

Dispersion of Glycidyl POSS-modified Silica Nanoparticles in Epoxy

Mohammad Saleh Bordbar¹, Ali Salimi^{1*}, and Majid Karimi²

1. Department of Adhesive and Resin, Faculty of Petrochemical, 2. Department of Polymerization Engineering, Faculty of Engineering; Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 29 September 2020, accepted: 22 May 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Proper dispersion of silica nanoparticles in epoxy resin leads to promising improvements in mechanical and thermal properties of nanocomposite. A comparative study of dispersion between GPOSS-modified silica nanoparticles and neat silica nanoparticles shows a measure of GPOSS efficiency in dispersion of silica nanoparticles.

Methods: Nanoparticle dispersion was investigated through polymer cumulative behavior such as rheological parameters and viscosity measurement. Using the ultrasonic technique, a pre-dispersed compound containing 20 wt% silica nanoparticles and GPOSS was first prepared. The pre-dispersed compound was then diluted to a final percentage of silica nanoparticles of 2, 5 and 10 wt%. An atomic force microscope (AFM) was also used to further investigate the dispersion of silica nanoparticles in the pre-dispersed compound.

Findings: According to the rheometry test results, all samples with pre-dispersed compound showed lower viscosity than their corresponding counterparts. It seems that the GPOSS is able to lower the composition viscosity through minimizing interfacial interactions between silica nanoparticles as well as possible interactions between epoxy chains and silica nanoparticles. In comparison with the sample prepared without pre-dispersed compound, the viscosity of the composition containing 10 wt% silica nanoparticles was drastically reduced, i.e. from 246000 cP to 39000 cP. AFM surface images of the pre-dispersed compound represent the presence of particles with a statistical accuracy of 95% in the range of 12 nm to 20 nm, proving that the silica nanoparticles are well dispersed in GPOSS. The interesting finding of this study was that a pre-dispersed compound of GPOSS and silica nanoparticles not only improves the dispersion of silica nanoparticles and hence the final mechanical properties, but also improves the easy use through reducing the viscosity of the epoxy-based composition.

Keywords:

epoxy,
silica nanoparticles,
glycidyl POSS,
dispersion,
viscosity

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: A.Salimi@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Bordbar M.S., Salimi A., and Karimi M., Dispersion of Glycidyl POSS-modified Silica Nanoparticles in Epoxy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 131-142, 2021.

پراکنش نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با

سیلسسکویی اکسان گلیسیدل اتردار اولیگومری چندوجهی در

رزین اپوکسی

محمد صالح بردبار^۱، علی سلیمی^{۱*}، مجید کریمی^۲

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵:

۱- پژوهشکده پتروشیمی، گروه چسب و رزین، ۲- پژوهشکده مهندسی، گروه مهندسی پلیمر یزاسیون

دریافت: ۱۳۹۹/۷/۸، پذیرش: ۱۴۰۰/۳/۱

چکیده

فرضیه: پراکنش مناسب نانوذرات سیلیکا در رزین اپوکسی، موجب بهبود امیدوارکننده خواص مکانیکی و گرمایی نانوکامپوزیت می‌شود. بررسی پراکنش نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با سیلسسکویی اکسان گلیسیدل اتردار اولیگومری چندوجهی (GPOSS) و مقایسه آن با نمونه مرجع، بیانگر کارایی عامل GPOSS در پراکنش نانوسیلیکا درون رزین اپوکسی است.

روش‌ها: پراکنش نانوذرات در نانوکامپوزیت با بررسی رفتار جمعی شامل تعیین پارامترهای رئولوژیکی و اندازه‌گیری گرانیوی بررسی شد. ابتدا، به کمک فراصوت دهی، آمیزه پیش‌پراکنشی دارای ۲۰٪ وزنی نانوذرات سیلیکا و GPOSS تهیه شد. سپس، آمیزه پیش‌پراکنشی با افزودن مقدار متناسب رزین اپوکسی، رقیق و مقدار درصد نانوذرات سیلیکا در ترکیب نهایی، به مقدار ۲، ۵ و ۱۰٪ وزنی تنظیم شد. همچنین، برای بررسی پراکنش نانوذرات سیلیکا در آمیزه پیش‌پراکنشی، از میکروسکوپی نیروی اتمی استفاده شد.

یافته‌ها: با توجه به نتایج آزمایش رئومتری، تمام نمونه‌های دارای آمیزه پراکنشی، نسبت به نمونه‌های مشابه خود گرانیوی کمتری نشان دادند. به نظر می‌رسد، GPOSS با کمینه‌کردن برهم‌کنش‌های بین‌سطحی میان نانوذرات سیلیکا و نیز برهم‌کنش‌های احتمالی میان زنجیرهای اپوکسی و نانوذرات سیلیکا، گرانیوی ترکیب را کاهش می‌دهد. در مقایسه با نمونه تهیه شده بدون آمیزه پیش‌پراکنشی، گرانیوی ترکیب دارای ۱۰٪ وزنی نانوذرات سیلیکا کاهش مشهودی را از ۲۴۶۰۰۰ cP به ۳۹۰۰۰ cP نشان داد. تصویر توپوگرافی میکروسکوپی نیروی اتمی از سطح آمیزه پیش‌پراکنشی نیز نمایانگر ۹۵٪ جمعیت آماری نانوذرات با ابعاد در محدوده ۲۰-۱۲ nm است. در واقع، استفاده از آمیزه پیش‌پراکنشی، ضمن بهبود پراکنش نانوذرات سیلیکا و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی نهایی، موجب کاهش گرانیوی نهایی محصول اپوکسی و در نتیجه بهبود فرایندپذیری و راحتی اعمال آن می‌شود.

واژه‌های کلیدی

اپوکسی،

نانوذرات سیلیکا،

سیلسسکویی اکسان گلیسیدل

اتردار اولیگومری چندوجهی،

پراکنش،

گرانیوی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

در سال‌های اخیر پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه افزایش خواص مکانیکی و گرمایی رزین‌های اپوکسی انجام شده است. راهکارهای گوناگون برای اصلاح خواص مکانیکی رزین‌های اپوکسی همچنان به عنوان چالش‌های جدی مطرح هستند [۱]. طبق بررسی‌های انجام شده، اصلاح خواص مکانیکی و گرمایی رزین‌های اپوکسی به طور عمده با روش‌های (۱) انتخاب رزین مناسب یا ترکیبی از رزین‌ها، (۲) اضافه کردن پرکننده‌های آلی و معدنی، (۳) انتخاب عامل پخت مناسب و سازوکار واکنش پخت و (۴) اصلاح شیمیایی رزین اپوکسی پایه [۲] انجام می‌شود.

در سال‌های گذشته استفاده از میکرو یا نانوذرات سیلیکا برای افزایش خواص مکانیکی و گرمایی رزین‌های اپوکسی متداول بوده است. همانند سایر نانوذرات، چالش پراکنش بهتر در درصد‌های وزنی زیاد نانوذرات سیلیکا همچنان وجود دارد [۳]. در سال‌های اخیر با معرفی ساختارهای جدید با عنوان سیلسسکوئیکسیان اولیگومری چندوجهی (POSS)، امید به بهبود خواص مکانیکی و گرمایی رزین‌های پایه اپوکسی بیشتر شده است. این ساختارها به صورت قفس‌های نانوشبه سیلیکای معدنی دارای گروه‌های استخلافی آلی هستند. بر این اساس POSS می‌تواند به سه دسته بدون گروه عاملی، تک و چندعاملی طبقه‌بندی شود [۴]. از POSS دارای گروه جانبی فعال می‌توان به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده در رزین استفاده کرد. مثال خوب در این زمینه عامل دار کردن ترکیب POSS به کمک گلیسیدیل اتر، با نام ترکیب سیلسسکوئیکسیان اولیگومری چندوجهی گلیسیدیل اتر دار (GPOSS) است. گزارش شده است، وجود GPOSS در نانوکامپوزیت‌های پایه اپوکسی نسبت به نانوکامپوزیت‌های پایه رزین وینیل استر افزون بر افزایش فرایندپذیری، خواص مکانیکی و گرمایی محصول نهایی را نیز افزایش می‌دهد [۵].

در مطالعه دیگری با مقایسه اثر وجود POSS دارای گروه جانبی آلیفاتیکی (اکتامتیل) و آروماتیکی (اکتانیل) بر پراکنش نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان دیده شد، POSS دارای گروه جانبی آلیفاتیکی به دلیل اندازه کوچک‌تر ذرات، مانند نرم‌کننده در ماتریس عمل می‌کند و با کاهش برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده و نیز پرکننده-پلیمر، فرایندپذیری را افزایش می‌دهد. در حالی که استفاده از POSS دارای گروه‌های جانبی آروماتیکی به دلیل برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ میان گروه‌های آروماتیکی تمایل بیشتری به تجمع نشان می‌دهد و در نتیجه در ماتریس به خوبی پراکنده نمی‌شود و موجب کاهش خواص مکانیکی و گرمایی آمیزه‌های دارای POSS دارای گروه‌های جانبی آروماتیکی می‌شود [۶].

باید توجه داشت، خواص گرمایی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با POSS به مقدار سازگاری و پراکنش مناسب ذرات POSS در ماتریس وابسته است. در پژوهشی، با استفاده از ۵٪ وزنی GPOSS و ۰/۵٪ نانوله کربن چنددیواره در رزین دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A افزایش ۱۲۳٪ استحکام شکست و ۳۲٪ کرنش شکست گزارش شد. افزایش استحکام شکست کامپوزیت به قابلیت حفره معدنی خالی در مرکز POSS به دلیل تمرکز تنش در این نقطه در نتیجه سازوکار پل زدن ترک و تسلیم برشی نسبت داده شد [۷]. در مطالعه دیگری، درباره سامانه‌های اپوکسی-GPOSS با ساختار تک و چندعاملی گزارش شده است که GPOSS به کاهش منحنی اتلاف در کمتر از دمای شیشه‌ای و افزایش مدول تا ۲/۲ GPa برای نمونه دارای ۱۰٪ وزنی GPOSS منجر می‌شود [۸].

درباره رفتار رئولوژیکی پلیمرها، اثر وجود POSS به عوامل مختلفی از جمله ساختار قفس یا خطی آن، وجود گروه‌های استخلافی و نیز وجود برهم‌کنش میان ماتریس و گروه‌های استخلافی وابسته است. وجود POSS بدون گروه استخلافی در سامانه به دلیل اندازه کوچک ذرات، مانند نرم‌کننده عمل می‌کند و موجب کاهش گرانیوی می‌شود. گزارش شد، POSS با ساختار انعطاف پذیر، گرانیوی کمتری دارد [۹،۱۰] و هر چقدر تعداد گروه‌های استخلافی هم‌جنس با ماتریس روی قفس POSS بیشتر باشد، پراکنش ذرات POSS بیشتر و بهتر می‌شود [۱۱-۱۳]. در مطالعه‌ای درباره خواص رئولوژیکی آمیزه پلی (تری متیلن ترفتالات) گزارش شد، وجود ۰/۵٪ تا ۱۰٪ وزنی ترکیب POSS-تری‌سیلانول‌فنیل در ماتریس موجب کاهش گرانیوی و در نتیجه کاهش مدول اتلاف و ذخیره می‌شود. در همین مرجع اشاره شد، POSS-تری‌سیلانول‌فنیل در کمتر از ۱۰٪ وزنی مانند نرم‌کننده عمل می‌کند. اما، با افزایش مقدار آن در ساختار و در نتیجه با افزایش مقدار گروه‌های استخلافی، گرانیوی آمیزه افزایش می‌یابد [۱۴]. در واقع، امکان استخلاف تا هشت گروه گلیسیدیل اتر روی ساختار قفس GPOSS و نیز خواص گرمایی مطلوب ساختارهای سیلیسی، اصلاح رزین پایه اپوکسی به وسیله GPOSS را توجیه می‌کند [۱۵،۱۶]. ضمن آنکه دستیابی به درجه پراکنش مناسب از نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلیمری، از چالش‌های پیش رو پژوهشگران در سال‌های اخیر بوده است. افزودن نانوذرات سیلیکا به ماتریس به دلیل سطح ویژه زیاد حتی در درصد‌های وزنی کم به شرط پراکنش مناسب موجب افزایش خواص مکانیکی و گرمایی از جمله دمای انتقال شیشه‌ای، مدول و چقرمگی می‌شود [۲۱-۱۷]. از این رو، راهکارهای گوناگونی از جمله استفاده از پلیمرشدن درجا [۲۲،۲۳] یا اصلاح شیمیایی سطح نانوذرات به منظور پراکنش

جدول ۱- مشخصات GPOSS.

Table 1. Characterization of GPOSS.

Parameter	Value
Epoxy equivalent weight (g/mol)	167
Molecular mass (g/mol)	1337
Viscosity at 25°C (cP)	4800
Appearance	Clear pale yellow viscous liquid

اصلاح نانوذرات سیلیکا با GPOSS برای تهیه آمیزه پیش‌پراکنشی دارای ۲۰٪ وزنی نانوسیلیکا و ۸۰٪ وزنی GPOSS

ابتدا، پودر نانوذرات سیلیکا به مدت ۲ h در دمای ۱۲۰°C درون گرم‌خانه قرار داده شد تا خشک شود. سپس، در چهار مرحله مجموع ۱ g نانوذرات سیلیکا به ۴ g از GPOSS اضافه شد. در هر مرحله افزودن، برای پراکنش مؤثر نانوذرات سیلیکا در GPOSS از دستگاه فراصوتی با توان حداکثر ۷۰ W در سه چرخه ۲ دقیقه‌ای استفاده شد. در نمونه‌سازی اپوکسی دارای آمیزه پیش‌پراکنشی ابتدا مقدار مشخصی از آمیزه پیش‌پراکنشی به رزین اپوکسی اضافه شد. سپس، نمونه در دمای ۷۰°C با سرعت ۵۰۰ rpm به مدت ۱۵ min همزده شد تا مخلوط کاملاً شفاف و یکنواخت به دست آید. در واقع، رقیق‌سازی

جدول ۲- فرمول‌بندی نمونه‌ها.

Table 2. Formulation of samples.

Sample code	Formulation ingredients
E	Epoxy
ES2	Epoxy/2 wt% Silica
ES5	Epoxy/5 wt% Silica
ES10	Epoxy/10 wt% Silica
ES2P8M	Epoxy/2 wt% Silica/8 wt% GPOSS*
ES5P20M	Epoxy/5 wt% Silica/20 wt% GPOSS*
ES10P40M	Epoxy/10 wt% Silica/40 wt% GPOSS*
ES2P8	Epoxy/2 wt% Silica/8 wt% GPOSS
ES5P20	Epoxy/5 wt% Silica/20 wt% GPOSS
ES10P40	Epoxy/10 wt% Silica/40 wt% GPOSS
EP8	Epoxy/8 wt% GPOSS
EP20	Epoxy/20 wt% GPOSS
EP40	Epoxy/40 wt% GPOSS

* Pre-dispersed

بهرتر نانوذرات سیلیکا در ماتریس اپوکسی مطالعه شده‌اند [۲۸-۲۴]. با توجه به مشکلات فرایندی پیش رو در استفاده مستقیم و تک‌مرحله‌ای نانوذرات سیلیکا در رزین اپوکسی، هدف از پژوهش حاضر، بهبود پراکنش و افزایش درصد وجود نانوذرات سیلیکا در ماتریس اپوکسی و نیز بهبود هم‌زمان رفتار رئولوژیکی محصول نانوکامپوزیت بود. اصلاح نانوذرات سیلیکا به کمک ترکیب سازگار با آن و نیز ماتریس اپوکسی همانند GPOSS انجام شد. مطالعه مقایسه‌ای پخش نانوذرات در ماتریس با و بدون استفاده از ترکیب GPOSS، کارایی این ترکیب را در پراکنش نانوذرات اثبات می‌کند. ضمن آنکه اهمیت ترتیب افزودن اجزا، به شکل ساخت آمیزه پیش‌پراکنشی (pre-dispersed) در دست‌یابی به رفتار رئولوژیکی مناسب نیز بررسی شده است.

تجربی

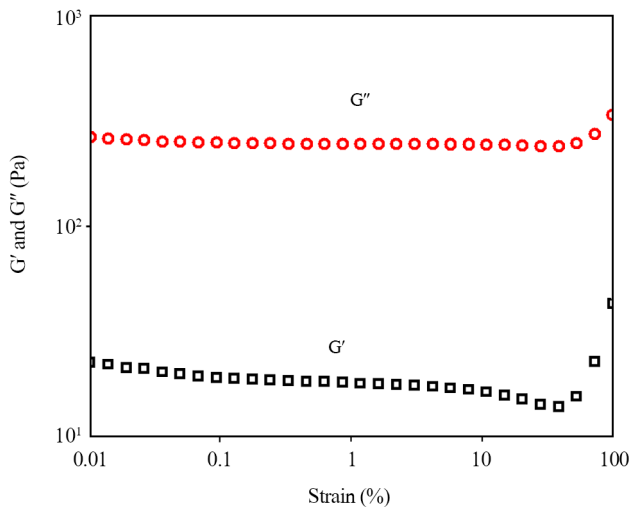
مواد

رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A با نام تجاری Epikote 828 محصول شرکت Momentive آمریکا و عامل پخت دی‌اتیلن تترآمین (DETA) محصول Merck آلمان برای پخت فرمول‌بندی تهیه شده از رزین اپوکسی به کار گرفته شدند. نانوذرات سیلیکا با ابعاد ۱۵-۱۰ nm و خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت US Research Nanomaterials آمریکا تهیه شدند. ترکیب سیلستکوبی اکسان اولیگومری چندوجهی (POSS) گلیسیدیل‌دار (GPOSS) محصول شرکت ایرانی نیکاشیمی بود. این نانوساختار با فرمول شیمیایی $(C_6H_{11}O_2)_8(SiO_{1.5})_8$ دارای هشت استخلاف اپوکسی است. جدول ۱ مشخصات GPOSS را نشان می‌دهد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

آماده‌سازی نمونه‌ها

برای بررسی و مقایسه اثر GPOSS بر رفتار رئولوژیکی، نمونه‌ها در چهار حالت شامل (۱) اپوکسی-نانوسیلیکای اصلاح‌نشده، (۲) اپوکسی-نانوذرات سیلیکای اصلاح‌نشده-GPOSS در حالت آمیزه بدون پیش‌پراکنش، (۳) اپوکسی-نانوسیلیکای اصلاح شده با GPOSS در حالت آمیزه پیش‌پراکنشی و (۴) اپوکسی-GPOSS شامل ۴۰-۸٪ از GPOSS، تهیه شدند. مقدار مصرف نانوذرات سیلیکا در محدوده ۱۰-۲٪ وزنی در نظر گرفته شد. نحوه کدگذاری نمونه‌ها و ترکیب درصد اجزا در جدول ۲ آمده است.



شکل ۱- آزمون روبش کرنش رزین اپوکسی.

Fig. 1. Strain sweep test for epoxy resin.

می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود تا کرنش ۱٪ جزو ناحیه خطی گرانتروکشسان رزین اپوکسی به‌شمار می‌آید.

میکروسکوپی نیروی اتمی

نتایج مطالعه پراکنش نانوذرات سیلیکا در ماتریس، با آزمون میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) بررسی و تأیید شد. در این آزمون از میکروسکوپ نیروی اتمی مدل DS95E ساخت شرکت DME آلمان استفاده شد. مطالعه میکروسکوپی روی فیلم پخته شده از آمیزه پیش‌پراکنشی انجام شد. در این راستا، نمودار ناهمواری سطح فیلم با ضخامت $100 \mu\text{m}$ و ابعاد $2/2 \mu\text{m}$ در راستای محور Z بررسی شد. هم‌زمان با تصویر توپوگرافی سطح، تصویر فازی سطح ماده برای بررسی یکنواختی سطح نیز تهیه شد.

نتایج و بحث

برای بررسی میکروسکوپی پراکنش نانوذرات سیلیکا در آمیزه پیش‌پراکنشی، عکس‌های توپوگرافی سطح و نیز فازی سطح تهیه شدند. شکل ۲ به ترتیب عکس توپوگرافی، تصویر فازی و تابع توزیع ارتفاع را در راستای محور Z نشان می‌دهد. همان‌طور که در عکس توپوگرافی (شکل ۲(a)) دیده می‌شود، رگه‌های نسبتاً منظم و موازی از ذرات کروی روی سطح فیلم دیده می‌شوند که نشان‌دهنده پراکنش خوب نانوذرات سیلیکا در فیلم است. در بررسی تصویر فازی (شکل ۲(b)) تصویر فاز یکرنگ و یکنواخت دیده می‌شود که بیانگر

آمیزه پیش‌پراکنشی با رزین اپوکسی، به‌گونه‌ای بود که درصد نانوذرات سیلیکا در محصول نهایی، معادل ۲، ۵ و ۱۰٪ وزنی به‌دست آید. بر این اساس، در تمام فرمول‌بندی‌ها، نسبت وزنی GPOSS به نانوذرات سیلیکا ۴ به ۱ بود.

نمونه‌سازی اپوکسی بدون آمیزه پیش‌پراکنشی

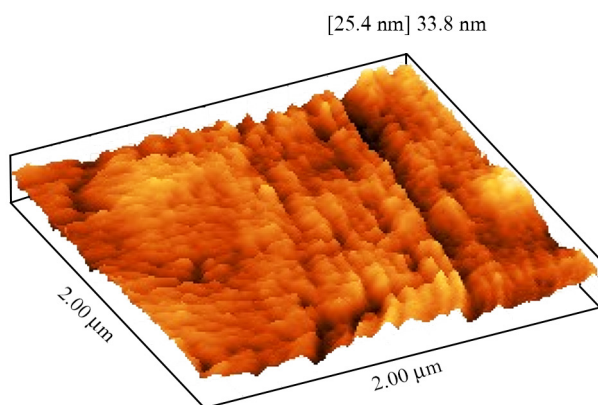
برای تهیه نمونه اپوکسی و نانوذرات سیلیکا، پس از خشک‌کردن پودر نانوذرات سیلیکا به‌مقدار مشخص به رزین اپوکسی اضافه شد. ترکیب پس از ۵ min اختلاط دستی، در دمای 70°C با سرعت 500 rpm به مدت ۱۵ min همزده شد تا مخلوط شفاف و کاملاً یکنواخت حاصل شود. در حالتی که در فرمول‌بندی محصول، به افزودن GPOSS نیاز بود، ابتدا مقدار مشخصی از GPOSS به رزین اپوکسی اضافه شد. سپس، مشابه با روش گفته شده، مقدار مشخصی نانوذرات افزوده شد تا نمونه شفاف و کاملاً یکنواختی حاصل شود. درباره کدگذاری نمونه‌ها، عدد پس از S و P به ترتیب نشانگر درصد وزنی نانوذرات سیلیکا و GPOSS و حرف M بیانگر اصلاح نانوذرات سیلیکا و استفاده از آمیزه پیش‌پراکنشی در نمونه‌سازی است.

از آنجا که برای ساخت نمونه شامل ۱۰٪ وزنی نانوذرات سیلیکا به دلیل آمیزه پیش‌پراکنشی باید ۵۰٪ وزنی نمونه از آمیزه پیش‌پراکنشی و ۵۰٪ وزنی از رزین اپوکسی استفاده شود، پس بیشترین مقدار نانوذرات سیلیکا در نانوکامپوزیت، ۱۰٪ وزنی نانوذرات سیلیکاست و به همین ترتیب برای ۵ و ۲٪ وزنی نانوذرات سیلیکا باید به ترتیب از ۲۵ و ۱۰٪ وزنی آمیزه پیش‌پراکنشی استفاده شود. سایر نمونه‌ها، شامل نمونه‌هایی هستند که فقط نانوذرات سیلیکا در ساختار دارند، نمونه‌هایی که فقط GPOSS در ساختار دارند و نمونه‌هایی تهیه شده که بدون استفاده از روش پیش‌پراکنشی برای انجام مطالعه مقایسه‌ای، به‌کار گرفته شدند.

آزمون رئومتر

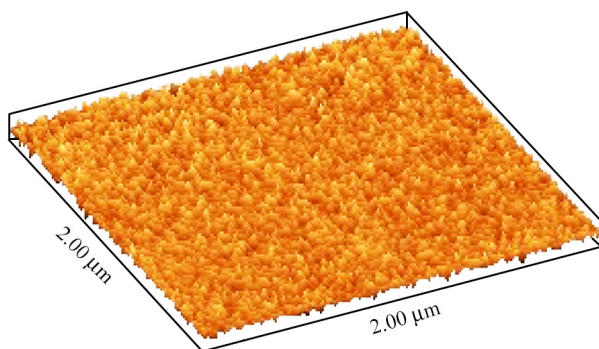
برای بررسی پراکنش نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلیمری، رفتار جمعی توده ماتریس با آزمون رئومتري مطالعه شد. این آزمون ارزیابی بهتری برای بررسی پراکنش نانوذرات در توده ماتریس پلیمری نسبت به آزمون‌های میکروسکوپی با دامنه تصویر محدود، فراهم می‌آورد. بدین منظور، آزمون رئومتري در کرنش ۱٪، محدوده بسامدی $1-100 \text{ Hz}$ در دمای ثابت 25°C (به‌طور هم‌دم) با دستگاه Anton Paar, Physica MCR 501 ساخت اتریش انجام شد. ابتدا به‌منظور تعیین ناحیه خطی گرانتروکشسان، منحنی روبش کرنش انجام شد. شکل ۱ منحنی روبش کرنش را برای رزین اپوکسی نشان

بعدی به آن اشاره می شود. در ادامه، رفتار رئولوژیکی آمیزه های اپوکسی-GPOSS-نانوذرات

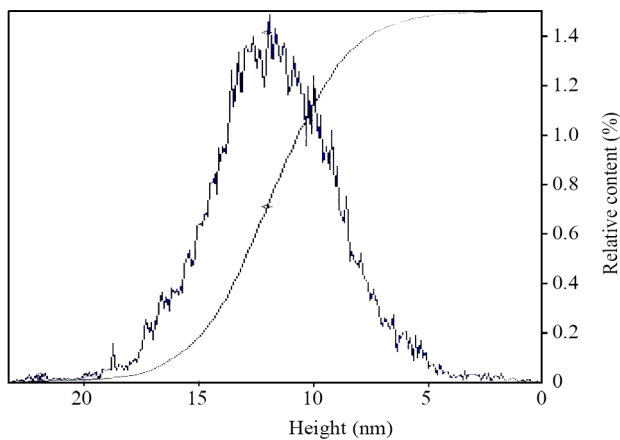


(a)

[-1.43V -> -1.29V] -1.45V -> -1.27V



(b)



(c)

شکل ۲- عکس های AFM: (a) توپوگرافی سطح، (b) تصویر فازی و (c) تابع توزیع ارتفاع آمیزه پیش پراکنشی.

Fig. 2. AFM images: (a) topographic, (b) phase image, and (c) height distribution function of pre-dispersed compound.

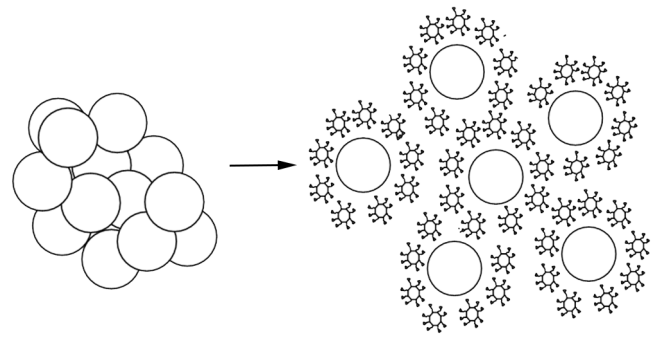
همگن بودن سطح فیلم و پراکنش خوب نانوذرات در سطح آن است. شکل ۲ (c) نیز تابع توزیع ارتفاع در سطح فیلم ساخته شده از آمیزه پیش پراکنشی را نشان می دهد. طبق این شکل ۹۵٪ ذرات کروی روی سطح، ارتفاعی بین ۱۰ nm تا ۱۲ nm دارند، ابعاد نانوذرات سیلیکای مصرفی، نشان دهنده نبود تجمع و پراکنش خوب نانوذرات سیلیکا در آمیزه پیش پراکنشی هستند. به منظور فهم بهتر مطلب در شکل ۳ طرحی از نحوه پراکنش نانوذرات سیلیکا به کمک GPOSS نشان داده شده است.

همان طور که در شکل ۳ دیده می شود، وجود هم زمان GPOSS و نانوذرات سیلیکا به ایجاد برهم کنش هایی میان گروه های هیدروکسیل موجود در سطح نانوذرات سیلیکا و پیوندهای Si-O موجود در GPOSS منجر می شود. ماهیت این برهم کنش ها به طور عمده از نوع واندروالسی هستند. با توجه به شکل ۳ دیده می شود، ساختارهای نسبتاً حجیم GPOSS با قرارگیری میان نانوذرات سیلیکا مانع از تجمع دوباره نانوذرات سیلیکا می شوند.

در ادامه، با توجه به وجود هم زمان GPOSS و نانوذرات سیلیکا در رزین اپوکسی اثر هر یک از اجزا، به طور جداگانه بر گرانروی و مدول اتلاف و ذخیره نانوکامپوزیت تهیه شده بررسی شد. بدین منظور، ابتدا تغییرات گرانروی آمیزه های رزین اپوکسی-GPOSS بررسی و سپس در ادامه رفتار رئولوژیکی آمیزه های اپوکسی-GPOSS-نانوسیلیکا بررسی شد. گفتنی است، در این مرحله، نتایج گرانروی رزین اپوکسی و نیز GPOSS مقایسه شدند.

در بررسی تغییرات گرانروی آمیزه های رزین اپوکسی-GPOSS در شکل ۴ دیده می شود، تغییرات گرانروی در بازه بسامدی برای رزین اپوکسی برخلاف GPOSS تقریباً کم است. افزایش گرانروی در بسامدهای زیاد برای نمونه های EP20 و EP40 نیز دیده می شود. با توجه به نتایج این شکل گرانروی رزین اپوکسی در ۲۵°C و بسامد ۰/۱ Hz تقریباً ۱۲۰۰۰ cP و گرانروی GPOSS در ۲۵°C تقریباً ۴۸۰۰ cP است. همچنین دیده می شود، با افزایش مقدار GPOSS در رزین اپوکسی در بازه ۰/۱ Hz تا ۱۰ Hz، گرانروی نمونه ها در بازه اولیه کاهش یافته که نشانگر امتزاج پذیری و پراکنش GPOSS در رزین اپوکسی است. در حالی که در بازه بسامدی ۱۰ Hz تا ۱۰۰ Hz، گرانروی نمونه های دارای ۲۰٪ و ۴۰٪ وزنی GPOSS (نمونه های EP20 و EP40) رفتاری وابسته به بسامد نشان می دهند که در نمونه شامل ۸٪ وزنی GPOSS دیده نمی شود. افزایش گرانروی در نمونه های EP20 و EP40 را می توان به ایجاد پیوند عرضی فیزیکی در بازه بسامدی زیاد نسبت داد [۲۹]. افزایش مدول ذخیره در هر دو نمونه مؤید فرض ایجاد پیوند عرضی فیزیکی است که در بخش های

دارای ۸٪ GPOSS (نمونه EP8) نیز برای مقایسه در شکل ۵ آمده است. همان طور که در این شکل دیده می شود، در بازه بسامدی مطالعه شده برای ترکیبات دارای ۲٪ وزنی نانوذرات سیلیکا، کمترین مقدار گرانیوی به نمونه ساخته شده با آمیزه پیش پراکنشی مربوط است. از مقایسه گرانیوی نمونه آمیزه بدون پیش پراکنش (ES2P8) با نمونه آمیزه پیش پراکنشی (ES2P8M) می توان گفت با توجه به مقدار حجم آزاد یکسان ناشی از وجود قفس GPOSS برای هر دو نمونه، به دلیل وجود GPOSS در آمیزه پیش پراکنشی، عملاً امکان تماس مستقیم نانوذرات با یکدیگر و نیز با زنجیر رزین اپوکسی کمتر شده است. در این حالت، برهم کنش های نانوذره-نانوذره و نیز نانوذره-زنجیر رزین اپوکسی در نمونه ES2P8M نسبت به نمونه ES2P8 کاهش یافته و در نتیجه گرانیوی آمیزه کاهش می یابد. به عبارتی در نمونه ES2P8 نانوذرات سیلیکا با GPOSS احاطه نشده اند و در نتیجه برهم کنش های واندروالسی نانوذرات-زنجیر رزین، گرانیوی آمیزه در نمونه ES2P8 افزایش می یابد [۲۱،۲۷]. از طرفی چون در این سامانه ها ۸٪ وزنی GPOSS وجود دارد. با افزایش حجم آزاد ناشی از قفس، GPOSS همانند عامل نرم کننده عمل می کند [۱۱،۱۲] و مانع از افزایش گرانیوی در مقایسه با نمونه ES2 می شود. به طور کلی، کاهش گرانیوی در نمونه ES2P8M نسبت به ES2P8 را می توان به عنوان نشانه ای از کاهش برهم کنش نانوذره-نانوذره و نانوذره-رزین دانست [۱۶،۳۰]. در نمونه ES2 وجود نانوذرات سیلیکا به تنهایی در ساختار، به دلیل ایجاد برهم کنش نانوذره-نانوذره و

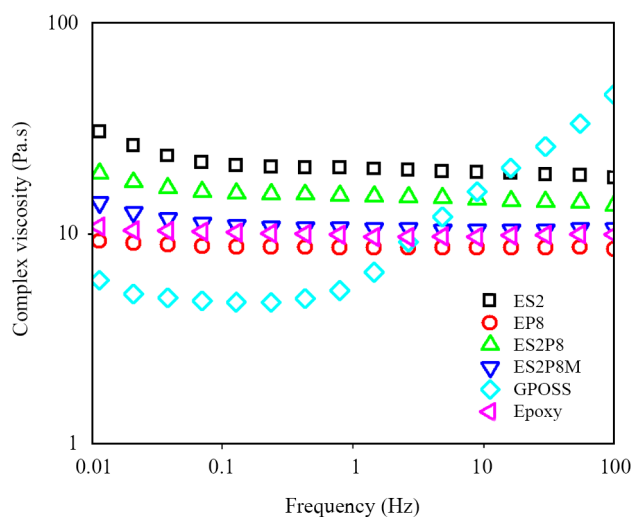


Nanosilica without GPOSS

Nanosilica with GPOSS

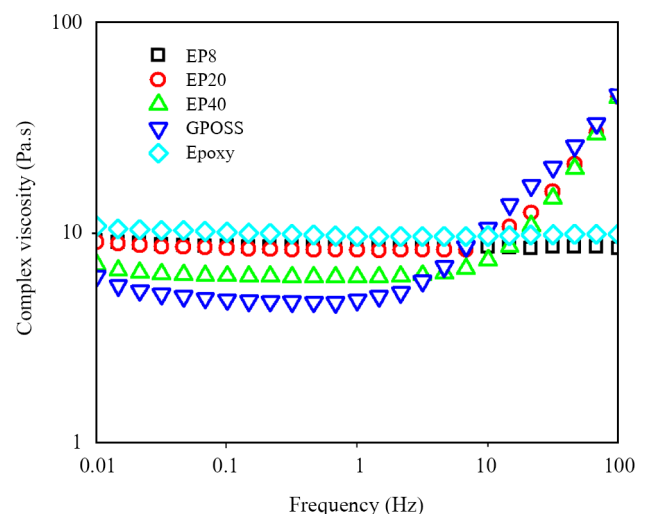
شکل ۳- طرحواره نانوذرات سیلیکای اصلاح سطحی شده با GPOSS.
Fig. 3. Schematic representation of the silica nanoparticles surface modification by GPOSS.

سیلیکا شامل تعیین گرانیوی، مدول حقیقی و مجازی آمیزه بررسی شد. با توجه به تهیه سه مجموعه نانوکامپوزیت با مقدارهای نانوذرات سیلیکا ۲، ۵ و ۱۰٪ در هر مرحله آمیزه های دارای درصد یکسان از نانوذرات سیلیکا مقایسه شدند. به عنوان مثال، در مرحله اول گرانیوی همه نمونه های ساخته شده دارای ۲٪ نانوذرات سیلیکا در بازه ۱۰۰-۰/۰۱ Hz بررسی شد. به عبارتی نمونه رزین اپوکسی دارای ۲٪ نانوذرات سیلیکا (نمونه ES2)، نمونه دارای ۲٪ نانوذرات سیلیکا و ۸٪ GPOSS (نمونه ES2P8) و دوباره همین ترکیب اما تهیه شده با روش پیش پراکنشی (نمونه ES2P8M) بررسی و نتایج آن ها در شکل ۵ نشان داده شدند. نتایج مربوط به نمونه رزین اپوکسی



شکل ۵- گرانیوی هم دما برحسب بسامد در نمونه های EP8، ES2، ES2P8M و ES2P8.

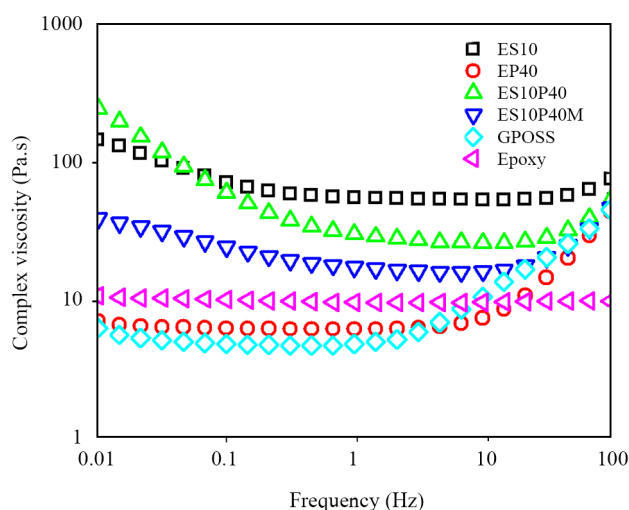
Fig. 5. Isothermal viscosity as function of frequency for samples ES2, EP8, ES2P8, and ES2P8M.



شکل ۴- گرانیوی هم دما (۲۵°C) برحسب بسامد در نمونه های EP8، EP20، EP40، رزین اپوکسی خالص و GPOSS.

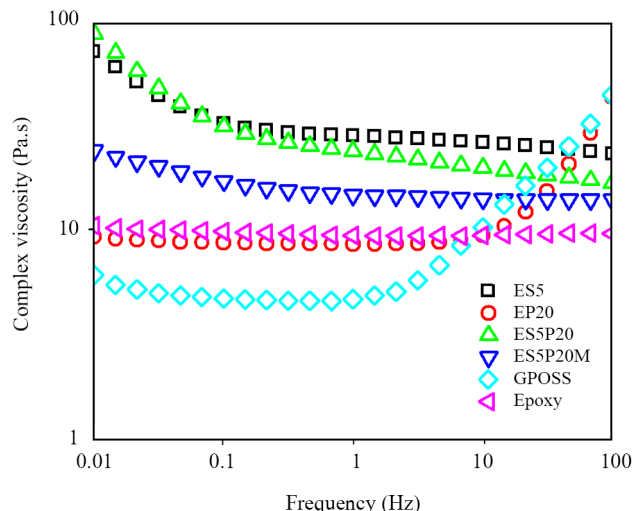
Fig. 4. Isothermal viscosity as function of frequency for samples EP8, EP20, EP40, neat epoxy, and GPOSS.

دارد، در مقایسه با ES5P20 که در حالت آمیزه بدون پیش پراکنشی هم‌زمان GPOSS و سیلیکا را در ساختار دارد، نشان می‌دهد، در بازه اولیه بسامدی ابتدا گرانروی ES5P20 بیشتر بوده و پس از آن گرانروی EP5 بیشتر است. در واقع، وجود ترکیب GPOSS در ساختار موجب پراکنش بهتر نانوذرات سیلیکا در سامانه و کاهش تجمع می‌شود [۱۷]. در نتیجه، در بسامدهای کمتر به دلیل پراکنش بهتر نانوذرات سیلیکا و درهم‌گیری بیشتر زنجیر اپوکسی و نانوذرات سیلیکا در بازه اول بسامدی، گرانروی نمونه ES5P20 بیشتر از نمونه EP5 است. با افزایش بسامد تا ۰/۱ Hz، ساختار قفس GPOSS به دلیل آزادی عمل بیشتر در بسامدهای زیادتر با افزایش حجم آزاد سامانه مانند نرم‌کننده عمل می‌کند [۱۲] که موجب می‌شود، در بازه دوم بسامدی، گرانروی نمونه ES5P20 کمتر از نمونه EP5 شود. در نمونه‌های آمیزه بدون پیش پراکنش ES2P8، ES5P20 و ES10P40 گرانروی تحت تأثیر دو جزء نانوذرات سیلیکا و GPOSS است. نانوذرات به‌عنوان جزء صلب موجب افزایش گرانروی و GPOSS با اثر نرم‌کنندگی و افزایش حجم آزاد موجب کاهش گرانروی سامانه می‌شوند. تغییر درصد هر یک از این دو جزء اصلی باعث تغییر گرانروی در بازه بسامدی می‌شود. به‌عنوان مثال، تقاطع در گرانروی نمونه‌های ES5P20 و EP5 دیده می‌شود، اما برای همین نمونه‌ها در ۲٪ وزنی مشابه این تقاطع وجود ندارد. برای نمونه‌های ۵ و ۱۰٪ وزنی نانوذرات سیلیکا (ES5P20 و ES10P40) در بازه اولیه بسامدی با افزایش درصد نانوذرات در ماتریس، اثر افزایش گرانروی ناشی از



شکل ۷- گرانروی هم‌دما برحسب بسامد در نمونه‌های ES10، EP40، ES10P40 و ES10P40M.

Fig. 7. Isothermal viscosity as function of frequency for samples ES10, EP40, ES10P40, and ES10P40M.



شکل ۶- گرانروی هم‌دما برحسب بسامد در نمونه‌های ES5، ES5P20، EP20 و ES5P20M.

Fig. 6. Isothermal viscosity as function of frequency for samples ES5, ES5P20, EP20 and ES5P20M.

نانوذره-رزین موجب افزایش گرانروی نسبت به نمونه‌های ES2P8 و ES2P8M در کل بازه بسامدی می‌شود. پس از بررسی گرانروی نمونه‌های شامل ۲٪ نانوذرات سیلیکا، گرانروی نمونه‌های دارای ۵ و ۱۰٪ وزنی نانوسیلیکا نیز بررسی شدند. تغییرات گرانروی انواع نمونه‌های ساخته شده دارای ۵ و ۱۰٪ وزنی نانوذرات سیلیکا به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شدند. با توجه به شکل ۶، نمونه‌های ES5P20 و ES5P20M شامل ۲۰٪ وزنی GPOSS هستند که این مقدار GPOSS به دلیل افزایش حجم آزاد ناشی از قفس در سامانه موجب کاهش شدید گرانروی آمیزه می‌شود. با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا در سامانه، برهم‌کنش نانوذرات-نانوذرات نسبت به برهم‌کنش نانوذرات-رزین افزایش می‌یابد و با گذشتن از حد انباشتگی (percolation) و تشکیل شبکه‌ای از نانوذرات، گرانروی به شدت افزایش می‌یابد [۳۰]. حد انباشتگی به کمک مدول ذخیره قابل بررسی است که در بخش بعد بحث می‌شود. از آنجا که در نمونه ES5P20M ذرات نانوسیلیکا به وسیله GPOSS احاطه شده‌اند، در نتیجه برهم‌کنش نانوذره-نانوذره کمتر است و حد انباشتگی برای نمونه‌هایی که با آمیزه پیش پراکنشی ساخته شده‌اند، در درصد‌های بیشتر نانوذرات سیلیکا در سامانه اتفاق می‌افتد. با مقایسه نمونه‌های ES5P20 و ES5P20M با توجه به اینکه مقدار یکسانی از GPOSS در هر دو نمونه وجود دارد، دیده می‌شود، گرانروی نمونه ساخته شده با آمیزه پیش پراکنشی در کل بازه بسامد کمتر از نمونه ES5P20 است. بررسی گرانروی نمونه ES5 که فقط نانوذرات سیلیکا را در ساختار

جدول ۳- گرانروی اولیه نمونه‌ها در بسامد ۰/۰۱ Hz.

Table 3. Initial viscosity of samples at 0.01 Hz.

Samples	Viscosity (cP)
ES2	30400
ES5	73600
ES10	146000
ES2P8	19300
ES5P20	89500
ES10P40	256000
ES2P8M	14000
ES5P20M	24700
ES10P40M	39000
EP8	9200
EP20	9000
EP40	7050

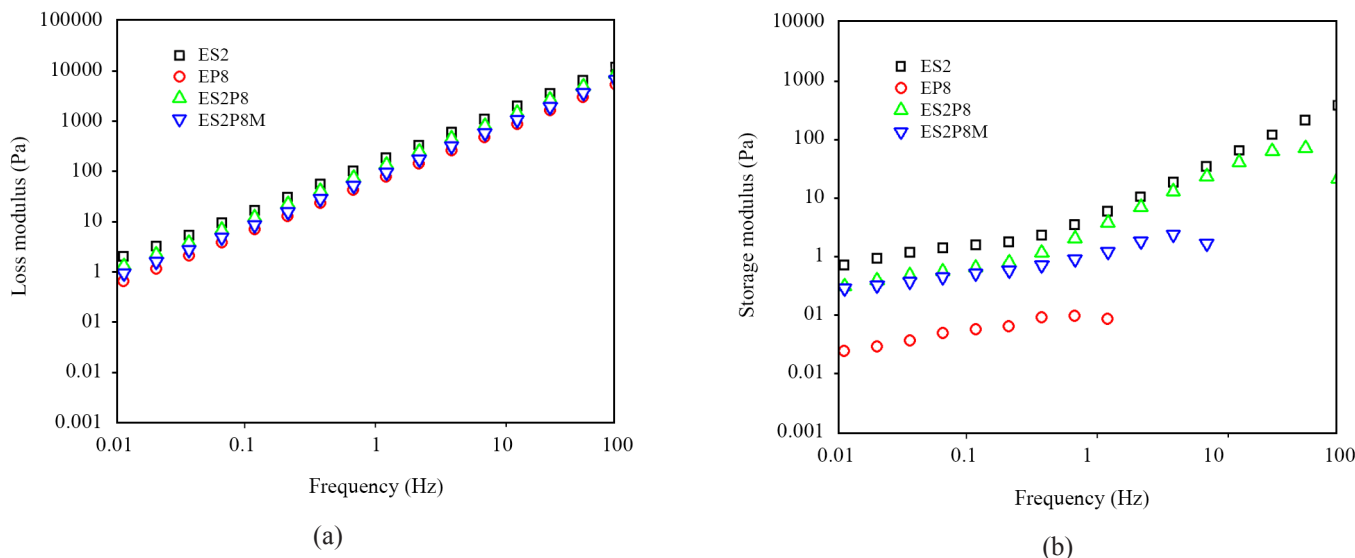
(ES2، ES5 و ES10) با افزایش نانوذرات از ۲٪ تا ۱۰٪ وزنی گرانروی نمونه‌ها از ۳۰۴۰۰ cP به ۱۴۶۰۰۰ cP افزایش یافته و ۴/۸ برابر شده است. در مقایسه با نمونه‌های دارای GPOSS در حالت آمیزه بدون پیش‌پراکنش گرانروی اولیه کمتری در ۵ و ۱۰٪ وزنی نانوذرات سیلیکا دیده می‌شود. زیرا، با وجود GPOSS در ساختار، پراکنش بهتر نانوذرات سیلیکا در سامانه امکان‌پذیر می‌شود و این موضوع باعث کاهش تجمع نانوذرات می‌شود [۱۷]. نکته شایان ذکر اینکه نمونه‌های ساخته شده با روش آمیزه پیش‌پراکنشی در مدت زمان نسبتاً طولانی (سه‌ماه) پایداری خوبی نشان دادند و دوفازی نشدند و نیز رسوبی در ظرف نگهداری دیده نشد. دلیل این پدیده می‌تواند وجود برهم‌کنش‌های نسبتاً قوی میان نانوذرات-GPOSS باشد.

در ادامه، مدول اتلاف و ذخیره نمونه‌های دارای ۲، ۵ و ۱۰٪ وزنی نانوذرات سیلیکا با نحوه ساخت متفاوت، به ترتیب در شکل‌های ۸ تا ۱۰ نشان داده شدند. همان‌طور که در این شکل‌ها دیده می‌شود، در بازه بسامدی اندازه‌گیری شده، مدول اتلاف و ذخیره EP20، EP8 و EP40 کمترین مقدار است که دلیل آن افزایش حجم آزاد سامانه به دلیل وجود ذرات GPOSS است. با مقایسه مدول اتلاف و ذخیره نمونه‌های ساخته شده دیده می‌شود، آمیزه پیش‌پراکنشی کمترین مقدار مدول ذخیره را داشت و کمترین مقدار کاهش مدول حقیقی به‌ویژه در ناحیه پایانی را نشان می‌دهد که به پراکنش بهتر و مؤثر نانوذرات سیلیکا در ماتریس اپوکسی بازمی‌گردد. رفتار مستقل از بسامد و

وجود نانوذرات در برابر کاهش گرانروی ناشی از افزایش حجم آزاد در مجاورت GPOSS برتری می‌یابد که این اثر با افزایش بسامد در بازه دوم بسامدی، به افزایش حجم آزاد و در نتیجه کاهش گرانروی نمونه‌های دارای GPOSS منجر می‌شود.

در شکل ۷ نیز دیده می‌شود، به‌جز نمونه EP40، کمترین گرانروی به نمونه ES10P40M مربوط است. البته در این ترکیب درصد از نانوذرات، شدت تغییرات گرانروی نسبت به آمیزه‌های دارای ۲٪ وزنی نانوذرات سیلیکا بیشتر است. مشابه با قبل، از آنجا که در نمونه ES10P40M نانوذرات سیلیکا به‌وسیله GPOSS احاطه شده‌اند، در نتیجه برهم‌کنش نانوذره-نانوذره و نانوذره-رزین نسبت به نمونه ES10P40 کمتر است و حد انباشتگی برای نمونه‌هایی که با آمیزه پیش‌پراکنشی ساخته شده‌اند، در درصدهای بیشتری از وجود نانوذره در سامانه اتفاق می‌افتد. بررسی گرانروی نمونه ES10 که فقط نانوذرات سیلیکا را در ساختار دارد، در مقایسه با نمونه ES10P40 که در حالت آمیزه بدون پیش‌پراکنش هم‌زمان GPOSS و نانوذرات را در ساختار دارد، نشان می‌دهد، در بازه اولیه بسامد ابتدا گرانروی نمونه ES10P40 بیشتر بوده و پس از آن گرانروی نمونه EP10 بیشتر است. پراکنش بهتر نانوذرات سیلیکا در نمونه ES10P40 موجب بیشتر شدن گرانروی نمونه ES10P40 نسبت به نمونه ES10 می‌شود. با افزایش بسامد تا ۰/۱ Hz ساختار قفس‌شکل ذرات GPOSS مانند نرم‌کننده در سامانه عمل می‌کند [۱۲] و موجب افزایش حجم آزاد سامانه می‌شود، در نتیجه در بازه دوم بسامدی گرانروی نمونه ES10P40 کمتر از نمونه ES10 می‌شود.

شدت تغییرات مقدار گرانروی اولیه در بسامد ۰/۰۱ Hz در نمونه‌های ساخته شده با آمیزه پیش‌پراکنشی و بدون پیش‌پراکنش متفاوت است. در **جدول ۳**، نتایج مربوط به گرانروی اولیه همه نمونه‌ها درج شده است. طبق نتایج جدول ۳، تغییرات گرانروی برای نمونه‌های دارای آمیزه پیش‌پراکنشی از ۱۴۰۰۰ cP تا ۳۹۰۰۰ cP بوده است. بدین معنی که با افزایش درصد وزنی نانوذرات سیلیکا از ۲٪ تا ۱۰٪ وزنی، گرانروی اولیه ۲/۸ برابر بیشتر شده است، در حالی که در نمونه‌های تهیه شده بدون آمیزه پیش‌پراکنشی، با افزایش درصد وزنی نانوذرات سیلیکا از ۲٪ تا ۱۰٪ وزنی، گرانروی اولیه از ۱۹۳۰۰ cP به ۲۴۶۰۰۰ cP افزایش یافته که تقریباً افزایش ۱۵ برابری را نشان می‌دهد. همان‌طور که اشاره شد، GPOSS با احاطه نانوذرات سیلیکا از درهم‌گیری آن‌ها با زنجیر پلیمر جلوگیری می‌کند. اما در سایر نمونه‌ها، درهم‌گیری نانوذرات سیلیکا با زنجیر اپوکسی موجب افزایش گرانروی نمونه‌ها می‌شود که این حالت در درصدهای بیشتر نانوسیلیکا مشهودتر است. در نمونه‌های نانوسیلیکا-اپوکسی

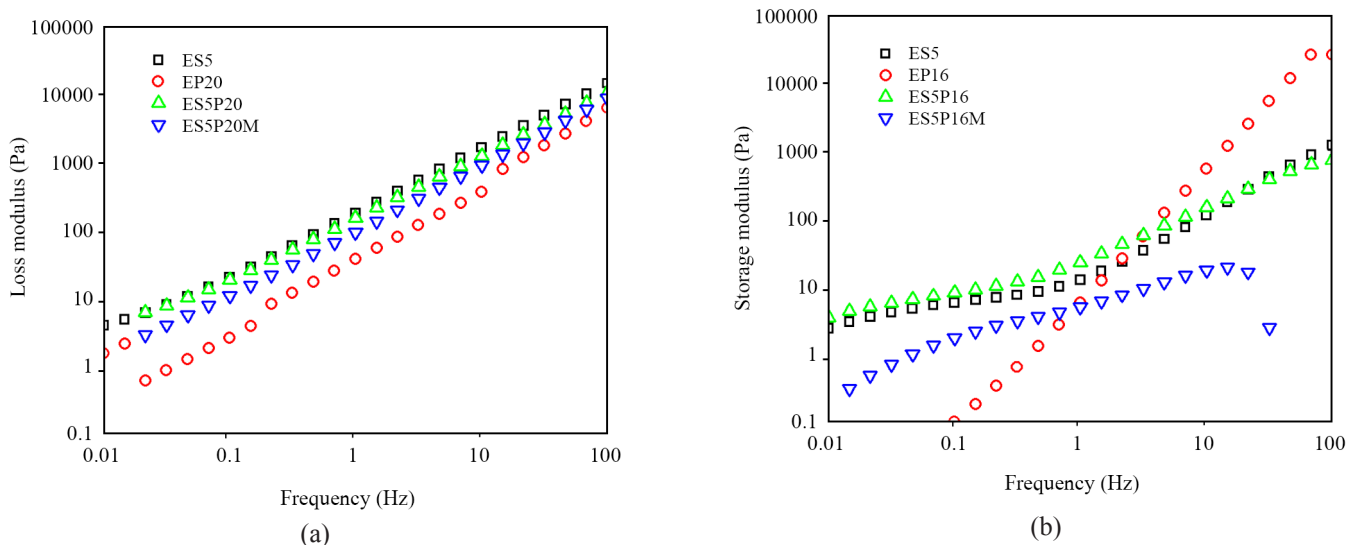


شکل ۸- مدول اتلاف و ذخیره نمونه‌های ES2، EP8، ES2P8، و ES2P8M.

Fig. 8. Loss modulus and storage modulus for samples ES2, EP8, ES2P8, and ES2P8M.

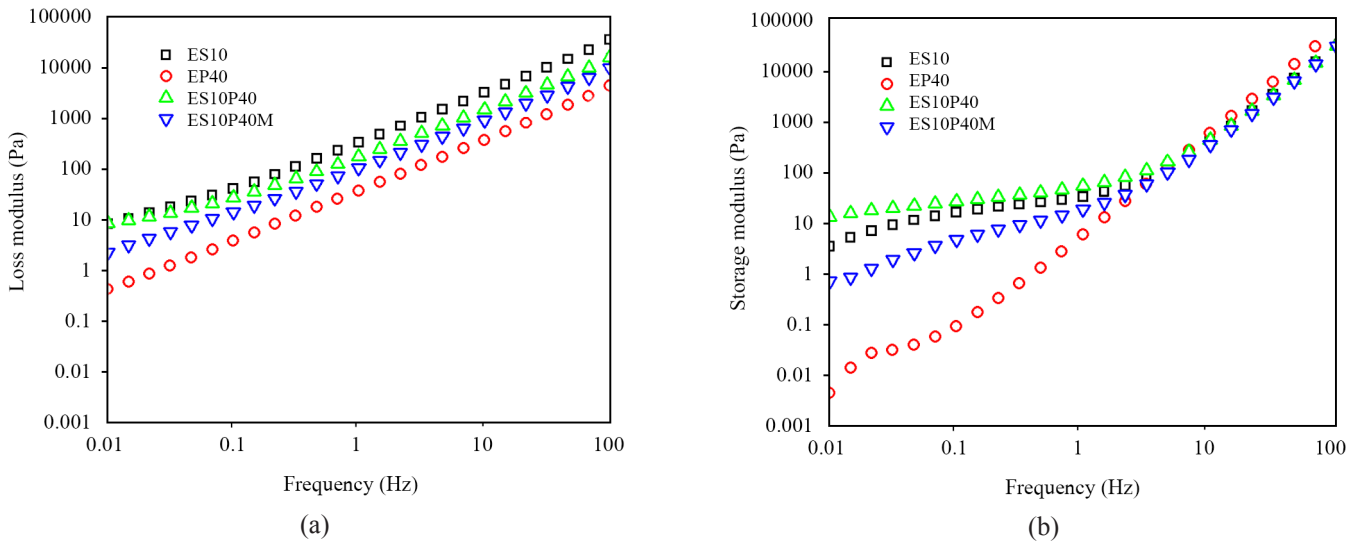
در واقع با استفاده از آمیزه پیش‌پراکنشی، حد انباشتگی و در نتیجه افزایش مدول ذخیره در درصد‌های بیشتر از وجود نانوذرات در سامانه اتفاق می‌افتاد. در منحنی‌های مربوط به آمیزه پیش‌پراکنشی و نیز نمونه‌های اپوکسی-GPOSS اثر افزایش حجم آزاد سامانه در مجاورت GPOSS و در نتیجه آن کاهش مدول ذخیره کاملاً نمایان است.

خطی در منحنی‌های سیاه‌رنگ (نمونه‌های دارای فقط نانوذرات) و سبز رنگ (نمونه‌های دارای GPOSS و نانوذرات بدون پیش‌پراکنش) در شکل‌های ۸ تا ۱۰ شاهد خوبی برای تشکیل شبکه و عبور از حد انباشتگی در این نمونه‌هاست. در واقع در آمیزه پیش‌پراکنشی، GPOSS با قرارگیری میان ذرات نانوسیلیکا و اپوکسی موجب کاهش برهم‌کنش نانوذره-نانوذره و برهم‌کنش نانوذره-رزین و در نتیجه کاهش گرانیوی آمیزه می‌شود.



شکل ۹- مدول اتلاف و ذخیره نمونه‌های ES5، EP20، ES5P20، و ES5P20M.

Fig. 9. Loss modulus and storage modulus for samples ES5, EP20, ES5P20, and ES5P20M.



شکل ۱۰- مدول اتلاف و ذخیره نمونه‌های ES10، EP40، ES10P40 و ES10P40M.

Fig. 10. Loss modulus and storage modulus for samples ES10, EP40, ES10P40, and ES10P40M.

کاهش گرانیوی سامانه را می‌توان به کاهش برهم‌کنش‌های موجود (واندروالسی و هیدروژنی) میان ذرات-ذرات و ذرات-زنجیر رزین نسبت داد. در واقع، ترکیب GPOSS با افزایش حجم آزاد در سامانه و با احاطه کردن نانوذرات سیلیکا و با قرارگیری میان زنجیر و نانوذره، از تماس مستقیم و در نتیجه برهم‌کنش ذره-زنجیر می‌کاهد و به کاهش گرانیوی سامانه نانوکامپوزیت حتی تا درصدهای وزنی بیشتر پرکننده منجر می‌شود. در نتیجه، افزون بر پراکنش مناسب نانوذرات سیلیکا در سامانه پایه اپوکسی و کاهش گرانیوی سامانه، موجب راحتی اعمال و فرایندپذیری بهتر به‌ویژه در کاربردهای چسب و پوشش می‌شود.

نتیجه‌گیری

مطالعه اثر ترکیب GPOSS در پراکنش نانوذرات سیلیکا به کمک آزمون میکروسکوپی نیروی اتمی و رئومتری با اندازه‌گیری گرانیوی، مدول حقیقی و مجازی انجام شد. کارایی این آزمون‌ها به‌عنوان روش قابل اطمینان برای مطالعه پراکنش نانوذرات سیلیکا تأیید شد. همچنین استفاده از روش تهیه آمیزه پیش‌پراکنشی از نانوذرات سیلیکا، ضمن پراکنش مناسب نانوذرات سیلیکا درون ماتریس اپوکسی تا ۱۰٪ وزنی نانوذرات سیلیکا موجب کاهش شایان توجه مقدار گرانیوی سامانه نانوکامپوزیت پلیمری پایه اپوکسی دارای پرکننده معدنی نیز می‌شود.

مراجع

- Kumar A., Sharma K., and Dixit A.R., A Review of the Mechanical and Thermal Properties of Graphene and Its Hybrid Polymer Nanocomposites for Structural Applications, *J. Mater. Sci.*, **54**, 5992-6026, 2019.
- Ahmadi Z., Nanostructured Epoxy Adhesives: A Review, *Prog. Org. Coat.*, **135**, 449-453, 2019.
- Sharifi S. and Ebrahimi M., Improving the Physical and Mechanical Properties of Epoxy Powder Coating Using Plate and Silica Nanoparticles, *Fifth Nanotechnology Student Conference*, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, 2009.
- Ayandeh E., Sarkar B., and Alexandridis P., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-containing Polymer Nanocomposites, *J. Nanomater.*, **2**, 445-475, 2012.
- Tucker S.J., Fu B., Kar S., Heinz S., and Wiggins J.S., Ambient Cure POSS-Epoxy Matrices for Marine Composites, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **41**, 1441-1446, 2010.
- Joshi V., Srividhya M., Dubey M., Ghosh A.K., and Saxena A., Effect of Functionalization on Dispersion of POSS-Silicone Rubber Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 92-99, 2013.
- Seidi F., Jouyandeh M., Taghizadeh A., Taghizadeh M.,

- Habibzadeh S., Jin Y., Xiao H., Zarrintaj P., and Saeb M.R., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Epoxy Coatings: A Review, *Surf. Innov.*, **9**, 3-16, 2020.
8. Reyes L.Q., Swan S.R., Houlei G., Seraji S.M., Zhang J., and Russell J.V., The Role of β Relaxations in Determining the Compressive Properties of an Epoxy Amine Network Modified with POSS and Mono-functional Epoxy Resins, *Polym. Test.*, **93**, 106873, 2020.
 9. Raftopoulos K.N., Koutsoumpis S., Jancia M., Lewicki J.P., Kyriakos K., Mason H.E., and Harley S.J., Reduced Phase Separation and Slowing of Dynamics in Polyurethanes with Three-Dimensional POSS-based Cross-Linking Moieties, *Macromolecules*, **48**, 1429-1441, 2015.
 10. Matějka L., Strachota A., Pleštil J., Whelan P., Steinhart M., and Šlouf M., Epoxy Networks Reinforced with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS). Structure and Morphology, *Macromolecules*, **37**, 9449-9456, 2004.
 11. Li G.Z., Wang L., Toghiani H., Daulton T.L., and Pittman C.U., Viscoelastic and Mechanical Properties of Vinyl Ester(VE)/ Multifunctional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites and Multifunctional POSS-Styrene Copolymers, *Polymer*, **43**, 4167-4176, 2002.
 12. Thomas S., Muller R., and Abraham J. (Eds.), *Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites*, John Wiley and Sons, New York, Chapt. 8, 293-327, 2016.
 13. Bram A.I., Gouzman I, Bolker A., Eliaz N., and Verker R., The Effect of POSS Type on the Shape Memory Properties of Epoxy-based Nanocomposites, *Molecules*, **25**, 4203, 2020.
 14. Bhadu G.R., Kumar S., and Choudhary V., Rheological, Melting and Crystallization Behaviour of an Open Cage POSS/ PTT Nanocomposite Prepared by Melt Blending, *Int. J. Plast. Technol.*, **14**, 7-23, 2010.
 15. Piness J., Knauer K., and Wiggins J., Novel POSS-Cerium Oxide Thermoset Nanocomposites for UV Degradation Mitigation, *AIAA SPACE 2015 Conference and Exposition*, 4639, 2015.
 16. Hybrid Plastics, <https://hybridplastics.com/product/ep4f09-01-nanosilica-dispersion-epoxy-poss>, Available in 6 November 2018.
 17. Hybrid Plastics, <https://hybridplastics.com/products/poss-dispersions>, Available in 6 November 2018.
 18. Razavi S.M.J., Ayatollahi M.R., Nemati Giv A., and Khoramshad H., Single Lap Joints Bonded with Structural Adhesives Reinforced with a Mixture of Silica Nanoparticles and Multi-walled Carbon Nanotubes, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **80**, 76-86, 2018.
 19. Islam M.S., Masoodi R., and Rostami H., The Effect of Nanoparticles Percentage on Mechanical Behavior of Silica-Epoxy Nanocomposites, *Int. J. Nanosci.*, 1-10, 2013.
 20. Allahverdi A., Ehsani M., Janpour H., and Ahmadi Sh., The Effect of Nanosilica on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Epoxy Coating, *Prog. Org. Coat.*, **75**, 543-548, 2012.
 21. Deng Sh., Ye L., and Friedrich K., Fracture Behaviors of Epoxy Nanocomposites with Nano-Silica at Low and Elevated Temperatures, *J. Mater. Sci.*, **42**, 2766-2774, 2003.
 22. Yuan J., Zhou Sh., Gu G., and Wu L., Effect of the Particle Size of Nanosilica on the Performance of Epoxy/Silica Composite Coatings, *J. Mater. Sci.*, **15**, 3927-3932, 2005.
 23. Mascia L. and Tang T., Curing and Morphology of Epoxy Resin-Silica Hybrids, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2417-2421, 1998.
 24. Ragosta G.M., Abbate P., Scarinzi M.G., and Mascia L., Epoxy-Silica Particulate Nanocomposites/Chemical Interactions, Reinforcement and Fracture Toughness, *Polymer*, **23**, 10506-10516, 2005.
 25. Prezzi L. and Mascia L., Network Density Control in Epoxy-Silica Hybrids by Selective Silane Functionalization of Precursors, *Adv. Polym. Technol.*, **24**, 91-102, 2005.
 26. Mascia L., Prezzi L., and Lavorgna M., Peculiarities in the Solvent Absorption Characteristics of Epoxy-Siloxane Hybrids, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1039-1048, 2005.
 27. Luo Y., Zhao R., and Pendry J.B., van der Waals Interactions at the Nanoscale: The Effects of Nonlocality, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **52**, 18422-18427, 2014
 28. Liu Y.L., Hsu Ch-Y., Wei W.L., and Jeng R.J., Preparation and Thermal Properties of Epoxy-Silica Nanocomposites from Nanoscale Colloidal Silica, *Polymer*, **44**, 5159-5167, 2003.
 29. Matějka L., Murias P., and Pleštil J., Effect of POSS on Thermomechanical Properties of Epoxy-POSS Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **48**, 260-274, 2012
 30. Abraham J., Sharika T., George S.C., and Thomas S., Rheological Percolation in Thermoplastic Polymer Nanocomposites, *Rheology*, **1**, 1-15, 2017