

واژه‌های کلیدی:

پلی لاکتیک اسید
استحکام ضربه
آلیاژ

بهبود استحکام ضربه و چقرمگی پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر پلی لاکتیک اسید به روش آلیاژسازی با دیگر پلیمرها

جعفر خادمزاده یگانه*

قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

پلیمرها به دلیل قابلیت‌های فراوان و قیمت ارزان به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلیمرها در محصولات مختلف، از وسایل و ابزارهای پیش‌پا افتاده و روزمره تا وسایل فوق‌پیشرفته و راهبردی، کاربرد دارند. امروزه زیاله‌های پلیمری یکی از بزرگ‌ترین معضلات زیست‌محیطی را در جهان امروز بوجود آورده‌اند که گریبان‌گیر بشریت شده است. اکثر پلیمرهای معمول در بازار غیرقابل بازگشت به محیط هستند و تجزیه آن‌ها و برگشت به محیط چند هزار سال طول می‌کشد. به منظور رفع این مشکل، محققان علوم زیستی در پی تولید پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر از منابع تجدیدشونده مانند گیاهان هستند. پلی لاکتیک اسید (PLA) به عنوان یکی از شناخته‌شده‌ترین مواد زیست‌تخریب‌پذیر مطرح است که از مواد مصرفی ۱۰۰٪ تجدیدپذیر تولید می‌شود. متأسفانه این پلیمر، شکننده بوده، استحکام ضربه پایینی دارد. یکی از موثرترین روش‌ها برای غلبه بر این مشکل، آلیاژ کردن PLA با دیگر پلیمرها است. در این پژوهش موثرترین و پرکاربردترین گرمانرم‌هایی که برای چقرمه‌سازی و افزایش استحکام ضربه PLA استفاده شده معرفی و آلیاژهای آن‌ها بررسی شده است. تأثیر نانو ذرات بر خواص این آلیاژها نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

khademzadeh@qut.ac.ir

۱ مقدمه

امروزه پلاستیک‌ها به عنوان ماده سنتزی و مصنوعی نقش بسیار مهمی در تولیدات صنایع مختلف ایفا می‌کنند. خواص منحصر به فرد و بسیار خوب پلاستیک‌ها و نیز آلیاژهای آن‌ها باعث شده که جایگزین بسیار مناسبی برای فلزات، چوب، شیشه و لاستیک‌ها در کاربردهای مختلف باشند. از سوی دیگر، کاربردهای وسیع و تولیدات روز افزون پلاستیک‌ها سبب مشکلات عمده از نظر زیست‌محیطی شده به گونه‌ای که پلاستیک‌ها به عنوان یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست از طرف سازمان جهانی محیط‌زیست معرفی شده‌اند. آلودگی زیست‌محیطی حاصل از این محصولات ناشی از ماندگاری و عدم تجزیه این پلاستیک‌ها در محیط به مدت ۳۰۰ الی ۴۰۰ سال است. پلاستیک‌های مصنوعی توسط موجودات زنده و ذره‌بینی، قابل مصرف و تجزیه نبوده و به مدت طولانی به همان شکل در محیط پایدار می‌مانند [۱].

در طول چند دهه اخیر و با توجه به مسائل زیست‌محیطی و نیز به دلیل محدود بودن منابع نفتی، صنایع پلاستیک تشویق به مصرف پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر (تجزیه‌پذیر) شده‌اند. پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر به دلیل این‌که طی مدت زمانی حداکثر تا چند سال تجزیه و تفکیک شده، به چرخه محیط زیست باز می‌گردند، جایگزین مناسبی برای پلاستیک‌های معمولی هستند. پلی‌لاکتیک‌اسید (PLA) به عنوان یکی از شناخته‌شده‌ترین مواد زیست‌تخریب‌پذیر مطرح است که از مواد مصرفی ۱۰٪ تجدیدپذیر تولید می‌شود. پلی‌لاکتیک‌اسید به سهولت با فرایند آب‌کافت، در شرایط مناسب، به طور کامل تخریب و تجزیه شده و سپس به کود تبدیل می‌شود [۲]. در صنعت، اسیدلاکتیک را با گرم کردن و تخمیر کربوهیدرات‌هایی مانند ساکاروز، ملاس چغندر و ملاس نیشکر یا از نشاسته‌های گوناگون تولید می‌کنند و در ادامه به روش شیمیایی به پلی‌لاکتیک‌اسید تبدیل می‌شود. پلیمر PLA شفافیت و مدول کشسانی زیادی دارد و می‌توان آن را به دلیل گرمانرم بودن همانند پلاستیک‌های مرسوم، فراوری کرد. با وجود این خواص قابل توجه، این پلیمر شکننده بوده و دارای استحکام ضربه پائینی است که تا حدودی کاربردهای PLA را محدود می‌کند [۳].

از موثرترین روش‌ها برای غلبه بر این مشکل، آلیاژ کردن PLA با پلیمرهای چقرمه در حضور سازگارکننده

است. سازگارکننده‌ها به دلیل کاهش به هم پیوستگی (Coalescence) و کاهش تنش بین سطحی می‌توانند موجب ریزتر شدن ریخت‌شناسی شوند و همچنین از طریق افزایش شکست قطره‌های بزرگ، موجب ریزتر شدن و باریک شدن توزیع ذرات پراکنده می‌شوند. سازگارکننده همچنین باعث افزایش چسبندگی بین فازها می‌شود. مشاهده شده است که افزودن نانو ذرات به آمیزه‌های PLA با دیگر ترموپلاستیک‌ها به طور قابل توجهی باعث بهبود خواص مکانیکی آمیزه می‌شود.

در این پژوهش موثرترین و پرکاربردترین ترموپلاستیک‌هایی که برای چقرمه‌سازی و افزایش استحکام ضربه PLA استفاده شده معرفی و آلیاژهای آن‌ها بررسی شده است. تأثیر نانو ذرات بر خواص این آلیاژها نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

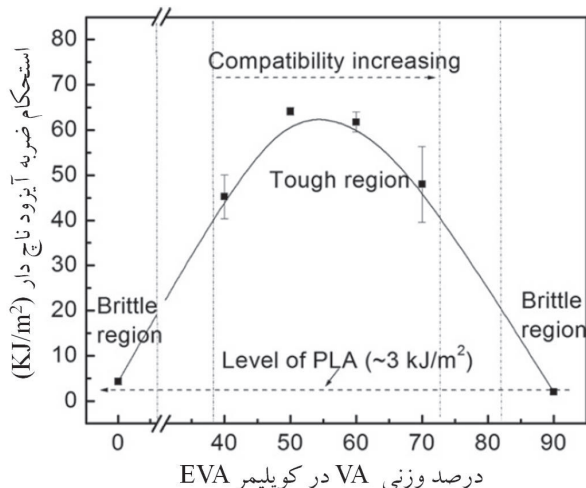
۲ آلیاژهای پلیمر PLA

۲-۱ آمیزه PLA/EVA

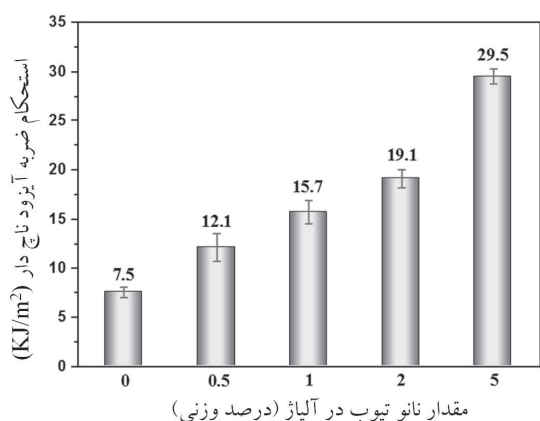
اتیلن‌وینیل‌استات (EVA) کوپلیمر اتیلن و وینیل‌استات (VA) است که بسته به خواص مورد نظر معمولاً میزان وینیل‌استات در آن بین ۱۰ الی ۴۰ درصد است. این ماده، پلیمری است که از نظر نرمی و انعطاف‌پذیری مانند الاستومرها بوده ولی از نظر قابلیت فرآوری مشابه مواد ترموپلاستیک است. EVA در بسیاری از کاربردهای الکتریکی قابل رقابت با مواد لاستیکی و وینیلی است. علاوه بر این به دلیل ویژگی‌هایی همچون وزن کم، نداشتن بوی زیاد، شکل‌پذیری در قالب، شفافیت و قیمت پایین‌تر در مقایسه با لاستیک طبیعی کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده است. برای بهبود خواص ضربه و افزایش چقرمگی پلیمرهای دیگر از جمله پلیمر PLA می‌توان آن‌ها را با کوپلیمر EVA آلیاژ کرد [۴و ۵].

عامل کنترل‌کننده در تعیین سازگاری بین EVA و PLA و در نتیجه خواص نهایی آلیاژ آن‌ها، مقدار وینیل‌استات کوپلیمر EVA است. ما و همکارانش تأثیر مقدار وینیل‌استات در کوپلیمر EVA را بر خواص آمیزه بررسی کرده‌اند [۶]. در شکل ۱ ریخت‌شناسی آمیزه‌های ۸۰/۲۰ PLA/EVA که در آن‌ها از EVA های حاوی مقادیر مختلف VA استفاده شده نشان داده شده است. در نمونه‌ای که در آن از EVA با مقدار وینیل‌استات ۰٪ (در حقیقت پلی‌اتیلن) استفاده شده است سطح مشترک دو فاز بسیار ضعیف بوده و هیچگونه

نتایج تأثیر استفاده از نانو ذرات در آمیزه PLA/EVA، بر استحکام ضربه آن نشان می‌دهد که نانو ذرات می‌توانند به طور قابل توجهی باعث بهبود استحکام ضربه آمیزه شوند. به عنوان مثال در شکل ۳ تأثیر افزودن نانولوله بر استحکام ضربه PLA حاوی ۲۰٪ از EVA که محتوای وینیل استات آن ۵۰٪ است، بررسی شده است [۷]. مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات و افزایش کسر حجمی آن به طور قابل توجهی باعث افزایش استحکام ضربه شده است. این امر به دلیل مهاجرت نانوذرات به سطح مشترک دو پلیمر است که موجب افزایش چسبندگی دو پلیمر و در نتیجه قابلیت انتقال تنش به فاز پراکنده می‌شود.



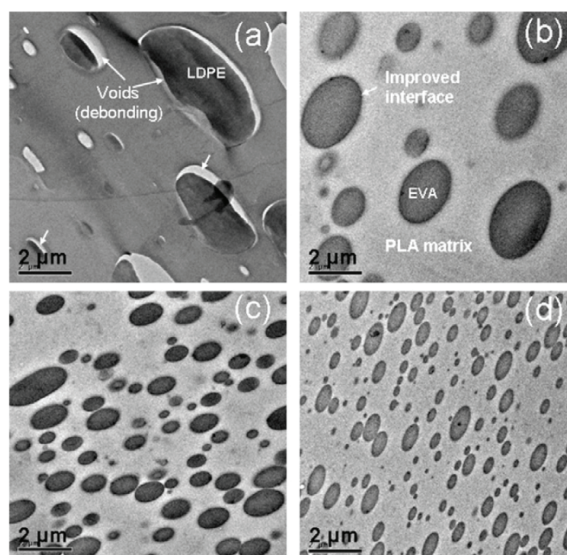
شکل ۲ استحکام ضربه آمیزه ۸۰/۲۰ PLA/EVA به صورت تابعی از مقدار VA در کوپلیمر EVA [۶].



شکل ۳ استحکام ضربه آمیزه ۸۰/۲۰ PLA/EVA در حضور مقادیر مختلف نانولوله [۷].

چسبندگی بین قطرات EVA و ماتریس PLA وجود ندارد. به علاوه اندازه قطرات درشت است. در نمونه‌ای که از EVA حاوی ۴۰٪ کومونر VA استفاده شده، اندازه قطرات کوچک‌تر شده، سطح مشترک قوی بین دو فاز ایجاد می‌شود. با افزایش بیشتر مقدار VA اندازه قطرات EVA به طور قابل توجهی کوچک‌تر می‌شود. این تصاویر نشان می‌دهند که با افزایش میزان وینیل استات در کوپلیمر و افزایش قطبیت آن، سازگاری بین قطره و ماتریس افزایش می‌یابد.

در شکل ۲ تأثیر میزان وینیل استات بر استحکام ضربه آمیزه نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش میزان وینیل استات استحکام ضربه آمیزه به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و در مقدار ۵۰٪ وینیل استات بیشترین مقدار استحکام ضربه به دست می‌آید و بعد از آن با افزایش بیشتر مقدار وینیل استات استحکام ضربه روند کاهشی به خود می‌گیرد. بهبود خواص ضربه با افزایش مقدار وینیل استات تا میزان ۵۰ درصد را می‌توان به افزایش سازگاری بین PLA و EVA با افزایش قطبیت EVA نسبت داد. اما با افزایش بیشتر مقدار وینیل استات، کوپلیمر EVA به طور قابل توجهی قطبی شده، دمای انتقال شیشه‌ای آن، T_g ، افزایش می‌یابد که منجر به کاهش خواص لاستیکی آن می‌شود. در نتیجه مقدار بهینه‌ی وینیل استات در کوپلیمر وینیل استات برای بهبود استحکام ضربه PLA حدود ۵۰٪ است.



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از آمیزه ۸۰/۲۰ PLA/EVA که مقدار VA در EVA برابر است با: (a) ۰٪، (b) ۴۰٪، (c) ۵۰٪، (d) ۷۰٪ [۶].

۲-۲ آمیزه PLA/PC

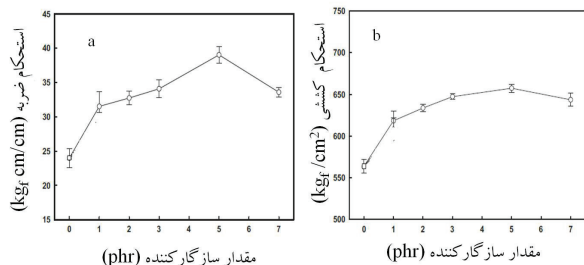
در شکل ۵ تغییرات استحکام ضربه و استحکام کششی بر حسب مقدار سازگارکننده نشان داده شده است. همان‌طور که از تصاویر SEM قابل پیش‌بینی بود؛ با افزایش مقدار سازگارکننده استحکام ضربه و استحکام کششی، افزایش می‌یابند. با توجه به تصاویر SEM میزان بهینه سازگارکننده، ۵ phr است. تاکنون تأثیر هیچگونه نانوذره‌ای بر خواص مکانیکی آمیزه PLA/PC بررسی نشده است.

۲-۳ آمیزه PLA/ABS

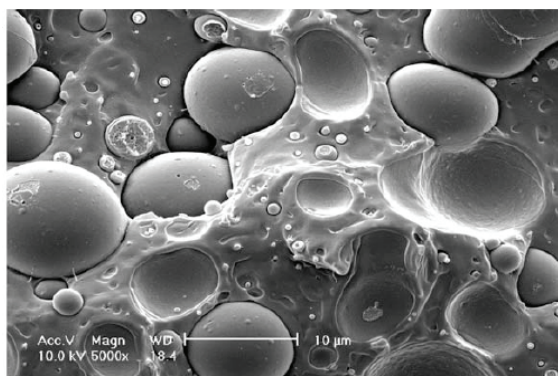
اکریلونیتریل بوتادین استایرین (ABS) از پلیمرشدن استایرین و اکریلونیتریل در حضور پلی‌بوتادین به دست می‌آید. علت اصلی کاربرد این نوع پلیمر، خواص ترکیبی تقریباً بی‌نظیر یعنی سختی و چقرمگی بالای آن است. اکریلونیتریل در این نوع پلیمر باعث افزایش استحکام و مقاومت شیمیایی می‌شود. بوتادین خاصیت چقرمگی و استحکام ضربه‌ای را افزایش می‌دهد و استایرین برای افزایش سختی و جلا مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقاومت این پلاستیک در برابر مواد شیمیایی، حلال‌ها و رطوبت، مناسب است. از طرف دیگر، توانایی آن برای آمیخته شدن به منظور افزایش سختی

پلی‌کربنات (PC) یکی از پرکاربردترین پلاستیک‌های مهندسی است که ویژگی‌های آن عبارتند از: شفافیت عالی، استحکام و چقرمگی عالی، مقاومت شکست و ضربه، مقاومت حرارتی و پایداری جوی مناسب، فرایندپذیری خیلی خوب (تزریق و اکستروژن). برای بهبود خواص ضربه و افزایش چقرمگی پلیمرهای دیگر از جمله پلیمر PLA می‌توان آن‌ها را با پلیمر PC آلیاژ کرد [۵].

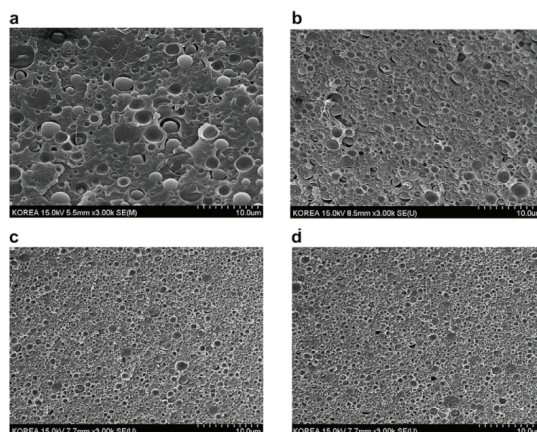
لی و همکارانش تأثیر مقدار سازگارکننده را بر خواص مکانیکی آمیزه ۷۰/۳۰ PLA/PC بررسی کرده‌اند [۸]. در این کار از کوپلیمر استایرین-اکریلونیتریل مالئیکه (SAN-g-) MAH) به عنوان سازگارکننده استفاده شده است که گروه مالئیک انیدرید موجود در این کوپلیمر در حین اختلاط با پلیمر PLA واکنش داده، کوپلیمر SAN-g-PLA بوجود می‌آید. این کوپلیمر به سطح مشترک دو فاز نفوذ کرده و بلوک SAN آن با پلیمر PC و شاخه‌های PLA آن نیز با پلیمر PLA برهمکنش خواهد داشت که منجر به ایجاد سطح مشترکی قوی بین دو فاز می‌شود. در شکل ۴ تصاویر SEM آمیزه PLA/PC خالص و در حضور مقادیر مختلف سازگارکننده SAN-g-MAH نشان داده شده است. در نمونه فاقد سازگارکننده، سطح مشترک ضعیف بین دو پلیمر، مشاهده می‌شود و چسبندگی بین قطرات PC و ماتریس PLA وجود ندارد. اما با افزودن سازگارکننده و افزایش مقدار آن اندازه قطرات PC به طور قابل توجهی کوچک‌تر می‌شود و چسبندگی بین دو فاز بهبود می‌یابد.



شکل ۵ نمودارهای استحکام ضربه (a) و استحکام کششی (b) بر حسب مقدار سازگارکننده [۸].



شکل ۶ تصویر SEM آمیزه ۷۰/۳۰ PLA/ABS [۹].



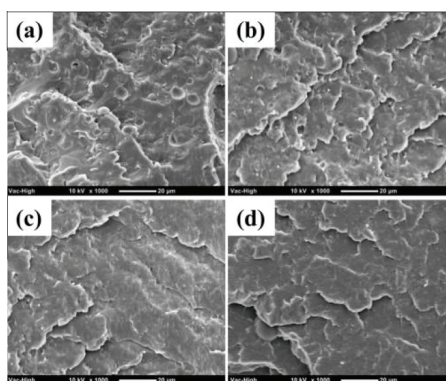
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از آمیزه ۷۰/۳۰ PLA/PC که مقدار سازگارکننده SAN-g-MAH در آن برابر است با: ۰ phr (a)، ۲ phr (b)، ۵ phr (c)، ۷ phr (d) [۸].

سازگارکننده، دیده می شود. نمونه بدون سازگارکننده رفتار شکننده نشان می دهد و با افزودن سازگارکننده، رفتار آمیزه چقرمه می شود.

۲-۴ آمیزه PLA/PCL

پلی کاپرولاکتون پلیمری نیمه بلوری با چقرمگی و مقاومت ضربه بالا است. این پلیمر به دلیل ساختار انعطاف پذیر، زیست سازگاری، غیرسمی بودن محصول حاصل از تخریب آن و نرخ پایین زیست تخریب پذیری در پزشکی، کاربرد فراوانی پیدا کرده است. از محدودیت های اصلی این پلیمر قیمت بالای آن در مقایسه با دیگر پلیمرها است. محققان زیادی بر چقرمه سازی PLA با استفاده از PCL تمرکز کرده اند. زیرا PCL نیز زیست تخریب پذیر است و در نتیجه آمیزه PLA/PCL به طور کامل زیست تخریب پذیر است [۱۰].

زنگ و همکارانش تأثیر مقدار ۲۰٪ از پلیمر PCL را بر خواص مکانیکی PLA در حضور مقادیر مختلف سازگارکننده بررسی کرده اند [۱۱]. از کوپلیمر دو بلوکی که یکی از بلوک های آن پلیمر PLA و بلوک دیگر PCL بوده (با نماد اختصاری LACL) به عنوان سازگارکننده استفاده شده است. در شکل ۹ ریخت شناسی آمیزه خالص و نیز در حضور مقادیر مختلف سازگارکننده نشان داده شده است. در نمونه بدون سازگارکننده قطرات PCL با اندازه ۱ الی ۵ میکرومتر درون ماتریس PLA پخش شده اند. با افزودن ۵ درصد سازگار کننده، قطر قطرات به کمتر از ۱ میکرومتر کاهش پیدا کرد که نشان دهنده موثر بودن کوپلیمر در ایجاد سازگاری بین دو فاز است. با افزایش مقدار بیشتری از سازگارکننده، تشخیص فازها و سطح مشترک از یکدیگر مشکل شده و سازگارکننده باعث امتزاج پذیری دو پلیمر شده است.



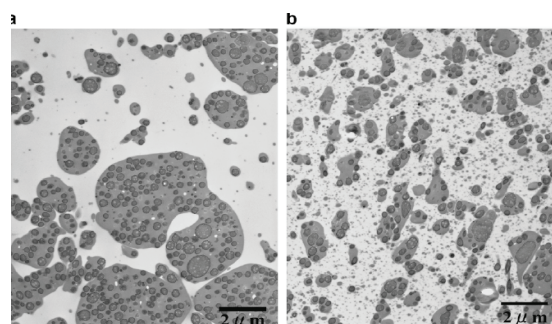
شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از آمیزه ۸۰/۲۰ PLA/PCL که درصد وزنی سازگارکننده در آن برابر است با: (a) ۰، (b) ۵، (c) ۱۰، (d) ۲۰ [۱۱].

و انعطاف پذیری در طیف بالا است. کوپلیمر ABS این ویژگی را نیز دارد که با دیگر پلیمرها ترکیب شده، آلیاژی با مقاومت ضربه ای بیشتر را به وجود آورد [۵].

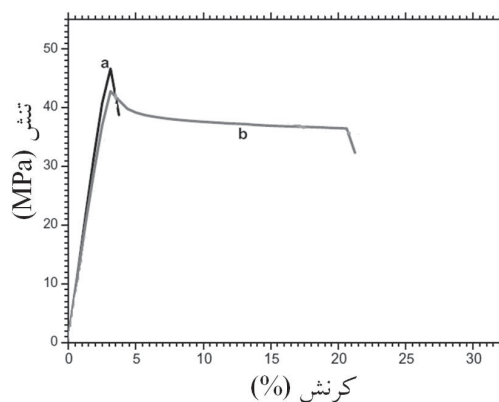
لی و همکارانش تأثیر پلیمر ABS را بر خواص مکانیکی PLA بررسی کرده اند [۹]. برای این منظور از آمیزه PLA/ABS ۷۰/۳۰، در حضور سازگارکننده SAN-GMA (کوپلیمر استایرن-اکریلونیتریل که بر آن گروه های گلیسیدل متاکریلات قرار گرفته است) استفاده شده است.

در شکل ۶ تصویر SEM آمیزه PLA/ABS ۷۰/۳۰ خالص و بدون سازگارکننده نشان داده شده است. مشاهده می شود که اندازه قطرات ABS درشت بوده، سطح مشترک بین دو فاز بسیار ضعیف است که نشان دهنده این است که این دو پلیمر کاملاً ناسازگار هستند. در شکل ۷ تصویر آمیزه خالص و در حضور ۵ phr از سازگارکننده نشان داده شده است. در حضور سازگارکننده، اندازه قطرات به طور قابل توجهی کاهش می یابد و کوپلیمر SAN-GMA موجب سازگاری دو فاز شده است.

در شکل ۸ منحنی تنش کرنش آمیزه خالص و آمیزه حاوی



شکل ۷ تصاویر TEM از آمیزه PLA/ABS ۷۰/۳۰ حاوی سازگارکننده به میزان (a) ۰ درصد (b) ۵ درصد [۹].

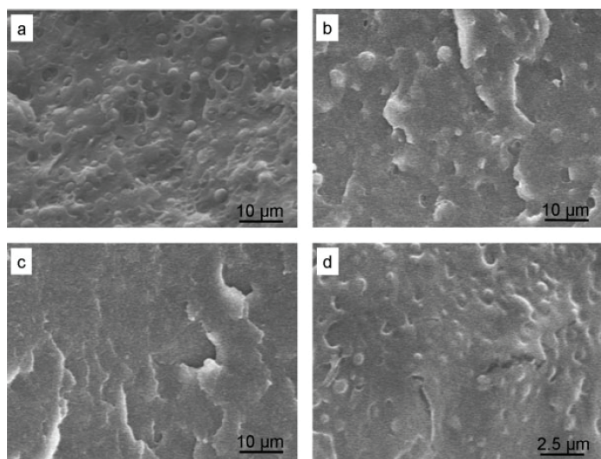


شکل ۸ منحنی تنش کرنش آمیزه PLA/ABS ۷۰/۳۰ حاوی سازگارکننده به میزان (a) ۰ درصد (b) ۵ درصد [۹].

۲-۵ آمیزه PLA/PSB

پلی بوتیلن سوکسینات (PBS) پلیمری نیمه بلوری است که با توجه به جرم مولکولی، Tg آن در حدود 50°C - الی 10°C - و دمای ذوب آن در محدوده 120°C - 90°C قرار دارد. این پلیمر زیست سازگار و زیست تخریب پذیر بوده، 100% از منابع تجدیدپذیر به دست می آید. پلیمر PBS استحکام ضربه و چقرمگی بالایی دارد که امروزه برای بهبود استحکام ضربه PLA با آن آلیاژ می شود که آمیزه حاصل نیز کاملاً زیست تخریب پذیر است [۱۳].

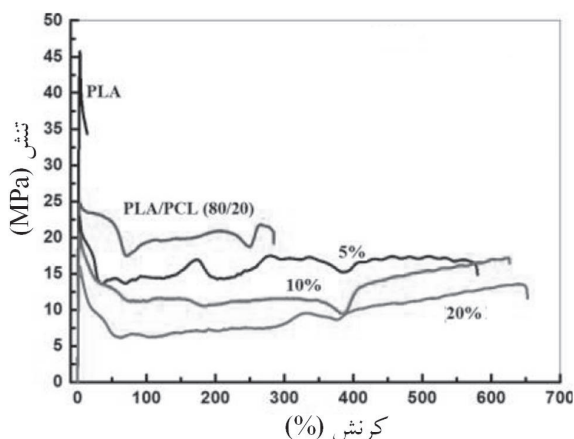
و ننگ و همکارانش تأثیر افزودن 20% از پلیمر PBS در حضور مقادیر مختلف دی کیومیل پراکسید (DCP) به عنوان سازگارکننده واکنشی بر خواص مکانیکی PLA را بررسی کردند. در شکل ۱۲ ریخت شناسی آمیزه خالص و نیز آمیزه در حضور مقادیر مختلف سازگارکننده DCP نشان داده شده است. در شکل ۱۲a مشاهده می شود که اندازه قطرات نسبتاً درشت است و ایجاد حفرات بعد از شکستن نمونه در مرحله آماده سازی آن برای آزمون SEM، بیانگر جدا شدن قطرات PBS از ماتریس PLA به دلیل سطح مشترک ضعیف است. عدم مشاهده حفرات بعد از افزودن 0.05 phr از سازگارکننده DCP (شکل ۱۲b) به دلیل افزایش چسبندگی بین دو فاز در سطح مشترک است. در حضور 0.1 phr از سازگارکننده اندازه قطرات به طور قابل توجهی کاهش می یابد به طوری که از فاز زمینه قابل تشخیص نیستند (شکل ۱۲c). در شکل ۱۲d تصویر آمیزه حاوی 0.1 phr از



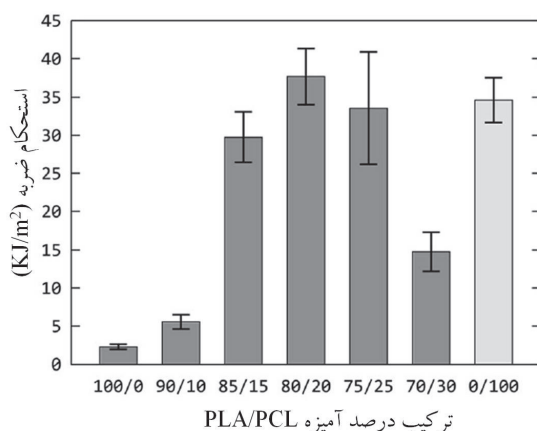
شکل ۱۲ تصاویر SEM از سطح شکست آمیزه $80/20$ PLA/PSB خالص (قسمت a) و در حضور مقادیر مختلف سازگار کننده: 0.1 phr -c 0.05 phr -d (با بزرگنمایی بیشتر) [۱۴].

منحنی تنش کرنش PLA، آمیزه PLA/PCL در حضور مقادیر مختلف سازگارکننده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مشاهده می شود که PLA رفتاری شکننده دارد و کرنش در نقطه شکست آن مقدار کم 14% است. این مقدار برای آمیزه PLA/PCL خالص بدون سازگارکننده به طور قابل توجهی افزایش پیدا کرده و به مقدار 284% می رسد که نشان می دهد PCL در چقرمه سازی PLA بسیار موثر است. با افزودن فقط 5% درصد سازگارکننده کرنش در شکست به مقدار قابل توجه 580% می رسد.

استافینسکا و همکارانش تأثیر کسر حجمی PCL و نیز نانوذرات دی اکسید تیتانیم (TiO_2) را بر خواص مکانیکی آمیزه PLA/PCL بررسی کرده اند [۱۲]. در شکل ۱۱ مشاهده می شود مقدار بهینه PCL برای بهبود استحکام ضربه PLA مقدار 20% است. در این کار نتیجه گرفته شده است که با افزودن نانو ذرات TiO_2 استحکام ضربه آمیزه کاهش می یابد.



شکل ۱۰ منحنی تنش کرنش PLA خالص و آمیزه $80/20$ PLA/PCL حاوی مقادیر مختلف سازگارکننده [۱۱].



شکل ۱۱ استحکام ضربه برای ترکیب درصدهای مختلف آمیزه PLA/PCL [۱۲].

جدول ۱ خواص مکانیکی پلیمر PLA و آمیزه های PLA/PBS/DCP [۱۴].

نمونه ها PLA/PBS/DCP	استحکام ضربه آیزود ناچ دار (KJ/m ²)	استحکام کششی (MPa)	کرنش در شکست (%)
۱۰۰/۰/۰	۲/۵±۰/۵	۶۹/۳±۰/۹	۴±۰/۴
۸۰/۲۰/۰	۳/۷±۰/۳	۵۶/۴±۱/۰	۲۵۰±۴۰
۸۰/۲۰/۰,۰۵	۱۲/۱±۱/۳	۵۰/۰±۰/۶	۲۷۷±۴۵
۸۰/۲۰/۰,۱	۳۰/۰±۲/۷	۴۹/۳±۰/۹	۲۴۹±۴۰
۸۰/۲۰/۰,۱۵	۱۸/۷±۱/۰	۴۵/۱±۰/۵	۲۵۴±۵۷
۸۰/۲۰/۰,۲	۱۴/۶±۲/۵	۴۴/۷±۰/۲	۲۵۲±۴۲

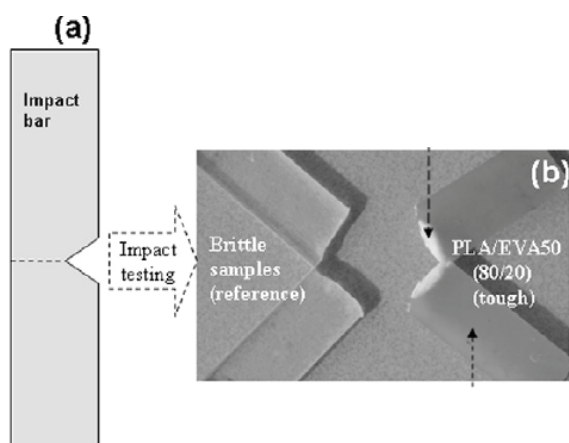
می شود ولی چندان مطلوب نیست چون می تواند به عنوان نقطه تمرکز تنش عمل کرده و باعث افت خواص شود. در نظریه ترکچه زایی بیان شده است که اگر در هنگام اعمال نیرو تعداد زیادی ترکچه ایجاد شود، کل نیروی وارد شده صرف تشکیل ترکچه ها شده، انرژی برای رشد باقی نمی ماند. افزودن فاز لاستیکی باعث افزایش تعداد ترکچه ها می شود. ترکچه در جهت عمود بر اعمال تنش ایجاد شده، رشد می کند و وقتی به لاستیک می رسد به دلیل تفاوت نسبت پوآسون لاستیک و پلاستیک، لاستیک در جهت اعمال تنش تغییر شکل می دهد که باعث می شود مجموعه ای از ترکچه های جدید در پلاستیک ایجاد شود و تعداد آن ها افزایش یابد. هر چقدر نسبت پوآسون فاز اصلاح کننده، لاستیکی بوده، قابلیت تغییر شکل آن بیشتر باشد یا به عبارت دیگر مدول آن پایین تر باشد، کارایی لاستیک بیشتر است. رشد ترکچه تا جایی ادامه پیدا می کند که به یک ذره لاستیکی یا به ترکچه دیگری برخورد کند. به این ترتیب شدت تمرکز تنش کاهش می یابد. برای رخ دادن این پدیده نیز باید سطح مشترک دو پلیمر قوی و چسبندگی مناسبی بین سطوح باشد تا عمل انتقال تنش به خوبی صورت گیرد، در غیر این صورت جدا شدن رخ می دهد [۱۵ و ۱۶].

در شکل ۱۳b نمونه سمت چپ نشان دهنده PLA شکسته شده در آزمون ایزود است که مشاهده می شود که در سطح شکست هیچ تغییری اتفاق نمی افتد. تصویر سمت راست، نمونه شکست PLA حاوی ۲۰٪ از پلیمر EVA است (بخش ۱-۲ را مشاهده کنید). سطح شکست سفید رنگ است

DCP با بزرگ نمایی بیشتر نشان داده شده است. نتایج افزودن مقادیر مختلف DCP بر خواص آمیزه PLA/PBS در جدول ۱ آورده شده است [۱۴]. مشاهده می شود کرنش در شکست PLA خالص در حدود ۴ درصد است که با افزودن ۲۰٪ از پلیمر PBS این مقدار به ۲۵۰٪ می رسد و در حضور ۰/۰۵٪ از DCP این مقدار به ۲۷۷ درصد می رسد. استحکام ضربه PLA خالص در حدود ۲/۵ است که با آلیاژ کردن آن با PBS مقدار آن به ۳/۷ می رسد که در حضور ۰/۱ درصد DCP در آمیزه مقدار آن به ۳۰ می رسد. همان طور که در جدول دیده می شود مقدار بهینه سازگار کننده حدود ۰/۱ است.

۳ سازوکار شکست PLA چقرمه شده با پلیمرهای لاستیکی

از اصلی ترین سازوکارهایی که برای افزایش استحکام ضربه PLA در حضور پلیمر با خواص لاستیکی ذکر شده است سازوکارهای حفره زایی (Cavitation) و ترکچه زایی (Crazing) است [۶]. در سازوکار حفره زایی ذرات الاستومری داخل ماتریس در اثر تنش پاره شده و ایجاد حفره می کند که در صورت قوی بودن ماتریس و سطح مشترک می تواند منجر به نوار برشی (Shear Band) و حتی جهت یافتگی مولکول ها در داخل حفره شود. تشکیل حفره و رشد آن باعث اتلاف انرژی می شود. این پدیده به شرط چسبندگی زیاد در سطح مشترک رخ می دهد. اگر سطح مشترک به اندازه کافی قوی نباشد ایجاد حفره منجر به جدا شدن (Debonding) می شود که اگرچه باعث اتلاف



شکل ۱۳ a- نمایی از نمونه قبل از شکست در آزمون ایزود PLA b- خالص (سمت راست) و PLA حاوی ۲۰٪ اصلاح کننده ضربه EVA، شکسته شده در آزمون ایزود [۶].

ارزان و موثر است. در تحقیق حاضر به معرفی پلیمرهایی که می‌توانند به طور موثر باعث افزایش چقرمگی PLA شوند پرداخته شد. استفاده از سازگارکننده مناسب می‌تواند باعث تقویت افزایش در استحکام ضربه آمیزه PLA با دیگر پلیمرها شود. مشاهده شد که استفاده از نانو ذرات در آلیاژهای PLA می‌تواند باعث افزایش چشمگیر در استحکام ضربه شود.

که به دلیل ایجاد حفره و ترکچه‌های ریز است و موجب اتلاف انرژی و چقرمه شدن PLA می‌شود [۶].

۴ نتیجه‌گیری

برای بهبود استحکام ضربه پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌لاکتیک‌اسید آلیاژسازی با پلیمرهای مناسب روشی ساده،

مراجع

- Albertsson A.C., Huang S.J., *Degradable Polymers Recycling and Plastic Waste*, Marcel Dekker Inc., New York, **1995**.
- Platt D.K., *Biodegradable Polymers Market Report*, Smithers Rapra Limited, United Kingdom, **2006**.
- Wang Y., Wei Z., Li Y., "Highly Toughened Poly(lactide)/Epoxidized Poly(Styrene-Butadiene-*b*-styrene) Blends with Excellent Tensile Performance", *European Polymer Journal*, 85, 92–104, **2016**.
- Zhang N., Lu X., "Morphology and Properties of Super-Toughened Bio-based Poly(lactic acid)/Poly(Ethylene-co-vinyl acetate) Blends by Peroxide-induced Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization", *Polymer Testing*, 56, 354-363, **2016**.
- Utracki L. U., *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **2002**.
- Ma P., Hristova-Bogaerds D.G., Goossens J.G.P., Spoelstra A.B., Zhang Y., Lemstra P.J., "Toughening of Poly(lactic acid) by Ethylene-co-vinyl Acetate Copolymer with Different Vinyl Acetate contents", *European Polymer Journal*, 48, 146–154, **2012**.
- Wang X. F., Zhang Z. X., Li J.L., Yang J. H., Wang Y., Zhang J. H., "Largely Improved Fracture Toughness of an Immiscible Poly(L-lactide)/Ethylene-co-vinyl Acetate Blend Achieved by Adding Carbon Nanotubes", *RSC Adv.*, 5, 69522–69533, **2015**.
- Lee J. B., Lee Y. K., Choi G. D., Na S. W., Park T. S., Kim W. N., "Compatibilizing Effects for Improving Mechanical Properties of Biodegradable Poly (Lactic acid) and Polycarbonate Blends", *Polymer Degradation and Stability*, 96, 553-560, **2011**.
- Li Y., Shimizu H., "Improvement in Toughness of Poly(L-lactide) (PLLA) Through Reactive Blending with Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer (ABS): Morphology and Properties", *European Polymer Journal*, 45, 738–746, **2009**.
- Vilay V., Mariatti M., Ahmad Z., Pasomsouk K., Todo M., "Improvement of Microstructures and Properties of Biodegradable PLLA and PCL Blends Compatibilized with a Triblock Copolymer", *Materials Science and Engineering A*, 527, 6930–6937, **2010**.
- Zhang C., Zhai T., Turng L. S., Dan Y., "Morphological, Mechanical, and Crystallization Behavior of Poly(lactide)/Polycaprolactone Blends Compatibilized by L-Lactide/Caprolactone Copolymer", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 9505–9511, **2015**.
- Ostafinska A., Fortelny I., Nevalova M., Hodan J., Kredatusova J., Slouf M., "Synergistic Effects in Mechanical Properties of PLA/PCL Blends with Optimized Composition, Processing, and Morphology", *RSC Adv.*, 5, 98971–98982, **2015**.
- Zhou J., Wang X., Hua K., Duan C., Zhang W., Ji J., Yang X., "Enhanced Mechanical Properties and Degradability of Poly(Butylene succinate) and Poly(Lactic acid) Blends", *Iran. Polym. J.*, 22, 267–275, **2013**.
- Wang R., Wang S., Zhang Y., Wan C., Ma P., "Toughening Modification of PLLA/PBS Blends via In Situ Compatibilization", *Polymer Engineering and Science*, 49, 26-33, **2009**.
- ۱۵- عارف آذر احمد، شکوهی شیرین، مخلوطهای پلیمری (آلیاژها)، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، چاپ اول، تهران دانشگاه صنعتی امیرکبیر، **۱۳۸۹**.
- Kinloch A. J., Young J. R., *Fracture Behaviour of Polymers*, Springer Science&Business Media Dordrecht, United Kingdom, **2006**.