



تهیه و بررسی خواص مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی ترموپلاستیک الاستومر نانوکامپوزیت بر پایه PLA/NR/Graphene

طاها صادقی، قاسم نادری*، میرحمیدرضا قریشی، محمدرضا پرن

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده

در این مقاله ترموپلاستیک الاستومر نانوکامپوزیت های بر پایه PLA/NR/Graphene به وسیله آمیزه سازی مذاب تهیه شدند و خواص رئولوژیکی، حرارتی و مکانیکی آنها مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور به میزان ثابتی از NR، PLA و همچنین سازگارکننده ENR مقادیر مختلف نانو ذره گرافن اضافه گردید. نتایج حاصل حاکی از بهبود خواص مورد ارزیابی قرار گرفته بود که در ادامه به بررسی این خواص پرداخته می شود.

واژه های کلیدی: پلی لاکتیک اسید، گرافن، لاستیک طبیعی، زیست تخریب پذیری

مقدمه

در سال های اخیر، با در نظر گرفتن اثر قابل توجه پلیمرهای زیست تخریب پذیر به دست آمده از منابع تجدید پذیر روی محیط زیست، این پلیمرها علائق را به سمت خود جلب کرده اند. به منظور حل مشکلات به وجود آمده از زباله های پلاستیکی در محیط زیست، استفاده از این پلیمرهای زیستی راه حل مناسبی است. از بین تمام پلیمرهای تجاری زیستی، پلی لاکتیک اسید گزینه قابل اتکائی در خصوص جایگزینی پلیمرهای بر پایه نفت به دلیل زیست سازگاری بالا، قیمت مناسب، استحکام و مدول بالا می باشد. همچنین به دست آمدن PLA از منابع تجدید پذیری مانند شکر، سیب زمینی، ذرت، نیشکر، چغندر و ... یکی دیگر از مزیت های این پلیمر می باشد. علی رغم شکنندگی ذاتی این ماده، استفاده از آن در کاربردهای گسترده اشکال عمده ای به وجود می آورد. [1], [2]

لاستیک طبیعی (NR) منبع تجدید پذیر دیگری می باشد که از شیره درخت هوا مشتق می شود. خواص بسیار خوب این لاستیک از جمله انعطاف پذیری، چقرمگی عالی، قیمت پایین و زیست تخریب پذیری باعث شده تا آن را به ماده ای مناسب جهت بهبود شکنندگی PLA تبدیل کند. [3] اضافه کردن NR به PLA باعث کاهش دمای تخریب پذیری، کاهش استحکام و مدول کششی PLA می شود. همچنین ازدیاد طول تا نقطه پارگی ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. به همین منظور در این تحقیق از نانو ذره گرافن برای بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی ترموپلاستیک الاستومر PLA/NR استفاده می شود.



تجربی

مواد

پلی لاکتیک اسید (PLA) REVODE L130 از شرکت HISUN چین تهیه شد. لاستیک طبیعی (NR) از نوع SMR20 از شرکت ایران شیمی خریداری شد. لاستیک طبیعی اپوکسیدایز شده ENR از FELDA کانادا و همچنین نانو ذره گرافن از US nano آمریکا تهیه گردید.

طریقه آماده سازی نمونه

برای رسیدن به بهترین خواص از نمونه ها پلی لاکتیک اسید و گرافن به مدت ۱۲ ساعت در آون خلا واقع در پژوهشگاه پلیمر در دمای ۴۰°C و ۶۰°C به منظور خارج سازی رطوبت قرار داده شدند. سپس ابتدا PLA به مدت ۳ دقیقه درون میکسر داخلی تحت تنش قرار گرفت سپس گرافن به مدت ۲ دقیقه با پلیمر مخلوط شد و پس از آن به سیستم، NR و ENR اضافه گشت و عمل اختلاط به مدت ۵ دقیقه ادامه یافت تا گشتاور ثابت شود. سرعت و دمای اختلاط به ترتیب روی ۶۰rpm و ۱۹۰°C تنظیم گردید. در نهایت به منظور آماده سازی نمونه ها برای آزمون های مورد نظر از دستگاه پرس گرم که روی ۲۱۰°C تنظیم شده بود استفاده شد. از سازگار کننده ENR به دلیل ایجاد سازگاری بین PLA و NR که قطبی و ناقطبی هستند استفاده گردید. ترکیب درصد نمونه ها در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱

ترکیب درصد آمیزه بر حسب phr

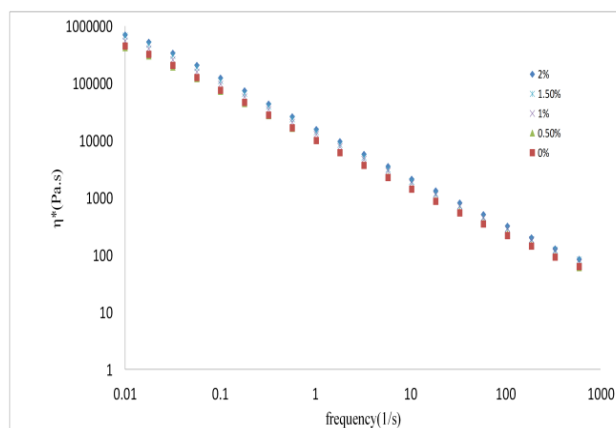
Sample	1	2	3	4	5
PLA	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰
NR	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰
ENR	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	20
Graphen	۰	۰,۵	۱	۱,۵	۲

نتایج و بحث

رئولوژی

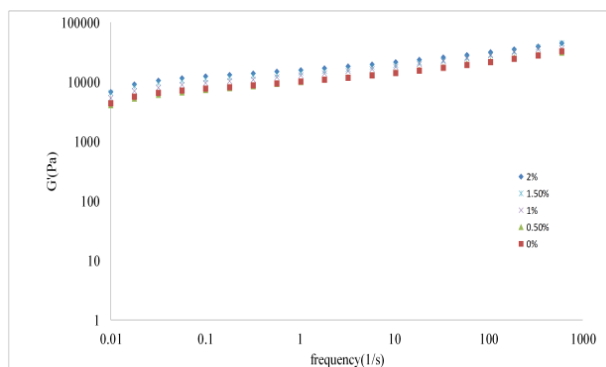
رفتار رئولوژیکی سیستم های چندفازی متاثر از مورفولوژی، ترکیب درصد، ویسکوزیته، الاستیسیته، تنش بین سطحی و میزان برهمکنش مواد می باشد. [4]

اثر میزان گرافن روی تغییرات ویسکوزیته اختلاط η^* با فرکانس در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشاهده می شود، با افزایش میزان گرافن ویسکوزیته مختلط سیستم افزایش یافت و میزان رقیق شوندگی آمیزه نیز بیشتر شد که بیان گر افزایش الاستیسیته مذاب و رفتار سودوپلاستیک نمونه با افزایش میزان گرافن در سیستم می باشد.



شکل ۱- اثر گرافن روی تغییرات ویسکوزیته مختلط نمونه ها بر حسب فرکانس

روند مشابهی در مدول ذخیره دینامیک G' بخصوص در فرکانس پایین مشاهده شد (شکل ۲). با افزایش میزان گرافن، مدول ذخیره بخصوص در فرکانس پایین، افزایش یافت. افزایش در الاستیسیته سیستم می تواند به دلیل آسایش شکل مشتق شده از تنش بین سطحی سیستم باشد. همچنین بیانگر افزایش الاستیسیته سیستم به میزان کم می باشد.

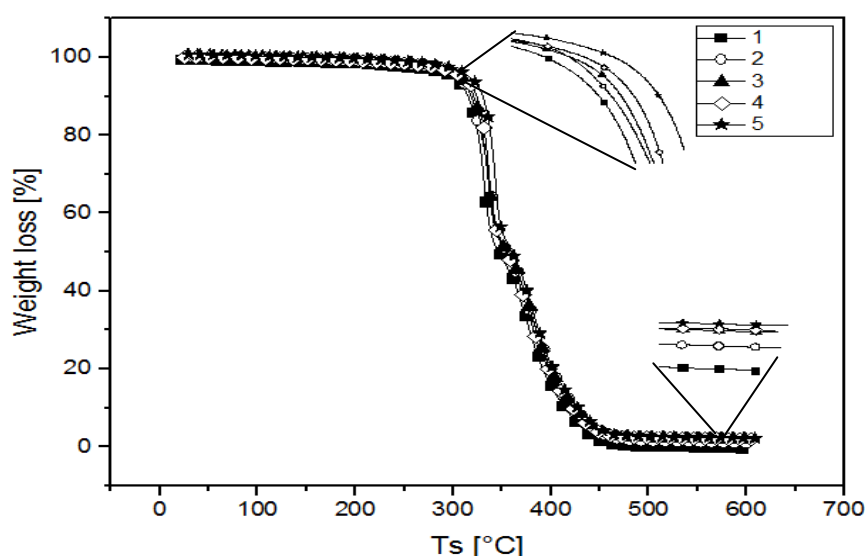


شکل ۲- اثر گرافن روی تغییرات مدول ذخیره نمونه ها بر حسب فرکانس

خواص حرارتی

آزمون TGA به منظور بررسی منحنی تخریب گرمایی نمونه نانو کامپوزیت ترموپلاستیک الاستومر پخت شده PLA/NR که تحت اتمسفر نیتروژن و با سرعت $10^\circ \text{C min}^{-1}$ توسط دستگاه آنالیز حرارتی واقع در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران گرفته شده، انجام شد. در این آزمون، T_{onset} دمای تخریب ۱۰٪ وزنی نمونه نانو کامپوزیت ترموپلاستیک پخت شده و T_f دمایی است که در آن حداکثر میزان تخریب در پلیمر اتفاق می افتد. همانطور که مشاهده می شود با توجه به شکل شماره ۳ هر پنج نمونه در بازه دمایی ۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد تخریب گرمایی از خود نشان می دهند که به دلیل از بین رفتن زنجیرهای پلی لاکتیک اسید و لاستیک می باشد. توجه به نمودار با افزودن گرافن دمای شروع تخریب پلیمر به دماهای بالاتر شیفت پیدا می کند. به طور مثال با افزودن ۲٪ وزنی نانو ذره گرافن به نمونه ۵ دمای شروع تخریب از ۳۰۳ درجه به ۳۱۸ درجه سانتی گراد افزایش می یابد. همچنین با افزودن نانو

ذره گرافن و با توجه به شیب نمودارها در ناحیه افت که مربوط به شروع تخریب نمونه است، شیب نمودار کاهش می یابد. این کاهش شیب نشان دهنده افت سرعت شروع تخریب پلیمر می باشد. دلیل این امر این است که نانو ذرات گرافن به صورت یک مانع فیزیکی که مانع از نفوذ مولکول های گازی کوچک در طول تخریب گرمایی می شود، عمل می کنند. هرچه میزان پخش نانو ذرات بیشتر باشد پایداری حرارتی نانو کامپوزیت افزایش می یابد. با ایجاد برهمکنش بین ماتریس پلیمری و نانو صفحات گرافن در سطح مشترک، حرکت زنجیرهای فاز ماتریس در نزدیک سطح مشترک محدود می شود. هرچه نسبت منظر گرافن بالاتر باشد پایداری حرارتی بالاتر و نفوذ مولکول های گازی کمتر می شود. همچنین حضور نانو گرافن باعث افزایش جرم باقی مانده نانو کامپوزیت به صورت دوده می شود. [6], [5] نتایج حاصل از آزمون TGA در جدول ۲ آمده است.



شکل ۳- نمودار حاصل از آزمون TGA

جدول ۲ نتایج حاصل از آزمون TGA

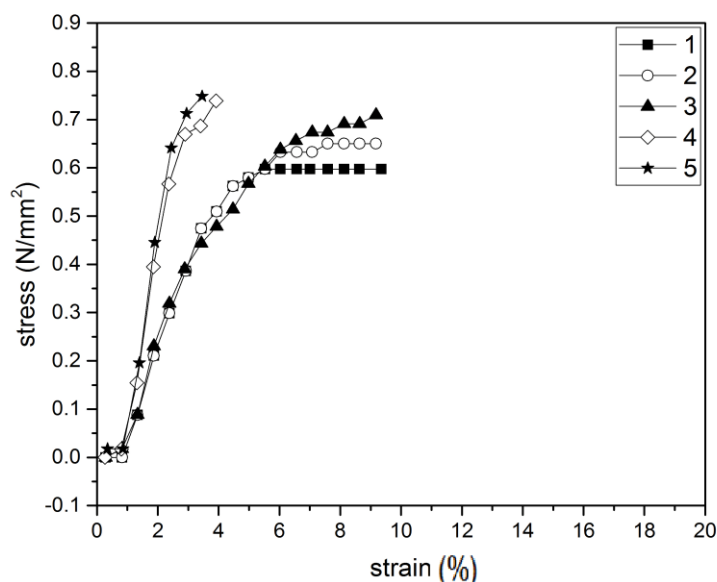
Sample	$T_{onset}(^{\circ}C)$	$T_f(^{\circ}C)$
۱	۳۱۸,۲	489.563
۲	۳۲۰,۴	492.23
۳	۳۲۲,۱۷	493.82
۴	۳۲۴,۱۵	495.01
۵	۳۲۵,۰۲	498.437

خواص مکانیکی

در این بخش خواص مکانیکی نانو کامپوزیت ترموپلاستیک الاستومر PLA/NR مورد بررسی قرار گرفته اند. شکل شماره ۴ تاثیر میزان گرافن بر نمودار تنش- کرنش را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود مدول کششی و استحکام کششی با افزایش مقدار گرافن افزایش یافته. با افزودن گرافن در نمونه ۵ به میزان ۲٪ مدول نمونه در مقایسه با نمونه بدون گرافن حدود ۲,۵ مرتبه افزایش یافته و به میزان $0,48 \text{ Mpa}$ رسیده. حضور نانو ذرات باعث بالا رفتن استحکام کششی نمونه پلیمری شده

است که علت آن خواص درونی و ساختار نانو گرافن و همچنین وجود برهمکنش هایی بین صفحات نانو گرافن و ماتریس پلیمری که باعث افزایش تنش بین سطحی و کاهش سایز ذرات پخش شده در ماتریس پلیمری می شود [7].

ازدیاد طول در نقطه شکست با افزایش میزان نانو ذره گرافن کاهش یافته است. به عنوان مثال در نمونه P50/N50 با افزودن ۲٪ گرافن مقدار ازدیاد طول در نقطه شکست حدود ۶۳٪ کاهش یافته که به دلیل ایجاد برهمکنش بین صفحات نانو ذرات و ماتریس پلیمری و ساختار لایه ای نانوذرات گرافن که به انتقال تنش کمک می کند و حرکت سگمنت های زنجیرهای پلیمری و همچنین زمان آسایش زنجیرهای پلیمر را محدود می کند و باعث ایجاد نقاط تمرکز تنش در نمونه می شود. که در نهایت باعث ایجاد شبکه پلیمری سفت تر می شود که تمایل به شکست تحت تغییر طول های کمتر دارد. در خصوص افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست در نمونه ۱ نسبت به نمونه PLA خالص با توجه به جدول شماره ۳ می توان گفت که اضافه کردن بخش های نرم لاستیکی به بخش های سخت پلی لاکتیک اسید که ازدیاد طول در نقطه شکست بالاتری نسبت به ماتریس ترموپلاستیک دارد باعث افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست می شود. [8]



شکل ۴- تاثیر گرافن بر خواص مکانیکی

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون کشش

Composition	Stress(MPa)	Strain(%)	Modulus(MPa)
۱	۰,۵۹	۹,۳۴۸	.18
۲	۰,۶۵	۹,۱۷۴۸	.201
۳	۰,۷۰	۹,۱۷۴۴	.262
۴	۰,۷۳	۳,۹۱۷۶	.445
۵	.748	۳,۴۵۷۶	.493



نتیجه گیری

در این مطالعه آمیزه های PLA و NR تهیه گردیدند و به منظور بهبود خواص این آمیزه از نانوذرات گرافن به همراه سازگار کننده ENR استفاده شد. و خواص مکانیکی، حرارتی و رفتار رئولوژیکی آمیزه ها مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاکی از افزایش استحکام مکانیکی، بالا رفتن میزان پایداری حرارتی با پخش بهتر گرافن در نمونه پلیمری، افزایش ویسکوزیته، الاستیسیته و رفتار سودوپلاستیک نمونه ها بود.

مراجع

- [1] P. Taylor, K. S. Anderson, K. M. Schreck, and M. A. Hillmyer, "Toughening Polylactide," no. March 2013, pp. 37–41.
- [2] I. Armentano, N. Bitinis, E. Fortunati, S. Mattioli, N. Rescignano, R. Verdejo, M. A. Lopez-manchado, and J. M. Kenny, "Progress in Polymer Science Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1720–1747, 2013.
- [3] J. Bras, M. L. Hassan, C. Bruzesse, E. A. Hassan, N. A. El-wakil, and A. Dufresne, "Mechanical , barrier , and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites," *Ind. Crop. Prod.*, vol. 32, no. 3, pp. 627–633, 2010.
- [4] H. S. Jeon, A. I. Nakatani, C. C. Han, and R. H. Colby, "Melt Rheology of Lower Critical Solution Temperature Polybutadiene / Polyisoprene Blends," pp. 9732–9739, 2000.
- [5] P. Taylor, M. Andideh, G. Naderi, M. Hamid, R. Ghoreishy, S. Soltani, M. Andideh, G. Naderi, M. Hamid, and R. Ghoreishy, "Polymer-Plastics Technology and Engineering Nanocomposites Based on NR / SBR : Effects of Nanoclay and Short Nylon Fibers on the Cure Characteristics and Thermal Properties Nanocomposites Based on NR / SBR : Effects of Nanoclay and Short Nylon Fibers on the Cure Characteristics and Thermal Properties," no. December 2014, pp. 37–41, 2013.
- [6] J. A. Razak, S. Haji, A. Chantara, and T. Ratnam, "Effects of poly (ethyleneimine) adsorption on graphene nanoplatelets to the properties of NR / EPDM rubber blend nanocomposites," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 19, pp. 6365–6381, 2015.
- [7] E. Taghizadeh, G. Naderi, and M. Razavi-nouri, "Effects of organoclay on the mechanical properties and microstructure of PA6 / ECO blend," vol. 30, pp. 327–334, 2011.
- [8] G. Naderi, M. Hamid, R. Ghoreishy, and M. Moradi, "Effect of Modified Single-Wall Carbon Nanotubes on Mechanical and Morphological Properties of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on (Polyamide 6)/(Acrylonitrile Butadiene Rubber)," no. Polyamide 6, 2014.

