \frac{\ln Z_t}{\Phi} \quad (۷)$$

در این معادله، Z_t سرعت بلوری‌شدن با درنظرگرفتن سرعت گرمادهی (ϕ) است. مقادیر ثابت‌های مربوط در جدول ۵ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، مقدار n برای آمیخته‌های نانوکامپوزیتی و آمیخته‌های بدون نانوخاک‌رس حدود ۲ است. این نتیجه نشان می‌دهد، سازوکار بلوری‌شدن بدون اینکه تحت تأثیر وجود نانوخاک‌رس و سازگارکننده باشد، به‌صورت فرایند رشد دوبعدی (رشد صفحه‌ای دایره‌ای‌شکل) است. مقدار n به‌دست آمده در این پژوهش از مقادیر n گزارش شده برای پلی‌لاکتید (حدود ۱/۵) بیشتر است [۲۸]. مقادیر بیشتر n در این پژوهش را می‌توان به کندبودن سازوکار بلوری‌شدن و ایجاد زمان لازم برای رشد دوبعدی مرتبط دانست. همچنین نتایج نشان می‌دهد، درحالی‌که با افزایش سرعت گرمادهی، n برای نمونه‌ها تغییر معناداری ندارد، Z_c با افزایش سرعت گرمادهی افزایش می‌یابد. البته این نتیجه منطقی است، زیرا Z_c بیانگر سرعت بلوری‌شدن است که با افزایش سرعت گرمادهی، افزایش می‌یابد. مقادیر Z_c نمونه‌های آمیخته نانوکامپوزیتی در هر سه سرعت گرمادهی نسبت به نمونه آمیخته بدون نانوخاک‌رس افزایش می‌یابد. از مقادیر $1/t_{1/2}$ نیز آشکار است که صفحه‌های نانوخاک‌رس فرایند بلوری‌شدن سرد را تسریع می‌کنند. قابلیت و سرعت بلوری‌شدن در پلیمرها تحت کنترل فرایند هسته‌گذاری و در ادامه رشد و نفوذ زنجیرهای پلیمری به سمت هسته‌هاست. وجود نانوخاک‌رس در پلیمرها می‌تواند از یک طرف به‌عنوان عامل هسته‌زا موجب افزایش سرعت بلوری‌شدن شود و از طرف دیگر با کندکردن حرکت زنجیرهای پلیمری مانع از فرایند بلوری‌شدن شود. در این حالت به‌نظر می‌رسد، وجود نانوخاک‌رس‌های کلویزیت 20A و 30B آمیخته‌های پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن به افزایش فرایند هسته‌گذاری و افزایش سرعت فرایند بلوری‌شدن سرد منجر شده است. نتایج همچنین نشان می‌دهد، در هر سه سرعت گرمادهی، مقادیر Z_c برای آمیخته‌های نانوکامپوزیتی بدون سازگارکننده (PLA/PE/20A و PLA/PE/30B) یکسان است که نشان‌دهنده نبود وابستگی سرعت کلی بلوری‌شدن به نوع نانوخاک‌رس است. در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی دارای سازگارکننده (PLA/PE/C/20A و PLA/PE/C/30B) نیز مقادیر Z_c برابر است. جدول ۵ نشان می‌دهد، Z_c برای آمیخته‌های نانوکامپوزیتی دارای سازگارکننده در مقایسه با آمیخته‌های نانوکامپوزیتی بدون سازگارکننده مقادیر کمتری دارد که نشانگر کاهش سرعت بلوری‌شدن در اثر وجود سازگارکننده است. کاهش مقدار نانوخاک‌رس در ماتریس پلی‌لاکتید در آمیخته‌های نانوکامپوزیتی با وجود سازگارکننده با نتایج رئولوژی مطابق است و می‌تواند از عوامل کاهش مقدار سرعت بلوری‌شدن سرد در آمیخته نانوکامپوزیتی دارای سازگارکننده باشد.

نتیجه‌گیری

نتایج پرش پرتو X نشان داد، فرایند میان‌لایه‌ای‌شدن (افزایش فاصله بین‌لایه‌ای) کلویزیت 30B در آمیخته نسبت به کلویزیت 20A بیشتر است. این نتیجه را می‌توان به تمایل ترمودینامیکی بیشتر کلویزیت 30B به پلی‌لاکتید در مقایسه با کلویزیت 20A ارتباط داد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی نشان داد، آمیخته دارای کلویزیت 20A در مقایسه با آمیخته دارای کلویزیت 30B شکل‌شناسی غیرکروی دارد. این موضوع می‌تواند ناشی از وجود بخشی از کلویزیت 20A در قطره پلی‌اتیلن یا فصل مشترک باشد. نتایج گرانروکشسانی خطی مذاب نشان داد، وجود کلویزیت 20A در آمیخته پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن به افزایش مدول ذخیره و گرانروی مختلط در بسامدهای کم منجر می‌شود که در مقایسه با افزودن نانوخاک‌رس کلویزیت 30B به آمیخته مدنظر، ثابت‌های مزبور افزایش بیشتری نشان می‌دهند. این نتایج نشان‌دهنده پراکنش بیشتر نانوخاک‌رس کلویزیت 20A در

آمیخته نسبت به کلویزیت 30B بود. نتایج بررسی سینتیک بلوری‌شدن ناهم‌دما نشان داد، سازوکار بلوری‌شدن سرد پلی‌لاکتید در آمیخته نانوکامپوزیتی، بدون اینکه تحت تأثیر نوع نانوخاک‌رس، وجود یا نبود سازگارکننده باشد، به‌صورت فرایند رشد دوبعدی است. وجود نانوخاک‌رس سرعت بلوری‌شدن سرد پلی‌لاکتید را افزایش داد و اثری بر سرعت کلی بلوری‌شدن در آمیخته نانوکامپوزیتی نداشت. وجود سازگارکننده در نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتید-پلی‌اتیلن دارای کلویزیت 20A یا 30B به‌دلیل اثر آن در جابه‌جایی نانوخاک‌رس به فاز قطره یا فصل‌مشترک، به کاهش فرایند هسته‌گذاری و در نتیجه کاهش سرعت بلوری‌شدن منجر شد.

مراجع

1. Farah S., Anderson D.G., and Langer R., Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications-A Comprehensive Review, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **107**, 367-392, 2016.
2. Abdolrasouli M.H., Nazockdast H., Sadeghi G.M.M., and Kaschta J., Morphology Development, Melt Linear Viscoelastic Properties and Crystallinity of Polylactide/Polyethylene/ Organoclay Blend Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 2015.
3. 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., Part B: Eng.*, **86**, 273-284, 2016.
4. Anderson K.S., Schreck K.M., and Hillmyer M.A., Toughening Polylactide, *Polym. Rev.*, **48**, 85-108, 2008.
5. Wu D., Yuan L., Laredo E., Zhang M., and Zhou W., Interfacial Properties, Viscoelasticity, and Thermal Behaviors of Poly(butylene succinate)/Polylactide Blend, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 2290-2298, 2012.
6. Ho C.H., Wang C.H., Lin C.I., and Lee Y.D., Synthesis and Characterization of TPO-*g*-PLA Copolymer and Its Behavior as Compatibilizer for PLA/TPO Blends, *Polymer*, **49**, 3902-3910, 2008.
7. Ma P., Hristova-Bogaerds D.G., Goossens J.G.P., Spoelstra A.B., Zhang Y., and Lemstra P.J., Toughening of Poly(lactic acid) by Ethylene-*co*-Vinyl Acetate Copolymer with Different Vinyl Acetate Contents, *Eur. Polym. J.*, **48**, 146-154, 2012.
8. Jaratrotkamjorn R., Khaokong C., and Tanrattanakul V., Toughness Enhancement of Poly(lactic acid) by Melt Blending with Natural Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 5027-5036, 2011.
9. Utracki L.A. and Shi G.Z.H., *Compounding Polymer Blends*, Kluwer Academic, Netherlands, 2002.
10. Anderson K.S. and Hillmyer M.A., The Influence of Block Copolymer Microstructure on the Toughness of Compatibilized Polylactide/Polyethylene Blends, *Polymer*, **45**, 8809-8823, 2004.
11. Zhang G., Wu T., Lin W., Tan Y., Chen R., Huang Z., Yin X., and Qu J., Preparation of Polymer/Clay Nanocomposites via Melt Intercalation under Continuous Elongation Flow, *Compos. Sci. Technol.*, **145**, 157-164, 2017.
12. Hassan M., Nour M., AbdelmonemY., Makhlouf G., and Abdelkhalik A., Synergistic Effect of Chitosan-Based Flame Retardant and Modified Clay on the Flammability Properties of LLDPE, *Polym. Degrad. Stabil.*, **133**, 8-15, 2016.
13. Dabbaghianamiri M., Das S., and Beall G.W., Improvement Approach for Gas Barrier Behavior of Polymer/Clay Nanocomposite Films, *MRS Adv.*, **2**, 3547-3552, 2017.
14. Nazockdast E., Nazockdast H., and Goharpey F., Linear and Nonlinear Melt-state Viscoelastic Properties of Polypropylene/ Organoclay Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1240-1249, 2008.
15. Chiu C.W., Huang T.K., Wang Y.C., Alamani B.G., and Lin J.J., Intercalation Strategies in Clay/Polymer Hybrids, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 443-485, 2014.
16. Százdi L., Ábrányi Á., PukánszkyB., Vancso J.G., and Pukánszky B., Morphology Characterization of PP/Clay Nanocomposites Across the Length Scales of the Structural Architecture, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 858-868, 2006.
17. Kotal M. and Bhowmick A.K., Polymer Nanocomposites from Modified Clays: Recent Advances and Challenges, *Prog. Polym. Sci.*, **51**, 127-187, 2015.
18. Yousefi A.A. and Salarian M.M., Effect of Polyamide 6 on Crystalline Structure of Polymer in PVDF-Nanoclay

Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 41-51, 2012.

19. Fortunati E., Armentano I., Zhou Q., Puglia D., Terenzi A., Berglund L.A., and Kenny J.M., Microstructure and nonisothermal Cold crystallization of PLA Composites Based on Silver Nanoparticles and Nanocrystalline Cellulose, *Polym. Degrad. Stabil.*, **97**, 2027-2036, 2012.
20. Krikorian V. and Pochan D.J., Unusual Crystallization Behavior of Organoclay Reinforced Poly(l-lactic acid) Nanocomposites, *Macromolecules*, **37**, 6480-6491, 2004.
21. Suksut B. and Deeprasertkul C., Effect of Nucleating Agents on Physical Properties of Poly(lactic acid) and Its Blend with Natural Rubber, *J. Polym. Environ.*, **19**, 288-296, 2011.
22. Ebadi-Dehaghani H., Khonakdar H.A., Barikani M., Jafari S.H., Wagenknecht U., and Heinrich G., On Localization of Clay Nanoparticles in Polypropylene/Poly(lactic acid) Blend Nanocomposites: Correlation with Mechanical Properties, *J. Macromol. Sci. Phy.*, **55**, 344-360, 2016.
23. 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.
24. Carrino L., Ciliberto S., Giorleo G., and Prisco U., Effect of Filler Content and Temperature on Steady-State Shear Flow of Wood/High Density Polyethylene Composites, *Polym. Compos.*, **32**, 796-809, 2011.
25. Biresaw G. and Carriere C.J., Correlation between Mechanical Adhesion and Interfacial Properties of Starch/Biodegradable Polyester Blends, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **39**, 920-930, 2001.
26. Iza M., Bousmina M., and Jorme R., Rheology of Compatibilized Immiscible Viscoelastic Polymer Blends, *Rheol. Acta.*, **40**, 10-22, 2001.
27. Avrami M., Kinetics of Phase Change. I General Theory, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103-1112, 1939.
28. Vasanthan N., Ly H., and Ghosh S., Impact of Nanoclay on Isothermal Cold Crystallization Kinetics and Polymorphism of Poly(l-lactic acid) Nanocomposites, *J. Phys. Chem. Biophys.*, **115**, 9556-9563, 2011.