



# اثر اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا بر خواص ویسکوالاستیک نانوکامپوزیت آن با پلی استیرین

مهرزاد مرتضایی، محمدحسین نوید فامیلی\*، مهرداد کوجبی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۵

دریافت: ۸۷/۹/۹، پذیرش: ۸۷/۱۷/۹

در این پژوهش، ابتدا نانوذرات سیلیکا به وسیله وینیل تری اتوکسی سیلان اصلاح شد، سپس کشش سطحی ذرات سیلیکای اصلاح شده و اصلاح نشده و چسبندگی آنها به پلی استیرین معین شد. در ادامه دو نوع نانوکامپوزیت پلی استیرین - سیلیکای اصلاح شده و نشده با ترکیب درصدی مختلف پرکننده به روش پراکنش ذرات در محلول پلیمر تهیه شد و به منظور مطالعه رفتار ویسکوالاستیک تحت آزمون رئومتر دینامیک قرار گرفت. مشاهده شد که در بسامدهای کم نانوکامپوزیت اصلاح نشده نسبت به پلی استیرین خالص به شدت رفتار شبه جامد دارد. به این معنی که سرعت افزایش مدول ذخیره بیشتر از سرعت افزایش مدول اتلاف کامپوزیت است که باعث کاهش ضرایب میرایی آن می شود. افزایش درصد پرکننده منجر به تشکیل کلوخه‌هایی می شود که عامل اصلی افزایش گرانیروی، مدول و رفتار ویسکوالاستیک غیرخطی نانوکامپوزیت هستند. با اصلاح سطح ذرات سیلیکا و کاهش اختلاف کشش سطحی بین سیلیکا و پلی استیرین شدت کلوخه شدن آنها کاهش می یابد. ضمن این که با کاهش برهم کنش بین ذرات، چسبندگی پلی استیرین به سطح ذرات سیلیکای اصلاح شده کاهش می یابد. هم چنین مشاهده شد که نمودار مدول اتلاف نانوکامپوزیت اصلاح نشده به سمت دماهای بیشتر منتقل می شود، به این معنی که  $T_g$  نانوکامپوزیت با افزودن ذرات پرکننده تغییر می کند.

## واژه‌های کلیدی

نانوسیلیکا، پلی استیرین،  
اصلاح سطح،  
خواص ویسکوالاستیک،  
دمای انتقال شیشه‌ای

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

[mfamili@modares.ac.ir](mailto:mfamili@modares.ac.ir)

## Effect of Surface Modification of Nanosilica on the Viscoelastic Properties of Its Polystyrene Nanocomposite

M. Mortezaei, M.H. Navid Famili\*, and M. Kokabi

Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University,

P. O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 29 November 2008, accepted 28 January 2009

### Abstract

The preparation and characterization of the vinyltriethoxysilane-modified silica nanoparticles were investigated. Also the surface tension of polystyrene, native (hydrophilic) silica and silane-modified (hydrophobic) silica were determined. Two kinds of polystyrene/silica (treated and non-treated) nanocomposites were prepared with different filler loadings by solution method. Their viscoelastic properties were studied by dynamic stress controlled rotary shear rheometer. Solid-like response of polystyrene/native silica nanocomposites were observed in the terminal zone. Solid inclusions increase the storage modulus more than the loss modulus, hence decrease the material damping. By increasing filler volume fraction, the particles tend to agglomerate and build clusters. The presence of clusters increases the viscosity, the moduli and the viscoelastic non-linearity of the composites. Treating the filler surface reduces its tendency to agglomerate as well as the adhesion between the particles and the polystyrene, leading to lower viscosity and interfacial slippage. Also the loss modulus peak is affected significantly by the particle surface area and its surface property in silica-filled polystyrene, which corresponds to its glass transition.

### Key Words

nanosilica, polystyrene,  
surface modification,  
viscoelastic properties,  
glass transition

(\* ) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [mfamili@modares.ac.ir](mailto:mfamili@modares.ac.ir)

## مقدمه

پلیمرهای پر شده کاربردهای متنوعی در سامانه‌های مهم صنعتی هم چون کامپوزیت‌ها، روان کننده‌ها و چسب‌ها پیدا کرده‌اند. در سال‌های اخیر مطالعات شبیه‌سازی نظیر مونت کارلو و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (molecular dynamics simulations) روی سطح مشترک پلیمر و پرکننده انجام شده است. این مطالعات، بیان‌گر رفتار دینامیکی متفاوت زنجیرهای پلیمری چسبیده به سطح ذرات پرکننده در مقایسه با زنجیرهای پلیمر توده هستند، که این تفاوت رفتار دینامیکی منجر به تغییر خواص نهایی پلیمر پر شده می‌شود [۱،۲].

با اصلاح سطح ذرات پرکننده می‌توان خواص سطح مشترک را کنترل کرد. به طور تجربی مشاهده شده است، زمانی که چسبندگی بین پلیمر و سطح ذرات پرکننده ضعیف باشد، عملاً تغییر چندانی در مدول ذخیره (G)، مدول اتلاف (G'') و دمای انتقال شیشه‌ای (T<sub>g</sub>) پلیمر پر شده در مقایسه با پلیمر خالص به وجود نمی‌آید، درحالی که اگر چسبندگی پلیمر به سطح ذرات پرکننده زیاد باشد، مدول کامپوزیت به شدت افزایش می‌یابد [۳-۲]. در مقابل، برخی پژوهشگران اثر اصلاح سطح پرکننده را با کاهش مدول اولیه نانوکامپوزیت مشاهده کرده‌اند [۵،۶]. تقابل این نتایج گویای دو ساز و کار تقویت‌کنندگی متفاوت نانوذرات در کامپوزیت‌هاست، که یکی با افزایش چسبندگی پلیمر به سطح ذرات و دیگری با کلوخه شدن ذرات و تشکیل شبکه پرکننده پیش می‌رود.

تغییرات رفتار ویسکوالاستیک و دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت وابستگی شدیدی به نوع پلیمر، اندازه ذرات و خواص سطح ذرات پرکننده دارد. برخی پژوهشگران، با افزودن نانوذرات پرکننده به زمینه پلیمری و انجام آزمون‌های رئومتر با استفاده از تغییرات قله نمودار مدول اتلاف، انتقال T<sub>g</sub> نانوکامپوزیت به دماهای بیشتر را گزارش کرده‌اند [۴،۷]. عده‌ای دیگر تغییری در T<sub>g</sub> مشاهده نکرده و صرفاً تغییرات را در شکل و پهنای نمودارهای G'' و Tan δ گزارش کرده‌اند، که به دلیل ساز و کارهای متفاوت تقویت‌کنندگی ذرات پرکننده است [۸].

فرضیه‌های متفاوتی برای توجیه افزایش مدول کامپوزیت‌ها ارائه شده است. برخی پژوهشگران حدس می‌زنند که به هم چسبیدن ذرات پرکننده و ایجاد کلوخه‌های بزرگ‌تر باعث افزایش مدول کامپوزیت‌ها می‌شود. در حالی که مشاهده شده است، با بهبود پراکنش ذرات پرکننده و جلوگیری از ایجاد کلوخه مدول باز هم افزایش می‌یابد [۹]. در مقابل عده‌ای بر این باورند که افزایش مدول کامپوزیت‌ها، به ویژه کامپوزیت‌هایی با ذرات نانو، به دلیل تحرک کمتر زنجیرهای پلیمری در نزدیکی سطح پرکننده است. این زنجیرها روی سطح پرکننده، لایه‌ای با خواص متفاوت از پلیمر زمینه ایجاد می‌کنند که ضخامت آن در حدود ۱

تا ۲ برابر شعاع ژیراسیون زنجیرهای پلیمری است و تداخل این لایه‌هاست که منجر به افزایش شدید مدول می‌شود [۷،۱۰،۱۱].

به تازگی روش‌های متنوعی برای اصلاح سطح ذرات سیلیکا گزارش شده است که با استفاده از هر کدام می‌توان تغییرات مناسبی در سطح پرکننده ایجاد کرد. از جمله این روش‌ها استفاده از اصلاح‌کننده‌های سیلانی است که با جای‌گزینی گروه‌های آلی آب‌گریز به جای گروه‌های هیدروکسیل سطح، در سیالی قطبی مثل آب و الکل، منجر به تغییر خواص ذرات سیلیکای آب‌دوست شده و آنها را به ذراتی با سطح آب‌گریز تبدیل می‌کند [۱۲،۱۳].

مقایسه برهم‌کنش‌های سطحی پلیمر با دو نوع پرکننده آب‌دوست و آب‌گریز با استفاده از معادلات چسبندگی امکان‌پذیر است. چسبندگی دو ماده به یک‌دیگر که به شکل انرژی شکست بین سطحی بررسی می‌شود، متناسب با کار ترمودینامیکی چسبندگی و تابع اتلاف (dissipation function) است. با فرض ثابت بودن تابع اتلاف برای یک پلیمر در شرایط ثابت، چسبندگی پلیمر به سطح پرکننده وابسته به کار ترمودینامیکی است و با استفاده از مشخصه واکشش سطحی بین دو ماده قابل ارزیابی است [۱۴،۱۵]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{0.5} - 2(\gamma_S^P \gamma_L^P)^{0.5} \quad (1)$$

برای محاسبه کشش سطحی با استفاده از زاویه تماس سیال، معادلات Fowkes به کار برده می‌شود، در این معادله  $\gamma_S$  و  $\gamma_L$  به ترتیب بیان‌گر کشش سطحی جسم جامد (مجهول) و سیال است و P و D، مؤلفه‌های قطبی و توزیعی آنها را نشان می‌دهد، هم‌چنین  $\gamma_{SL}$  مشخصه واکشش سطحی بین دو ماده است. با کمک این معادلات در دمای محیط، کشش سطحی جسم جامد که حاصل جمع دو مؤلفه قطبی و توزیعی است، قابل محاسبه است. تغییرات کشش سطحی پرکننده و پلیمر با دما جزئی است و کشش سطحی در دماهای بیشتر معادل با کشش سطحی آنها در دمای محیط در نظر گرفته می‌شود [۶،۱۴].

در این پژوهش، ابتدا به روشی جدید با استفاده از سیالی غیرقطبی (هم چون تولوئن)، ذرات سیلیکا اصلاح می‌شوند، علت استفاده از سیال غیرقطبی امکان انحلال پلی استیرن در آن در مراحل بعدی است. پس از اصلاح سطح ذرات سیلیکا، ابتدا کشش سطحی پلیمر، سیلیکای معمولی و اصلاح شده اندازه‌گیری و محاسبه می‌شود، تا بتوان با استفاده از نتایج به دست آمده و به کمک معادلات مرجع ۱۴ معیاری برای مقایسه چسبندگی پلیمر به سطح ذرات سیلیکا در دو حالت اصلاح شده و نشده به دست آورد. در ادامه دو نوع نانوکامپوزیت پلی استیرن با سیلیکای

اصلاح شده و نشده در ترکیب درصدهای مختلف از پرکننده تهیه می شود، تا با انجام آزمون های رئومتر تغییرات  $T_g$  و خواص ویسکوالاستیک مطالعه شود. هم چنان که گفته شد، هنوز ساز و کار جامعی که تغییر  $T_g$  پلیمرها در اثر افزودن پرکننده را ارائه کند، وجود ندارد و تغییر یا عدم تغییر  $T_g$  وابسته به عوامل مختلفی هست. بنابراین در مقاله حاضر سعی می شود، رفتار ویسکوالاستیک و  $T_g$  پلی استیرن پر شده به روش پراکنش نانوذرات اصلاح شده و اصلاح نشده در محلول پلیمری گزارش و بررسی شود.

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، پلی استیرن نوع ۳۳۶ ساخت شرکت کره ای EN CUAN با چگالی  $1.05 \text{ g/cm}^3$  (ISO 1183) و شاخص جریان مذاب  $12 \text{ g/10 min}$  به همراه سیلیکای Aerosil 200 با ذرات به ابعاد حدود  $12 \text{ nm}$  ساخت شرکت Degussa آلمان و اصلاح کننده سیلانی وینیل تری اتوکسی سیلان ساخت شرکت Merck آلمان مورد استفاده قرار گرفت.

### دستگاه ها

برای اندازه گیری خواص ویسکوالاستیک از دستگاه رئومتر مدل UDS 200 ساخت شرکت Paar Physica با هندسه صفحه ای استفاده شد.

### روش ها

برای اصلاح سطح ذرات سیلیکا با استفاده از اصلاح کننده سیلانی، ابتدا  $1 \text{ g}$  نانوذرات سیلیکا با استفاده از دستگاه هم زن فراصوت (Ultrasonic Vibration) با شدت انرژی اعمالی  $400 \text{ W}$ ، به مدت  $30 \text{ min}$  در  $200 \text{ mL}$  تولوئن به خوبی پراکنده می شوند، تا سیالی کاملاً شفاف به دست آید. سپس، در حدود  $2 \text{ mL}$  اصلاح کننده وینیل تری اتوکسی سیلان به آن اضافه می شود و اختلاط برای مدت  $6 \text{ h}$  در دمای محیط با هم زن مغناطیسی ادامه می یابد تا سیال مجدداً شفاف شود. پس از آن، ذرات سیلیکا با استفاده از سانتریفوژ از سیال جدا شده، به مدت  $24 \text{ h}$  در گرم خانه با دمای  $60^\circ \text{C}$  خشک می شوند. با تهیه نمونه قرص جامد از پودر سیلیکای اصلاح شده، با استفاده از طیف سنجی زیرقرمز می توان اصلاح سطح ذرات را بررسی کرد. هم چنین، با متراکم کردن ذرات سیلیکا و تهیه صفحه ای با ضخامت حدود  $5 \text{ mm}$  می توان طبق استاندارد ASTM D 724 زاویه تماس سیالات مختلف روی سطح سیلیکا را اندازه گیری کرد و

محاسبات مربوط به تعیین کشش سطحی را انجام داد. برای ساخت نانوکامپوزیت پس از اصلاح سطح ذرات پیش از استخراج از حلال، مقدار  $6 \text{ g}$  پلی استیرن به محلول اضافه می شود، در این حالت غلظت پلی استیرن در تولوئن حدود  $43 \text{ g/L}$  است که کمتر از  $C^*$  آن است و زنجیرهای پلیمری به راحتی در مجاورت ذرات سیلیکا قرار می گیرند. در ادامه عمل اختلاط تا  $1 \text{ h}$  با هم زن مغناطیسی و پس از آن به مدت  $6 \text{ h}$  با هم زن مکانیکی در دمای محیط ادامه می یابد. سپس، محلول شفاف در ظرف تفلونی به مدت  $6$  روز در دمای محیط خشک شده و در نهایت یک روز در گرم خانه خلاء با دمای  $60^\circ \text{C}$  قرار می گیرد تا کاملاً عاری از حلال شود. برای ذرات سیلیکای معمولی نیز همین مراحل بدون افزودن عامل اصلاح سطح انجام می شود تا دو مجموعه نانوکامپوزیت با نسبت های  $0/5$ ،  $1/5$ ،  $2/5$  و  $5/0$  درصد از ذرات اصلاح شده  $T1$  تا  $T4$  و نمونه های اصلاح نشده  $N1$  تا  $N4$  حاصل شود. در نهایت، با استفاده از پرس گرم  $200^\circ \text{C}$  از هر کامپوزیت نمونه های صفحه ای با ضخامت  $1 \text{ mm}$  و قطر  $25 \text{ mm}$  برای آزمون رئومتر تهیه می شود.

برای اندازه گیری خواص ویسکوالاستیک از دستگاه رئومتر با هندسه صفحه ای استفاده شد. در آزمون رئومتر روی پلیمرهای پر شده، کنترل فاصله بین صفحات با استفاده از هندسه صفحه ای نسبت به حالت زاویه دار (در نوع صفحه و مخروط) امکان پذیرتر است. آزمون رئومتر بر حسب دما در محدوده دمایی بین  $90^\circ \text{C}$  تا  $150^\circ \text{C}$  در دامنه کرنش  $1$  درصد و بسامد  $5 \text{ Hz}$  انجام می شود. برای آزمون رئومتر بر حسب بسامد در محدوده  $0/1$  تا  $500 \text{ Hz}$ ، دامنه کرنش  $1$  درصد و دما  $200^\circ \text{C}$  انتخاب شد.

## نتایج و بحث

### آزمون طیف سنجی FTIR

پیوند گروه های Si-OH سطحی ذرات سیلیکای پرکننده با عامل الکلی اصلاح کننده وینیل تری اتوکسی سیلان ضمن ایجاد اتصال O-Si-O باعث پوشیده شدن سطح ذرات پرکننده با مولکول های آلی اصلاح کننده می شود، به همین دلیل سطح آب دوست ذرات سیلیکای این واکنش به شدت آب گریز می شود.

با بررسی طیف های زیرقرمز ذرات اصلاح شده و مقایسه آن با طیف سیلیکای معمولی (شکل ۱)، اصلاح سطح ذرات قابل مطالعه است. در طیف های مربوط به سیلیکای اصلاح شده در مقایسه با طیف سیلیکای معمولی، شدت قله  $3440 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به ارتعاش کششی پیوند Si-OH است، حدود  $10$  درصد کاهش یافته است و افزایش دو برابر پهنای سطح

جدول ۱ - مؤلفه های کشش سطحی پلی استیرن، نانوسیلیکای معمولی و اصلاح شده.

ردیف	جسم جامد	$\gamma^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> )
۱	پلی استیرن	۶	۳۲	۳۸
۲	نانوسیلیکای معمولی	۴۷	۲۸	۷۵
۳	نانوسیلیکای اصلاح شده	۲	۲۹	۳۱

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (2)$$

از حل معادلات (۱) و (۲) معادله (۳) به دست می آید که خط گذرنده از نقاط حاصل از آزمایش با سیالات مختلف است و با استفاده از شیب و عرض از مبدأ آن می توان مؤلفه های کشش سطحی جامد را محاسبه کرد:

$$\frac{1}{2} \gamma_L (1 + \cos\theta) (\gamma_L^D)^{-0.5} = (\gamma_S^P)^{0.5} (\gamma_L^P)^{0.5} (\gamma_L^D)^{-0.5} + (\gamma_S^D)^{0.5} \quad (3)$$

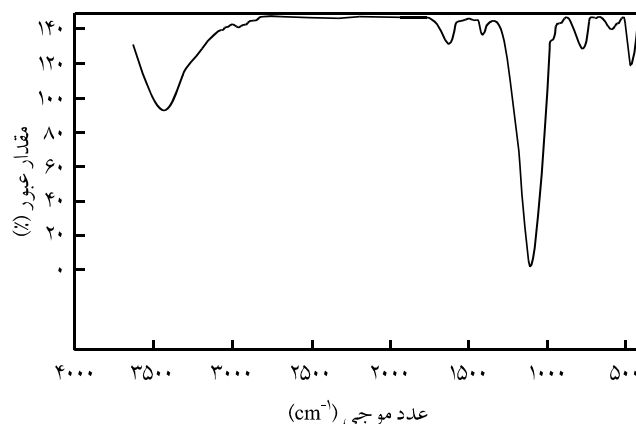
اگر برای سیالات مختلف جمله  $(\gamma_L^D)^{-0.5}$  در جدول ۱ آورده شده اند.

و برحسب جمله  $(\gamma_L^D)^{-0.5} (\gamma_L^P)^{0.5}$  رسم شود، مجذور شیب خط حاصل، معادل با مؤلفه قطبی  $(\gamma_S^P)$  و مجذور عرض از مبدأ آن برابر با مؤلفه توزیعی  $(\gamma_S^D)$  کشش سطحی جامد است. نتیجه این محاسبات ارائه دهنده کشش سطحی پلی استیرن، نانوسیلیکای معمولی و نانوسیلیکای اصلاح شده است که در جدول ۱ آورده شده اند.

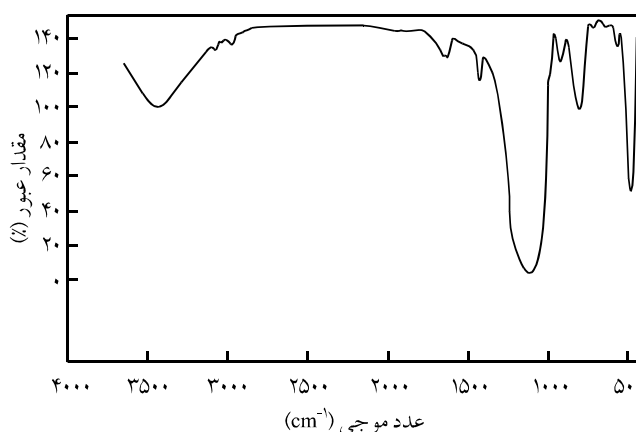
با جایگزینی مؤلفه های کشش سطحی در معادله (۱) با فرض  $\gamma_1$  برای پلی استیرن،  $\gamma_2$  برای سیلیکای معمولی و  $\gamma_3$  برای سیلیکای اصلاح شده، واکشش سطحی بین پلی استیرن و سیلیکای معمولی  $(\gamma_{12})$  برابر با  $19 \text{ mJ/m}^2$  و بین پلی استیرن و سیلیکای اصلاح شده  $(\gamma_{12})$  معادل با  $1 \text{ mJ/m}^2$  به دست می آید، که نشان دهنده چسبندگی قوی تر پلی استیرن به سطح ذرات سیلیکای معمولی است. از طرفی، اختلاف کشش سطحی پلی استیرن با ذرات سیلیکای اصلاح شده  $(\gamma_1 - \gamma_3)$  برابر با  $7 \text{ mJ/m}^2$  است که خیلی کمتر از اختلاف کشش سطحی پلی استیرن با ذرات سیلیکای معمولی  $(\gamma_1 - \gamma_2)$  برابر  $37 \text{ mJ/m}^2$  است. این امر، بیان کننده توزیع بهتر سیلیکای اصلاح شده در زمینه پلی استیرن در مقایسه با سیلیکای معمولی است.

#### تعیین دمای انتقال شیشه ای

یکی از روش های معتبر در تعیین دمای انتقال شیشه ای  $(T_g)$  پلیمرها،



(الف)



(ب)

شکل ۱ - طیف زیرقرمز نمونه های نانوسیلیکا: (الف) معمولی و (ب) اصلاح شده.

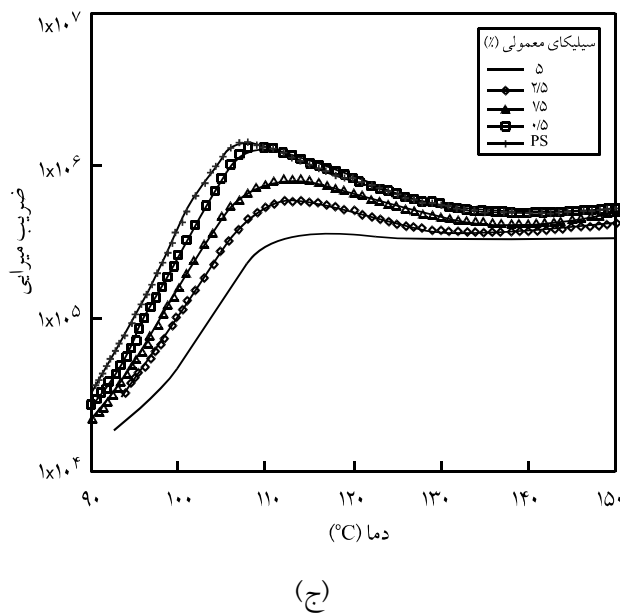
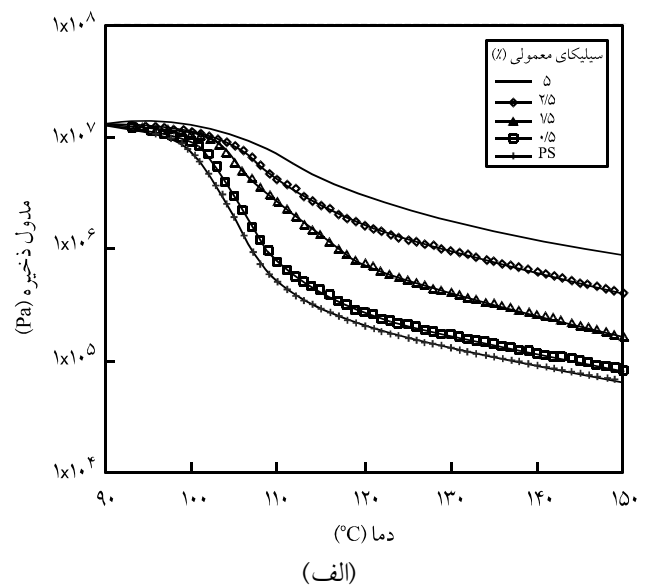
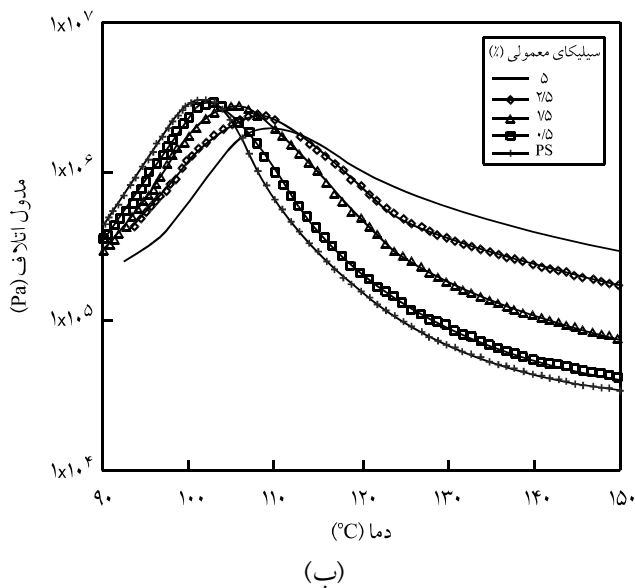
زیرمنحنی قله  $1108 \text{ cm}^{-1}$  بیان گر تبدیل پیوند Si-O به پیوندهای O-Si-O است. هم چنین، قله های مربوط به پیوندهای  $\text{C-CH}_3$ ،  $\text{C=CH}_2$  و  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  در طول موج های  $1390$ ،  $2975$  و  $470 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده اند که نشان دهنده پیوند گروه های سیلانی اصلاح کننده روی سطح ذرات سیلیکاست.

#### محاسبه کشش سطحی ذرات سیلیکا و پلیمر

با اندازه گیری زاویه تماس چند سیال قطبی و غیرقطبی هم چون آب، نرمال دودکان، اتیلن گلیکول و گلیسرین روی سطح جامد، می توان از روش Fowkex برای محاسبه کشش سطحی ذرات پرکننده و پلیمر استفاده کرد [۱۵]. در معادلات Fowkex دو مؤلفه قطبی و توزیعی کشش سطحی جسم جامد  $(\gamma_S^D)$  و  $(\gamma_S^P)$  با استفاده از مؤلفه های معلوم کشش سطحی سیال  $(\gamma_L^D)$  و  $(\gamma_L^P)$  و زاویه تماس قابل محاسبه است:

و  $109^{\circ}\text{C}$  به دست می آید. این افزایش  $T_g$  موافق با نتایج مرجع ۷ است، طبق فرضیات این پژوهشگران، افزایش دمای انتقال شیشه ای ممکن است به دلیل تحرک کمتر زنجیرهای پلیمری چسبیده به سطح پرکننده باشد، پس طبیعی است که با افزایش درصد پرکننده، سطح در دسترس برای اتصال زنجیرهای پلیمری افزایش یافته و تعداد زنجیرهایی کم تحرک (حجم فاز میانی) افزایش یابد و در نتیجه اثر این زنجیرها در  $T_g$  نهایی کامپوزیت نیز بیشتر شود. در این شرایط دمای انتقال شیشه ای کامپوزیت به  $T_g$  فاز میانی (که بیشتر از  $T_g$  پلیمر خالص است) نزدیک تر می شود.

استفاده از نمودارهای مدول دینامیکی بر حسب دماست، با افزایش دما، تحرک زنجیرها بیشتر می شود که این پدیده منجر به کاهش مدول کشسان (G) پلیمر و افزایش موقتی مدول اتلاف ( $G''$ ) در حوالی  $T_g$  می شود، بنابراین، با شاخص قرار دادن نقطه حداکثر در نمودار مدول اتلاف می توان  $T_g$  پلی استیرن و نانوکامپوزیت های آن را معین کرد [۷،۸،۱۱]. از نمودار شکل ۲ دمای انتقال شیشه ای پلی استیرن خالص در حدود  $103^{\circ}\text{C}$  به دست می آید و با افزودن مقادیر ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵ و ۵/۰ درصد سیلیکای معمولی به آن، دمای انتقال شیشه ای به ترتیب معادل با ۱۰۳، ۱۰۶

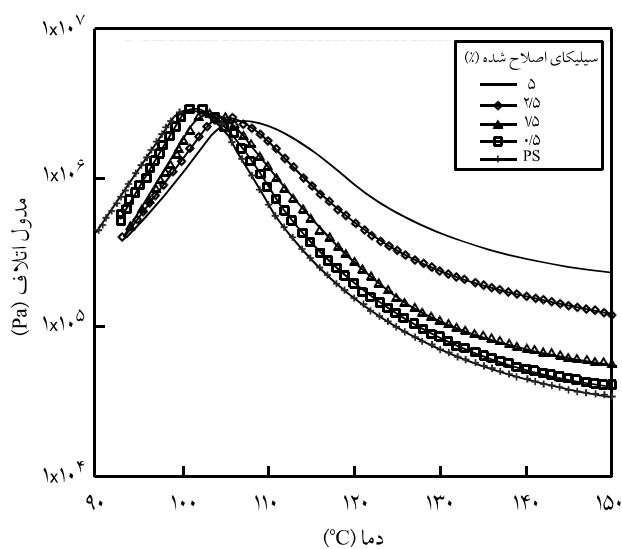


شکل ۲- نمودار تغییرات: (الف) مدول ذخیره، (ب) مدول اتلاف و (ج) ضریب میرایی نانوکامپوزیت پلی استیرن و نانوسیلیکای معمولی بر حسب دما.

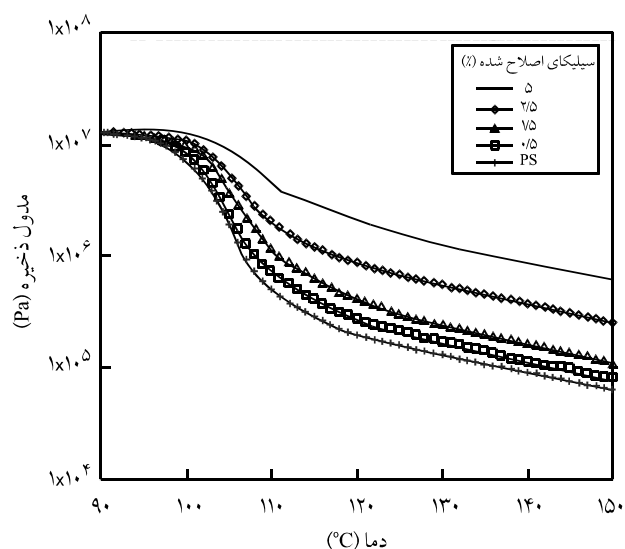
ج شکل های ۳ و ۲)، مشاهده می شود که کاهش ضریب میرایی در اثر افزودن نانوسیلیکای اصلاح شده به پلی استیرن کمتر از کاهش این ضریب در پلی استیرن پر شده با نانوسیلیکای معمولی است. که این بررسی، معیار خوبی برای نشان دادن برهم کنش بیشتر نانوذرات معمولی با پلی استیرن در مقایسه با نانوذرات اصلاح شده است. مشاهده می شود، پیش بینی محاسبات مربوط به چسبندگی حاصل از کار ترمودینامیکی مربوط به برهم کنش پلی استیرن و دو نوع نانوسیلیکا با این نتایج مطابقت دارد.

در حالی که افزودن همین مقادیر سیلیکای اصلاح شده به پلی استیرن، دمای انتقال شیشه ای را فقط تا  $103^{\circ}\text{C}$ ،  $104^{\circ}\text{C}$ ،  $105^{\circ}\text{C}$  و  $107^{\circ}\text{C}$  افزایش می دهد (شکل ۳). این نتایج بیان گر اثر کمتر فاز میانی در  $T_g$  نهایی کامپوزیت سیلیکای اصلاح شده است که ممکن است به دلیل کاهش حجم فاز میانی یا کاهش  $T_g$  زنجیرهای این فاز باشد و البته هر دو پدیده متأثر از کاهش چسبندگی پلی استیرن به سطح سیلیکای اصلاح شده در مقایسه با سیلیکای معمولی هستند.

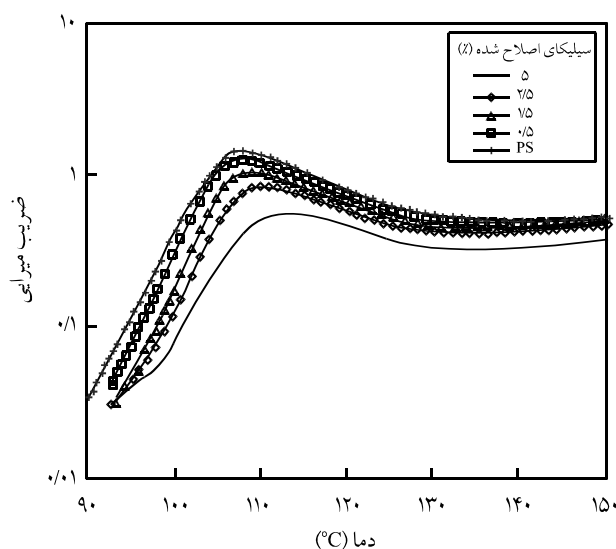
هم چنین با مقایسه ضریب میرایی ( $\tan \delta$ ) دو نوع کامپوزیت (نمودار



(ب)



(الف)



(ج)

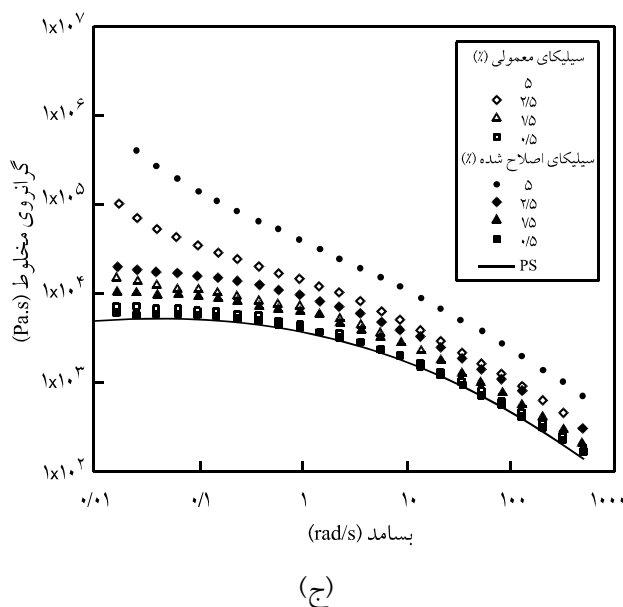
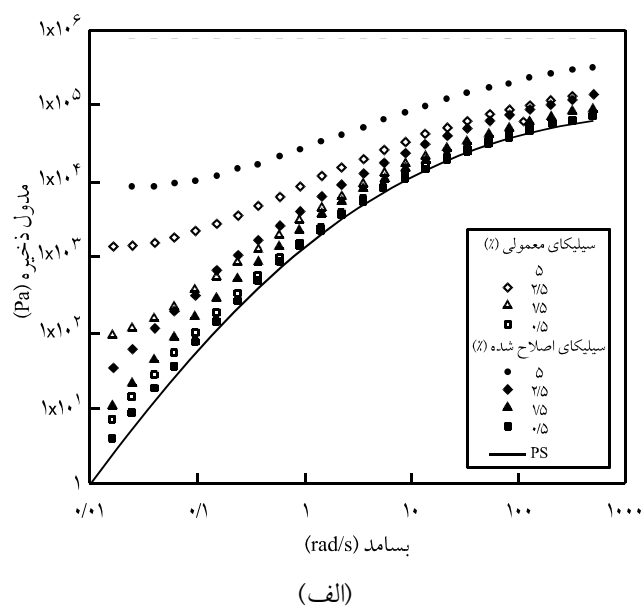
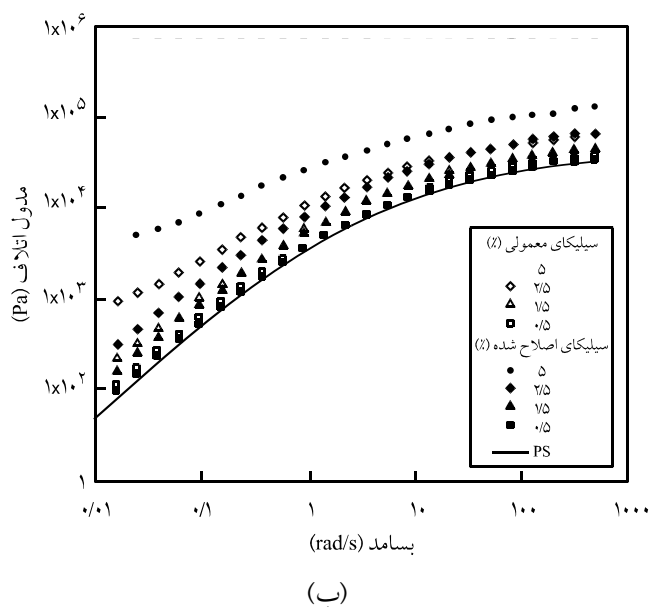
شکل ۳- نمودار تغییرات: (الف) مدول ذخیره، (ب) مدول اتلاف و (ج) ضریب میرایی نانوکامپوزیت پلی استیرن و نانوسیلیکای اصلاح شده بر حسب دما.

شبه جامد کامپوزیت متأثر از تشکیل کلوخه‌هایی از پرکننده است که برهم کنش‌های پرکننده - پرکننده را در پی دارد. بنابراین، افزایش این رفتار به معنی افزایش برهم کنش‌های پرکننده - پرکننده است و بر تشکیل کلوخه دلالت دارد (شکل ۴).

هم‌چنان که مؤلفان مراجع ۴ و ۵ گزارش کرده‌اند، اصلاح سطح ذرات پرکننده این قابلیت را دارد که از کلوخه شدن آنها جلوگیری کند، در همین راستا در شکل ۴ نشان داده شده است که اثر ذرات اصلاح شده سیلیکا (نقاط توپر) بر خواص ویسکوالاستیک پلی استیرن پر شده کمتر

### مطالعه اثر اصلاح سطح و درصد پرکننده بر رفتار ویسکوالاستیک

بررسی نتایج آزمون رئومتر نانوکامپوزیت پلی استیرن - نانوسیلیکا نشان می‌دهد که با افزایش نانوسیلیکای معمولی (نقاط توخالی) به پلی استیرن، مدول ذخیره، مدول اتلاف و گرانیروی آن به ویژه در ناحیه لاستیکی، به شدت افزایش می‌یابد. شدت افزایش مدول ذخیره خیلی بیشتر از مدول اتلاف است که این پدیده باعث تغییر رفتار پلیمر از حالت شبه سیال به حالت شبه جامد در بسامدهای کم می‌شود. این رفتار در مقایسه با نتایج سایر پژوهشگران [۳،۵] به این نکته اشاره دارد که رفتار



شکل ۴ - نمودار تغییرات: (الف) مدول ذخیره، (ب) مدول اتلاف و (ج) گرانیروی نانوکامپوزیت PS/Si بر حسب بسامد.

اصلاح شده و مقایسه آن با کامپوزیت حاصل از سیلیکای معمولی، مشاهده می شود که در بسامدهای کم افزایش ۲/۵ درصد سیلیکای معمولی به پلی استیرن موجب تغییر رفتار آن از شبه سیال به شبه جامد می شود. اما، با افزایش همین مقدار نانوسیلیکای اصلاح شده به پلی استیرن رفتار پلیمر در بسامدهای کمتر از ۱۰ Hz هم چنان شبه سیال است و ایجاد کلوخه به تأخیر می افتد. هم چنین، با افزودن ۵ درصد سیلیکای معمولی به پلی استیرن نمودار G همیشه بالاتر از نمودار "G قرار می گیرد و در تمام بسامدها رفتار پلیمر کاملاً شبه جامد می شود. اما، اگر سطح سیلیکا اصلاح شده باشد، در بسامدهای ۰/۱ تا ۱ Hz نمودار G از نمودار "G پایین تر آمده و پلیمر هنوز قابلیت بروز رفتار شبه سیالی را دارد (شکل ۵).

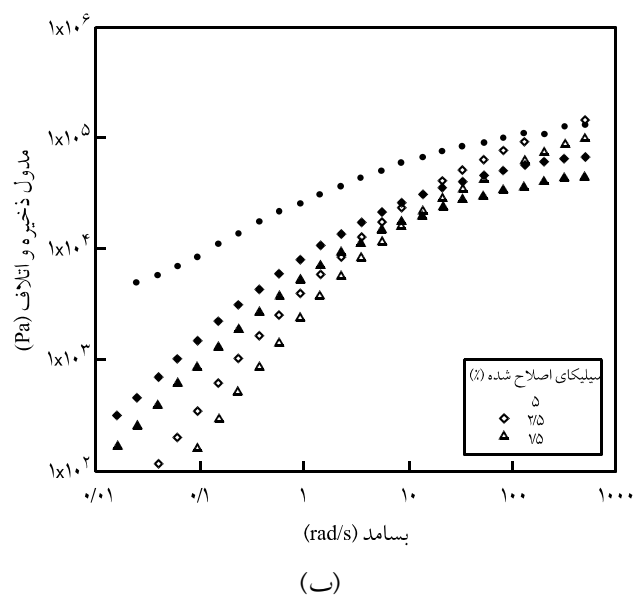
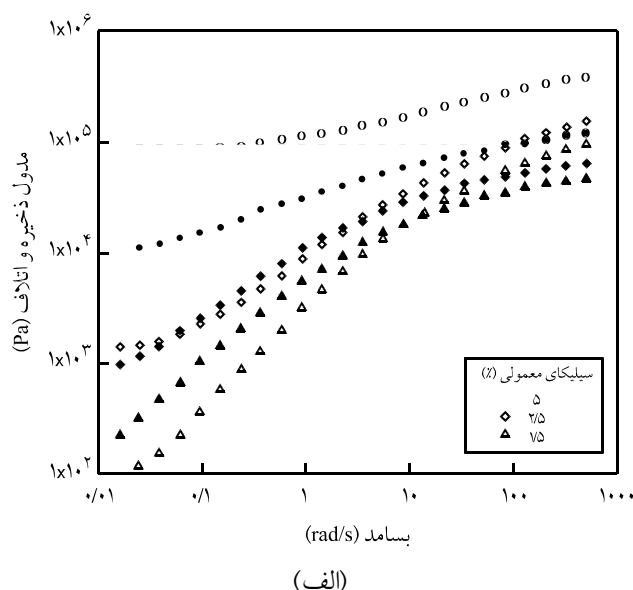
رفتار شبه سیال پلیمر در تسهیل فرایندپذیری آن حائز اهمیت است و اگر پرکننده ای منجر به تضعیف این رفتار پلیمر شود و حالت شبه جامد آن به بسامدهای کمتر منتقل شود، فرایندپذیری پلیمر بسیار کم شده و با مشکل مواجه می شود. افزایش بیشتر این نوع ذرات پرکننده باعث بروز رفتاری شبه جامد، ترد و شکننده شدن کامپوزیت در تمام بسامدها می شود که چنین ماده ای قابل شکل دهی نیست.

### نتیجه گیری

افزایش زیاد انواع ذرات پرکننده باعث تغییر رفتار ویسکوالاستیک پلیمر می شود و فرایندپذیری آن را با مشکل مواجه می کند، زیرا وجود ذرات پرکننده در میان زنجیرهای پلیمر باعث بروز رفتار شبه جامد ( $G > G''$ ) شده و این رفتار حتی در بسامدهای کم هم ادامه می یابد. رفتار شبه جامد پلیمر پر شده به دلیل پراکنش نامناسب ذرات پرکننده در پلیمر و ایجاد کلوخه است که ناشی از اختلاف کشش سطحی پلیمر و پرکننده بوده و عامل اصلی افزایش گرانیروی نیز مدول و رفتار ویسکوالاستیک غیرخطی نانوکامپوزیت است. با اصلاح سطح ذرات سیلیکا و کاهش اختلاف کشش سطحی بین نانوذرات سیلیکا و پلی استیرن شدت کلوخه شدن کاهش یافته و رفتار شبه جامد در نسبت های بیشتری از پرکننده بروز می کند.

از طرفی، با کاهش برهم کنش بین پلی استیرن و سطح ذرات سیلیکا، چسبندگی آنها نیز کم شده و احتمال تضعیف خواص مکانیکی وجود دارد. هم چنان که مشاهده شد، با افزایش سیلیکای معمولی نمودار مدول اتلاف پلی استیرن به سمت دماهای بیشتر منتقل شده و  $T_g$  نانوکامپوزیت افزایش می یابد. اما، با اصلاح سطح ذرات سیلیکا سرعت

از اثر ذرات سیلیکای معمولی (نقاط تو خالی) است. به عبارت دیگر در نانوکامپوزیت تهیه شده از ذرات اصلاح شده برهم کنش پرکننده - پرکننده کمتر است که بیان کننده کاهش شدت کلوخه شدن و پراکنش بهتر ذرات اصلاح شده در پلی استیرن است و دلیل آن کاهش اختلاف کشش سطحی ذرات اصلاح شده با پلی استیرن زمینه است. با مطالعه رفتار شبه جامد کامپوزیت های تهیه شده از ذرات سیلیکای



شکل ۵- نمودار مدول ذخیره (نقاط تو خالی) و مدول اتلاف (نقاط توپر) نانوکامپوزیت PS/Si بر حسب بسامد: (الف) نانوسیلیکای معمولی و (ب) نانوسیلیکای اصلاح شده.



درصد ذرات پرکننده و نزدیک شدن آنها به یک دیگر لایه های پلیمری تقویت شده در یک دیگر نفوذ کرده و خواص مکانیکی را بهبود می دهند، اگر چسبندگی پلیمر به سطح ذرات پرکننده کاهش یابد، اثر تقویت کنندگی ذرات نیز تضعیف می شود.

افزایش  $T_g$  نانوکامپوزیت کمتر می شود که به دلیل کاهش چسبندگی پلی استیرن به سطح ذرات سیلیکای اصلاح شده است. با توجه به این که یکی از ساز و کارهای تقویت کنندگی ذرات پرکننده، ایجاد فاز میانی با خواص تقویت شده روی سطح پرکننده است و در صورت افزایش

## مراجع

- Vacatello M., Monte Carlo Simulations of Polymer Melts Filled with Solid Nanoparticles, *Macromolecules*, **34**, 1946-1952, 2001.
- Zhang Q. and Archer L., Poly(ethylene oxide)/Silica Nanocomposites: Structure and Rheology, *Langmuir*, **18**, 10435-10442, 2002.
- Zhu Z., Thompson T., Wang S.Q., Meerwall E., and Halasa A., Investigating Linear and Nonlinear Viscoelastic Behavior Using Model Silica-Particle-Filled Polybutadiene, *Macromolecules*, **38**, 8816-8824, 2005.
- Chabert E., Bornert M., Bourgeat-Lami E., Cavaille J., Dendiev-el R., Gauthier C., Putaux J.L., and Zaoui A., Filler-filler Interactions and Viscoelastic Behavior of Polymer Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. Part A*, **381**, 320-330, 2004.
- Sternstein S.S. and Zhu A., Reinforcement Mechanism of Nanofilled Polymer Melts As Elucidated by Nonlinear Viscoelastic Behavior, *Macromolecules*, **35**, 7262-7273, 2002.
- Berriot J., Montes H., Lequeux F., and Long D., Sotta P., Evidence for the Shift of the Glass Transition Near the Particles in Silica-Filled Elastomers, *Macromolecules*, **35**, 9756-9762, 2002.
- Robertson C.G., Lin C.J., Rackaitis M., and Ronald C.M., Influence of Particle Size and Polymer-Filler Coupling on Viscoelastic Glass Transition of Particle-Reinforced Polymers, *Macromolecules*, **41**, 2727-2731, 2008.
- Dionne J.P. and Picu R.C., Structure and Dynamics of Polyethylene Nanocomposites, *Macromolecules*, **38**, 9351-9358, 2005.
- Zhu Z., Thompson T., Wang S.-Q., Von Meerwall E.D., and Halasa A., Investigating Linear and Nonlinear Viscoelastic Behavior Using Model Silica-Particle-Filled Polybutadiene, *Macromolecules*, **38**, 8816-8824, 2005.
- Montes H., Lequeux F., and Berriot J., Influence of the Glass Transition Temperature Gradient on the Nonlinear Viscoelastic Behavior in Reinforced Elastomers, *Macromolecules*, **36**, 8107-8118, 2003.
- Yang F. and Nelson G.L., PMMA/Silica Nanocomposite Synthesis and Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3844-3850, 2004.
- Su H.L., Hsu J.M., Pan J.P., and Chern C.S., Silica Nanoparticles Modified with Vinyltriethoxysilane and Their Copolymerization with N,N'-Bismaleimide-4,4'-Diphenylmethane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3600-3608, 2007.
- Sharif A., Mohammadi N., Nekomanesh M., and Jahani Y., The Role of Interfacial Interactions and Loss Function of Model Adhesives on their Adhesion to Glass, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **16**, 33-45, 2002
- Fowkes F.M., Attractive Forces at Interfaces, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40-46, 1964
- Elias L., Fenouillot F., and Cassagnau Ph., Morphology and Rheology of Immiscible Polymer Blends Filled with Silica *Nanopart. Polym.*, **48**, 6029-6040, 2007.