

Polymerization
Quarterly, 2020
Volume 10, Number 2
Pages 26-36
ISSN: 2252-0449

Toughening of Poly(lactic acid) (PLA) through Blending with Ethylene-co-Vinyl Acetate (EVA) Copolymer

Pardis Lohrasbi and Jafar Khademzadeh Yeganeh*

Department of Polymer Engineering, School of Engineering, Qom University of Technology, P.O. Box 37195-1519, Qom, Iran

Received: 19 September 2019, Accepted: 17 December 2019

Abstract

The widespread use of traditional petroleum-based plastics and rubbers have received considerable attention in recent years due to their environmental pollution. To solve this problem, the development of new biodegradable polymer materials has been proposed to replace petroleum-based plastics and rubbers. Poly(lactic acid) (PLA) is one of the most well-known biodegradable polymers that has advantages such as high strength and stiffness, being bio-based and excellent transparency. However, the inherent brittleness of PLA, is a major problem that has limited its widespread use in applications requiring plastic deformation at high stress levels. One of the most effective methods to overcome this problem is blending of PLA with tough polymers. Ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer is a tough elastomeric polymer that used to modify ductility and improve the impact strength of thermoplastics. In this paper, the toughening of PLA by blending with EVA is investigated. The use of dynamic vulcanization of EVA phase method and the addition of nanoparticles to improve the compatibility at the interface of the two polymers as well as to increase the impact strength and toughness have been reviewed.

Key Words

poly(lactic acid),
ethylene-co-vinyl acetate,
impact strength,
dynamic vulcanization,
nanoparticles

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khademzadeh@qut.ac.ir

چقرمه سازی پلیمر زیست تخریب پذیر PLA به وسیله آمیخته سازی با EVA

پردیس لهراسی، جعفر خادمزاده یگانه*

قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۳۷۱۹۵-۱۵۱۹

دریافت: ۱۳۹۸/۶/۲۸، پذیرش: ۱۳۹۸/۹/۲۶

در سال‌های اخیر، استفاده گسترده از مواد پلیمری، به علت آلاینده‌گی زیست محیطی آن‌ها مورد توجه قرار گرفته است. برای حل این مشکل، توسعه مواد پلیمری زیست تخریب پذیر جدید برای جایگزینی پلاستیک‌ها و لاستیک‌های بر پایه نفت پیشنهاد شده است. پلی لاکتیک اسید (PLA) از شناخته‌ترین پلیمرهای زیست تخریب پذیر است که دارای مزایایی چون تولید از منابع زیستی، شفافیت عالی استحکام و سختی زیاد است. با این حال، شکنندگی ذاتی PLA، مشکل عمده‌ای است که استفاده گسترده از آن را در کاربردهای نیازمند تغییر شکل پلاستیک در سطوح تنش زیاد محدود کرده است. از موثرترین روش‌ها برای غلبه بر این مشکل، آمیخته سازی PLA با پلیمرهای چقرمه است. از پلیمرهای چقرمه دارای رفتار لاستیکی که امروزه برای اصلاح شکنندگی و بهبود استحکام ضربه‌ای گرمانرم‌ها استفاده می‌شود، کوپلیمر اتیلن وینیل استات (EVA) است. در این مقاله، چقرمه سازی پلیمر PLA از راه آمیخته سازی با EVA بررسی شده است. استفاده از روش پخت دینامیکی فاز EVA و افزودن نانوذرات برای بهبود سازگاری در سطح مشترک این دو پلیمر و همچنین افزایش ضربه پذیری و چقرمگی مرور شده است.

بسیار ش

فصلنامه علمی

سال دهم، شماره ۲

صفحه ۳۶-۲۶، ۱۳۹۹

ISSN: 2252-0449

چکیده



جعفر خادمزاده یگانه



پردیس لهراسی

واژگان کلیدی

پلی لاکتیک اسید،
اتیلن وینیل استات،
استحکام ضربه‌ای،
پخت دینامیکی،
نانوذرات

مقدمه

استفاده از پلاستیک‌ها در کاربردهای بسته‌بندی در اغلب بخش‌ها، پس از جنگ جهانی دوم آغاز شده و از دهه ۱۹۷۰ شتاب بسیاری یافته است. راحتی، ایمنی، قیمت ارزان و زیبایی این مواد عوامل مهم رشد سریع این صنعت بوده‌اند. امروزه بیش از ۴۰٪ کل پلاستیک‌های تولیدی در مصارف بسته‌بندی، به‌ویژه بسته‌بندی مواد غذایی، استفاده می‌شود [۱]. مهم‌ترین پلیمرهایی که بدین منظور استفاده می‌شوند، شامل انواع پلی‌اولفین‌ها همچون پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌استیرن (PS) و پلی‌وینیل کلرید (PVC) هستند که از منابع تخریب‌ناپذیر فسیلی تهیه می‌شوند. این پلیمرها اغلب به زیست‌تخریب مقاوم هستند و پیوندهای کربنی آن‌ها با آنزیم‌های ریزموجودات شکسته نمی‌شوند. مصرف گسترده پلاستیک‌ها در بسته‌بندی باعث رشد و افزایش ضایعات و زباله‌های پلاستیکی شده است. در حال حاضر حدود ۳۰٪ از زباله‌های شهری را ضایعات پلاستیکی تشکیل می‌دهند که بخش عمده‌ای از آن‌ها در بسته‌بندی مواد غذایی، بهداشتی، دارویی و غیرخوراکی به‌کار می‌رود. ماندگاری بسیار طولانی مواد پلاستیکی که عمری حدود ۵۰۰ سال را شامل می‌شود [۲]، افزون بر ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی، سبب ازبین‌رفتن زیبایی شهرها و طبیعت می‌شود. از سوی دیگر، بازیافت آن‌ها نیز دارای مشکلات و هزینه‌های اقتصادی فراوانی است. پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، برخلاف سایر پلیمرها در محیط طبیعی تجدیدپذیرند. به‌طور کلی، پلیمرهایی که پس از فرایند تجزیه توسط ریزموجودات کاملاً به محصولات طبیعی مانند آب، کربن دی‌اکسید و زیست‌توده (باکتری‌ها یا قارچ‌ها) یا آنزیم‌ها تبدیل می‌شوند، زیست‌تخریب‌پذیر نامیده می‌شوند. پلی‌لاکتیک اسید (PLA) به‌عنوان یکی از شناخته‌شده‌ترین مواد زیست‌تخریب‌پذیر مطرح است که از مواد مصرفی ۱۰۰٪ تجدیدپذیر تولید می‌شود. پلی‌لاکتیک اسید به‌آسانی با فرایند آبکافت در شرایط مناسب، به‌طور کامل تخریب و تجزیه شده و سپس به کود تبدیل می‌شود [۳]. در صنعت، لاکتیک اسید را با گرمادهی و تخمیر کربوهیدرات‌هایی مانند ساکاروز، ملاس چغندر و نیشکر یا از نشاسته‌های گوناگون تولید می‌کنند که در ادامه با روش شیمیایی به پلی‌لاکتیک اسید تبدیل می‌شود. پلیمر PLA شفافیت و مدول کشسانی زیادی دارد و می‌توان آن را به‌دلیل گرمانرمی همانند پلاستیک‌های مرسوم، فراوری کرد. با وجود این خواص شایان توجه، این پلیمر شکننده بوده و دارای استحکام ضربه‌ای کمی است که تا حدودی کاربردهای آن را محدود می‌کند [۴]. از موثرترین روش‌ها برای

چقرمه‌سازی پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر PLA به وسیله ...

فصلنامه علمی، سال دهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۹

غلبه بر این مشکل، آمیخته‌سازی PLA با پلیمرهای چقرمه است. کوپلیمر اتیلن وینیل استات (EVA) از پلیمرهای چقرمه‌ای است که رفتار لاستیکی دارد و امروزه برای اصلاح شکنندگی و بهبود استحکام ضربه‌ای گرمانرم‌ها استفاده می‌شود [۵-۷]. در این مقاله، رفتار مکانیکی PLA در مجاورت EVA مطالعه شده است. استفاده از روش پخت دینامیکی فاز EVA و افزودن نانوذرات برای بهبود سازگاری در سطح مشترک این دو پلیمر و افزایش ضربه‌پذیری بررسی شده است.

کوپلیمر اتیلن وینیل استات

اتیلن وینیل استات کوپلیمری از اتیلن و وینیل استات است. این پلیمر با کوپلیمر شدن اتفاقی مونومرهای اتیلن و وینیل استات حاصل می‌شود. درصد وزنی وینیل استات معمولاً از ۱۰٪ تا ۵۰٪ متغیر است که به‌صورت یک استخلاف قطبی از اتیلن آویزان می‌شود. بسته به مقدار آن، انواع مختلفی از کوپلیمر EVA با خواص متفاوت به‌دست می‌آید [۸]. درجه تبلور EVA کمتر از HDPE است که به وجود وینیل استات درون زنجیرهای اتیلن بازمی‌گردد. این پلیمر در نرمی و انعطاف‌پذیری به مواد لاستیکی نزدیک است، اما همانند سایر مواد گرمانرم می‌تواند فراوری شود. کوپلیمر EVA نرم‌تر و شفاف‌تر از LDPE بوده و مقاومت بهتری در برابر تنش‌های محیطی دارد. همچنین، چقرمه‌تر است و بسیاری از انواع آن انعطاف‌پذیری را تا دمای کم 70°C حفظ می‌کنند. به‌دلیل انعطاف‌پذیری زیاد و نیز عدم وجود خطر مهاجرت نرم‌کننده به سطح، این ماده می‌تواند جایگزین خوبی برای PVC و لاستیک‌های طبیعی و سنتزی باشد. از دیگر خواص این ماده پلیمری می‌توان به براقیت، شفافیت، ویژگی‌های فرایندی خوب، بوی کم، سدگری کم در برابر گازها، چقرمگی در دمای کم، خاصیت ضدآب در چسب‌های مذاب داغ و مقاومت در برابر نور UV اشاره کرد. بیشترین مصرف EVA در صنعت فیلم‌های بسته‌بندی است. برخی از مزایای استفاده از فیلم EVA به جای LDPE در صنعت فیلم‌های بسته‌بندی عبارت از خواص درزگیری خوب و انعطاف‌پذیری در دمای کم است که موجب استفاده از آن در بسته‌بندی مواد غذایی منجمد شده و آسانی پوشش‌دهی بسترهای حساس به گرماست.

الاستومرهای گرمانرم

پیدایش الاستومرهای گرمانرم (TPEs) در اواخر دهه ۱۹۵۰ افق جدیدی را در زمینه علوم و فناوری پلیمرها ایجاد کرد. الاستومرهای گرمانرم، گروهی از مواد پلیمری هستند که ضمن برخورداری از

بررسی خواص فیزیکی مکانیکی آمیخته PLA/EVA

آمیخته PLA/EVA

در این بخش سعی شده است، اثر کوپلیمر EVA با درصد های مختلف وینیل استات (VA) بر خواص مکانیکی PLA بررسی شود [۱۰]. بدین منظور از EVA با درصد های وینیل استات ۴۰٪ تا ۹۰٪ استفاده شده است که مشخصات آن ها در جدول ۱ نشان داده شده است. مشاهده می شود، دمای انتقال شیشه ای نمونه حاوی ۴۰٪ وینیل استات به طور درخور توجهی از دمای محیط کمتر است. این موضوع بیانگر این است که پلیمر مزبور در دمای محیط خاصیت لاستیکی دارد. با افزایش مقدار وینیل استات به علت قطبی شدن زنجیرها چسبندگی بین زنجیرها افزایش می یابد که موجب افزایش دمای انتقال شیشه ای می شود.

در شکل ۱ شکل شناسی ترکیب PLA حاوی ۴۰٪ EVA با مقدار های مختلف وینیل استات نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، شکل شناسی نمونه ها به شکل قطره ماتریس است. در نمونه EVA با صفر درصد VA استفاده شده است (که در حقیقت همان LDPE است). مشاهده می شود، اندازه قطره ها درشت بوده و چسبندگی بین دو پلیمر ضعیف است. در سطح مشترک دو پلیمر حفره مشاهده می شود که این موضوع نشانگر ناسازگاری دو پلیمر است. با افزایش مقدار VA اندازه قطره ها کوچک تر می شود و چسبندگی بین دو پلیمر افزایش می یابد. پلی وینیل استات با PLA امتزاج پذیر بوده که بیانگر سازگاری VA با پلیمر PLA است. در نتیجه، با افزایش مقدار VA در EVA سازگاری دو پلیمر افزایش می یابد. در شکل ۱-ث مشاهده می شود که در نمونه حاوی EVA با ۹۰٪ وینیل استات آمیخته تک فاز بوده و دو پلیمر امتزاج پذیر هستند. در شکل ۲ نتایج استحکام ضربه ای آمیخته حاوی ۲۰٪ EVA با مقدار های مختلف VA نشان داده شده است. استحکام ضربه ای PLA خالص در حدود ۳ kJ/m² است. در نمونه EVA بدون VA، استحکام ضربه ای نسبت به PLA خالص تغییر خاصی ندارد که

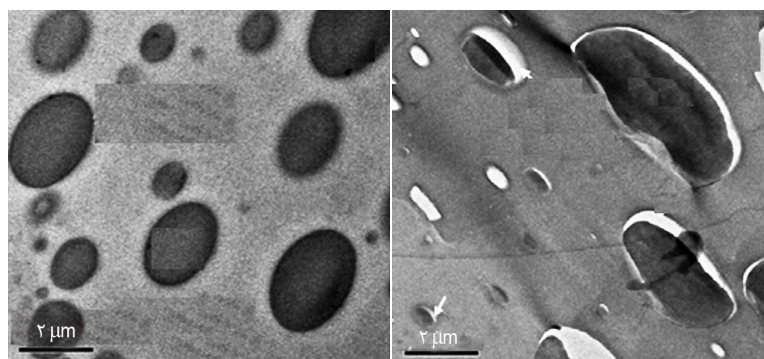
بسیاری از ویژگی های فیزیکی و مکانیکی لاستیک های پخت شده، از قابلیت فراوری همانند یک گرمانرم برخوردارند [۹]، بیشتر TPE ها، از یک فاز نرم و انعطاف پذیر لاستیکی با دمای انتقال شیشه ای کم (T_g) و یک فاز سخت و شیشه ای با دمای ذوب (T_m) یا T_g زیاد تشکیل شده اند. محدوده دمای قابل استفاده برای الاستومر های گرمانرم بین T_g فاز نرم و T_m فاز سخت است. خواص ویژه و منحصر به فرد این دسته از پلیمرها، آن ها را به عنوان جایگزین مناسبی نسبت به الاستومرها برای صنعت خودروسازی مطرح کرده است.

از روش های مهم تهیه الاستومر های گرمانرم، آمیخته سازی یک الاستومر با یک پلاستیک است. این مواد به دلیل دارا بودن خاصیت ضربه پذیری زیاد و مدول کم، جایگزین مواد گرمانرم می شوند. درصد فاز لاستیکی در این مواد محدود است و معمولاً از حد معینی نباید تجاوز کند. افزایش جزء لاستیکی سبب تغییر شکل شناسی می شود. زیرا، پدیده وارونگی فازها رخ می دهد و فاز گرمانرم به عنوان فاز پیوسته، جای خود را به فاز لاستیکی داده و آمیخته رفتار گرمانرم نشان نمی دهد.

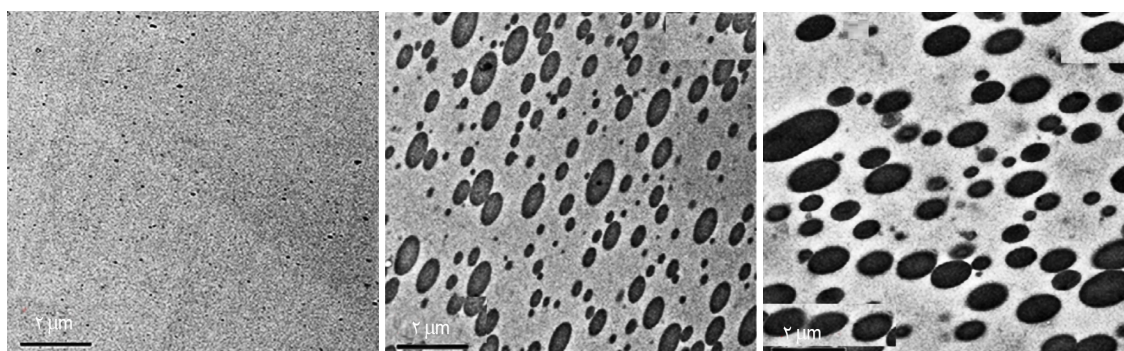
اگر در تهیه الاستومر های گرمانرم در حین اختلاط مذاب مکانیکی از سامانه ولکانش استفاده شود، به طوری که لاستیک به کاررفته در حین اختلاط پخت شود، TPV به دست می آید (الاستومر گرمانرم پخت شده به روش دینامیکی). از ویژگی این گروه از TPE ها، پراکنش فاز لاستیکی به شکل ذرات ریز پخت شده در بستر گرمانرم است. پخت دینامیکی باعث تقویت اتصال دو فاز در سطح مشترک آن ها می شود. خواص مواد حاصل از فرایند پخت دینامیکی با آمیخته های مشابه پخت نشده، تفاوت زیادی دارد. با این فرایند، خواص محصول نهایی به مقدار زیادی بهبود می یابد. به عنوان مثال، می توان به کاهش مانایی فشاری و کششی، بهبود خواص نهایی ماده مانند استحکام کششی، خستگی، مقاومت در برابر روغن ها و پایداری شکل شناسی در حالت مذاب اشاره کرد.

جدول ۱- مشخصات پلیمر EVA استفاده شده با مقدار های مختلف VA [۱۰].

EVA	مقدار VA (%wt)	گرانروی مونی در ۱۰۰°C (۱+۴) ML	چگالی (MU)	دمای انتقال شیشه ای (°C)
EVA40	۴۰±۱/۵	۲۰±۴	۹۸۰	-۳۲
EVA50	۵۰±۱/۵	۲۷±۴	۱۰۰۰	-۲۹
EVA60	۶۰±۱/۵	۲۷±۴	۱۰۴۰	-۲۸
EVA70	۷۰±۱/۵	۲۷±۴	۱۰۸۰	-۲۰
EVA90	۹۰±۱/۵	۳۸±۶	۱۱۵۰	۱۴



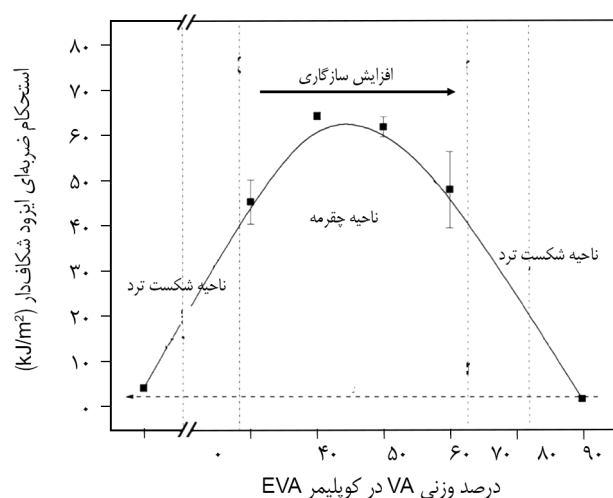
(الف) (ب)



(پ) (ت) (ث)

شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از آمیخته PLA/EVA با نسبت ۸۰:۲۰ و EVA با درصدهای وزنی مختلف VA: (الف) ۰، (ب) ۴۰، (پ) ۵۰، (ت) ۷۰ و (ث) ۹۰ [۱۰].

می یابد. با افزودن بیشتر کوپلیمر کرنش در شکست به طور پیوسته افزایش یافته و به علت ماهیت لاستیکی EVA مدول و سختی آمیخته کاهش می یابد.

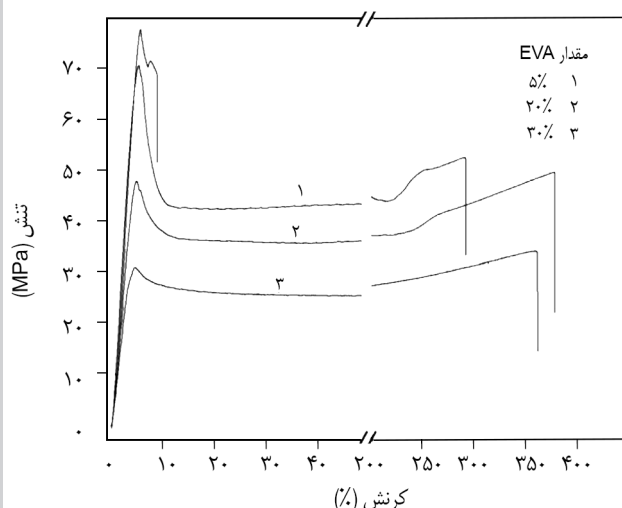


شکل ۲- استحکام ضربه ای آمیخته PLA/EVA با نسبت ۸۰:۲۰ به شکل تابعی از مقدار VA در کوپلیمر EVA [۱۰].

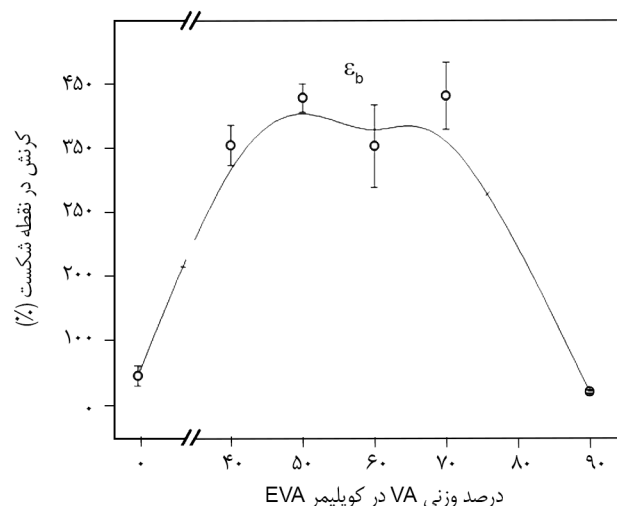
به دلیل ناسازگاری دو پلیمر در آمیخته است. با افزایش مقدار VA در EVA استحکام ضربه ای به طور درخور توجهی افزایش می یابد که مقدار آن در نمونه حاوی EVA با ۵۰٪ VA به ۶۰ kJ/m² می رسد. با افزایش بیشتر VA در EVA مقدار استحکام ضربه ای دوباره کاهش پیدا می کند که احتمالاً به دلیل کاهش خواص لاستیکی و افزایش خواص پلاستیکی EVA در مقادیرهای بیشتر VA باشد.

در شکل ۳ اثر مقدار وینیل استات در EVA بر خواص کرنش در شکست آمیخته بررسی شده است. با افزودن EVA و افزایش مقدار VA، ازدیاد طول تا پارگی به طور درخور توجهی افزایش می یابد که در حدود ۵۰٪ VA به بیشترین مقدار آن می رسد. با توجه به نتایج مشاهده می شود، VA حدود ۵۰٪ مقدار بهینه برای رسیدن به نتیجه مطلوب است.

در ادامه رفتار تنش-کرنش PLA/EVA با وجود مقادیرهای مختلف EVA 50 (کوپلیمر ۵۰٪ VA) مطالعه شده است که نتایج در شکل ۴ و جدول ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، با افزودن فقط ۵٪ از کوپلیمر رفتار شکننده PLA به رفتار چقرمه تغییر یافته و کرنش در شکست از ۱۰٪ به ۳۰٪ افزایش



شکل ۴- منحنی تنش- کرنش در نقطه شکست آمیخته PLA/EVA 50 به صورت تابعی از مقدار EVA در آمیخته [۱۰].



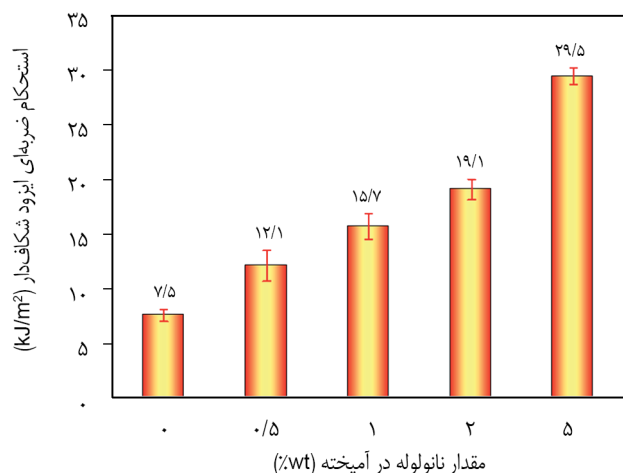
شکل ۳- کرنش در نقطه شکست PLA/EVA با نسبت ۸۰:۲۰ به صورت تابعی از مقدار VA در کوپلیمر EVA [۱۰].

ازدیاد طول تا پارگی و نیز استحکام ضربه ای افزایش می یابد. تفاوت زیادی در خواص مکانیکی آمیخته EVA 80 و EVA 50 مشاهده نشد. در سایر مطالعات اخیر، بهبود چقرمگی و استحکام ضربه ای PLA با افزودن EVA نشان داده شده است [۱۱، ۱۲]. Wang و همکاران اثر نانولوله های کربنی بر رفتار مکانیکی آمیخته PLA/EVA را با نسبت ۸۰:۲۰ بررسی کردند [۱۳]. در شکل ۶ نمودار استحکام ضربه ای آمیخته با مقدارهای مختلف نانوذرات نشان داده شده است. مشاهده می شود، استحکام ضربه ای آمیخته خالص کم است که با افزودن نانولوله های کربنی و افزایش مقدار آن استحکام ضربه ای به طور درخور توجهی افزایش می یابد. با توجه به تصاویر SEM نانوذرات در سطح مشترک دو پلیمر قرار گرفته و نقش سازگارکننده دارد.

Kugimoto و همکاران در سال ۲۰۱۹ در پژوهش خود اثر مقدار وینیل استات را بر کوپلیمر EVA بررسی کردند [۶]. در این پژوهش، از EVA با مقدارهای مختلف ۲۵، ۵۰ و ۸۰٪ VA استفاده شده است. در شکل ۵ شکل شناسی نمونه های آمیخته PLA/EVA دارای مقدارهای مختلف EVA با درصد های مختلف VA نشان داده شده است. مشاهده می شود، در نمونه با EVA 25 سطح مشترک دو پلیمر بسیار ضعیف است و هیچ گونه چسبندگی بین دو فاز وجود ندارد. با افزایش مقدار وینیل استات در کوپلیمر اندازه قطره ها به مقدار درخور توجهی کاهش یافته و چسبندگی دو فاز بهبود می یابد. خواص کششی و استحکام ضربه ای نمونه ها نیز بررسی شده است. مشاهده شد، در نمونه EVA 25 ازدیاد طول تا پارگی افزایش قابل توجهی دارد، اما استحکام ضربه ای تفاوت زیادی با PLA خالص ندارد. با افزایش مقدار VA در کوپلیمر استفاده شده تا ۵۰٪ مقدار

جدول ۲- خواص مکانیکی آمیخته PLA/EVA 50 به صورت تابعی از مقدار EVA در آمیخته [۱۰].

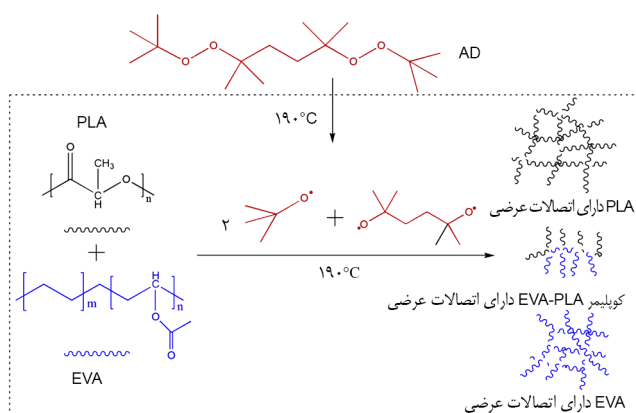
سختی (Shore D)	مدول خمشی (GPa)	استحکام خمشی (MPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	استحکام کششی تسلیم (MPa)	استحکام ضربه ای (kJ/m ²)	PLA/EVA 50 (w/w)
۸۶	۳/۷	۱۰۵	۹	۷۵	۳	۱۰۰/۰
۸۵	۳/۳	۹۰	۳۱۰	۶۸	۲	۹۵/۵
۸۴	۲/۹	۷۵	۳۹۰	۶۱	۵	۹۰/۱۰
۸۲	۲/۷	۷۰	۴۳۰	۵۴	۳۲	۸۵/۱۵
۸۰	۲/۴	۶۵	۳۴۰	۴۵	۶۴	۸۰/۲۰
۷۶	۱/۹	۵۰	۴۰۰	۳۷	۸۳	۷۰/۳۰



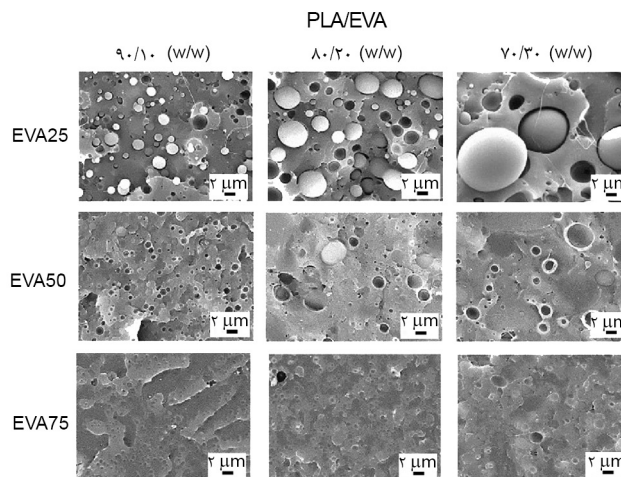
شکل ۶- استحکام ضربه‌ای آمیخته PLA/EVA با نسبت ۸۰:۲۰ و مقدارهای مختلف نانولوله‌های کربن [۱۳].

AD قطره-ماتریس بوده که در آن چسبندگی بین فازها ضعیف است. با وجود AD اندازه قطره‌ها کوچک‌تر و یکنواخت‌تر شده و سطح مشترک دو پلیمر تقویت می‌شود. به طوری که در مقدارهای بیشتر AD اندازه قطره‌ها به طور درخور توجهی کوچک‌تر و سطح مشترک دو پلیمر غیرقابل تشخیص می‌شود که نشانگر افزایش سازگاری بین دو جزء است.

خواص کششی آمیخته PLA/EVA با مقدارهای مختلف AD در شکل ۹ ارائه شده است. همان‌طور که شکل ۹-ب نشان می‌دهد، استحکام کششی این آمیخته با نسبت ۷۰:۳۰ برابر با ۳۱/۴ MPa است. با افزودن AD، تنها تغییرات جزئی در استحکام کششی رخ داده که در حدود ۳۲ MPa با مقدار AD از ۰ wt% تا ۱/۰ wt% حفظ شده است. با این حال، ازدیاد طول تا پارگی به طور شایان



شکل ۷- واکنش‌های ممکن در حین اختلاط آمیخته PLA/EVA/AD [۱۴].

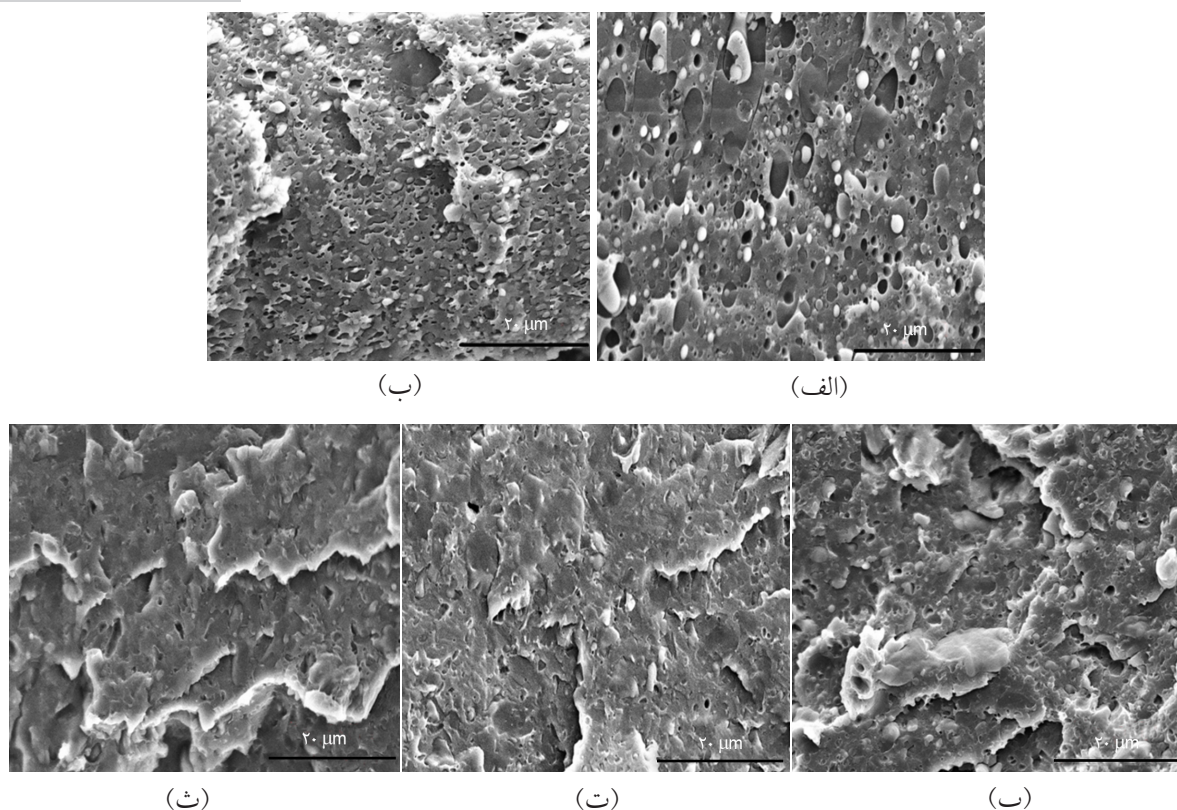


شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح شکست آمیخته PLA/EVA دارای مقدارهای مختلف EVA با درصد‌های متفاوت از VA [۶].

الاستومر گرم‌انرم تهیه شده از آمیخته PLA/EVA با ولکانش دینامیکی

در پژوهشی، الاستومر گرم‌انرم از آمیخته PLA/EVA با ولکانش دینامیکی (TPV) تهیه شده و خواص مکانیکی آن بررسی شده است [۱۴]. بدین منظور در حین اختلاط مذاب، دو پلیمر عامل پروکسیدی ۵،۲-دی-متیل-۵،۲-دی-ت-بوتیل پروکسی (هگزان (AD) به سامانه اضافه می‌شود. در حین اختلاط، شکست متقارن در پراکسید رخ داده و رادیکال‌های آزاد ایجاد می‌شوند. در مرحله بعد، رادیکال آزاد به زنجیر پلیمر حمله کرده و اتم هیدروژن را از آن جدا می‌کند که به تولید یک درشت‌رادیکال پلیمری منجر می‌شود. در مرحله نهایی، دو درشت‌رادیکال پلیمری با اتصال عرضی کربن-کربن (C-C) به هم متصل می‌شوند. هنگامی که پراکسید به آمیخته PLA/EVA افزوده می‌شود، رادیکال‌های آزاد تشکیل شده به طور هم‌زمان می‌توانند به PLA و EVA حمله کنند. این کار باعث ایجاد اتصالات عرضی در هر دو پلیمر می‌شود. همچنین ممکن است، رادیکال‌های آزاد دو پلیمر نیز با هم برخورد کنند و کوپلیمر PLA/EVA تشکیل شود. مطالعات نشان می‌دهند، رادیکال‌های آزاد عمدتاً به EVA حمله می‌کنند و چگالی اتصالات عرضی تشکیل شده در این پلیمر نسبت به PLA خیلی بیشتر است. یادآور می‌شود، کوپلیمر تشکیل شده می‌تواند به عنوان سازگارکننده عمل کند. در شکل ۷ سازوکار پخت و مواد تشکیل یافته نشان داده شده است.

در شکل ۸ شکل‌شناسی آمیخته PLA/EVA با نسبت ۷۰:۳۰ با مقدارهای مختلف AD (درصد‌های وزنی ۰، ۱۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۷۰) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، شکل‌شناسی نمونه بدون

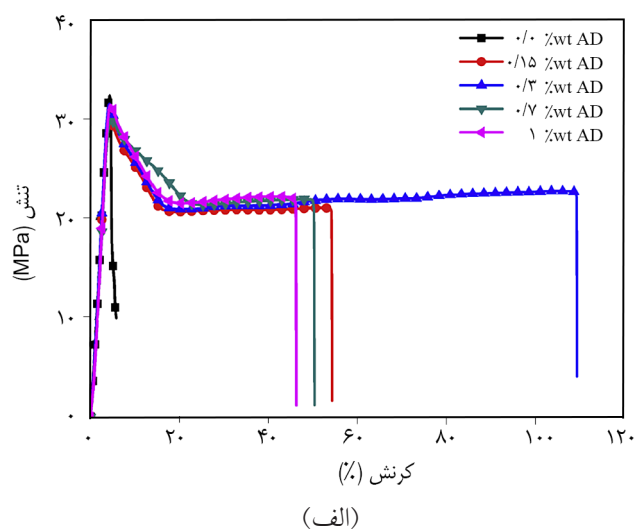
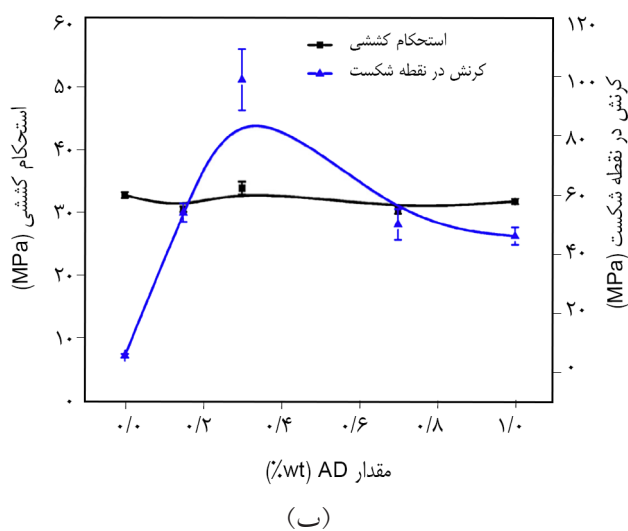


شکل ۸- تصاویر SEM از سطح شکست ترکیب PLA/EVA/AD (x/۳۰/۷۰) که مقدار x برابر است با: (الف) ۰٪، (ب) ۰/۱۵٪، (پ) ۰/۳٪، (ت) ۰/۷٪ و (ث) ۱٪ [۱۴].

عامل پخت و نمونه حاوی ۰/۳٪ AD تهیه شده که در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مشاهده می شود، که با پخت دینامیکی فاز EVA، پیوستگی و چسبندگی بین دو فاز تحت کشش افزایش زیادی داشته که باعث بهبود خواص کششی نمونه ها شده است. استحکام ضربه ای ترکیب PLA/EVA با مقدارهای مختلف AD

توجهی افزایش می یابد. بیشترین افزایش در ۰/۳٪ از AD است که از ۱۱۰٪ تا پارگی از حدود ۸٪ برای PLA خالص به مقدار ۱۱۰٪ افزایش یافته است.

برای بررسی بیشتر سازوکار افزایش کرنش در نقطه شکست، تصویر SEM از مقطع طولی نمونه در حال کشش برای نمونه بدون

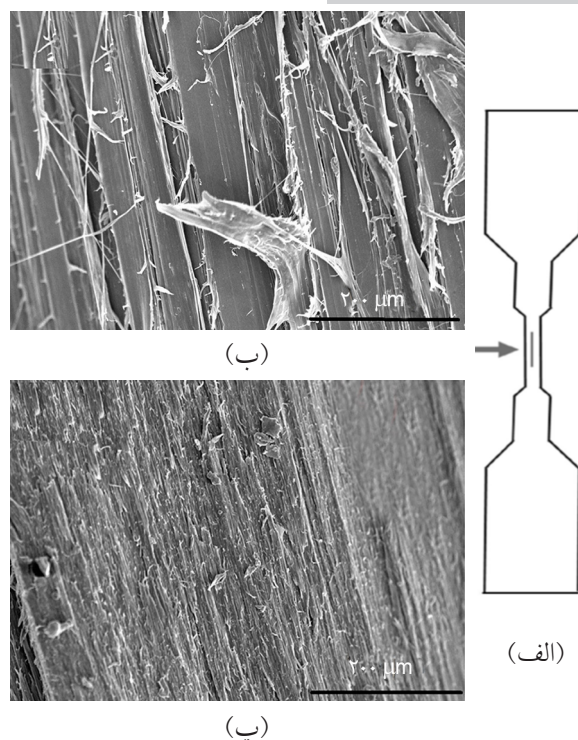


شکل ۹- خواص کششی آمیخته PLA/EVA/AD با نسبت ۷۰:۳۰ دارای مقدارهای مختلف AD [۱۴].

ذکر است، در طول آزمون ضربه، هیچ یک از نمونه های ولکانیده به طور کامل تحت بار نشکسته اند (همان طور که در شکل نشان داده شده است). به همین علت انرژی های شکست گزارش شده کمتر از مقدار واقعی است. در شکل، انرژی شکست کامل نمونه ها به صورت نقطه چین پیش بینی شده است.

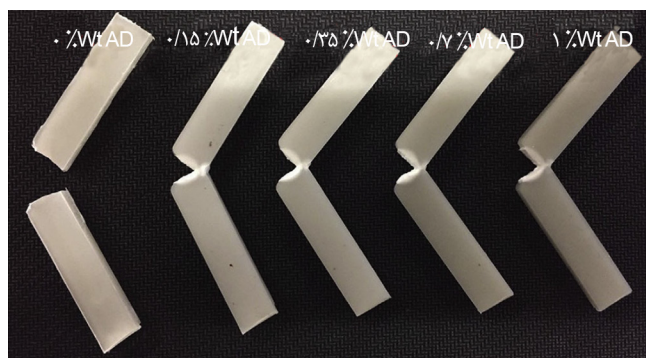
در شکل ۱۱ مشاهده می شود، به دلیل ایجاد حفره و ترکچه های ریز، سطح شکست سفید رنگ بوده که موجب اتلاف انرژی و چقرمه شدن PLA می شود. از اصلی ترین سازوکارهای افزایش استحکام ضربه ای PLA در مجاورت پلیمر با خواص لاستیکی، سازوکارهای حفره زایی و ترکچه زایی است [۱۰، ۱۵، ۱۶]. در سازوکار حفره زایی، ذرات الاستومری درون ماتریس در اثر تنش پاره می شود و ایجاد حفره می کند. در صورت قوی بودن ماتریس و سطح مشترک می تواند به ایجاد نوار برشی (shear band) و حتی جهت یافتگی مولکول ها در داخل حفره منجر شود. تشکیل حفره و رشد آن باعث اتلاف انرژی می شود. این پدیده به دو شرط رخ می دهد:

- ۱- چسبندگی در سطح مشترک زیاد باشد.
 - ۲- درصد شبکه ای شدن ماده زیاد نباشد. اگر سطح مشترک به اندازه کافی قوی نباشد، ایجاد حفره منجر به جدایش می شود. گرچه این جدایش باعث اتلاف می شود، ولی چندان مطلوب نیست، چون می تواند به عنوان نقطه تمرکز تنش عمل کرده و باعث کاهش خواص شود.
- در نظریه ترکچه زایی بیان شده است، اگر در هنگام اعمال نیرو تعداد زیادی ترکچه ایجاد شود، کل نیروی وارد شده صرف تشکیل

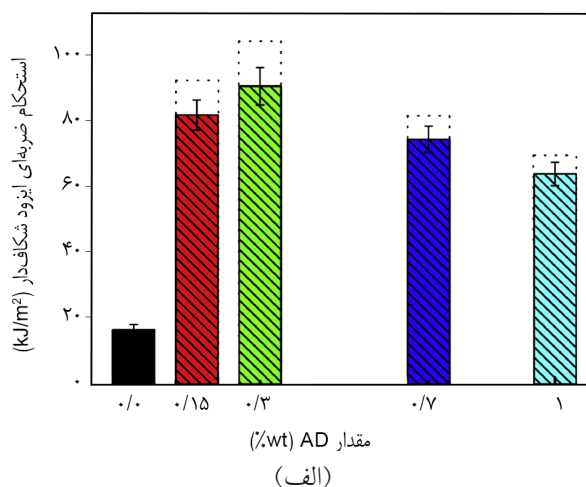


شکل ۱۰- شکل شناسی طولی نمونه های پس از کشش برای (الف) و (ب) PLA/EVA با نسبت ۷۰:۳۰ و (پ) نمونه حاوی AD ۰/۳ wt% [۱۴].

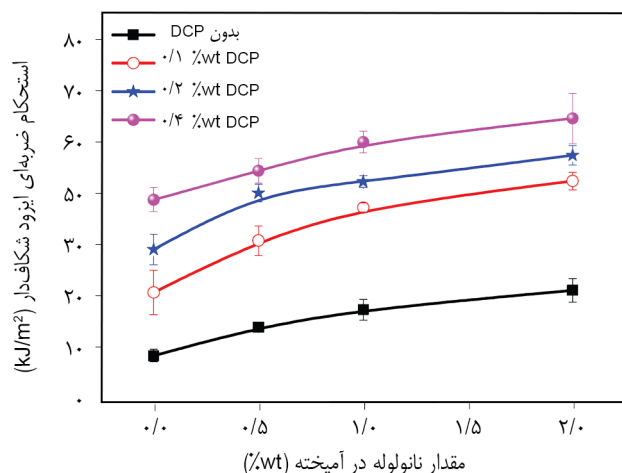
در شکل ۱۱ نشان داده شده است. دیده می شود، استحکام ضربه ای ترکیب PLA/EVA خالص 16 kJ/m^2 است. با افزودن AD، استحکام ضربه ای ترکیبات ولکانیده به طور شایان توجهی افزایش می یابد. به طوری که در ۰/۳ wt% AD بیشترین افزایش در استحکام ضربه ای برابر با 90 kJ/m^2 به دست می آید. لازم به



(ب)



شکل ۱۱- (الف) استحکام ضربه ای و (ب) نمونه های پس از آزمون ضربه آمیخته ولکانیده PLA/EVA/AD با نسبت ۷۰:۳۰ و مقادیرهای مختلف AD [۱۴].



شکل ۱۲- استحکام ضربه‌ای آمیخته PLA/EVA با نسبت ۸۰:۲۰ و مقدارهای مختلف عامل پخت DCP و نانولوله‌های کربن [۱۹].

هم‌زمان مقدارهای مختلف DCP و CNT بر استحکام ضربه‌ای بررسی شده است. مشاهده می‌شود، افزودن CNT در کنار DCP اثر هم‌افزایی بر بهبود خواص ضربه نمونه‌ها دارد.

نتیجه‌گیری

آمیخته‌سازی با EVA روشی ساده و موثر برای بهبود استحکام ضربه‌ای و چقرمگی پلیمر زیست تخریب‌پذیر پلی‌لاکتیک اسید است. با افزایش مقدار وینیل استات در EVA استحکام ضربه‌ای آمیخته به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد. در مقدار ۵۰٪ وینیل استات بیشترین مقدار استحکام ضربه‌ای به‌دست می‌آید و پس از آن با افزایش بیشتر مقدار وینیل استات، استحکام ضربه‌ای روند کاهشی می‌یابد. اختلاط آمیخته PLA/EVA در مجاورت عامل پخت پروکسیدی (پخت دینامیکی) عمدتاً باعث ولکانش EVA می‌شود. در حین اختلاط، مقدار کمی از کوپلیمر PLA-EVA تشکیل می‌شود که نقش سازگارکننده را دارد. با وجود عامل پخت، اندازه قطره‌های EVA کوچک‌تر و یکنواخت‌تر شده و سطح مشترک دو پلیمر تقویت می‌شود. این موضوع نشانگر افزایش سازگاری بین EVA و PLA است. در یک مقدار بهینه از عامل پخت استحکام ضربه‌ای و نیز ازدیاد طول تا پارگی افزایش چشم‌گیری می‌یابد. مشاهده شده است، استفاده از نانوذرات در آمیخته‌های PLA با EVA می‌تواند باعث افزایش درخور توجه استحکام ضربه‌ای شود.

ترکچه‌ها می‌شود و برای رشد آن انرژی باقی نمی‌ماند. افزودن فاز لاستیکی باعث تعدد ترکچه‌ها می‌شود. ترکچه در جهت عمود بر اعمال تنش ایجاد می‌شود و رشد می‌کند. هنگامی که ترکچه به لاستیک می‌رسد، به دلیل تفاوت نسبت پوآسون آن با پلاستیک، لاستیک در جهت اعمال تنش تغییر شکل می‌دهد. این مسئله باعث ایجاد مجموعه جدیدی از ترکچه‌ها در پلاستیک شده و تعداد آن‌ها زیاد می‌شود. هر قدر نسبت پوآسون لاستیک و قابلیت تغییر شکل آن بیشتر باشد، یا به عبارتی مدول آن کمتر باشد، کارایی لاستیک بیشتر است. رشد ترکچه تا جایی ادامه می‌یابد که به یک ذره لاستیکی یا به ترکچه دیگری برخورد کند. بدین ترتیب، شدت تمرکز تنش کاهش می‌یابد.

برای رخ‌دادن این پدیده در یک پلیمر باید شرایط زیر برقرار باشد:
۱- سطح مشترک قوی و چسبندگی مناسبی بین سطوح باید وجود داشته باشد تا عمل انتقال تنش به‌خوبی انجام گیرد، در غیر این صورت جدایش رخ می‌دهد.
۲- فاز لاستیکی باید پخت شده باشد، در غیر این صورت لاستیک در اثر اعمال تنش جاری می‌شود. در پخت دینامیکی لاستیک، هنگام آمیخته‌سازی فصل مشترک قوی‌تری ایجاد شده و عمل انتقال تنش به‌خوبی انجام می‌شود.

۳- اندازه ذرات و توزیع آن نقش مهمی در خواص و همچنین تعیین نوع رفتار مکانیکی مواد دارد. اگر ذرات خیلی ریز باشند، نمی‌توانند انرژی کافی به ماتریس منتقل کنند. اگر خیلی درشت باشند، تنشی که به لاستیک اعمال می‌شود، درون ذره لاستیکی تلف می‌شود. در اثر اعمال این نیرو، ذره لاستیک باید کشیده شود که این کار با توجه به اختلاف نسبت پوآسون لاستیک و پلاستیک، که پیش‌تر گفته شد، نامطلوب است. الاستومر گرمانرم پخت‌شده به روش دینامیکی از آمیخته PLA با سایر مواد لاستیکی همانند لاستیک نیتریل (NBR) و لاستیک طبیعی (NR) نیز به‌طور درخور توجهی باعث بهبود چقرمگی و استحکام ضربه‌ای PLA شده است [۱۷، ۱۸].

اخیراً Wang و همکاران نانوکامپوزیت الاستومر گرمانرم پخت‌شده دینامیکی از آمیخته PLA/EVA را تهیه کرده و اثر نانولوله‌های کربنی را بر خواص مکانیکی آمیخته تهیه‌شده بررسی کردند [۱۹]. تصاویر SEM نشانگر انبوهش نانولوله‌های استفاده‌شده در سطح مشترک دو فاز است. در این کار از دی‌کومیل پراکسید (DCP) به‌عنوان عامل پخت استفاده شده است. در شکل ۱۲ اثر افزودن

مراجع

1. Coles R., McDowell D., and Kirwam M.J., *Food Packaging Technology*, Blackwell, Oxford, UK, 235, 2003.
2. Dhawan R.D., Bisht B.M.S., Kumar R., Kumari S., and Dhawan S.K., Recycling of Plastic Waste into Tiles with Reduced Flammability and Improved Tensile Strength, *Process Saf. Environ. Prot.*, **124**, 299-307, 2019.
3. Ren J., *Biodegradable Poly(lactic acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*, Springer, Dordrecht, United Kingdom, 224, 2010.
4. Yan J. and Spontak R.J., Toughening Poly(lactic acid) with Thermoplastic Elastomers Modified by Thiolene Click Chemistry, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 10830-10839, 2019.
5. Utracki L.U., *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic, Netherlands, 59, 2002.
6. Kugimoto D., Kouda S., and Yamaguchi M., Improvement of Mechanical Toughness of Poly(lactic acid) by Addition of Ethylenevinyl Acetate Copolymer, *Polym. Test.*, 106021, 2019. doi: 10.1016/j.polymertesting.106021
7. Agrawal P., Araujo A.P.M., Lima J.C.C., Cavalcanti S.N., Freitas D.M.G., Farias G.M.G., Ueki M.M., and Melo T.J.A., Rheology, Mechanical Properties and Morphology of Poly(lactic acid)/Ethylene Vinyl Acetate Blends, *J. Polym. Environ.*, **27**, 1439-1448, 2019.
8. Henderson A.M., Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review, *IEEE Electr. Insul. M.*, **9**, 30-38, 1993.
9. Wang W., Lu W., Goodwin A., Wang H., Yin P., Kang N.G., Hong K., and Mays J.W., Recent Advances in Thermoplastic Elastomers from Living Polymerizations: Macromolecular Architectures and Supramolecular Chemistry, *Prog. Polym. Sci.*, **95**, 1-31, 2019.
10. 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.
11. Zhang L., Hua J., and Wang Z., Dynamically Vulcanized Poly(lactide/Nitrile Butadiene Rubber Blends with Continuous Cross-Linked Rubber Phase, *J. Polym. Res.*, **26**, 1-11, 2019.
12. Si W.J., Yuan W.Q., Li Y.D., Chen Y.K., and Zeng J.B., Tailoring Toughness of Fully Biobased Poly(lactic acid)/Natural Rubber Blends through Dynamic Vulcanization, *Polym. Test.*, **65**, 249-255, 2019.
13. Wang X.F., Zhang Z.X., Li J.L., Yang J.H., Wang Y., and 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.
14. Zhang N. and 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, *Polym. Test.*, **56**, 354-363, 2016.
15. Arefazar A. and Shokoohi S., *Polymer Blends and Alloys (Persian)*, Amirkabir University of Technology, Tehran, 211-237, 2011.
16. Kinloch A.J. and Young J.R., *Fracture Behaviour of Polymers*, Springer, Dordrecht, United Kingdom, 147-170, 1995.
17. Tabi T., The Application of the Synergistic Effect Between the Crystal Structure of Poly(lactic acid) (PLA) and the Presence of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (EVA) to Produce Highly Ductile PLA/EVA Blends, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1**, 1-11, 2019.
18. Sangeetha V.H., Valapa R.B., Nayak S.K., and Varghese T.O., Investigation on the Influence of EVA Content on the Mechanical and Thermal Characteristics of Poly(lactic acid) Blends, *J. Polym. Environ.*, **26**, 1-14, 2018.
19. Wang X.F., He Z.Z., Yang J.H., Zhang N., Huang T., Wang T., and Zhou Z.W., Super Toughened Immiscible Poly(L-lactide)/Poly(ethylene vinyl acetate) (PLLA/EVA) Blend Achieved by In Situ Cross-Linking Reaction and Carbon Nanotubes, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **91**, 105-116, 2016.