

Investigating of Transesterification and Properties of Polyethylene Terephthalate/Polylactic Acid Blend Film

Maryam Kheirandish¹, Mohammad Reza Mohaddes Mojtahedi^{1*}, and Hosein Nazokdast²

1. Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

2. Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 5 July 2022, Accepted: 17 October 2022

Abstract

Because of the growing need for more sustainable materials, the production of bio-based and biodegradable plastic products has been rapidly increasing in recent years. These materials can be used in a variety of applications, the majority of which are in the packaging industry. In this research blend of polylactic acid (PLA) with polyethylene terephthalate (PET) was prepared. The surface tension measurements were used to estimate interfacial tension values between the two blend components and the findings showed good adhesion between the two components. The morphology was investigated through scanning electron microscopy (SEM) and the results showed PET and PLA are immiscible, but compatible with each other, the characteristics also reflected in the microstructure. FTIR studies illustrated the PLA structure in the PET matrix. Interactions were analyzed by ¹H NMR and the exchange reaction was confirmed. The DSC results showed shifting in glass transition temperature (T_g) that indicate interactions between these materials. Because of copolymers formed through transesterification, the crystallization process in the film became difficult as the PLA was added to the PET matrix. Presence of PET crystals in the blend film was confirmed by X-ray scattering patterns.

Keywords: polylactic acid, polyethylene terephthalate, polymer blend, transesterification, polylactic acid/polyethylene terephthalate copolymer

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mojtahed@aut.ac.ir

بررسی تبادل استری و خواص فیلم آمیخته پلی اتیلن ترفتالات- پلی لاکتیک اسید

مریم خیراندیش^۱، محمدرضا محدث مجتهدی^{۱*}، حسین نازک دست^۲

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵؛

۱- دانشکده مهندسی نساجی، ۲- دانشکده مهندسی پلیمر

دریافت: ۱۴ تیر ۱۴۰۱، پذیرش: ۲۵ مهر ۱۴۰۱

چکیده

واژه‌های کلیدی: پلی لاکتیک اسید، پلی اتیلن ترفتالات، آمیخته پلیمری، تبادل استری، کوپلیمر پلی لاکتیک اسید-پلی اتیلن ترفتالات

۱ مقدمه

امروزه شاهد افزایش آگاهی درباره استفاده از منابع فسیلی هستیم. این منابع آنقدر بر اقلیم اثرگذارند که می‌توانند زندگی انسان‌ها را در بحران فروبرند. بنابراین، منابع فسیلی باید به تدریج حذف و با انواع تجدیدپذیر جایگزین شوند. افزون بر تبدیل منابع انرژی، تغییر در تولید مواد نیز مورد نیاز است. در زمینه پلاستیک که به طور متعارف از منابع فسیلی تولید می‌شود، زیست پلیمرها در تعادل کربن دی‌اکسید می‌توانند با قابلیت درخور توجه بیشتری سهم تعیین‌کننده داشته باشند [۱].

پلی اتیلن ترفتالات (PET) پلیمر گرمانرم تجاری مهم است که به دلیل خواص خوب گرمایی و مکانیکی، نفوذپذیری کم و مقاومت شیمیایی، به طور گسترده در سراسر جهان استفاده می‌شود [۲،۳]. پلاستیک‌های از جنس PET محکم، ارزان، بادوام بوده و از فرایند تولید آسان برخوردارند [۴]. در ابتدا این پلیمر به عنوان جایگزین شیشه‌های نوشابه استفاده شد، اما بعدها کاربرد آن گسترش یافت و

در سال‌های اخیر، به دلیل نیاز روزافزون به مواد کاربردی مختلف، تولید محصولات پلاستیکی زیست تخریب‌پذیر به سرعت در حال افزایش است. این مواد را می‌توان در مصارف متفاوت استفاده کرد که عمده آن در صنعت بسته‌بندی است. در این پژوهش، فیلم پلیمری از آمیخته‌سازی پلی لاکتیک اسید (PLA) که پلی استری زیست تخریب‌پذیر است با پلی اتیلن ترفتالات (PET) تهیه شد. اندازه‌گیری‌های کشش سطحی برای تخمین مقادیر انرژی سطحی بین دو جزء آمیخته استفاده شد که یافته‌ها چسبندگی خوبی بین دو جزء را نشان داد. بررسی ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد، PET و PLA در فیلم تهیه شده امتزاج‌ناپذیر بوده، اما با یکدیگر سازگار هستند. بررسی ساختار به کمک مطالعات زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) انجام شد. برهم‌کنش‌ها به وسیله رزونانس مغناطیسی هسته (¹H NMR) تجزیه و تحلیل و واکنش تبادل استری تأیید شد. نتایج گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) تغییر دمای انتقال شیشه‌ای را نشان داد که نشانگر برهم‌کنش میان این مواد بود. به دلیل کوپلیمرهای تشکیل شده از طریق تبادل استری، فرایند بلورش در فیلم با افزودن PLA به ماتریس PET دشوار شد. وجود بلورهای PET در فیلم آمیخته با الگوهای پراش پرتو ایکس تأیید شد.

ضربه‌ای آن کمتر از پلیمرهای معمولی به‌کاررفته در کاربردهای گرماترم است. بنابراین، PLA در حالت ایده‌آل برای رقابت با پلیمرهای معمولی مناسب نیست. به‌منظور بهبود خواص PLA و افزایش کاربردهای بالقوه آن، کوپلیمرهای لاکتیک اسید و سایر مونومرها مانند مشتقات استیرن، آکریلات و غیره گسترش یافته است. برخی از رویکردهای اصلاح PLA، کوپلیمرشدن با سایر مونومرها و کامپوزیت‌های PLA است که خواصی مانند سفتی، نفوذپذیری، بلورس و پایداری گرمایی را بهبود می‌بخشد [۱۳].

توسعه سریع فناوری در زمینه‌های گوناگون به‌طور روزافزون، کاربردهای جدیدی را برای مواد پلیمری با خواص متنوع ایجاد می‌کند که در بسیاری از موارد اصلاح پلیمرهای موجود را برای دستیابی به ویژگی‌های مدنظر ایجاب می‌کند. از میان روش‌های اصلاح پلیمرها، آلیاژسازی پلیمرها به‌دلیل ویژگی‌هایی چون انعطاف‌پذیری در انتخاب مواد برای طراحی محصول نهایی، به‌ویژه از نظر اقتصادی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. از جنبه‌های مطالعاتی در زمینه آلیاژهای پلیمری، کنترل میزان سازگاری اجزای تشکیل‌دهنده و همچنین ریزساختار آنهاست که تأثیر بسیاری نیز بر سایر ویژگی‌ها مانند رفتار رئولوژیکی، فراورس‌پذیری و خواص فیزیکی مکانیکی محصول نهایی دارد.

تاکنون گزارش‌های بسیاری از آمیخته‌سازی PLA با انواع پلیمرها گزارش شده است [۱۸-۱۶]. در سال ۲۰۱۱ Yeom و همکاران [۱۹]، شکل جدیدی از ساختار دوجزئی اسپان باند را به‌منظور دستیابی به مساحت سطح زیاد تولید کردند. الیاف استفاده‌شده در فرایند اسپان باند، شامل یک پلیمر پوسته فداشونده و یک پلیمر هسته بود. سپس، لایه‌های نانولیفی به‌طور مکانیکی با جت‌های آب پرانرژی درهم فرومی‌روند. پس از آن، پلیمر پوسته در محلول ۶٪ wt NaOH در دمای ۹۰ °C حل شد. الیاف نهایی شکل منحصراً به فردی را نشان دادند. این پژوهشگران از انواع ترکیبات پلیمری از جمله PET به‌عنوان هسته و پلیمرهایی از جمله PLA به‌عنوان پوسته استفاده کردند. بررسی ریزساختار الیاف با SEM نشان داد، الیاف هسته تا ۲۱ μm قطر دارند. یادآور می‌شود، این الیاف با سرعت ۲۰۰۰ m/min تهیه شدند.

در سال ۲۰۱۴، در زمینه امتزاج‌پذیری و زیست‌تخریب‌پذیری آمیخته‌های PLA/PET و کیتوسان/PLA کار مقایسه‌ای انجام شد [۲۰]. میزان تخریب نمونه‌ها در محیط خاک واقعی (۶ ماه) با شتاب‌دهی با هوای فشرده اندازه‌گیری شد. امتزاج‌پذیری کیتوسان در ماتریس PET در مقایسه با PLA به میزان کمتری گزارش شد. نتایج، برهم‌کنش ضعیف میان اجزای آمیخته را نشان داد که از نوع

برای بسته‌بندی، الیاف نساجی، پلاستیک‌های مهندسی، خودرو، الکترونیک و مهندسی بافت رگ‌های خونی استفاده شد [۲،۳]. بیشترین کاربرد PET در بسته‌بندی‌های یک‌بارمصرف برای نوشیدنی‌ها و مواد غذایی است. این پلیمر محصول خطرناکی نیست، هر چند که از منابع نفتی تهیه می‌شود، اما تخریب آن می‌تواند هزاران سال طول بکشد. این پلیمر شفاف، سبک و بازیافت‌پذیر است که بازیافت و تبدیل آن به‌طور گسترده انجام می‌شود. با این حال، تولید PET و سایر پلی‌استرهای سنتزی زیست‌تخریب‌ناپذیر، مصرف سوخت فسیلی را افزایش می‌دهد و بر سایت‌های دفن زباله می‌افزاید [۵]. بدین دلیل، مقدار ضایعات تولیدی از محصولات PET به‌شدت افزایش یافته است. تاکنون تلاش‌های بسیاری برای افزایش تخریب‌پذیری و کاهش مشکل آلودگی این پلی‌استر آروماتیک و زیست‌تخریب‌ناپذیر انجام شده که یکی از آنها آمیخته‌سازی با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر است [۲،۶].

از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر که می‌تواند از منابع تجدیدپذیر مانند نشاسته و شکر تولید شود، پلی‌لاکتیک اسید (PLA) است. PLA در محیط طبیعی می‌تواند به‌طور کامل به آب و کربن دی‌اکسید تبدیل شود [۷]. این پلی‌استر خطی آلیفاتیک گرماترم از لحاظ خواصی چون دوست‌دار محیط زیست بودن، خواص مکانیکی مناسب، فراورس‌پذیری و تجزیه زیستی، توجه زیادی را جلب کرده است. سنتز این پلیمر افزون بر تهیه از طریق پلیمرشدن حلقه‌گشای لاکتید به‌وسیله پلیمرشدن تراکمی لاکتیک اسید نیز امکان‌پذیر است [۸-۱۱]. از دیگر ویژگی‌های این پلیمر تجدیدپذیر، زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری آن است. قیمت PLA کمی بیشتر از پلیمرهای تجاری متوسط است [۱۲]. به‌دلیل شفافیت و استحکام خوب، این پلیمر در صنایع گوناگون کاربرد دارد. اما در دمای محیط شکننده بوده و سرعت بلورس و مقاومت گرمایی کمی دارد [۱۱]. با توجه به وجود اتم کربن کایرال لاکتیک اسید، PLA دارای دو شکل ایزومری L-لاکتید (PLLA) و D-لاکتید (PDLA) است. بسیاری از خواص مهم PLA با نسبت انانتیومرهای D به L استفاده شده و توالی ترتیب آن‌ها در پلیمرها کنترل می‌شود [۱۳،۱۴].

PLLA حدود ۳۷٪ بلوری بوده و دارای دمای انتقال شیشه‌ای ۵۰ °C تا ۸۰ °C و دمای ذوب ۱۷۳ °C تا ۱۷۸ °C است [۱۵]. PLA با محتوای بیش از ۹۰٪ PLLA تمایل به بلورس دارد. دماهای ذوب، انتقال شیشه‌ای و بلورس PLA با کم‌شدن مقدار PLLA کاهش می‌یابد. خواص PLA مانند پایداری گرمایی و استحکام

استفاده شد [۲۲]. این لایه‌ها برای پشتیبانی در جمع‌آوری آنزیم تریپسین (trypsin) طی آب‌کافت پروتئین آب پنیر به‌کار برده شد. لایه نانولیفی PET/PLA جمع‌آوری‌شده با تریپسین را می‌توان در دمای 4°C در آب برای حداقل ۳۰ روز ذخیره کرده و ۸ مرتبه بدون شست‌وشوی آنزیمی مجدد استفاده کرد.

Wang و همکاران [۲۳] در سال ۲۰۲۰، اسفنج‌های PET/PLA را از کامپوزیت نانولیفچه‌ای آمیخته این دو پلیمر تهیه کردند. آن‌ها قابلیت اسفنج‌پذیری و خواص عایق گرمایی محصول نهایی را بررسی و مشاهده کردند، وجود نانولیفچه‌های PET تا حد زیادی باعث بهبود بلورینگی، گرانروی‌کشسانی و استحکام مذاب PLA شده است که در نتیجه قابلیت اسفنج‌شدن آن را افزایش داده است. در بررسی دیگری، نمونه‌های مختلفی از آمیخته PET/PLA با و بدون نانوذرات گرافن اکسید و گرافیت لایه‌ای در اکسترودر دوپیچی تهیه شدند [۶]. در این کار پژوهشی، ویژگی تخریب گرمایی و آب‌کافتی کامپوزیت‌ها ارزیابی شد. دیده شد، افزودن گرافن اکسید برخلاف گرافیت لایه‌ای سبب کاهش پایداری گرمایی نمونه‌ها شده، اما پراکندگی بهتر گرافن اکسید خواص سدگری بهتری در برابر اکسیژن را سبب می‌شود. بنابراین همان‌طور که اشاره شد، PLA به دلیل تولید آن از منابع تجدیدپذیر، کاربردهای گسترده‌ای یافته است و به علت زیست‌تخریب‌پذیری در زمینه‌های بسیاری مانند پزشکی بر الیاف سنتزی ترجیح داده می‌شود. با این حال، PLA دارای برخی از معایب ذاتی مانند شکنندگی است که استفاده از آن را در برخی زمینه‌ها محدود می‌کند.

بنابراین، آمیخته‌سازی PLA با پلیمرهای سنتزی، افزون بر کم کردن عیوب این پلیمر به بهبود زیست‌تخریب‌پذیری PET نیز کمک می‌کند. در این کار پژوهشی، آمیخته‌سازی این دو پلیمر انجام شده و خواص محصول نهایی به شکل فیلم بررسی شده است. یادآور می‌شود، با توجه به اینکه تبادل استری بر خواص نهایی محصول اثر بسزایی دارد و تاکنون تبادل استری در فرایند مذاب این آمیخته به صورت فیلم بررسی نشده است، بنابراین تصمیم گرفته شد تا در این مطالعه بدین موضوع پرداخته و خواص محصول بررسی شود.

۲ تجربی

۲-۱ مواد

مواد استفاده‌شده در این پژوهش شامل پلی‌لاکتیک اسید نوع ۴۰۴۳

اتصالات ثانویه هیدروژنی یا نیروهای الکتروستاتیک بودند. اشباع PLA در ماتریس پلیمری تا مقدار $10\% \text{wt}$ و بیشتر مشاهده شد، در حالی که مقدار بیش از $5\% \text{wt}$ از کیتوسان، سخت و شکننده شده بود. بهترین عملکرد در فرایند امتزاج‌پذیری و زیست‌تخریب‌پذیری کیتوسان/PET شامل $5\% \text{wt}$ کیتوسان یافت شد. پژوهشگران دیگری کامپوزیت دارای PET/PLA را با روش اکسترودر کردن تهیه کردند [۲۱]. نتایج آزمون‌های آنان نشان داد، افزودن مقدار کمی PLA سبب افزایش بلورینگی PET طی فرایند قالب‌گیری تریقی شده و دمای تخریب آمیخته نسبت به پلی‌استر خالص و استحکام کششی و خمشی آن با بیشتر شدن مقدار پلی‌لاکتیک اسید کاهش یافت. این در حالی بود که سرعت تخریب در نمونه‌ها روند افزایشی نشان داد. با توجه به اینکه تولید فیلم‌های پلیمری در دمای زیاد انجام می‌شود و در دماهای زیاد احتمال وقوع پدیده تبادل استری و ایجاد پیوند میان پلیمرها و تولید کوپلیمر وجود دارد، بنابراین برای پرهیز از به‌کارگیری دمای زیاد، پژوهشگران الیاف الکترورسی شده از آمیخته PLA/PET را در حلال و دمای محیط تهیه کردند [۵]. لایه‌های نانولیفی آرایش‌یافته الیاف هم به صورت نوریس و هم پس از عملیات بلورنش سرد بررسی شد. دیده شد، در نانوالیاف بی‌شکل نوریس با افزودن PLA به محلول پلیمری از ایجاد دانه جلوگیری شد. در برخی از درصدهای آمیخته، دو دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده شد که نشانگر جدایی فاز دو جزء در محلول پلیمری الیاف است. میزان بلورینگی هر جزء در آمیخته، با وجود جزء دیگر کاهش یافت و در مجموع بلورینگی الیاف الکترورسی شده آمیخته از نانوالیاف هوموپلیمر کمتر بود [۵].

پژوهشگرانی از مکزیك، وابستگی ریزساختار و خواص مکانیکی به مقدار PLA در ماتریس PET را بررسی کردند [۲]. آنان مقادیر مختلف PLA را به ماتریس PET با استفاده از اکسترودر تک‌پیچی اضافه کردند. این پژوهش با کمک دستگاهی در مقیاس کوچک آزمایشگاهی انجام شد. نتایج تجزیه گرمایی جابه‌جایی در دمای انتقال شیشه‌ای با مقادیر مختلف پلی‌لاکتیک اسید (۱، ۲/۵، ۵، و $7/5\% \text{wt}$) را نشان داد. عکس‌های SEM و AFM دو نوع ریزساختار، امتزاج‌پذیر و جزئی امتزاج‌پذیر را در آمیخته نشان دادند. اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، برهم‌کنش فیزیکی و پیوند هیدروژنی در آمیخته پلیمری را تأیید کرد. استحکام ضربه‌ای و استحکام کششی با اضافه شدن PLA در ترکیبات کاهش یافت.

در پژوهشی دیگر، از محلول آمیخته PET و سه نوع PLA (یک نوع تجاری و دو نوع شاخه‌دار) برای تهیه لایه‌های نانولیفی بی‌یافت

محاسبه شود [۲۵،۲۶].

۲-۳-۲ بررسی ریزساختار سطح با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

برای تهیه تصاویر شکل‌شناسی از میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند استفاده شد. قطعه‌هایی از نمونه با استفاده از طلا، پوشش‌دهی و تصاویر از مقطع عرضی نمونه‌ها تهیه شدند. برای بررسی بیشتر و چگونگی قرارگیری فاز دوم، نمونه‌ها داخل حلال دی‌کلرومتان به مدت ۱ h در دمای محیط قرار داده شدند تا فاز PLA از آمیخته جدا شود.

۲-۳-۳ طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

بررسی ساختار شیمیایی فیلم پلیمری به کمک طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل ۶۷۰ ساخت شرکت Nicolet Nexus در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد.

۲-۳-۴ تشدید مغناطیسی هسته $^1\text{H NMR}$

برای بررسی $^1\text{H NMR}$ ، از دستگاه Bruker 400MHz Ultra-shield استفاده شد. فیلم‌های خالص و آمیخته دو پلیمر در حلال تری‌فلئورواستیک اسید (TFA) دوتریم‌دار و کلروفرم (CDCl_3) با نسبت وزنی $30/70$ حل شدند. تترامیل سیلان به‌عنوان استاندارد داخلی استفاده شد. تمام طیف‌ها در دمای معمولی اندازه‌گیری و به CDCl_3 ارجاع شدند.

۲-۳-۵ تجزیه گرمایی

خواص گرمایی آمیخته پلیمری فیلم تولیدی با استفاده از گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) Q500 TGA (DSC) ساخت کشور آمریکا اندازه‌گیری شد. ارزیابی در جو نیتروژن از دمای محیط تا 300°C با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در مسیر رفت (گرمایش) و $5^\circ\text{C}/\text{min}$ در مسیر برگشت (سرمایش) انجام گرفت. پیش از سردکردن، نمونه‌ها به مدت ۲ min در 300°C نگه داشته شدند.

تهیه‌شده از شرکت Nature Works کشور آمریکا با وزن مولکولی 110000 g/mol ، شامل $4/5-4$ ایزومر D-لاکتید و پلی‌اتیلن ترفتالات با دمای ذوب 260°C و گرانروی ذاتی $0/65 \text{ dl/g}$ ساخت پتروشیمی تندگویان و حلال دی‌کلرومتان از شرکت Merck بود.

۲-۲ روش تهیه فیلم پلیمری

برای تهیه فیلم پلیمری در گام نخست، پلیمرهای PLA و PET برای خشک‌کردن و جلوگیری از آبکافت به ترتیب در آن در دمای 80°C و 120°C به مدت ۲۴ h قرار داده شدند. سپس، پلیمرهای خشک‌شده هم به‌صورت خالص و هم با نسبت $20\% \text{ wt}$ PLA داخل مخلوط‌کن داخلی ساخت ایران با سرعت 60 rpm به مدت 10 min در دمای 270°C ذوب و آمیخته شدند. سپس، درون قالب‌های مستطیل شکل با ضخامت 1 mm به مدت 5 min تحت پرس با فشار 50 bar در دمای 270°C قرار داده شدند.

۲-۳ مشخصه یابی فیلم‌ها

۲-۳-۱ ارزیابی ریزساختار آمیخته PLA و PET

برای بررسی ریزساختار در آمیخته‌های پلیمری نیاز به دانستن انرژی سطح PET و PLA داریم. از این رو، ابتدا زاویه تماس فیلم‌های PET و PLA با کمک آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس آب در حالت استاتیک تعیین شد. نمونه‌های فیلم با ابعاد $1 \times 4 \text{ cm}^2$ روی یک پایه نگهدارنده قرار داده شدند. قطره‌ها (به حجم $10 \mu\text{L}$) به‌وسیله میکروسرنگ در سه نقطه مجزا روی سطح هر یک از فیلم‌ها ریخته و به‌وسیله دوربین (Sony, SSCDC318P, Japan) از قطره عکس‌برداری شد. سپس با استفاده از نرم‌افزار Digimizer، زاویه تماس قطره با سطح مدنظر اندازه‌گیری شد. بدین منظور از چهار حلال آب، بنزیل الکل، اتیلن گلیکول و تولوئن استفاده شد. کشش سطحی حلال‌های به‌کاررفته با توجه به منبع استفاده‌شده در جدول ۱ گزارش شده است. درنهایت، انرژی سطح دو پلیمر می‌تواند با استفاده از روش Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

جدول ۱- کشش سطحی (γ) و اجزای قطبی (γ^p) و غیرقطبی (γ^d) محلول‌های شاهد [۲۴].

مایع	$\gamma_1 \text{ (mN.m}^{-1}\text{)}$	$\gamma_1^d \text{ (mN.m}^{-1}\text{)}$	$\gamma_1^p \text{ (mN.m}^{-1}\text{)}$
آب	۷۲/۸	۲۶/۴	۴۶/۴
بنزیل الکل	۳۹	۳۰/۳	۸/۷
اتیلن گلیکول	۴۷/۷	۲۶/۴	۲۱/۳
تولوئن	۲۸/۴	۲۶/۱	۲/۳

جدول ۳- انرژی سطحی نمونه‌ها، اندازه‌گیری شده در دمای °C ۲۷۰.

پلیمر	γ (mN/m)	γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)
PET	۹/۳۰۵	۷/۰۳۶	۲/۲۶۹
PLA	۱۱/۲۹۰	۷/۲۱۰	۴/۰۸۰

جدول ۴- انرژی بین سطحی دو پلیمر PET و PLA در دمای °C ۲۷۰.

آمیخته	γ_{12}	
	هندسی	هماهنگ
PET-PLA	۰/۳۳۸	۰/۵۱۹

سپس با استفاده از داده‌های انرژی سطحی، انرژی بین سطحی دو پلیمر محاسبه شد [۲۷-۲۹] که نتایج در جدول ۴ دیده می‌شود. انرژی بین سطحی پلیمرهای جامد را می‌توان به خوبی از طریق معادله‌های هماهنگ (harmonic) و هندسی پیش‌بینی کرد. معادله‌های هندسی و هماهنگ به ترتیب در معادله‌های (۲) و (۳) آورده شده است:

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

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

که در آن γ_1 و γ_2 انرژی سطحی پلیمر ۱ و ۲ و γ_1^d و γ_2^d انرژی سطحی بخش قطبی و پراکنده پلیمر ۱ و ۲ است. معادله هماهنگ معمولاً برای مواد با انرژی سطحی کم مناسب است و معادله هندسی برای مواد با انرژی سطحی کم و زیاد به کار می‌رود. به طور کلی انرژی بین سطحی، ساختار و چسبندگی پلیمرها مبحث مهمی در فناوری پلاستیک‌ها، فیلم، الیاف و غیره است [۲۷-۳۰].

همان‌طور که دیده می‌شود، انرژی سطحی بین این دو پلیمر کم است که البته سبب آمیختگی راحت‌تر اجزا در فرایند می‌شود [۲۵]. بنابراین، کم بودن انرژی سطحی بین اجزای پلیمری می‌تواند نشانگر تمایل خوب بین دو جزء و سازگاری در سطح مشترک باشد [۳۱] که عکس‌های میکروسکوپ الکترونی در شکل ۱ گواه این موضوع است.

۳-۲ میکروسکوپ الکترونی پویشی

تصاویر میکروسکوپی از سطح شکسته فیلم‌های PET و PLA و آمیخته آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

سطح شکسته در شکل ۱ ب به وضوح نشانگر ساختار شکننده

دمای ذوب (T_m) و دمای بلورش (T_c) با استفاده از DSC مشخص شد. درجه بلورش (ϕ_c) از روی منحنی به دست آمده با احتساب J/g ۱۴۰ برای PET صددرصد بلوری با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\phi_c = \frac{\Delta H(m) - \Delta H(c)}{\Delta H(m^\circ)w} \quad (1)$$

که در آن، $\Delta H(m)$ و $\Delta H(c)$ به ترتیب آنتالپی‌های مذاب و بلورش پلیمر نیمه‌بلوری است که از منحنی DSC به دست می‌آید. $\Delta H(m^\circ)$ آنتالپی مذاب پلیمر کاملاً بلوری است که از مراجع محاسبه می‌شود. w جزء وزنی در آمیخته پلیمری است.

۳-۲-۶ پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای XRD فیلم‌های تهیه شده از طریق یک پراش سنج پرتو ایکس مدل Equinox 3000 ساخت Inel ثبت شد. ساختار فیزیکی نمونه‌ها از نظر بلورینگی بررسی شد. داده‌ها در مقیاس 2θ از 5° تا 40° ارائه شده است. الگوهای XRD با استفاده از X'pert High score Plus (PANalytical) تجزیه و تحلیل شدند.

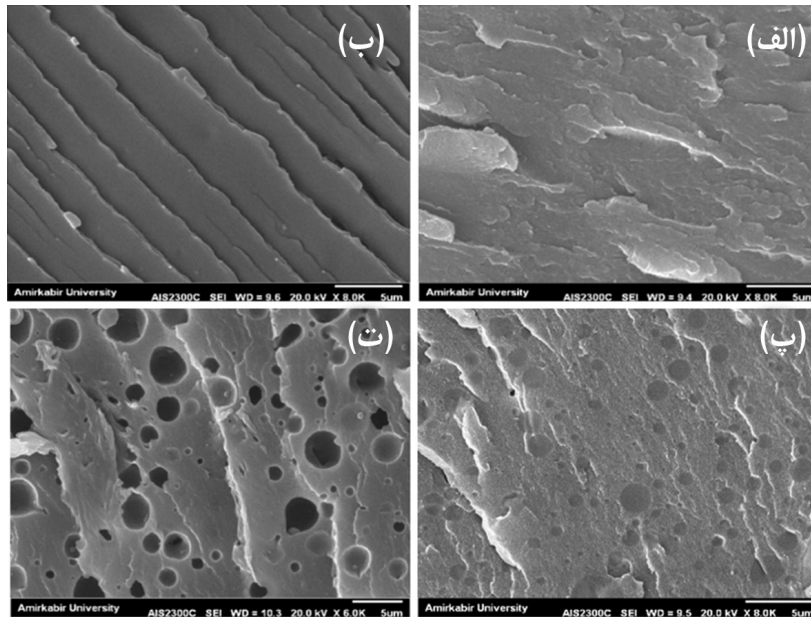
۳ نتایج و بحث

۳-۱ ارزیابی زاویه تماس

زاویه تماس فیلم‌های تهیه شده در محیط‌های مختلف اندازه‌گیری و نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در محیط آبی، PLA نسبت به PET آب‌دوست‌تر بوده و دارای زاویه تماس کمتری است. با کمک داده‌های زاویه تماس، انرژی سطحی فیلم‌ها در دمای فرایند محاسبه شد که نتایج در جدول ۳ نمایش داده شده است. یادآور می‌شود، در معادلات مربوط به اندازه‌گیری انرژی بین سطحی برای پیش‌بینی ریزساختار، فقط زاویه تماس مواد در حالت خالص لازم است، بنابراین نیازی به محاسبه این کمیت برای فیلم آمیخته نبود.

جدول ۲- زاویه تماس فیلم‌ها.

پلیمر	زاویه تماس ($^\circ$)		
	آب	بنزین الکل	اتیلن گلیکول
فیلم PET	۸۶	۵۳	۶۷
فیلم PLA	۸۲	۵۶	۶۱



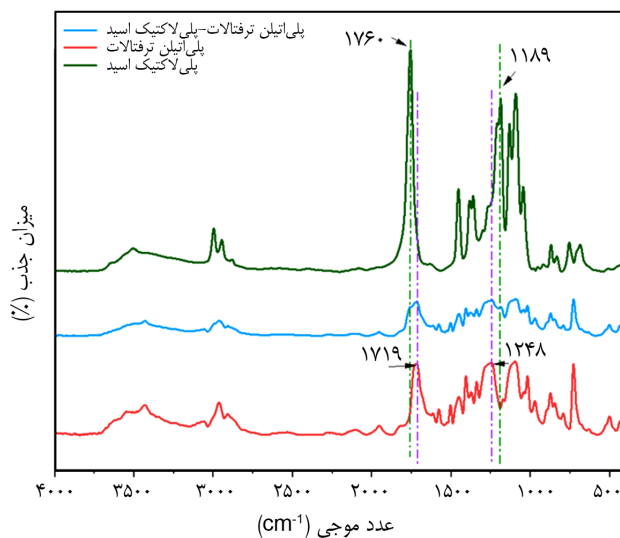
شکل ۱- ریزساختار فیلم‌های: (الف) PET خالص، (ب) PLA خالص و فیلم آمیخته PET/PLA (پ) با ۲۰ wt% PLA و (ت) با ۲۰ wt% PLA پس از خروج جزء پراکنده.

آن‌ها نزدیک‌تر است و حجم مولی متفاوت دو فاز باعث عدم اختلاط PET و PLA شده است.

۳-۳ نتایج طیف‌سنجی FTIR

آزمون FTIR به منظور بررسی ساختار شیمیایی نمونه‌ها در حالت خالص و آمیخته انجام شد. شکل ۲، طیف‌های FTIR فیلم‌های PLA، PET و آمیخته آن‌ها را نشان می‌دهد.

طیف PET، پیک‌های مشخصه O-H کششی را در 3432 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به اتیلن گلیکول گروه انتهایی زنجیر



شکل ۲- نمودار FTIR فیلم‌های تولیدشده.

فیلم PLA است. در قست اپ، وجود قطره‌های کروی PLA درون ماتریس PET و امتزاج‌ناپذیری دو جزء دیده می‌شود. در قسمت اد، فاز PLA به‌طور انتخابی با دی‌کلرومتان از ماتریس جدا شده است. مشاهده می‌شود، فاز پراکنده PLA در ماتریس PET در حفره‌های تاریک خالی روی سطح شکسته قرار دارند. در قسمت اپ دیده می‌شود، اتصال تمام ذرات فاز پراکنده با ماتریس به‌صورت فاصله‌دار نیست و جدایی فازی در سطح مشترک دیده نمی‌شود. در واقع، جزء پراکنده و ماتریس پلیمری به‌علت سازگاری کافی با یکدیگر دارای یکنواختی خوبی نیز هستند [۳۲]. به عبارت دیگر، ناحیه فصل مشترک بین فازها نشانگر کشش سطحی کم میان اجزاست که در نتیجه اتصال ذرات PLA به ماتریس بوده و چسبندگی بین دو فاز، خوب به‌نظر می‌رسد. این یافته مطابق با انرژی بین‌سطحی محاسبه‌شده برای PLA و PET است که در جدول ۴ مشاهده شد. براساس مبانی ترمودینامیکی، مقایسه کمیت‌های حل‌پذیری دو یا چند پلیمر می‌تواند امتزاج‌پذیری آن‌ها را پیش‌بینی کند [۳۳]. پارامتر حل‌پذیری Hanson برای PET و PLA این‌گونه پیش‌بینی می‌کند که آن‌ها باید امتزاج‌پذیر باشند [۳۴، ۳۵]. Andrew و همکاران [۳۵] بر این باورند، حجم مولی و اندازه واحد تکرارشونده عوامل مهمی هستند که باعث امتزاج‌ناپذیری در آمیخته PET و PLA می‌شوند. ساختار PET دارای حلقه‌های بزرگ بنزن است و حجم مولی بیشتر آن نسبت به PLA می‌تواند امتزاج‌ناپذیری این پلیمرها را در حالت‌های مذاب توجیه کند. به‌نظر می‌رسد، نتایج ما به یافته‌های

قابل مشاهده است. مشهودنبودن زیاد پیک‌های PLA در آمیخته می‌تواند به علت زیادنبودن درصد آن نسبت به ماتریس اصلی یعنی PET باشد.

۴-۳ نتایج $^1\text{H NMR}$

ارزیابی $^1\text{H NMR}$ برای مشخص‌شدن ساختار مولکولی در فیلم آمیخته PET/PLA انجام گرفت که نمودارهای حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است.

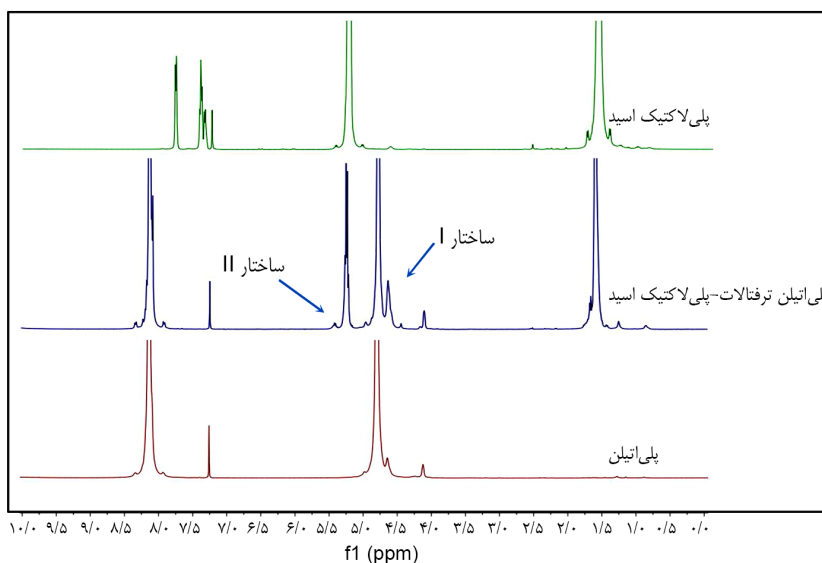
پیک‌های مشخصه PET در این آزمون بدین شرح است: هیدروژن‌های متصل به حلقه آروماتیک و گروه‌های اتیلن بین دو واحد ترفتالات در زنجیر تکرارشونده این پلیمر در ۸/۱۳ و ۴/۸۵ ppm دیده می‌شود. علائم در ۴/۲۰ و ۴/۶۶ ppm مربوط به هیدروژن‌های اتیلن اکسید گروه انتهایی است [۳۸،۳۹]. در نمودار مربوط به فیلم PLA، پیک‌های شاخص این ساختار پلیمری در ۱/۶۰ و ۵/۲۶ ppm مشاهده می‌شود که به ترتیب به گروه CH_3 و CH در زنجیر اصلی این پلیمر مربوط می‌شود [۳۸]. در اثر وقوع پدیده تبادل استری و قرارگیری زنجیر PLA میان زنجیرهای PET دو ساختار احتمالی می‌تواند به وجود آید (شکل ۴). در ساختار اول این پلیمر به گروه‌های اتیلن در اتیلن ترفتالات و در ساختار دوم زنجیرهای PLA به‌طور مستقیم به حلقه بنزن در زنجیر PET متصل می‌شوند. قرارگیری PLA در هر یک از این موقعیت‌ها سبب به وجود آمدن پیک‌هایی در طیف $^1\text{H NMR}$ می‌شود. در ساختار I، هیدروژن‌های اتیلن اکسید که در این موقعیت قرار می‌گیرند، سیگنال مربوط را در میدان کمتری نشان می‌دهند که می‌تواند با

مولکول PET است. کشش آروماتیک C-H در 3060 cm^{-1} و کشش آلیفاتیک C-H در $2964\text{--}2910\text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود. پیک ظاهر شده در 1719 cm^{-1} بیانگر کشش $\text{C}=\text{O}$ کششی بوده و 1577 cm^{-1} نوار کششی ساختار آروماتیک را مشخص می‌کند. همچنین، پیک‌های $1454\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$ مربوط به CH_2 ، 1407 cm^{-1} استخلاف پارا در حلقه بنزن و $1248\text{--}1097\text{ cm}^{-1}$ کششی گروه استر را نشان می‌دهد.

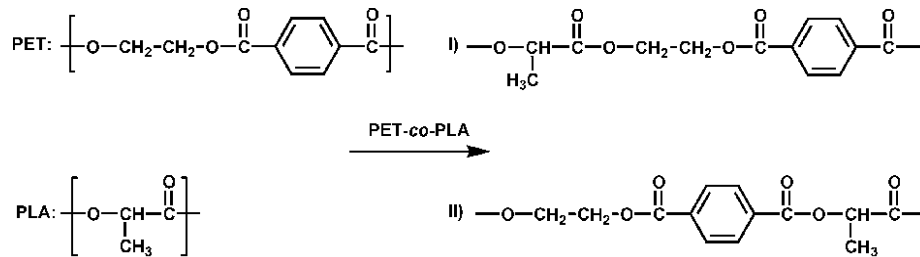
جایگزینی ۴،۱ آروماتیک در 1018 cm^{-1} و کشش O-CH_2 بخش اتیلن گلیکول در 971 cm^{-1} مشاهده شده و C-H مربوط به دو هیدروژن جفت‌شده مجاور روی حلقه بنزن در 873 cm^{-1} دیده می‌شوند [۲۰،۳۶].

پیک‌های اصلی جذب PLA به شرح زیر است: 3505 cm^{-1} نشانگر ارتعاش کششی O-H و 2998 و 2946 cm^{-1} ارتعاش کششی CH_3 در حالت‌های نامتقارن و متقارن هستند. پیک در 1760 cm^{-1} مربوط به $\text{C}=\text{O}$ کششی واحدهای آلیفاتیک، پیک در موقعیت 1454 cm^{-1} نشانگر ارتعاش خمشی نامتقارن CH_3 و پیک‌ها در 1384 و 1361 cm^{-1} مربوط به گروه C-H هستند. پیک‌های 1189 و 1093 cm^{-1} به ارتعاش کششی O-C استر آلیفاتیک مربوط است و 869 cm^{-1} جذب C-C-O را نشان می‌دهد [۳۷].

همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است در فیلم آمیخته، پیک‌های مشخص شده منسوب به استر کربونیل و گروه استر پلیمر PET است که در ساختار وجود دارد. اما پیک‌های مربوط به PLA (پیک 1760 cm^{-1} مربوط به استر کربونیل PLA) در فیلم آمیخته اندکی به یک شانه تبدیل شده و پیک در 1189 cm^{-1} تنها تا حدودی

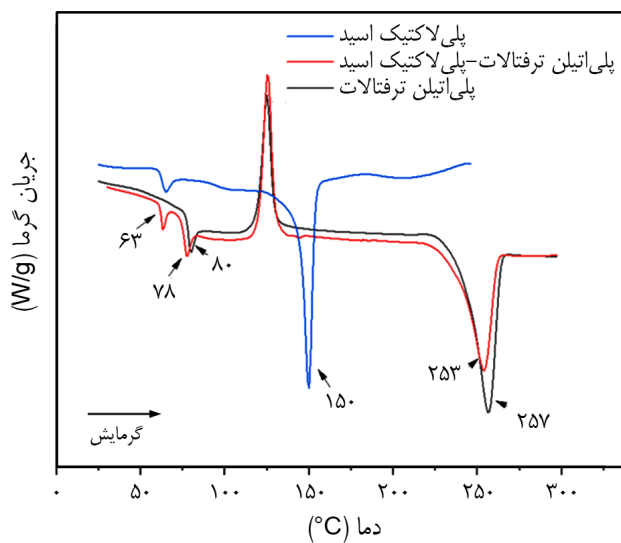


شکل ۳- طیف $^1\text{H NMR}$ فیلم‌های پلی اتیلن ترفتالات، پلی لاکتیک اسید و پلی اتیلن ترفتالات-پلی لاکتیک اسید.

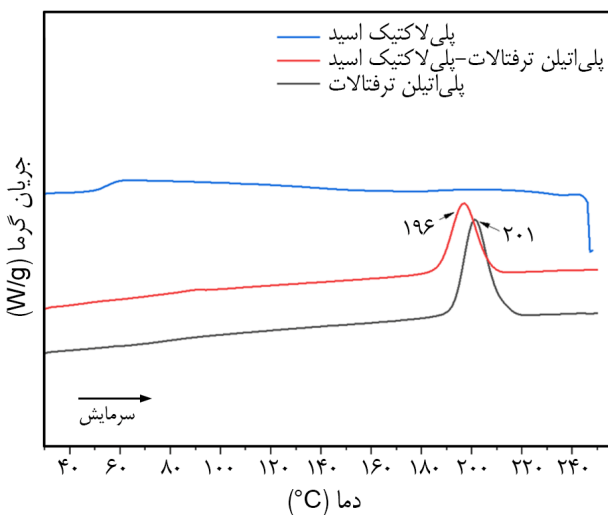


شکل ۴- ساختارهای احتمالی ایجادشده در اثر تبادل استری.

ذوب PLA دیده نمی‌شود. با افزودن PLA، دمای ذوب PET و آنتالپی مذاب آن کاهش یافته است و میزان بلورش PET پس از



(الف)



(ب)

شکل ۵- نمودار DSC فیلم‌های خالص PET و PLA و فیلم آمیخته با PLA: (الف) اولین گرمایش و (ب) سرمایش از حالت مذاب.

پیک‌های مربوط به گروه‌های انتهایی PET هم‌پوشانی داشته باشد. در محاسبات و اندازه‌گیری سطح زیر نمودار مربوط به هر یک از هیدروژن‌ها، باید از سطح زیر نمودار گروه‌های انتهایی کم شود. در حالت II، هیدروژن مربوط به گروه CH به علت متصل شدن به گروه الکترون‌کشنده ترفتالات در میدان بیشتری دیده می‌شود. به عبارت دیگر، ظاهر شدن این پیک تأییدی بر تشکیل ساختار دوم است. در آمیخته پلی‌استرها زمانی که فرایند آمیخته‌سازی آن‌ها در دمای نزدیک یا بیش از دمای ذوب رخ دهد، احتمال وقوع پدیده تبادل استری بسیار محتمل است [۴۰]. مشاهده شدن پیک‌های مربوط به هر یک از ساختارهای احتمالی که در نمودار ¹H NMR (شکل ۳) دیده می‌شود، تأییدی بر وقوع تبادل استری میان دو پلی‌استر تشکیل‌دهنده آمیخته است.

۳-۵ تجزیه گرمایی

نمودارهای DSC فیلم‌های خالص و آمیخته PET/PLA نیمه‌بلوری در طول گرمایش و سرمایش به ترتیب در شکل ۵ نشان داده شده است.

جدول ۵، نتایج بلورش PET را هنگام گرم و سرد کردن فیلم‌ها طی بلورش ناهم‌دما نشان می‌دهد. در شکل ۵، فیلم خالص PET با دمای بلورش ۱۲۵ °C و دمای ذوب ۲۵۷ °C و میزان بلورینگی ۰/۱۹۲ دیده می‌شود. پیک نزدیک به ۸۰ °C به دمای انتقال شیشه‌ای PET نسبت داده می‌شود. در نمونه PLA خالص، میزان بلورینگی ۰/۳۶ و دمای ذوب ۱۵۰ °C مشاهده می‌شود. در فیلم آمیخته PET/PLA، دو دمای انتقال شیشه‌ای در دماهای ۶۳ °C و ۷۸ °C به وضوح دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به T_g پلیمرهای PLA و PET بوده و نشان‌دهنده امتزاج‌ناپذیری دو پلیمر است [۴۱]. این مسئله در عکس‌های میکروسکوپی (شکل ۱) نیز به وضوح مشاهده می‌شود. کم شدن T_g در PET و نزدیک‌تر شدن آن به T_g پلی‌لاکتیک اسید می‌تواند تأییدی بر برهم‌کنش‌های انجام‌گرفته میان این دو پلیمر باشد [۳۹]. در نمودار فیلم آمیخته دو پلیمر، پیک مربوط به دمای

جدول ۵- داده‌های مربوط به نمودار DSC.

$\Delta\Phi_{c,PET}$	$\Delta H_{c,PET} (J.g^{-1})$	$\Delta\Phi_{c,PET}$	$\Delta H_{m,PET} (J.g^{-1})$	$T_{m,PET} (^\circ C)$	$\Delta H_c (J.g^{-1})$	PET/PLA
۰/۳۱۹	۴۴/۶۵	۰/۱۹۲	۴۶/۵۰	۲۵۷	۱۹/۶۳	۱۰۰/۰
۰/۲۹۹	۳۳/۴۵	۰/۱۳۹	۳۷/۴۴	۲۵۳	۲۱/۸۳	۸۰/۲۰

^۱ حاصل از منحنی رفت و ^۲ حاصل از منحنی برگشت

گزارش شده است، این اثر می‌تواند به دلیل تشکیل کوپلیمر PET/PLA ناشی از واکنش تبادل استری در دمای فراوری مذاب پلی‌استرها باشد. کوپلیمر در درجه اول در سطح مشترک یافت می‌شود و نقش آن در کاهش کشش سطحی و افزایش امتزاج‌پذیری به‌طور گسترده در فرایندهای واکنش‌پذیر شناخته شده است [۴۳]. از سوی دیگر، واحدهای PLA در نتیجه برهم‌کنش‌های تبادل استری میان واحدهای PET و PLA وارد شبکه بلوری می‌شوند که به تولید کوپلیمر دسته‌ای منجر می‌شود [۴۴].

از سوی دیگر، واحدهای PLA بخش‌های نرم ساختار کوپلیمر هستند. به دلیل مقدار کم PLA، این دسته‌های PLA باید تحرک بیشتری نسبت به دسته‌های PET در دمای بلورن داشته باشند. بنابراین، آغاز بلورن و بلورینگی کمتر در آمیخته پلیمری به دلیل افزایش تحرک بخش‌های نرم PLA است [۴۴].

۳-۶ پراش پرتو ایکس

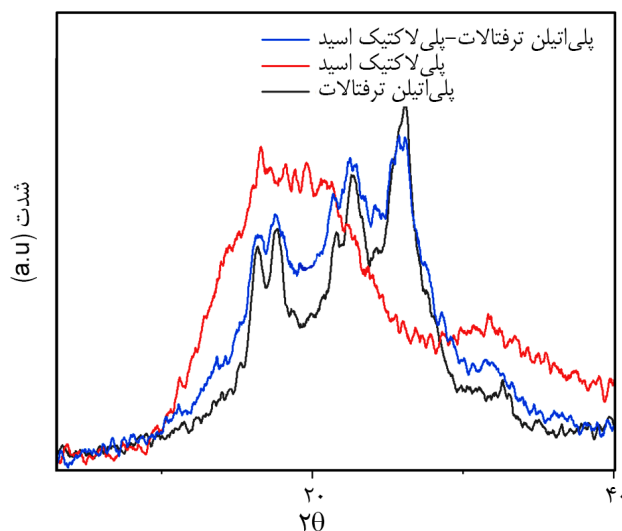
وجود یک جزء می‌تواند بر بلورینگی جزء دیگر اثرگذار باشد، بنابراین برای بررسی این اثر، آزمون پراش پرتو ایکس روی نمونه‌ها انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، پیک‌های اصلی مربوط به PET در زوایای $16/33^\circ$ ، $17/50^\circ$ ، $21/45^\circ$ ، $22/63^\circ$ و $26/19^\circ$ دیده می‌شود که مربوط به صفحه‌های بلوری (۰۱۱)، (۰۱۰)، (۱۱۱)، (۱۱۰) و (۱۰۰) است. همان‌طور که دیده می‌شود، این پلیمر نیمه‌بلوری دارای پیک پهن بی‌شکل و پیک‌های بلوری در زوایای یادشده است [۲۰]. در نتیجه پلیمر دارای ساختار سه‌شیبی (triclinic) است [۲۰، ۴۵]. در الگوی پراش فیلم PLA، پیکی در $2\theta = 16/81^\circ$ با شاخص میلر مربوط به صفحه (۱۱۰/۲۰۰)، قابل رؤیت است که در مقایسه با پیک PET پهن‌تر بوده و تقریباً نامتقارن به نظر می‌رسد [۴۶، ۴۷]. چنین پیک‌های نامتقارنی ممکن است در واقع آمیخته‌ای از ساختار متقارن بی‌شکل و چند پیک پراکنده از بلورهای ناقص یا با اندازه‌های بسیار کوچک تفسیر شود.

ساختار بلوری فیلم آمیخته، ساختار سه‌شیبی PET را داراست، زیرا پنج زاویه براگ یادشده تنها با صفحه‌های بلوری PET مطابقت

افزودن PLA به ۰/۱۳۹ می‌رسد.

هنگامی که پلیمرهای نیمه‌بلوری با سایر پلیمرها آمیخته می‌شوند، کاهش T_m نشانگر درجه‌ای از امتزاج‌پذیری اجزای آمیخته به دلیل برهم‌کنش مطلوب ترمودینامیکی بین PET و PLA است. همچنین حاکی از آن است که واحدهای تکرار شونده PLA اغلب توالی‌های بلوری خطی زنجیرهای PET را قطع می‌کنند [۲۰، ۳۴، ۳۵، ۴۲]. افزون بر این، بلورینگی PET با افزودن PLA دشوار می‌شود.

این نتیجه‌گیری با نتایج پرتو ایکس نشان داده‌شده در شکل مطابقت دارد. از سوی دیگر، ساختار PET/PLA که از تبادل استری حاصل می‌شود، به‌سختی در بلور PET گنجانده شده و باعث می‌شود تا بلورینگی PET در آمیخته‌ها کاهش یابد [۶۴]. نتیجه ^۱H NMR این یافته‌ها را تأیید می‌کند. در نمودار شکل ۶ که مربوط به سرمایش نمونه‌هاست، بلورینگی PET در آمیخته دیده می‌شود، اما این اتفاق برای زنجیرهای PLA رخ نمی‌دهد. به عبارت دیگر، زنجیرهای PET بلوری شدن PLA را تحت تأثیر قرار می‌دهد و مانع آن می‌شود. افزودن PLA سبب می‌شود تا دمای بلورن مذاب PET از دمای $201^\circ C$ به $196^\circ C$ کاهش یابد و میزان بلورینگی مذاب از ۰/۳۱۹ به ۰/۲۹۹ برسد.



شکل ۶- نمودار پراش پرتو ایکس فیلم‌های PET، PLA و PET/PLA.

۴ نتیجه گیری

PET نوعی پلیمر پایه نفتی است که تجزیه آب کافتی آن می تواند چند دهه طول بکشد. در سال های اخیر، توجه روزافزون به پلیمرهای زیست تخریب پذیر به استفاده از موادی چون PLA در صنایع مختلف منجر شده است. فیلم آمیخته PET/PLA با استفاده از فرایند مذاب تهیه شد. ذرات PLA و ماتریس PET، چسبندگی سطحی خوبی در آمیخته PET/PLA داشتند. این آمیخته اثر درخور توجهی بر ساختار و خواص فیلم آمیخته در محدوده های مطالعه شده داشت. نتایج نشان داد، تبادل استری طی فرایند آمیخته سازی مذاب رخ می دهد و کوپلیمرهای PET/PLA تشکیل می شوند. تبادل استری دماهای ذوب و بلورش و بلورینگی نمونه ها را کاهش داد. نتایج XRD و DSC نمونه فیلم، بلورهای جداگانه PET را به جای بلورهای مشترک نشان داد و مشخص شد، مقدار کمی از PLA اثر ممانعتی بر بلورینگی PET در فرایند مذاب دارد.

این نتیجه نشان می دهد، بلورهای PET به جای تشکیل بلورهای PET/PLA، به طور جداگانه در آمیخته های غنی از PET تشکیل می شوند. شاید مشخص نباشد که آیا پیک مربوط به PLA کمی با پیک های مربوط به PET هم پوشانی دارد یا خیر. اما با توجه به نتایج DSC (شکل ۵)، PLA نمی تواند در فیلم آمیخته بلوری شود و پیک PLA که مربوط به صفحه های (۱۱۰۰/۲۰۰) است، در فیلم وجود ندارد. بنابراین با افزودن PLA، ساختار بلور PET تغییر نمی کند و هیچ پیک اضافی برای فیلم آمیخته مشاهده نمی شود. افزون بر این، نفوذ و درهم تنیدگی دو نوع زنجیر پلیمری در طول فرایند بلورش آمیخته PET/PLA، تحرک قطعه ای را کاهش می دهد و از تشکیل بلورهای زنجیرهای پلیمری PET و PLA جلوگیری می کند [۴۸].

عامل دیگری که ممکن است توسعه ساختار بلور را در آمیخته ها محدود کند، تشکیل کوپلیمرهای دسته ای در نتیجه تبادل استری است [۳۶]. شواهدی از این واکنش در طیف $^1\text{H NMR}$ آمیخته مذاب PET/PLA در شکل ۳ مشخص است. در این مطالعه، احتمال تبادل استری وجود دارد، زیرا دمای اکستروژن 270°C انتخاب شده و پلیمر در حالت مذاب بیش از ۵ min باقی می ماند.

مراجع

- [1] G. Reiter, J. Xu, S. Körber, K. Moser, and J. Diemert, "Development of high temperature resistant stereocomplex PLA for injection moulding", *Polymers*, vol. 14, no. 3, pp. 384, 2022.
- [2] A.M. Torres-Huerta, D. Del Angel-López, M.A. Domínguez-Crespo, D. Palma-Ramírez, M.E. Perales-Castro, and A. Flores-Vela, "Morphological and mechanical properties dependence of PLA amount in PET matrix processed by single-screw extrusion", *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 55, no. 7, pp. 672-683, 2016.
- [3] M. Aldas, C. Pavon, H. De La Rosa-Ramírez, J.M. Ferri, D. Bertomeu, M.D. Samper, and J. López-Martínez, "The impact of biodegradable plastics in the properties of recycled polyethylene terephthalate", *J. Polym. Environ.*, vol. 29, pp. 2686-2700, 2021.
- [4] M. Perales-Castro and A. Torres-Huerta, Microscopy Study of PET-PLA Blends, Researchgate.Net. (n.d.). https://www.researchgate.net/profile/MA_Dominguez-Crespo/publication/267199293_Microscopy_Study_of_PET_-_PLA_Blends/links/5506e7870cf2d7a2812261d0/Microscopy-Study-of-PET-PLA-Blends.pdf (accessed June 23, 2018).
- [5] K. Li, B. Mao, and P. Cebe, "Electrospun fibers of poly(ethylene terephthalate) blended with poly(lactic acid)", *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 116, pp. 1351-1359, 2014.
- [6] S.M.A. Jafari, R. Khajavi, V. Goodarzi, M.R. Kalae, and H.A. Khonakdar, "Development of degradable poly(ethylene terephthalate)-based nanocomposites with the aid of polylactic acid and graphenic materials: thermal, thermo-oxidative and hydrolytic degradation characteristics", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 11, pp. 48466, 2020.
- [7] G. Wang, J. Zhao, G. Wang, H. Zhao, J. Lin, G. Zhao et al., Strong and super thermally insulating in-situ nanofibrillar PLA/PET composite foam fabricated by high-pressure microcellular injection molding, *Chem. Eng. J.*, vol. 390, pp. 124520, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124520
- [8] M.E. González-López, J.R. Robledo-Ortíz, R. Manríquez-González, J.A. Silva-Guzmán, and A.A. Pérez-Fonseca, "Polylactic acid functionalization with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: a review", *Compos. Interfaces.*, vol. 25, pp. 515-538, 2018.
- [9] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana,

- and M.L. Maspoeh, "Processing of poly(lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties", *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 116-125, 2010.
- [10] R.S. Blackburn, "Biodegradable and sustainable fibres", in *Association with the Textile Institute Woodhead Pub*, 2005. doi:10.1533/9781845690991
- [11] S.W. Lin and Y.Y. Cheng, "Miscibility, thermal and mechanical properties of melt-mixed poly(lactic acid)/poly(trimethylene terephthalate) blends", *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 49, pp. 1001-1009, 2010. doi: 10.1080/03602559.2010.482078
- [12] M. Boruvka, C. Cermak, L. Behalek, and P. Brdlik, "Effect of in-mold annealing on the properties of asymmetric poly(L-lactide)/poly(D-lactide) blends incorporated with nanohydroxyapatite", *Polymers*, vol. 13, no. 16, pp. 2835, 2021.
- [13] R. Auras, L. Lim, S. Selke, and H. Tsuji, *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, 2011. https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=UBUdo_mbr6AC&oi=fnd&pg=PP12&dq=+polylacticacid+Synthesis,+Structures,+Properties,+Processing,+and+application&ots=fPynN19IMJ&sig=UOPRDzb6FohzYziPfshjQNxpurg (accessed May 6, 2018).
- [14] A.J.R. Lasprilla, G.A.R. Martinez, B.H. Lunelli, A.L. Jardini, and R.M. Filho, "Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices-A review", *Biotechnol. Adv.*, vol. 30, no. 1, pp. 321-328, 2012.
- [15] K. Madhavan Nampoothiri, N.R. Nair, and R.P. John, "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research", *Bioresource Technol.*, vol. 101, no. 22, pp. 8493-8501, 2010.
- [16] M. Nofar, R. Salehiyan, U. Ciftci, A. Jalali, and A. Durmus, "Ductility improvements of PLA-based binary and ternary blends with controlled morphology using PBAT, PBSA, and nanoclay", *Compos. Part B: Eng.*, vol. 182, pp. 107661, 2020.
- [17] K. Hamad, M. Kaseem, and F. Deri, "Rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend", *Polym. Bull.*, vol. 65, pp. 509-519, 2010.
- [18] V. Nagarajan, K. Zhang, M. Misra, and A.K. Mohanty, "Overcoming the fundamental challenges in improving the impact strength and crystallinity of PLA biocomposites: influence of nucleating agent and mold temperature", 2015. doi:10.1021/acsami.5b01145
- [19] B.Y. Yeom and B. Pourdeyhimi, "Web fabrication and characterization of unique winged shaped, area-enhanced fibers via a bicomponent spunbond process", *J. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 3252-3257, 2011.
- [20] A.M. Torres-Huerta, D. Palma-Ramírez, M.A. Domínguez-Crespo, D. Del Angel-López, and D. De La Fuente, "Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends", *Eur. Polym. J.*, vol. 61, pp. 285-299, 2014.
- [21] X.L. Xia, W.T. Liu, X.Y. Tang, X.Y. Shi, L.N. Wang, S.Q. He, and C.S. Zhu, "Degradation behaviors, thermostability and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/polylactic acid blends", *J. Cent. South Univ.*, vol. 21, pp. 1725-1732, 2014.
- [22] T.R. Silva, J.M.s. Rocha, S. Pinto, A.J. Guiomar, H. Gil, D. Rodrigues et al., *Immobilization of Trypsin onto Poly(ethylene terephthalate)/Poly(lactic acid) Nonwoven Nanofiber Mats*, Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X15001680> (accessed May 6, 2018).
- [23] G. Wang, J. Zhao, G. Wang, H. Zhao, J. Lin, G. Zhao, and C.B. Park, "Strong and super thermally insulating in-situ nanofibrillar PLA/PET composite foam fabricated by high-pressure microcellular injection molding", *Chem. Eng. J.*, vol. 390, pp. 124520, 2020.
- [24] C. Rulison, *Two-Component Surface Energy Characterization as a Predictor of Wettability and Dispersability*, 2000. <https://www.kruss.de> (accessed on 25 March 2023).
- [25] A. Anstey, A. Codou, M. Misra, and A.K. Mohanty, "Novel compatibilized nylon-based ternary blends with polypropylene and poly(lactic acid): fractionated crystallization phenomena and mechanical performance", *ACS Omega*, vol. 3, no. 3, pp. 2845-2854, 2018.
- [26] C. Chandavasu, M. Xanthos, K.K. Sirkar, and C.G. Gogos, "Polypropylene blends with potential as materials for microporous membranes formed by melt processing", *Polymer*, vol. 43, pp. 781-795, 2001.
- [27] S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, New York: CRC, 2017.
- [28] R. Cardinaud and T. McNally, "Localization of MWCNTs in PET/LDPE blends", *Eur. Polym. J.*, vol. 49, pp. 1287-1297, 2013.
- [29] M. Nofar, R. Salehiyan, U. Ciftci, A. Jalali, and A. Durmus, "Ductility improvements of PLA-based binary and ternary blends with controlled morphology using PBAT, PBSA, and nanoclay", *Compos. Part B: Eng.*, vol. 182, pp. 107661, 2020.
- [30] S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, CRC, 2017. doi:10.1201/9780203742860
- [31] M.R. Snowden, A.K. Mohanty, and M. Misra, "Miscibility and performance evaluation of biocomposites made from polypropylene/poly(lactic acid)/poly(hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate) with a sustainable biocarbon filler", *ACS Omega*, vol. 2, pp. 6446-6454, 2017.
- [32] M. Mehrabi Mazidi and M.K. Razavi Aghjeh, "Effects of blend composition and compatibilization on the

- melt rheology and phase morphology of binary and ternary PP/PA6/EPDM blends”, *Polym. Bull.*, vol. 72, pp. 1975-2000, 2015.
- [33] B.M. Lekube and C. Burgstaller, “Study of mechanical and rheological properties, morphology, and miscibility in polylactid acid blends with thermoplastic polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 139, no. 18, pp. 51662, 2022.
- [34] J.W. Park and S.S. Im, “Phase behavior and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate)”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, pp. 647-655, 2002.
- [35] G. Zhang, J. Zhang, S. Wang, and D. Shen, “Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(methyl methacrylate)”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, vol. 41, pp. 23-30, 2002.
- [36] M. Djebara, J.P. Stoquert, M. Abdesselam, D. Muller, and A.C. Chami, “FTIR analysis of polyethylene terephthalate irradiated by MeV He⁺”, *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 274, pp. 70-77, 2012.
- [37] Y.X. Weng, Y.J. Jin, Q.Y. Meng, L. Wang, M. Zhang, and Y.Z. Wang, “Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions”, *Polym. Test.*, vol. 32, pp. 918-926, 2013.
- [38] A.M. Kenwright, S.K. Peace, R.W. Richards, A. Bunn, and W.A. MacDonald, “End group modification in poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer*, vol. 40, no. 8, pp. 2035-2040, 1999.
- [39] G. Wu and J.A. Cuculo, “Structure and property studies of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene-2,6-naphthalate) melt-blended fibres”, *Polymer*, vol. 40, no. 4, pp. 1011-1018, 1999.
- [40] R.S. Porter and L.H. Wang, “Compatibility and transesterification in binary polymer blends”, *Polymer (Guildf)*, vol. 33, pp. 2019-2030, 1992.
- [41] S.W. Lin and Y.Y. Cheng, “Miscibility, thermal and mechanical properties of melt-mixed poly(lactic acid)/poly(trimethyene terephthalate) blends”, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 49, no. 10, pp. 1001-1009, 2010.
- [42] I. Flores, A. Etxeberria, L. Irusta, I. Calafel, J.F. Vega, J. Martínez-Salazar, H. Sardon, and A.J. Müller, “PET-ran-PLA partially degradable random copolymers prepared by organocatalysis: effect of poly(l-lactic acid) incorporation on crystallization and morphology”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, pp. 8647-8659, 2019.
- [43] X.L. Xia, W.T. Liu, X.Y. Tang, X.Y. Shi, L.N. Wang, S.Q. He, and C.S. Zhu, “Degradation behaviors, thermostability and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/polylactic acid blends”, *J. Cent. South Univ.*, vol. 21, pp. 1725-1732, 2014.
- [44] I. Acar, A. Durmuş, and S. Özgümüş, “Nonisothermal crystallization kinetics and morphology of polyethylene terephthalate modified with polydactic acid”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, pp. 4180-4191, 2007.
- [45] L.A. Baldenegro-Perez, D. Navarro-Rodriguez, F.J. Medellin-Rodriguez, B. Hsiao, C.A. Avila-Orta, and I. Sics, “Molecular weight and crystallization temperature effects on poly(ethylene terephthalate) (PET) homopolymers, an isothermal crystallization analysis”, *Polymers (Basel)*, vol. 6, pp. 583-600, 2014.
- [46] M.A. Abdelwahab, A. Flynn, B. Sen Chiou, S. Imam, W. Orts, and E. Chiellini, “Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, pp. 1822-1828, 2012.
- [47] Y. Wang, H. Zhang, M. Li, W. Cao, C. Liu, and C. Shen, “Orientation and structural development of semicrystalline poly(lactic acid) under uniaxial drawing assessed by infrared spectroscopy and X-ray diffraction”, *Polym. Test.*, vol. 41, pp. 163-171, 2015.
- [48] H. Liang, F. Xie, F. Guo, B. Chen, F. Luo, and Z. Jin, “Non-isothermal crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/poly(trimethylene terephthalate) blends”, *Polym. Bull.*, vol. 60, pp. 115-127, 2008.