

# بررسی رفتار حرارتی و خواص دینامیکی - مکانیکی آلیاژ پلی (لاکتیک اسید) / پلی (کاپرولاکتون) در حضور نانو ذرات مزومتخلخل KIT-6

مسعود فعال\*\*

مرکز تحقیقات گیاهان دارویی، دانشگاه شاهد، تهران، ایران

امیرعباس نجاتبخش

دانشکده ماهرشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

داریوش فلاح

مجمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

علی اکبر زارعی یزد

دانشکده ماهرشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

**چکیده:** در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای افزایش مقاومت و چقرمه‌سازی پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌لاکتیک اسید صورت گرفته است. در این پژوهش، تأثیر پلی‌کاپرولاکتون (PCL) و ذرات سیلیکاتی متخلخل KIT-6 بر سازگاری و خواص مهندسی آلیاژ پلی‌لاکتیک اسید برای بهبود چقرمگی پلی‌لاکتیک اسید بررسی شد. برای این منظور نمونه آلیاژهای PLA/PCL و همچنین نانو کامپوزیت‌های PLA/PCL/KIT-6 با روش محلولی تهیه گردید. ساختار، ریخت شناسی، پایداری حرارتی و همچنین رفتار دینامیکی - مکانیکی آن‌ها با روش‌های *DMA*، *FT-IR*، *EDX*، *OM* و *TGA* مطالعه شد. بررسی ریخت شناسی به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ نوری مربوط به سطح نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار PCL ریخت شناسی نمونه‌ها از حالت قطره - ماتریس به دو فاز پیوسته تغییر می‌کند و همچنین افزودن ذرات KIT-6 باعث شکسته شدن قطرات و کاهش قابل توجه اندازه قطرات فاز پراکنده در سیستم شد. نتایج به دست آمده از آزمون‌های *TGA* و خواص دینامیکی - مکانیکی نشان داد که افزودن PCL می‌تواند باعث افزایش پایداری حرارتی و همچنین افزایش چقرمگی و اتلاف در بیشینه منحنی  $Tan(\delta)$  نانو کامپوزیت‌ها شود. با اضافه کردن PCL به نمونه ۸۵/۱۵ دمای شروع تخریب برای آلیاژ نسبت به PLA خالص به  $8^{\circ}C$  بالاتر افزایش یافت. برای نمونه‌های ۷۰/۳۰ و ۵۰/۵۰ نیز به ترتیب  $13^{\circ}C$  و  $16^{\circ}C$  افزایش دمای شروع تخریب مشاهده شد. همچنین با افزودن KIT-6، پایداری حرارتی و کاهش اتلاف در بیشینه منحنی  $Tan(\delta)$  نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافت.

**واژه‌های کلیدی:** چقرمگی، پلی‌کاپرولاکتون، پلی‌لاکتیک اسید، KIT-6، خواص حرارتی.

**KEYWORDS:** Toughness, Polycaprolactone, Polylactic acid, KIT-6, Thermal properties.

## مقدمه

امروزه، پلیمرهای زیست تخریب پذیر به عنوان راه‌حلی برای مقابله با آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از پلاستیک‌های تجزیه‌ناپذیر و همچنین تهدیدهای ناشی از کمبود فرآورده‌های نفتی، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. پلیمرهای زیست تخریب پذیر علاوه بر دارا بودن خواص مکانیکی عالی، از نظر تجدید پذیری و قابلیت تخریب در محدوده زمانی قابل کنترل و تبدیل به محصولات طبیعی پس از تخریب، در مهندسی بافت، انتقال دارو و سایر کاربردهای زیست پزشکی مورد استفاده بسیاری از محققان قرار گرفته است [۱-۳]. از جمله مهم‌ترین پلیمرهای زیست تخریب پذیر، پلی استرهای آلفاتیکی مانند پلی لاکتیک اسید<sup>۱</sup> (PLA)، پلی کاپرولاکتون<sup>۲</sup> (PCL)، پلی اتیلن اکساید<sup>۳</sup> (PEO) و پلی گلیکولیک اسید<sup>۴</sup> (PGA) را می‌توان نام برد [۴]. در این میان، پلی لاکتیک اسید با خواص منحصر به فردی از قبیل استحکام و مدول کشش عالی، قابلیت فرآوری و شکل پذیری حرارتی، زیست تخریب پذیری و تولید از منابع تجدید پذیر و با دسترسی آسان در بسیاری از زمینه‌ها از جمله کاربردهای زیست پزشکی مورد توجه قرار گرفته است [۵]. پلی لاکتیک اسید علی‌رغم دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد و خواص مکانیکی خوب، شکنندگی و استحکام پایینی دارد که این موضوع در قالب‌گیری بادی و ضربه پذیری محدودیت‌هایی برای پلیمر ایجاد کرده است [۶-۹]. در دو دهه اخیر محققان در حال تلاش برای افزایش مقاومت و چقرمه‌سازی پلی لاکتیک اسید و چقرمه‌سازی آن از جمله استفاده از نرم‌کننده‌ها، کاپلیمریزاسیون، افزودن پرکننده‌های سفت‌سخت، آلیاژسازی با پلیمرهای انعطاف پذیر و لاستیک‌ها گزارش شده است. آلیاژهای پلیمری یک روش مؤثر برای دستیابی به مواد پلیمری با ویژگی‌های جدید است. از آنجاکه اکثر پلیمرها باهم امتزاج پذیر نیستند، هم‌زمان با تولید آمیخته‌های جدید پلیمری، مطالعه بر روی روش‌های ایجاد سازگاری بین پلیمرها نیز مورد توجه قرار گرفت و روش‌های مختلف و سازگارکننده‌های متعددی برای بهبود خواص آلیاژهای پلیمری معرفی شدند [۲]. از آنجایی که حضور سازگارکننده موجب بهبود برهمکنش بین سطحی اجزای آلیاژ می‌شود، بسیاری از محققان پژوهش‌هایی در زمینه بهبود امتزاج پذیری، چقرمگی و خواص مکانیکی پلیمرها با استفاده از روش‌های مختلفی برای بهبود سازگاری این آلیاژ امتزاج‌ناپذیر انجام دادند که در ادامه به بخش‌هایی از

پژوهش‌های انجام شده با این روش‌ها و تأثیر آن‌ها بر امتزاج پذیری و خواص آلیاژ پرداخته شد. در سال ۲۰۲۳ لئوناردو<sup>۵</sup> و همکاران خواص مکانیکی و تخریب پلیمرهای زیست تخریب پذیر PCL/PLA را با ترکیب پلیمرهای مختلف مورد بررسی قرار داد. نتایج نشان داد افزودن PHB و PCL باعث افزایش انعطاف پذیری نمونه‌ها شد. باین حال، استحکام کششی به ترتیب به ۲۵.۵ و ۱۸ مگاپاسکال برای مخلوط‌های ۲۰/۵۰/۳۰ و ۲۵/۲۵/۵۰ کاهش یافت [۱۰]. در سال ۲۰۱۹ ژیانگ<sup>۶</sup> و همکاران [۱۱] تأثیر نسبت‌های مختلف CL/PLA در سازگار کننده دی بلاک PLA-b-PCL را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان می‌دهد زمانی که نسبت CL/PLA در سازگار کننده کاهش می‌یابد، اثر سازگار کنندگی بهتری در آلیاژ PLA/PCL مشاهده می‌شود. زیرا در این حالت اندازه قطرات PCL در ماتریس PLA کوچک‌تر می‌شود. سیکو<sup>۸</sup> و همکاران [۱۲] در سال ۲۰۱۷ در پژوهشی تأثیر مزوپروس MCM-41 بر پایداری حرارتی پلی کربنات را مورد مطالعه قرار دادند. افزایش مقدار پرکننده تا ۱٪ وزنی باعث بهبود پایداری حرارتی نانو کامپوزیت شد اما افزایش بیشتر مقدار پرکننده تا ۵٪ وزنی، باعث تجمع ذرات MCM-41 و تشکیل خوشه‌ها شد. تجمع پرکننده و تشکیل کلوخه‌ها باعث شد که توانایی این ذرات برای ایجاد ممانعت در تحرک زنجیرهای پلیمری کاهش پیدا کند. در سال ۲۰۲۱ فخری و همکاران [۱۳] مخلوط‌های PVDF/PCL و نانو کامپوزیت‌های متخلخل PVDF/PCL/KIT-6 از طریق روش ریخته‌گری محلول/بازپخت تهیه و تأثیر افزودن PCL و KIT-6 را بر سازگاری، تبلور و خواص مهندسی مخلوط‌های PVDF/PCL غیر قابل اختلاط مورد بررسی قرار دادند. بررسی‌های حرارتی مشخص نمود که PCL دمای تبلور و نقطه ذوب جزء PVDF را در مخلوط‌ها کاهش می‌دهد. همچنین حضور KIT-6 از تبلور PVDF جلوگیری کرد و محتوای فاز  $\beta$  را کاهش داد. نتایج تجزیه و تحلیل حرارتی و مکانیکی دینامیکی نشان داد که حضور PCL باعث کاهش پایداری حرارتی مخلوط‌ها می‌شود و افزودن KIT-6 پایداری حرارتی کامپوزیت و مدول ذخیره‌سازی ماتریس پلیمری را افزایش می‌دهد. بررسی پیشینه‌های تحقیق نشان می‌دهد که ترکیب پلیمرهای PLA و PCL باعث بهبود خواص مکانیکی و چقرمگی آلیاژ می‌گردد ولی با توجه به اینکه آلیاژ PLA/PCL امتزاج‌ناپذیری و چسبندگی ضعیفی دارد، جدایی فاز بین دو جزء اتفاق می‌افتد که باعث تضعیف خواص مکانیکی می‌شود [۱۴]. تحقیقات نشان داده که افزودن نانو ذرات

(۱) Polylactic acid

(۳) Polyethylene oxide

(۵) Leonardo

(۷) Caprolactone / lactic acid

(۲) polycaprolactone

(۴) Polyglycolic acid

(۶) xiang

(۸) Sibeko

با استفاده از طیف‌سنج مدل SPECAC GOLDEN GATE، تصاویر میکروسکوپ نوری (OM) با استفاده از دستگاه مدل BX-51M از شرکت Olympus و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) با استفاده از دستگاه INCA-Oxford Instruments ساخت کشور انگلستان ثبت و مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز تخریب حرارتی نمونه‌ها از طریق آزمون تجزیه گرما وزنی و با دستگاه Pyris Diamond ساخت کشور آمریکا تحت جو نیتروژن، در بازه دمای اتاق تا ۴۵۰°C و با نرخ حرارت دهی ۱۰°C/min انجام شد. آزمون DMA با دستگاه Mettler-Toledo ساخت کشور سوئیس، در حالت خمشی (Single cantilever) و با فرکانس ثابت ۱Hz، با نرخ حرارت دهی ۳°C/min در بازه دمایی ۸۰- تا ۱۷۰ درجه سلسیوس و در ناحیه خطی با کرنش ۰/۰۲٪ انجام گرفت.

### روش تهیه محلول پلیمری PLA/PCL

به منظور تهیه محلول پلیمری با غلظت نهایی ۲۰ mg/ml برای تهیه نمونه‌های آلیاژ PLA/PCL با نسبت‌های مختلف، مقادیر مشخص وزن شده از PLA و PCL در ابتدا به مدت ۱۲ ساعت در آون به ترتیب در دمای ۹۰ و ۴۵°C رطوبت‌زدایی شدند. سپس پلیمرهای خشک‌شده در حلال دی‌کلرو متان و با همزن مغناطیسی در دمای اتاق حل شدند [۱۵].

### روش تهیه محلول KIT-6

برای تهیه محلول حاوی KIT-6، در ابتدا KIT-6 برای حذف رطوبت به مدت سه ساعت در دمای ۱۰۵°C در آون قرار داده شد. سپس مقادیر مشخص وزنی از KIT-6 (۱، ۳ و ۵ درصد وزنی) به مدت یک ساعت در حلال دی‌کلرو متان با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس برای پخش هموزن ذرات پرکننده، محلول به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت [۲۰-۱۹].

### روش عمومی تهیه نمونه‌های آلیاژ PLA/PCL/KIT-6

برای تهیه نمونه‌های نانو کامپوزیت‌ها در ابتدا محلول حاوی KIT-6 به صورت قطره-قطره به محلول (PLA/PCL) ۷۰/۳۰ وزنی/وزنی از پیش تهیه‌شده اضافه گردید و به مدت چهار ساعت در دمای اتاق (۲۵°C) و دور همزن ۳۰۰rpm هم زده شد. سپس فیلم‌هایی با ضخامت ۳۰۰ میکرومتر با روش ریخته‌گری محلولی و با استفاده از دستگاه فیلم کش<sup>۷</sup> روی سطح شیشه پخش شد

به آمیزه‌های PLA با دیگر ترموپلاستیک‌ها به‌طور قابل توجهی باعث بهبود خواص مکانیکی آمیزه می‌شود [۱۵]. بنابراین از سازگارکننده‌ها از جمله KIT-6 برای بهبود سازگاری بین دو فاز استفاده شد. سازگارکننده‌ها به علت کاهش بهم‌پیوستگی<sup>۱</sup> و کاهش تنش بین سطحی می‌توانند موجب ریزتر شدن ریخت شناسی شوند و همچنین از طریق افزایش شکست قطره‌های بزرگ، موجب ریز شدن و باریک شدن ذرات پراکنده فاز قطره می‌شوند که باعث امتزاج‌پذیری ترکیبات پلیمری می‌شود [۱۸-۱۶]. هدف از این پژوهش افزایش امتزاج‌پذیری پلی‌لاکتیک اسید و پلی‌کاپرولاکتون با استفاده از نانو ذرات مزومتلخل KIT-6 بود. افزودن پلی‌کاپرولاکتون به پلی‌لاکتیک اسید سبب افزایش پایداری حرارتی و پاسخ مکانیکی PLA می‌شود. پلی‌کاپرولاکتون پلیمری نیمه بلوری و دارای زیست سازگاری مناسب با خواص چقرمگی خوب و مقاومت ضربه بالا است، که برای بهبود خواص پلی‌لاکتیک اسید از این پلیمر استفاده شد. طبق بررسی‌های صورت گرفته PCL و PLA امتزاج‌پذیری خوبی از خود نشان نداده که برای رفع این مشکل از ذرات سیلیکاتی مزوپروس<sup>۲</sup> (میان متخلخل) KIT-6 با ساختاری سه‌بعدی و همچنین دارای سطح مخصوص بالا به‌عنوان گزینه‌ای با خواص سازگار کنندگی بالا برای اولین بار استفاده شد که می‌تواند بر پیچیدگی آلیاژ مورد مطالعه افزوده و بسیاری از خواص مانند بلورینگی و امتزاج‌پذیری را تحت تأثیر قرار دهد. با توجه به اینکه پلی‌کاپرولاکتون استحکام مکانیکی پایین و ناپایداری در برابر عوامل جوی دارد، لذا محدودیت‌هایی در کاربرد گسترده این پلیمر ایجاد شده است که در صورت دستیابی به یک آلیاژ سازگار با پلی‌لاکتیک اسید، علاوه بر بهبود خاصیت شکننده PLA، باعث بهبود خواص PCL نیز خواهد شد که نویدبخش کاربرد گسترده در زمینه‌های مختلف برای نانو کامپوزیت‌های تهیه‌شده از این دو پلیمر است.

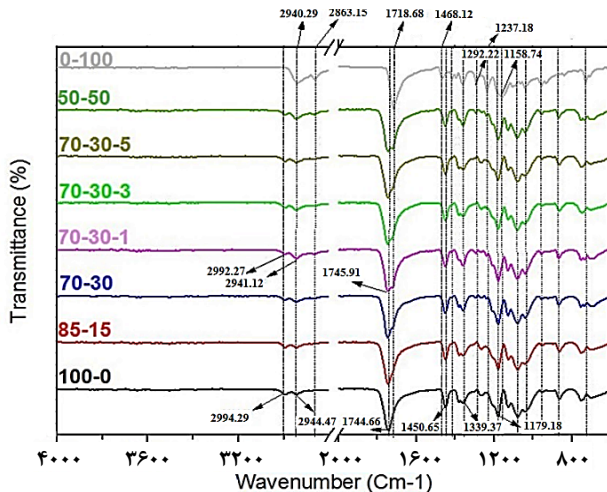
### بخش تجربی

#### مواد و دستگاه‌ها

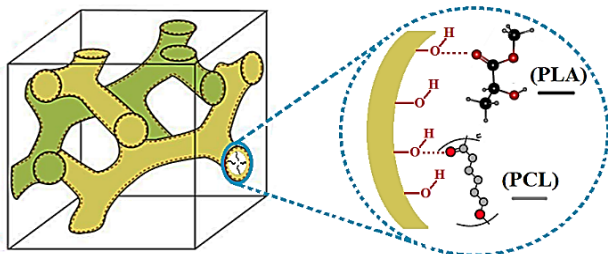
در این پژوهش از PLA با وزن مولکولی  $M_w \approx 60000$  g/mol (گرید A8052 از شرکت ناتوورک<sup>۳</sup> آمریکا، PCL با وزن مولکولی  $M_w \approx 80000$  شرکت سیگما-آلدریج<sup>۴</sup>، دی‌کلرو متان با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک<sup>۵</sup> و ذرات مزوپروس سیلیکاتی از شرکت ای‌سی‌اس متریبال<sup>۶</sup> آمریکا خریداری شد. طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

(۱) Coalescence  
(۳) Natureworks  
(۵) Merck  
(۷) Applicator

(۲) Mesoporous  
(۴) Sigma-Aldrich  
(۶) Acsmaterial



شکل ۱- طیف‌های FT-IR مربوط به PLA و PCL خالص، آلیاژها و نانو کامپوزیت‌های آن‌ها



شکل ۲- برهمکنش بین PLA، PCL و KIT-6 از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی

ارائه نداد که از این داده‌ها می‌توان نتیجه گرفت اختلاط اجزا آلیاژ و نانو کامپوزیت‌ها به‌طور مناسب انجام شده و هیچ نوع واکنش شیمیایی بین اجزا صورت نگرفته است و برهمکنش‌ها صرفاً از نوع فیزیکی بوده است [۲۳]. برای آلیاژ ۷۰/۳۰ شامل ۱، ۳ و ۵٪ وزنی از ذرات KIT-6، با افزایش مقدار KIT-6 شدت نوار جذبی در طول موج  $1718\text{ cm}^{-1}$  نیز کاهش می‌یابد که دلیل آن می‌تواند ناشی از برهمکنش بین پلیمرها و KIT-6 از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه‌های کربونیل باشد (شکل ۲) که در نهایت باعث کاهش شدت پیک در آن ناحیه می‌شود.

اندازه، شکل و ریخت شناسی و مکانیسم چقرمگی آلیاژ PLA/PCL/KIT-6 به‌وسیله میکروسکوپ نوری (OM) مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص شده است، قطرات موجود در آلیاژها مربوط به فاز PCL است. این قطرات که متعلق به ذرات کروی پخش شده از فاز PCL و در مقیاس بالاتر از  $5\text{ }\mu\text{m}$  هستند، بیانگر یک آلیاژ با برهمکنش بین سطحی و امتزاج‌پذیری بسیار ضعیف دو جزء هستند. با افزایش مقدار PCL در آلیاژ، ریخت شناسی سیستم شروع به تغییر حالت از قطره - ماتریس

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های تهیه شده با درصدهای مختلف PLA، PCL و KIT-6

کد نمونه‌ها	نسبت اجزاء		
	PLA (wt %)	PCL (wt %)	KIT-6 (wt %)
۱۰۰/۰	۱۰۰	۰	۰
۸۵/۱۵	۸۵	۱۵	۰
۷۰/۳۰	۷۰	۳۰	۰
۷۰/۳۰/۱	۶۹/۲۵	۲۹/۷۵	۱
۷۰/۳۰/۳	۶۷/۷۵	۲۹/۲۵	۳
۷۰/۳۰/۵	۶۷/۲۵	۲۷/۷۵	۵
۵۰/۵۰	۵۰	۵۰	۰
۰/۱۰۰	۰	۱۰۰	۰

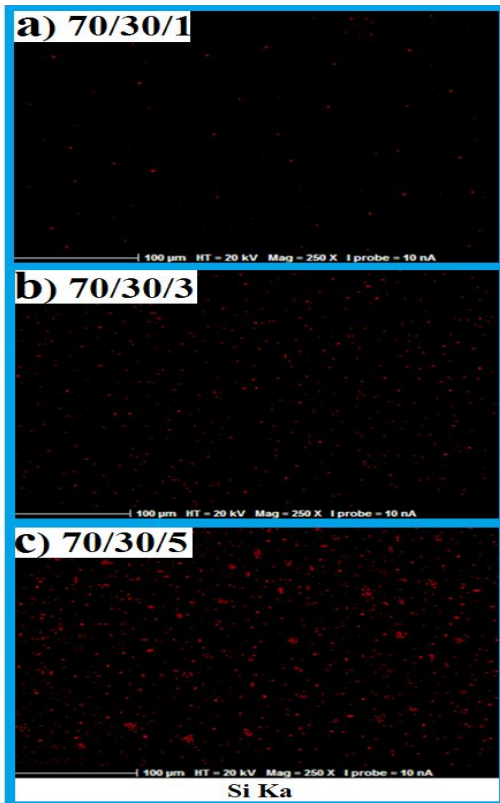
و شیشه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در آون تحت دمای  $50^\circ\text{C}$  قرار داده شد. ترکیبات و نسبت اجزاء نمونه‌های تهیه شده در جدول ۱ فهرست شده‌اند [۴ و ۱].

## نتیجه‌ها و بحث

### بررسی و شناسایی ساختار آلیاژ PLA/PCL/KIT-6

در این مطالعه، نمونه‌های آلیاژ PLA/PCL با KIT-6 و با نسبت‌های متفاوت با ریخته‌گری تهیه گردید. در این پژوهش، برای نخستین بار تأثیر استفاده از ذرات KIT-6 به‌عنوان نانو پرکننده در نانو کامپوزیت سه جزئی PLA/PCL/KIT-6 مورد بررسی قرار گرفت و نتایج با آزمون‌های مختلف مطالعه شد.

شناسایی ساختار شیمیایی و بررسی ریخت شناسی آلیاژ PLA/PCL/KIT-6 یک عامل مهم برای پیش‌بینی عملکرد آن‌ها است. بنابراین، در ابتدا ساختار آلیاژها با استفاده از FT-IR شناسایی گردید. طیف FT-IR مربوط به PLA و PCL خالص، آلیاژهای PLA/PCL و نانو کامپوزیت‌های PLA/PCL/KIT-6 در شکل ۱ نشان داده شده است. برای PCL پیک‌های جذبی در  $2940\text{ cm}^{-1}$  و  $2863\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن  $-\text{CH}_2-$  است. پیک جذبی تیز در ناحیه  $1718\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل است. ارتعاش کششی C-O و C-C در ساختار PCL در طول موج  $1292\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد و نوار جذبی در  $1237\text{ cm}^{-1}$  و  $1158\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن C-O-C است [۲۱-۲۲]. برای PLA نوار جذبی در  $2994\text{ cm}^{-1}$  و  $2941\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $-\text{CH}$  و نوار جذبی  $1745\text{ cm}^{-1}$  متعلق به گروه‌های کربونیل می‌باشد. ارتعاشات کششی مربوط به O-C-O و ارتعاشات مربوط به تغییر فرم متقارن و نامتقارن CH گروه‌های  $\text{CH}_3$  به ترتیب در محدوده  $1179\text{ cm}^{-1}$  و  $1339\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شدند. نتایج به‌دست آمده از آنالیز FT-IR پیک جدیدی در طیف نمونه‌ها

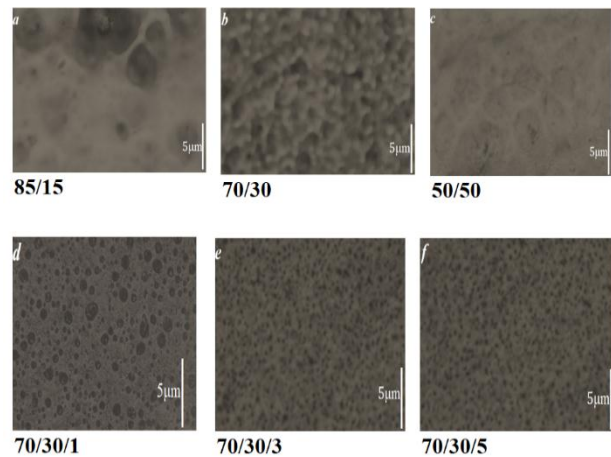


شکل ۴- طیف EDX، نکاشت عنصری Si مربوط به نمونه‌های نانو کامپوزیت‌ها.

نگاشت پراش انرژی پرتوایکس عنصر سیلیس در شکل ۴ نشان می‌دهد که کیفیت پخش شونده ذرات پرکننده با مقدار KIT-6 موجود در نانو کامپوزیت‌ها رابطه عکس دارد. آنالیز نگاشت عنصری، پخش و توزیع یکدست و مناسب پرکننده را برای نمونه ۷۰/۳۰/۱ و حتی ۷۰/۳۰/۳ نشان داد. برای نمونه ۷۰/۳۰/۵ یکدست بودن پخش ذرات به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته که احتمالاً به دلیل برهمکنش قوی‌تر پرکننده-پرکننده نسبت به پرکننده-پلیمر بوده و منجر به شکل‌گیری کلوخه‌هایی غیر یکدست شده که به طور اتفاقی در سطح نمونه پراکنده شده‌اند. رفتار مشابهی نیز برای نانو کامپوزیت‌های تهیه‌شده از ذرات سیلیکاتی مزوپروس گزارش شده است [۲۳].

#### محاسبه توزیع ذرات پرکننده در آلیاژ PLA/PCL/KIT-6

نحوه پخش ذرات پرکننده در فازها و محل قرارگیری آن‌ها از عوامل مهم در تعیین ریخت شناسی و سایر خواص نانو کامپوزیت‌ها است. با استفاده از پارامتر خیس شونده  $\omega_a$  [۲۴] توزیع انتخابی ذرات در آلیاژهای امتزاج‌ناپذیر قابل پیش‌بینی است [۲۴]. پارامتر خیس شونده برای نانو کامپوزیت PLA/PCL/KIT-6 از معادله ۱ قابل محاسبه است.



شکل ۳- تصاویر OM مربوط به نمونه‌های آنالیز شده با نسبت‌های مختلف: ۷۰/۳۰/۳ (e)، ۷۰/۳۰/۱ (d)، ۵۰/۵۰ (c)، ۷۰/۳۰ (b)، ۸۵/۱۵ (a) و ۷۰/۳۰/۵ (f).

به شبه - دو پیوسته<sup>۱</sup> کرد همچنین به علت پدیده انعقاد<sup>۲</sup> تعداد قطرات موجود در سیستم با افزایش PCL تا ۳۰٪ وزنی افزایش یافت و پس از آن ریخت شناسی دو فاز پیوسته مشاهده شد. برای نمونه ۷۰/۳۰ قطرات به صورت غیر هم‌شکل در ماتریس پخش شده‌اند و در نمونه ۵۰/۵۰ ریخت شناسی دو - پیوسته را می‌توان مشاهده کرد. این مشاهدات منطبق بر مطالعات انجام‌شده پیشین است [۲۳]. تأثیر افزودن KIT-6 بر تغییرات ریخت شناسی آلیاژ ۷۰/۳۰ در شکل ۲ (d,e,f) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزودن ذرات KIT-6 باعث شکسته شدن قطرات و کاهش قابل توجه اندازه قطرات فاز پراکنده در فاز پیوسته گردید و این تغییرات برای مقادیر ۳٪ و ۵٪ وزنی از KIT-6 بیشتر قابل مشاهده بود. همچنین یکنواخت شدن و غیرقابل تشخیص شدن فاز پراکنده PCL در سیستم به علت کاهش کشش سطحی دو جزء در نمونه‌های حاوی KIT-6 نسبت به نمونه‌های ۷۰/۳۰ را می‌توان به کنش بین سطحی<sup>۳</sup> پرکننده‌ها و پلیمر نسبت داد. به نظر می‌رسد KIT-6 به عنوان یک عامل سازگار کننده موجب بهبود سازگاری بین دو فاز شده است. قطرات ناپیوسته با مرزهای فازی آشکار در سطح نمونه ۸۵/۱۵ نشان‌دهنده ریخت شناسی قطره - ماتریس برای آلیاژ PLA/PCL است. در نمونه‌ها، جزء با درصد وزنی کمتر به شکل فاز قطره، و جزء با درصد وزنی بیشتر به شکل فاز پیوسته مشاهده شدند.

نحوه پخش عنصر سیلیس (Si) در نانو کامپوزیت PLA/PCL/KIT-6 با استفاده از نگاشت پراش انرژی پرتوایکس (EDX) انجام شد.

(۱) Quasi co-continuous

(۲) Interface action

(۳) Coalescence

(۴) Wetting parameter

جدول ۲- انرژی آزاد سطحی اجزاء نانو کامپوزیت

مواد	مجموع انرژی آزاد سطحی		بخش قطبی $\gamma^p$ (mN/m)	بخش غیر قطبی $\gamma^d$ (mN/m)	مرجع
	$\gamma$ (mN/m)				
PCL	۵۲/۳		۱۰/۲	۴۲/۱	[۱۹]
PLA	۴۱/۶		۱۰/۸	۳۰/۸	[۲۰]
KIT-6 (Hydrophobic Silica)	۳۲		۲	۳۰	[۲۱]

جدول ۳- تنش بین سطحی و ضریب ترشوندگی محاسبه شده بر اساس معادلات میانگین هارمونیک و هندسی

مواد	واکشش سطحی $\gamma_{12}$ (mN/m)		ضریب ترشوندگی $(\omega)$		پیش بینی محل قرارگیری
	معادله میانگین هارمونیک	معادله میانگین هندسی	معادله میانگین هارمونیک	معادله میانگین هندسی	
KIT6-PLA $\gamma$	۶/۱	۳/۵	-----	-----	-----
KIT6-PCL $\gamma$	۷/۵۴	۴/۱۹	-----	-----	-----
PLA-PCL $\gamma$	۱/۷۷	۰/۸۹	-----	-----	-----
PLA-PCL-KIT6 $\gamma$	-----	-----	۰/۸۴	۰/۷۸	سطح مشترک دو فاز

پخش می شوند، پیش بینی محل قرارگیری به کمک ضریب ترشوندگی نمی تواند معیار مناسبی برای پیش بینی محل قرارگیری ذرات باشد. مطابق با جدول ۳، واکشش سطحی بدست آمده برحسب هر دو معادله میانگین برای PLA و KIT-6 کمتر از تنش بین سطحی برای PCL و KIT-6 است و همچنین مقدار بدست آمده برای ضریب ترشوندگی از هر دو معادله عددی نزدیک تر به ۱- گزارش شده است. پس با توجه به موارد ذکر شده و همچنین مقادیر بدست آمده برای ضریب ترشوندگی، می توان به این نتیجه رسید که بخشی از ذرات KIT-6 علاوه بر سطح مشترک دو فاز، به صورت ترجیحی در فاز PLA قرار می گیرند.

#### بررسی پایداری حرارتی آلیاژ 6-KIT-6/PLA/PCL

پایداری گرمایی پلیمرها به وسیله آنالیز حرارتی TGA بررسی شد. شکل ۵ منحنی های TGA را برای پلیمرهای خالص، آلیاژها نشان می دهد. طبق نمودار نمونه های خالص تخریب یک مرحله ای و برای نمونه آلیاژهای PLA/PCL تخریب دومرحله ای از خود نشان می دهند. دمای تخریب PLA از محدوده  $273/1^\circ\text{C}$  شروع و در محدوده دمای  $327/5^\circ\text{C}$  به پایان می رسد و میزان جرم باقیمانده از نمونه ۲٪ از جرم اولیه بود. دمای تخریب PCL در دمای  $314/5^\circ\text{C}$  شروع و در دمای  $371^\circ\text{C}$  به پایان می رسد و مقدار جرم باقیمانده برای PCL حدود ۳ تا ۴٪ به دست آمد. با توجه به اینکه PLA دمای تخریب پایین تری دارد از پایداری حرارتی کمتری نسبت به PCL برخوردار است. همچنین در آلیاژها تخریب حرارتی اول مربوط به PLA و تخریب حرارتی دوم مربوط به PCL است که افزودن PCL به PLA موجب ارتقاء پایداری حرارتی PLA نسبت به نمونه خالص شد و بیان گر یک برهمکنش جزئی بین اجزاء آلیاژ است. با اضافه کردن PCL نمونه ها

$$\omega = \frac{\gamma_{KIT6-PLA} - \gamma_{KIT6-PCL}}{\gamma_{PLA-PCL}} \quad (1)$$

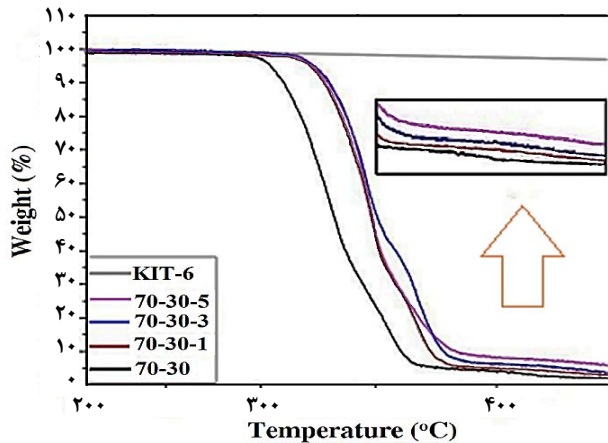
که در آن  $\gamma_{(KIT-6-PLA)}$ ،  $\gamma_{(KIT-6-PCL)}$  و  $\gamma_{(PLA-PCL)}$  به ترتیب بیانگر واکشش سطحی بین PLA و KIT-6، KIT-6 و PCL، و PLA و PCL است. اگر  $\omega < 1$  باشد ذرات KIT-6 در فاز PLA توزیع خواهند شد. اگر  $\omega > 1$  باشد، در فاز PLA توزیع خواهد شد و اگر  $1 < \omega < 1$  باشد آنگاه ذرات KIT-6 در سطح تماس دو جزء پلیمری قرار می گیرند. واکشش سطحی دو فاز به کمک انرژی آزاد سطحی اجزاء نانو کامپوزیت که شامل دو بخش قطبی و غیرقطبی است محاسبه می شود و از معادلات میانگین هارمونیک (معادله ۲) و میانگین هندسی (معادله ۳) قابل تخمین است.

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

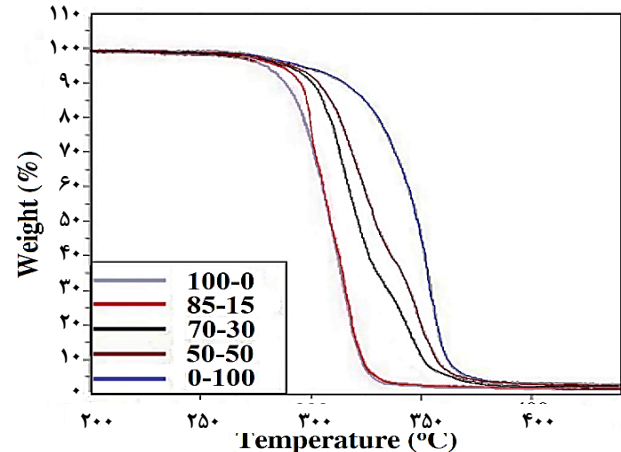
$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left( \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \right) \quad (3)$$

در این معادلات  $\gamma_1$  انرژی آزاد سطحی جزء اول،  $\gamma_2$  انرژی آزاد سطحی جزء دوم و  $\gamma^p$  و  $\gamma^d$  به ترتیب بیانگر بخش غیرقطبی و قطبی انرژی سطحی می باشند. مقادیر انرژی سطحی اجزاء نانو کامپوزیت بر اساس مراجع در جدول ۲ ارائه شده است.

مقادیر محاسبه شده برای واکشش بین سطحی اجزاء نانو کامپوزیت ۱۲۷، ضریب ترشوندگی و پیش بینی محل قرارگیری ذرات KIT-6 بر اساس معادلات ۱، ۲ و ۳ در جدول ۳ ارائه شده است. بر اساس مقادیر بدست آمده برای ضریب ترشوندگی، ذرات KIT-6 در سطح مشترک فاز PLA و PCL قرار می گیرند. در مواردی که ذرات پرکننده علاوه بر فصل مشترک در یکی از فازها



شکل ۶ - نمودار TGA نانو کامپوزیت‌ها PLA/PCL/KIT-6



شکل ۵ - نمودار TGA مربوط به آلیاژها و نمونه‌های خالص PLA و PCL

نشان می‌دهد که افزایش غلظت KIT-6 بیش از ۳٪ وزنی نمی‌تواند به‌طور مؤثری باعث بهبود عملکرد تخریب حرارتی نانو کامپوزیت‌های PLA/PCL/KIT-6 شود. ساختار منحصر به فرد سه‌بعدی KIT-6 می‌تواند یک لایه محافظ را برای زنجیره‌های پلیمری که در ساختار متخلخل آن نفوذ کرده‌اند را فراهم آورد و همچنین از طرف دیگر باعث محدود کردن توانایی تحرک زنجیره‌های اطراف خود شود و بنابراین باعث افزایش پایداری حرارتی زنجیره‌های پلیمری در طی فرآیند تخریب حرارتی می‌گردد. از طرف دیگر KIT-6 می‌تواند محصولات فرار ایجاد شده در یک فرآیند تخریب حرارتی را به دام انداخته و نفوذ آن‌ها به خارج از ماتریس مذاب را به تأخیر اندازد، در نتیجه دمای بالاتری برای آزادسازی آن‌ها مورد نیاز است [۲۵-۲۶]. در ادامه با افزایش دما میزان جرم باقیمانده از نمونه‌ها با افزایش میزان ذرات سیلیکاتی مزوپروس مقادیر بالاتری را نشان داد که برای نمونه حاوی ۵، ۳ و ۱٪ از ذرات KIT-6 به ترتیب میزان ۷، ۵/۶ و ۴٪ جرم باقیمانده برای نمونه‌های حاوی از ذرات سیلیکاتی مزوپروس به دست آمد. برای آلیاژ ۷۰/۳۰ میزان کمتری جرم باقیمانده نسبت به نانو کامپوزیت‌ها گزارش شد. افزایش جرم باقیمانده می‌تواند ناشی از دو دلیل باشد. دلیل اول KIT-6 از تخریب پیوسته ماتریس پلیمری جلوگیری کرده و از خروج مواد فرار از ماتریس جلوگیری می‌کند و دوم اینکه پایداری حرارتی ذاتی ذرات سیلیکاتی مزوپروس بالا است.

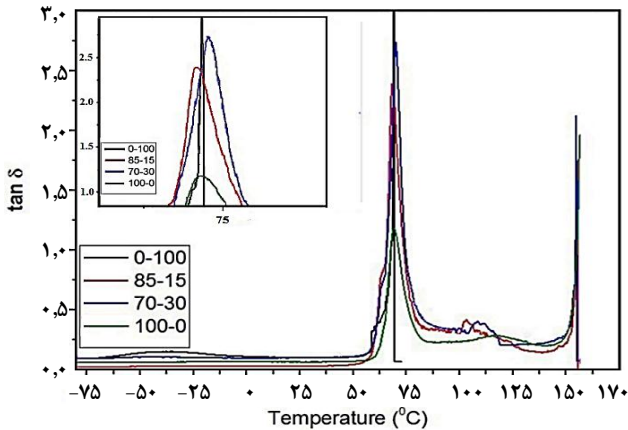
جدول ۴ دمای شروع تخریب<sup>۱</sup> و دمای حداکثر کاهش وزن<sup>۲</sup> از منحنی TGA مربوط به آلیاژهای PLA/PCL/KIT-6 را نشان می‌دهد. طبق جدول نمونه‌های خالص تخریب یک مرحله‌ای دارند و برای نمونه‌های آلیاژی تخریب دومرحله‌ای از خود نشان می‌دهند. در آلیاژها تخریب حرارتی مرحله اولیه به صورت تقریبی از

با افزایش پایداری حرارتی مواجه شدند به‌طور مثال برای نمونه ۸۵/۱۵ دمای شروع تخریب برای آلیاژ نسبت به PLA خالص به ۸ °C بالاتر افزایش یافت. همچنین نمونه‌های ۷۰/۳۰ و ۵۰/۵۰ نیز باعث افزایش دمای شروع تخریب بودند که برای نمونه حاوی ۳۰ درصد PCL با افزایش ۱۳ °C و برای نمونه حاوی ۵۰ درصد PCL، ۱۶ °C افزایش دمای شروع تخریب مشاهده شد [۲۴].

نمونه‌های ۷۰/۳۰ و ۵۰/۵۰ نیز دستخوش تغییرات در نقطه شروع تخریب بودند که برای نمونه حاوی ۳۰ درصد PCL با افزایش ۱۳ °C و برای نمونه حاوی ۵۰ درصد PCL ۱۶ °C افزایش دمای شروع تخریب مشاهده شد. همچنین میزان جرم باقیمانده نمونه‌ها با افزایش میزان PCL افزایش یافت به طوری که برای نمونه آلیاژ ۸۵/۱۵ میزان ۲/۷٪ جرم باقیمانده و به ترتیب ۳٪ و ۳/۹٪ جرم باقیمانده برای نمونه‌های ۷۰/۳۰ و ۵۰/۵۰ مشاهده شد. شکل ۶ منحنی‌های TGA آلیاژ ۷۰/۳۰ شامل ۱، ۳ و ۵٪ وزنی از ذرات KIT-6 و همچنین نمودار مربوط به ذرات KIT-6 را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن ۱٪ وزنی از سیلیکاتی مزوپروس به نمونه‌ها منحنی TGA به دماهای بالاتر منتقل شد که نشان‌دهنده سازگاری بیشتر اجزاء است.

با اضافه کردن ۱٪ وزنی از ذرات سیلیکاتی مزوپروس به آلیاژ ۷۰/۳۰ دمای شروع تخریب همه نمونه‌ها با افزایش حدود ۱۹ °C مواجه شد. با افزودن مقادیر ۳ و ۵٪ وزنی از ذرات KIT-6 دمای شروع تخریب نانو کامپوزیت‌ها نسبتاً ثابت ماند. در ادامه دمای تخریب مربوط به PCL برای نمونه شامل ۳٪ وزنی از KIT-6، افزایش دمایی حدود ۷ °C نسبت به دو نمونه ۱ و ۵٪ وزنی داشت که می‌تواند به دلیل پخش همگن‌تر ذرات سیلیکاتی در هر دو فاز از آلیاژ و امتزاج‌پذیری بهتر باشد. داده‌های به دست آمده از نمودار TGA

(۱) T<sub>onset</sub>(۲) T<sub>max</sub>



شکل ۷ - نمودار  $Tan\delta$  آلیاژهای PLA/PCL و نمونه‌های خالص

برای دمای انتقال شیشه‌ای PLA خالص در دمای  $69^\circ\text{C}$  نشان داده است. در منحنی آلیاژها هیچ پیک مشخصی مرتبط با دمای انتقال شیشه‌ای PCL مشاهده نشد که احتمالاً می‌تواند به علت غلظت پایین PCL در آلیاژها باشد. دو پیک تیز در دمای  $69/5^\circ\text{C}$  و  $156^\circ\text{C}$  مشاهده شد که مربوط به ذوب شدن بخش بلوری PCL و PLA خالص بوده است. به علت همپوشانی در دمای ذوب PCL و دمای انتقال شیشه‌ای PLA در آلیاژها، تشخیص پیک‌های مربوط به دو جزء در این محدوده دمایی سخت بود. با افزایش میزان PCL در نمونه،  $Tan(\delta)$  در مقادیر بالاتری مشاهده شد که مربوط به بخش‌های نرم PCL بود و این افزایش منجر به قابلیت جذب انرژی و ظرفیت اتلاف بیشتر می‌شود. داده‌های به‌دست‌آمده از شکل ۷ نشان می‌دهد که نمونه  $70/30$  مقدار بیشینه منحنی اتلاف را به دماهای بالاتری منتقل می‌کند. از طرفی با افزایش میزان PCL تا  $30\%$  وزنی، میزان بلورینگی آلیاژ افزایش می‌یابد. در این پژوهش، منحنی اتلاف نمونه  $70/30$  اندکی در دماهای بالاتری نیز مشاهده شد. برای PLA خالص یک قله در دمای  $117^\circ\text{C}$  مشاهده شد که مربوط به تحرکات ماکرومولکول و چرخش بلورهای این پلیمر بود که برای آلیاژها به علت وجود نواحی نرم مربوط به PCL در دماهای پایین‌تر حدود  $108^\circ\text{C}$  و  $103^\circ\text{C}$  به ترتیب برای نمونه حاوی  $30\%$  و  $15\%$  وزنی PCL با میزان اتلاف بیشتر مشاهده شد. دمای بالای چرخش بلورها برای نمونه آلیاژ حاوی  $30\%$  نسبت به نمونه حاوی  $15\%$  PCL، می‌تواند به علت افزایش میزان بلورینگی و ضخامت بلورهای آلیاژ با افزودن PCL تا حد  $30\%$  وزنی باشد [۲۷].

شکل ۸ منحنی‌های تانژانت اتلاف مربوط به نانو کامپوزیت‌های PLA/PCL/KIT-6 شامل مقادیر مختلف KIT-6 به‌عنوان تابعی از دما را نشان می‌دهد. طبق نمودار منحنی‌های مربوط به نانو کامپوزیت‌های حاوی ذرات مزوپروس نسبت به نمونه آلیاژ پلیمری اتلاف کمتری را نشان داده‌اند که به نسبت افزایش میزان KIT-6، بیشینه این منحنی

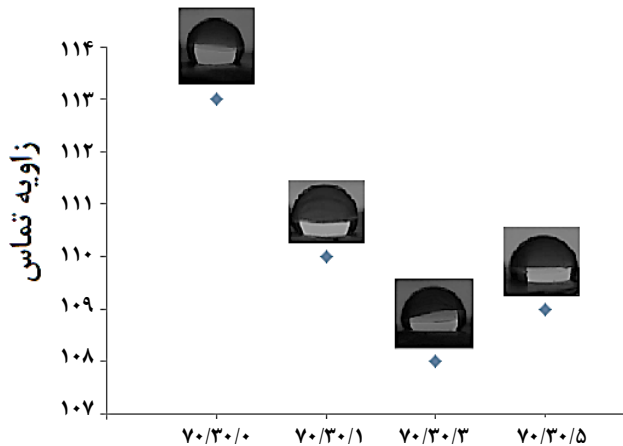
جدول ۴ - محدوده دمایی تخریب مربوط به آلیاژهای PLA/PCL/KIT-6 بدست آمده از آنالیز TGA

کد نمونه	$T_{onset,1}$	$T_{max,1}$	$T_{onset,2}$	$T_{max,2}$
۱۰۰/۰	۲۷۳/۱	۳۰۰/۳	-	-
۸۵/۱۵	۲۸۱	۳۰۱/۵	۳۲۲/۱	۳۲۶/۶
۷۰/۳۰	۲۸۶	۳۰۶/۵	۳۲۷/۷	۳۴۷/۷
۷۰/۳۰/۱	۳۰۵	۳۲۹/۵	۳۵۴	۳۶۸/۵
۷۰/۳۰/۳	۳۰۸	۳۳۱/۵	۳۵۴	۳۷۱
۷۰/۳۰/۵	۳۰۷	۳۳۳	۳۶۱	۳۷۳/۵
۵۰/۵۰	۲۸۹	۳۱۲	۳۳۶/۳	۳۵۲
۰/۱۰۰	۳۱۴/۵	۳۴۲/۵	-	-

دمای  $273$  تا  $361$  درجه سلسیوس مربوط به PLA و تخریب حرارتی دوم از دمای  $331$  تا  $390$  درجه سلسیوس مربوط به PCL است که افزودن PCL به PLA موجب ارتقاء پایداری حرارتی PLA نسبت به نمونه خالص شد. با اضافه کردن PCL نمونه‌ها با افزایش پایداری حرارتی مواجه شدند که برای نمونه حاوی  $30\%$  درصد PCL دمای شروع تخریب با افزایش  $13^\circ\text{C}$  و برای نمونه حاوی  $50\%$  درصد PCL،  $16^\circ\text{C}$  افزایش دمای شروع تخریب مشاهده شد. با اضافه کردن ذرات سیلیکاتی مزوپروس به آلیاژ  $70/30$  دمای شروع تخریب همه نمونه‌ها با افزایش تقریبی  $19^\circ\text{C}$  مواجه شد. همچنین دمای تخریب مربوط به PCL برای نمونه شامل  $3\%$  وزنی از KIT-6، دمای شروع تخریب برای PLA و PCL به ترتیب  $308$  و  $354$  درجه سلسیوس بود و حدود  $7^\circ\text{C}$  نسبت به دو نمونه  $1$  و  $5\%$  افزایش داشت که دمای شروع تخریب که می‌تواند به دلیل پخش همگن تر ذرات سیلیکاتی در هر دو فاز از آلیاژ و امتزاج‌پذیری بهتر باشد. داده‌های به‌دست‌آمده از نمودار TGA نشان می‌دهد که افزایش غلظت KIT-6 بیش از  $3\%$  وزنی نمی‌تواند به‌طور مؤثری باعث بهبود عملکرد تخریب حرارتی نانو کامپوزیت‌های PLA/PCL/KIT-6 شود. برای ترکیبات با  $3\%$  وزنی KIT-6 دمای حداکثر کاهش وزن در هر دو مرحله به بیشترین مقدار خود یعنی  $331$  و  $371$  درجه سلسیوس رسیده است که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بالاتر این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر بوده است.

#### آزمون دینامیکی - مکانیکی آلیاژ PLA/PCL/KIT-6

آزمون‌های دینامیکی - مکانیکی (DMTA) اطلاعات مفیدی در خصوص تغییرات رفتار دینامیکی نمونه‌های مورد مطالعه از ناحیه پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای تا دمای ذوب آن‌ها ارائه می‌نماید. شکل ۶،  $Tan(\delta)$  پلیمرهای خالص و آلیاژهای آن‌ها را به‌عنوان تابعی از دما نشان می‌دهد. مطابق با شکل ۶، PCL خالص یک پیک مرتبط با دمای انتقال شیشه‌ای را در دمای  $39^\circ\text{C}$  - و یک پیک

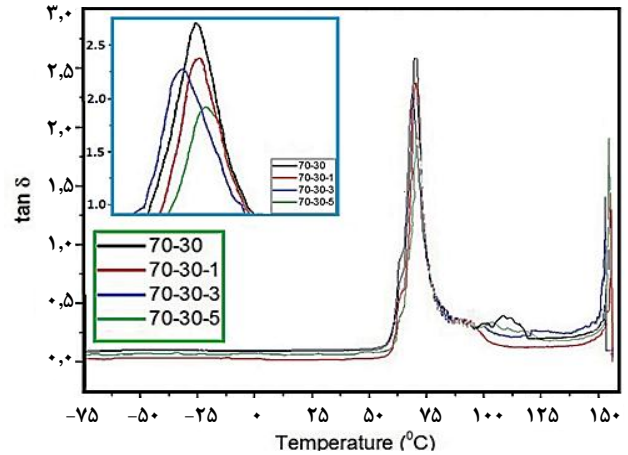


شکل ۹- زاویه تماس برای آلیاژ 70/30 شامل 0، 1، 3 و 5٪ وزنی از ذرات KIT-6

به دلیل خوشه‌ای نشدن و پراکنش بهتر ذرات سیلیکاتی نسبت به دو نمونه دیگر و امتزاج پذیری بهتر باشد.

### آزمون زاویه تماس با آب

خواص آبدوستی و زاویه تماس تأثیر زیادی بر عملکرد ترکیبات پلیمری دارد. شکل ۹ نتایج زاویه تماس برای آلیاژ 70/30 شامل 0، 1، 3 و 5٪ وزنی از ذرات KIT-6 را نشان می‌دهد. آبدوستی ارتباط نزدیکی با ریزساختار سطح ماده دارد و ترشوندگی سطح می‌تواند انرژی سطحی ماده را منعکس کند. افزودن ذرات KIT-6 به نمونه‌ها باعث کاهش زاویه تماس و در نتیجه افزایش خواص آبدوستی نمونه پلیمر می‌شود. علت افزایش خواص آبدوستی به وجود گروه‌های هیدروکسیل در سطح پوشش سیلیس نسبت داده شده است. این گروه‌های هیدروکسیل به آسانی پیوند هیدروژنی با آب را می‌پذیرند. زاویه آبدوستی برای نمونه 70/30 شامل 3٪ وزنی 108 به دست آمد. به صورت خلاصه، طبق نتایج به دست آمده از آنالیزهای DMA، OM، EDX و TGA نمونه 70/30/3 نسبت به نمونه‌های دیگر گزینه مناسب‌تری بود. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ نوری نشان می‌دهد که افزودن ذرات KIT-6 باعث شکسته شدن قطرات و کاهش قابل توجه اندازه قطرات فاز پراکنده در فاز پیوسته گردید و این تغییرات برای مقادیر 3٪ یکنواخت‌تر بود که می‌توان به کنش بین سطحی پرکننده‌ها و پلیمر نسبت داد. برای بررسی نحوه پخش KIT-6 در نمونه 70/30 از آنالیز نگاهت عنصری استفاده شد و تصاویر به دست آمده نشان می‌دهد نحوه پخش و توزیع KIT-6 در نمونه 70/30 حاوی 3٪ پرکننده نسبت به نمونه‌های حاوی 1٪ و 5٪ پرکننده وضعیت مناسب‌تری را نشان می‌دهد. در حالی که برای نمونه 70/30/5 یکدست بودن پخش ذرات به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته و منجر به شکل‌گیری کلوخه‌هایی غیر یکدست شده که به‌طور اتفاقی در سطح نمونه پراکنده شده‌اند



شکل ۸- نمودار Tan $\delta$  مربوط به نانو کامپوزیت‌های PLA/PCL/KIT-6

در مقادیر پایین‌تری ثبت شده است و همچنین قله مربوط به تحرکات ماکرومولکول‌ها و بلورهای PLA در مقادیر کمتری مشاهده شدند که می‌تواند به دلیل افزایش برهمکنش بین سطحی بین PLA و PCL و ممانعت از چرخش ماکرومولکول‌ها در حضور ذرات KIT-6 باشد [28-29]. همچنین برهمکنش‌های فیزیکی بین نانوذرات و حداقل بخشی از زنجیرهای پلیمری که به درون ساختار داخلی پیوسته KIT-6 نفوذ کرده‌اند یا سطح خارجی دیواره‌های آن را پوشانده‌اند و همچنین سختی ذاتی و اثر تقویت‌کنندگی ذرات مزوپروس KIT-6 نیز می‌تواند باعث کاهش توانایی تحرک زنجیرهای پلیمری شود [30]. در منحنی‌های Tan $\delta$  اتلاف برای نمونه‌های 1 و 5٪ وزنی به ترتیب حدود 2 و 4 °C به دماهای بالاتر منتقل شدند. زنجیرهای به دام افتاده در سطح مزوپروس KIT-6 توانایی تحرک آن‌ها کاهش پیدا کرده است و در نتیجه انرژی بیشتری را برای شروع حرکت کردن نیاز دارند [25]. برای نمونه حاوی 3٪ وزنی از ذرات KIT-6 منحنی Tan $\delta$  به دماهای پایین‌تر منتقل شده که این می‌تواند به دلیل پراکنش بهتر ذرات سیلیکاتی نسبت به دو نمونه دیگر و امتزاج‌پذیری بهتر باشد [31-32].

آزمون دینامیکی برای ترکیبات با درصد‌های متفاوت از PLA و PCL و همچنین افزودن KIT-6 به نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن میزان PCL در آلیاژ، بازه‌ی دمایی کاربردی نمونه‌ها را به مقدار نامحسوس کاهش داد و همچنین Tan( $\delta$ ) در مقادیر بالاتری مشاهده شد که مربوط به بخش‌های نرم PCL بود که این افزایش بیشینه منحنی Tan $\delta$ ، میزان جذب انرژی و اتلاف را افزایش داد. از طرف دیگر، افزودن KIT-6 به علت ساختار متخلخل خود باعث کاهشی به میزان جزئی در اتلاف نمونه‌ها شد. همچنین از بین نمونه‌های 1، 3 و 5 درصد نمونه حاوی 3٪ وزنی از ذرات KIT-6 منحنی Tan $\delta$  به دماهای پایین‌تر منتقل شده که این می‌تواند

آلیاژ و همچنین KIT-6 بر خواص حرارتی و رفتار دینامیکی - مکانیکی نمونه‌ها بررسی شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که اجزاء آلیاژ با یکدیگر به مقدار بسیار کمی امتزاج‌پذیر هستند که با افزودن KIT-6 به آلیاژها امتزاج‌پذیری به مقدار بسیار زیاد افزایش یافت. نتایج FT-IR نشان داد که تنها پیوند فیزیکی بین اجزاء آلیاژ و نانو کامپوزیت‌ها شکل گرفته و هیچ نوع پیوند شیمیایی جدیدی در طیف FTIR نمونه‌ها مشاهده نشد. داده‌های به‌دست‌آمده از آنالیز TGA نشان می‌دهد که با افزودن PCL در آلیاژ پایداری حرارتی به‌طور محسوسی افزایش می‌یابد. همچنین KIT-6 باعث افزایش پایداری حرارتی در نمونه‌ها شد و دمای تخریب حرارتی نانو کامپوزیت‌ها در مقایسه با آلیاژ پر نشده به دماهای بالاتر منتقل شد. نتایج آزمون دینامیکی مشخص کرد با افزودن میزان PCL در آلیاژ، بازه‌ی دمای کاربردی نمونه‌ها را به مقدار نامحسوس کاهش داد و با توجه به افزایش بیشینه منحنی  $\tan\delta$ ، میزان جذب انرژی و اتلاف افزایش یافت که می‌توان به این نانو کامپوزیت برای رفع ایراد شکننده بودن PLA امیدوار بود. از طرف دیگر، KIT-6 به علت ساختار متخلخل و سختی ذاتی خود باعث کاهشی به میزان جزئی در اتلاف نمونه‌ها شد.

### قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه صنعتی امیرکبیر صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳/۰۵/۱۴۰۲؛ تاریخ پذیرش: ۲۸/۱۲/۱۴۰۲

و با نتایج به‌دست‌آمده از تصاویر میکروسکوپ نوری مطابقت دارد. داده‌های به‌دست‌آمده از آنالیز TGA نیز خواص حرارتی نمونه ۷۰/۳۰/۳ را تأیید می‌کند. به دلیل بالا بودن دمای تخریب PCL افزودن آن به نمونه‌ها باعث بهبود خواص حرارتی نمونه‌ها گردید که نمونه ۷۰/۳۰ نسبت به نمونه‌های ۸۵/۱۵ و ۵۰/۵۰ افزایش دمای تخریب بیشتری مشاهده شد، همچنین افزودن KIT-6 موجب ارتقاء پایداری حرارتی نمونه‌ها شد که دلیل آن می‌تواند ایجاد پیوند هیدروژنی از طریق برهمکنش بین PLA، PCL و KIT-6 باشد. نمونه حاوی ۲٪ وزنی از KIT-6، افزایش دمای تخریب حدود  $7^{\circ}\text{C}$  نسبت به دو نمونه دیگر داشت که می‌تواند به دلیل پخش همگن‌تر ذرات سیلیکاتی و امتزاج‌پذیری بهتر باشد. منحنی‌های تانژانت اتلاف مربوط به نانو کامپوزیت‌های PLA/PCL/KIT-6 نیز با داده‌های به‌دست‌آمده از آنالیز TGA مطابقت دارد، در نمونه‌های حاوی ذرات KIT-6 اتلاف کمتری به دست آمد که به نسبت افزایش میزان KIT-6، بیشینه این منحنی در مقادیر پایین‌تری ثبت شده است که می‌تواند به دلیل افزایش برهمکنش بین سطحی بین PLA و PCL و محصور شدن آن و ممانعت از چرخش ماکرومولکول‌ها در حضور ذرات KIT-6 می‌شود و در نتیجه انرژی بیشتری را برای تحرک زنجیرهای پلیمری نیاز دارند.

### نتیجه‌گیری

آلیاژهای PLA/PCL با نسبت‌های مختلف و همچنین نانو کامپوزیت‌های آن‌ها شامل ۱، ۳ و ۵٪ وزنی از ذرات سیلیکاتی متخلخل KIT-6 با روش محلولی تهیه شدند و تأثیر نسبت اجزاء

### مراجع

- [1] Liu Y., Liu G, Li M., He C., [Synthesis characterization and hydrolytic degradation of polylactide/poly\( \$\epsilon\$ -caprolactone\)/nano-silica composites](#). *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, **54**(11): 813-818 (2017).
- [2] Correa-Pacheco ZN., Jiménez-Pérez JL., Sabino MA, Cruz-Orea A., Loaiza M., [Photothermal and morphological characterization of PLA/PCL polymer blends](#). *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, **120**: 1323-1329 (2015).
- [3] Chen Y., Geever L.M., Higginbotham CL., Devine D.M., [Analysis of the mechanical properties of solvent cast blends of PLA/PCL](#). *Appl. Mech. Mater.*, 679: 50-56 (2014).
- [4] Jeong H., Rho J., Shin J.Y., Lee D.Y, Hwang T., Kim K.J., [Mechanical properties and cytotoxicity of PLA/PCL films](#). *Biomed. Eng. Lett.*, **8**: 267 (2018).
- [5] Sessini V., Navarro-Baena I., Arrieta MP., Dominici F., López D., Torre L., Kenny J.M. , Dubois P. , Raquez J.-M. , 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).
- [6] Wachirahuttapong S., Thongpin C., 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).
- [7] Damonte G., Barsanti B., Pellis A., Guebitz GM., Monticelli O., [On the effective application of star-shaped polycaprolactones with different end functionalities to improve the properties of polylactic acid blend films](#). *Eur. Polym. J.*, **176**: 111402 (2022).
- [8] Aliotta L., Gigante V., Geerinck R., Coltelli MB., Lazzeri A., [Micromechanical analysis and fracture mechanics of Poly\(lactic acid\) \(PLA\)/Polycaprolactone \(PCL\) binary blends](#). *Polym. Test.*, **121**: 107984 (2023).
- [9] Chen Y., Zhao L., Pan H., Jia S, Han L., Dong L., [Impact of d-isomer content on the microstructure and mechanical properties of uniaxially pre-stretched poly\(lactic acid\)](#). *Polymer (Guildf.)*, **186**: 122022 (2020).
- [10] G. Engler L., Farias NC., S. Crespo J., Gately NM., Major I., Pezzoli R., Devine D.M., [Designing Sustainable Polymer Blends: Tailoring Mechanical Properties and Degradation Behaviour in PHB/PLA/PCL Blends in a Seawater Environment](#). *Polymers (Basel)*, **15(13)**: 2874 (2023).
- [11] Xiang S., Feng L., Bian X, Zhang B., Sun B., Liu Y., Li G., Chen X., [Toughening modification of PLLA with PCL in the presence of PCL-b-PLLA diblock copolymers as compatibilizer](#). *Polym. Adv. Technol.* **30(4)**: 963-972 (2019).
- [12] Sibeko MA., Saladino ML., Luyt AS., Caponetti E., [Morphology and properties of poly \(methyl methacrylate\)\(PMMA\) filled with mesoporous silica \(MCM-41\) prepared by melt compounding](#). *J. Mater. Sci.*, **51**: 3957-3970 (2016).
- [13] Fakhri V., Monem M., Sadeghi G., Khonakdar H., Goodarzi V., Karimpour N., [Impact of poly\( \$\epsilon\$ -caprolactone\) on the thermal, dynamic-mechanical and crystallization behavior of polyvinylidene fluoride/poly\( \$\epsilon\$ -caprolactone\) blends in the presence of KIT-6 mesoporous particles](#). *Polym. Adv. Technol.* **32(11)**: 4424-4439 (2021).
- [14] Urquijo J., Dagr eou S., Guerrica-Echevarria G., Eguiazabal JI., [Structure and properties of poly \(lactic acid\)/poly \(varepsilon-caprolactone\) nanocomposites with kinetically induced nanoclay location](#). *J. Appl. Polym. Sci.*, **133** (2016).
- [15] Fang H., Zhang L., Chen A., Wu F., [Improvement of Mechanical Property for PLA/TPU Blend by Adding PLA-TPU Copolymers Prepared via In Situ Ring-Opening Polymerization](#). *Polymers (Basel)*, **14** (2022).
- [16] Rytlewski P., Gohs U., Stepczyńska M., Malinowski R., Karasiewicz T., Moraczewski K., [Electron-induced structural changes in flax fiber reinforced PLA/PCL composites, analyzed using the rule of mixtures](#). *Ind. Crops Prod.*, **188**: 115587 (2022).
- [17] Gao H., Li J., Li Z., Li Y., Wang X., Jiang J., Li Q., [Enhancing interfacial interaction of immiscible PCL/PLA blends by in-situ crosslinking to improve the foamability](#). *Polym. Test.*, **124**: 108063 (2023).
- [18] Malinowski R., [Mechanical properties of PLA/PCL blends crosslinked by electron beam and TAIC additive](#). *Chem. Phys. Lett.*, **662**: 91-6 (2016).

- [19] Dinari M., Mohammadnezhad G., Nabiyan A., Preparation and characterization of nanocomposite materials based on polyamide-6 and modified ordered mesoporous silica KIT-6. *J. Appl. Polym. Sci.* **133** (2016).
- [20] Dinari M., Mohammadnezhad G., Soltani R., Fabrication of poly(methyl methacrylate)/silica KIT-6 nanocomposites via in situ polymerization approach and their application for removal of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution. *RSC Adv.*, **6**: 11419-29 (2016).
- [21] Hinestroza HP., Urena-Saborio H., Zurita F., de León AAG., Sundaram G., Sulbarán-Rangel B., Nanocellulose and Polycaprolactone Nanospun Composite Membranes and Their Potential for the Removal of Pollutants from Water. *Mol.* **25**: 683 (2020).
- [22] Hosseini Y., Emadi R., Kharaziha M., Doostmohammadi A., Reinforcement of electrospun poly( $\epsilon$ -caprolactone) scaffold using diopside nanopowder to promote biological and physical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**(6): (2017).
- [23] Sibeko MA., Saladino ML., Luyt AS, Caponetti E., Morphology and properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA) filled with mesoporous silica (MCM-41) prepared by melt compounding. *J. Mater. Sci.*, **51**: 3957-70 (2016).
- [24] Wu., *Polymer Interface and Adhesion-Routledge*. 2012.
- [25] Rao H., Giet S., Yang K, Wu X., Davies CHJ., The influence of processing parameters on aluminium alloy A357 manufactured by Selective Laser Melting. *Mater. Des.*, **109**: 33446 (2016).
- [26] Kiba S., Suzuki N., Okawauchi Y., Yamauchi Y., Prototype of low thermal expansion materials: Fabrication of mesoporous silica/polymer composites with densely filled polymer inside mesopore space. *Chem. - An Asian J.* **5**(9): 2100-2105 (2010).
- [27] López-Rodríguez N., López-Arraiza A., Meaurio E., Sarasua JR., Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends. *Polym. Eng. Sci.*, **46**: 1299-308 (2006).
- [28] Zhang FA., Song C., Yu CL., Effects of preparation methods on the property of PMMA/SBA-15 mesoporous silica composites. *J. Polym. Res.*, **18**: 1757-64 (2011).
- [29] Niu X., Pei WY., Ma JC., Yang J., Ma JF., Simultaneous electrochemical detection of gallic acid and uric acid with p-tert-butylcalix[4]arene-based coordination polymer/mesoporous carbon composite. *Microchim. Acta*, **189**: 1-9 (2022).
- [30] Tighilt FZ., Belhousse S., Rahal A., Hamdani K, Belhaneche N., Sam S., Lasmi K., Mesoporous Silicon/Polypyrrole Based Structures for Paranitrophenol Sensing. *Silicon*, **14**: 4149-4155 (2022).
- [31] Wang N., Gao N., Fang Q, Chen E., Compatibilizing effect of mesoporous fillers on the mechanical properties and morphology of polypropylene and polystyrene blend. *Mater. Des.*, **32**: 1222-8 (2011).
- [32] Wang L., Liu M., Yang F., Wu T., Rao W., Liu Y., Wei C., Yu C., Comparative Study on the Structure, Mechanical, Thermal, and Tribological Properties of PF Composites Reinforced by Different Kinds of Mesoporous Silicas. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **31**: 2939-2948 (2021).