**بررسی اثر جرم مولکولی بر بلورینگی القایی از جریان پلی‌لاکتیک اسید توسط ابزار رئولوژیکی**

# امیر رستمی

# استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

arostami@pgu.ac.ir٭

**چکیده**

در این مقاله با ترکیبی از اندازه‌گیری های رئولوژیکی برشی پایا و نوسانی به مطالعه اثر جرم مولکولی بر بلورینگی همدما و غیر همدمای پلی‌لاکتیک اسید در حالت ساکن و نیز با اعمال پیش برش پرداخته شده است. در همین راستا دو نوع پلی‌لاکتیک اسید با جرم مولکولی متفاوت انتخاب شده و نمونه‌های فیلم به روش قالب‌گیری محلولی تهیه شد. نتایج بدست آمده نشان داد برای هر دو نوع پلی‌لاکتیک اسید، میدان جریان سبب بهبود سینتیک تبلور و کاهش زمان القای بلورینگی می‌شود که وقوع این تاثیر برای پلی‌لاکتیک اسید با جرم مولکولی بالاتر بیشتر است، زیرا زنجیرهای پلی‌لاکتیک اسید با جرم مولکولی بالاتر قابلیت کش‌آمدن بیشتری دارند و به بیان دیگر می‌توان در نرخ برش‌های کمتر و شدت جریان ضعیف‌تری آن‌ها را به حالت کشیده درآورد و نیز پس از قطع کردن جریان زنجیر‌های با جرم مولکولی بالاتر مدت زمان بیشتری را در حالت کشیده باقی می مانند. اثر چشمگیر بر سینتیک تبلور پلی‌لاکتیک اسید در اثر فراهم شدن مقدار خیلی زیاد از سایت‌های هسته‌گذاری هموژن و نیز ایجاد هسته‌های آرایش‌یافته بواسطه اعمال پیش برش می‌باشد.

**کلید واژگان**: رئولوژی، بلورینگی القایی از جریان، پلی‌لاکتیک اسید، جرم مولکولی

**1- مقدمه**

در سال­های اخیر بررسی­هایی در زمینه‌ی چگونگی تبدیل یک مذاب پلیمر در معرض جریان به یک حالت بلورین پیشنهاد شده است. جذابیت تبلور از مذاب‌های پلیمری در حال جریان در ارتباط آن با تکنولوژی نهفته است. بیشتر ترموپلاستیک‌ها در شرایط فرآیندی عادی مانند قالبگیری تزریقی، اکستروژن یا قالبگیری دمشی، در معرض میدان‌های جریان قوی قرار داده می‌شوند. به‌این‌ترتیب دست‌یابی به نگرش در زمینه­ی مشخصه‌های مولکولی کنترل‌کننده مسیرهای تبلور مذاب پلیمری تحت تنش، برای کنترل خواص نهایی محصول فرآیندشده ضروری است. به‌همین‌دلیل، موضوع تبلور ناشی از جریان موضوع مطالعات بسیاری اعم از انواع پدیده‌شناسی و مدل‌سازی بوده است. به هرحال علی‌رغم دهه‌ها تحقیق و جستجو رابطه‌ی میان ساختار مولکولی، شرایط فرآیندی و خواص نهایی که به ریزساختار تشکیل‌شده منجر می‌شوند هنوز بطور کامل درک نشده است. مهم­ترین آن­ها غیرممکن بودن تفکیک FIC به مکانیسم‌های ساده است، زیرا تاریخچه‌ی حرارتی و جریان، دینامیک آسودگی مذاب و هسته‌زایی و رشد کاملا با هم کُنش دارند. بخوبی می‌دانیم که تقویت تبلور در‌نتیجه‌ی اعمال جریان، نتیجه‌ی کشیده‌شدن یا جهت‌یافتگی زنجیرهای پلیمر می‌باشد. کش‌آمدن زنجیر از هر دو لحاظ سینتیکی و ترمودینامیکی به سود تبلور است. از‌نظر ترمودینامیکی، کشیده‌شدن زنجیر باعث کاهش آنتروپی مذاب پلیمری می‌شود که پیامد آن بالارفتن دمای ذوب خواهد بود [1, 2].

افزایش سینتیک ناشی از جریان به این حقیقت نسبت داده می‌شود که زنجیر کشیده‌شده نسبت به یک زنجیر در حالت تصادفی، سد انرژی کمتری برای غالب‌شدن بر آن و آرایش‌یافتن در یک بلور منظم دارد. طبق دلایل فوق تبلور ناشی از جریان در مقایسه با تبلور شرایط غیرآشفته سریع‌تر انجام می‌شود و همچنین می‌تواند در دماهای بالاتر انجام شود. اصولا می‌توان یک پلیمر را در معرض جریان کششی یا برشی قرار داد، اگرچه در بیشتر عملیات‌های فرآیندی هر دو میدان‌های کششی و برشی به مذاب‌ها اعمال می‌شوند. ماهیت جریان بسیار مهم است، زیرا میزان جهت‌گیری مولکولی زنجیرها به آن بستگی دارد [3, 4].

در این پژوهش دو نوع پلی‌لاکتیک اسید با جرم مولکولی متفاوت انتخاب شده و پس از تهیه نمونه‌های فیلم به روش قالب‌گیری محلولی با ترکیبی از اندازه‌گیری های رئولوژیکی برشی پایا و نوسانی به مطالعه اثر جرم مولکولی بر بلورینگی همدما و غیر همدمای پلی‌لاکتیک اسید در حالت ساکن و نیز با اعمال پیش برش پرداخته شده است.

**2- بخش تجربی**

پلی‌لاکتیک اسید (PLA) گرید 6350D و 2003D با چگالی g/cm3 24/1 از شرکت NatureWorks® آمریکا تهیه شد. طبق مشخصات ارائه شده در مقالات جرم مولکولی متوسط وزنی(Mw) این دو گرید به ترتیب 255 و Kg/mol 200 و شاخص چندگنی (PDI) به ترتیب 61/1 و 33/1 می باشد [5, 6].

نمونه‌های پلی‌لاکتیک اسید به روش قالبگیری محلولی با استفاده از حلال کلروفرم تهیه شدند. در ابتدا پلی‌لاکتیک اسید در گرم‌خانه خلاء در دمای 80 درجه سانتیگراد و به‌مدت 12 ساعت خشک می‌شوند. 30 گرم از پلی‌لاکتیک اسید را در سه مرحله (در هر مرحله یک‌سوم از مقدار مورد نظر) به 200 سی سی کلروفرم به‌مدت 2 روز اضافه می‌کنیم. محلول حاصل را در قالب شیشه‌ای ریخته تا در دمای محیط حلال آن تبخیر شود [7].

اندازه‌گيري‌هاي رئولوژیکی برشی دینامیکی و پایا به منظور انجام مطالعات بلورینگی همدما و غیرهمدما توسط دستگاه رئومتر دینامیکی ساخت شرکت Paar Physica مدل UDS200 انجام گرفت. در این آزمون‌ها از فک صفحات موازی با قطر 25 میلی متر استفاده شد و در تمامی آزمایشات میزان فاصله‌ی بین دو صفحه برابر با 1 میلی‌متر اختیار شد. مطالعه‌ی رفتار بلورینگی بوسیله‌ی آزمون‌های روبش دما و زمان انجام شدند. در آزمون روبش دما، نمونه‌ها پس از 3 دقیقه پیش گرمایش در دمای 190 درجه‌ی سانتیگراد (به منظور هموژن شدن نمونه‌ها و حذف حافظه حرارتی) با نرخ 2- درجه‌ی سانتیگراد بر دقیقه سرد شدند. در صورت وجود پیش‌برش در آزمون‌های روبش دما، پیش‌برش در دمای 170 درجه‌ی سانتیگراد پس از پیش گرمایش اعمال شد. در آزمون‌های روبش زمان، ابتدا مرحله‌ی پیش گرمایش در دمای 190 درجه سانتیگراد انجام شد، برای رسیدن به دمای بلورینگی مورد نظر، نمونه‌ها خیلی سریع سرد شدند و در دمای 140 درجه پیش‌برش اعمال شد [5].

**3- نتايج و بحث**

**1-3- مطالعه رفتار بلورینگی غیرهمدما توسط آزمون روبش دما**

در ابتدا بلورینگی غیرهمدمای دو گرید پلی‌لاکتیک اسید تحت شرایط ساکن و پس از پیش‌برش توسط آزمون دینامیکی روبش دما بررسی شد. شکل 1 تغییرات مدول ذخیره‌ای برحسب دما در سرعت سرمایش 2- درجه سانتیگراد بر دقیقه را نشان می‌دهد. عملیات پیش‌برش در دمای 170 درجه و با نرخ برش s-1 1 به‌مدت 60 ثانیه انجام می‌شود. زمانی که دما کاهش می‌یابد، مدول ذخیره‌ای با شیب کمی شروع به افزایش می‌کند. با کاهش دما یک افزایش ناگهانی در مدول ذخیره‌ای مشاهده می‌گردد که این افزایش برای گرید 6350D در مقایسه با گرید 2003D در دمای بالاتر مشاهده می شود که شروع عملیات هسته‌گذاری را تایید می‌کند. می‌توان نقطه عطف نمودار مدول ذخیره‌ای در طی فرایند سرمایش را به عنوان دمای شروع بلورینگی در نظر گرفت. با انجام عملیات پیش‌برش شیب نمودار افزایش یافته است که نشان می‌دهد اعمال پیش‌برش فرآیند بلورینگی غیرهمدمای نمونه‌ها را تسریع می‌بخشد. برای هر دو نوع پلی‌لاکتیک اسید، میدان جریان سبب بهبود سینتیک تبلور غیر همدما و کاهش دمای القای بلورینگی می‌شود که وقوع این تاثیر برای پلی‌لاکتیک اسید با جرم مولکولی بالاتر بیشتر است.

شكل 1- تصاویر تغییرات مدول ذخیره‌ای برحسب دما برای پلی‌لاکتیک اسید در الف) شرایط ساکن ب) اعمال پیش برش s-1 1

**2-3- مطالعه رفتار بلورینگی همدما تحت جریان برشی پایا**

به منظور اثبات اعمال جریان برشی پایا بر روی رفتار بلورینگی همدمای دو گرید پلی‌لاکتیک اسید، ویسکوزیته برشی پایا برحسب تابعی از زمان (η(t)) در نرخ برش‌ اعمالی s-1 1 و در دمای 140 درجه سانتیگراد اندازه‌گیری می‌شود (شکل 2). زمانی که ویسکوزیته به‌میزان دو برابر حالت پایای اولیه (ηss) می‌رسد، زمان القای ویسکوزیته (ti) یا زمان شروع بلورینگی (ton) بدست می‌آید.

شكل 2- وابستگی ویسکوزیته نرمال‌شده به زمان برای دو گرید پلی‌لاکتیک اسید در نرخ برش اعمالی s-1 1

قبل از زمان القای ویسکوزیته هیچ تغییراتی در ویسکوزیته نرمال‌شده دیده نمی‌شود و می‌توان نتیجه گرفت که در این محدوده زمانی، مدت زمان برش‌خوردن کمتر از مدت زمان مورد نیاز برای شروع بلورینگی است. زمانی که بلورینگی آغاز می‌شود، هسته‌ها شروع به شکل‌گیری کرده و ویسکوزیته نرمال‌شده شروع به افزایش می‌کند که وقتی مقدار آن به عدد 2 برسد، زمان القای ویسکوزیته بدست می‌آید. با افزایش جرم مولکولی زمان القای ویسکوزیته کاهش می‌یابد. اعمال نرخ برش پایا موجب بهبود سینتیک تبلور می‌شود که به‌دلیل کاهش سد انرژی برای هسته‌گذاری و ایجاد تعداد بیشتری از هسته‌های فعال است.

**3-3-** مطالعه رفتار بلورینگی همدما توسط آزمون روبش زمان

**برای بررسی بیشتر اثر همزمان افزودن جرم مولکولی و اعمال پیش‌برش بر روی رفتار بلورینگی همدمای پلی‌لاکتیک اسید، مدول ذخیره‌ای برحسب زمان در کرنش 2 درصد و فرکانس 2 رادیان بر ثانیه در دمای 140 درجه سانتیگراد اندازه‌گیری می‌شود. در شکل 3 وابستگی مدول ذخیره‌ای به زمان برای پلی‌لاکتیک اسید تحت شرایط ساکن و با اعمال پیش برش نشان داده شده است. پس از یک تاخیر زمانی، مدول ذخیره‌ای یک افزایش تدریجی به‌میزان چند درجه بزرگی نشان می‌دهد و سرانجام به یک مقدار نهایی می‌رسد. با افزایش جرم مولکولی، شکل منحنی اندکی تغییر می‌کند، به‌نحوی که شیب تغییرات مدول ذخیره‌ای با زمان اندکی افزایش می‌یابد که به‌علت اثر ازدیاد تعداد هسته‌ها است.**

**اعمال پیش‌برش آرایش زنجیرها را در پی دارد. زنجیرهای پلی‌لاکتیک اسید با جرم مولکولی بالاتر قابلیت کش‌آمدن بیشتری دارند. به عبارت دیگر با اعمال پیش برش، اثر آرایش‌یابی زنجیرها تشدید می‌شود که این عمل برای گرید با جرم مولکولی بالاتر چشمگیرتر است و باعث افزایش سایت‌های هسته‌گذاری هموژن و افزایش نرخ هسته‌گذاری هموژن می‌شود و درنتیجه باعث افزایش چشمگیر سنتیک بلورینگی همدما می‌گردد.**

شكل 3- وابستگی مدول ذخیره‌ای به زمان برای دو گرید پلی‌لاکتیک اسید در الف) شرایط ساکن ب) اعمال پیش برش s-1 1

نتیجه­گیری

**اثر جرم مولکولی بر بلورینگی همدما و غیر همدمای پلی‌لاکتیک اسید در حالت ساکن و نیز پس اعمال پیش برش با نرخ s-1 1 در این مقاله بررسی شده شده است. از دو نوع پلی‌لاکتیک اسید گرید** 6350D **و** 2003D **با جرم مولکولی متفاوت** 255 و Kg/mol 200 استفاده شد. **برای هر دو نوع پلی‌لاکتیک اسید، میدان جریان سبب بهبود سینتیک تبلور غیر همدما و افزایش دمای شروع بلورینگی می‌شود که وقوع این تاثیر برای پلی‌لاکتیک اسید با جرم مولکولی بالاتر بیشتر است، زیرا هسته گذاری هموژن و آرایش یافته بیشتری دارد. همچنین میدان جریان سبب بهبود سینتیک تبلور همدما می‌شود که وقوع این تاثیر برای پلی‌لاکتیک اسید** 6350D **بیشتر است، زیرا زنجیرهای پلی‌لاکتیک اسید با جرم مولکولی بالاتر قابلیت کش‌آمدن بیشتری دارند و به بیان دیگر این بهبود ناشی از فراهم شدن مقدار خیلی زیاد از سایت‌های هسته‌گذاری هموژن و نیز ایجاد هسته‌های آرایش‌یافته بواسطه اعمال پیش برش می‌باشد.**

**مراجع**

[1] McHugh, A., (1982). Mechanisms of flow induced crystallization, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 15-26.

[2] Acierno, S., Grizzuti, N., (2008). Flow-induced crystallization of polymer: theory and experiments, *International Journal of Material Forming*, 1, 583-586.

[3] Wang, Z., Ma, Z., Li, L., (2016). Flow-Induced Crystallization of Polymers: Molecular and Thermodynamic Considerations, *Macromolecules*, 49, 1505-1517.

[4] Kumaraswamy, G., (2005). Crystallization of polymers from stressed melts, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 45, 375-397.

[5] Rostami, A., Vahdati, M., Alimoradi, Y., Karimi, M., Nazockdast, H., (2018). Rheology provides insight into flow induced nano-structural breakdown and its recovery effect on crystallization of single and hybrid carbon nanofiller filled poly(lactic acid), *Polymer*, 134, 143-154.

[6] Dhar, P., Tarafder, D., Kumar, A., Katiyar, V., (2016). Thermally recyclable polylactic acid/cellulose nanocrystal films through reactive extrusion process, *Polymer*, 87, 268-282.

[7] Rostami, A., Nazockdast, H., Karimi, M., (2016). Graphene induced microstructural changes of PLA/MWCNT biodegradable nanocomposites: rheological, morphological, thermal and electrical properties, *RSC Advances*, 6, 49747-49759.