

## Polyolefin Elastomer Nanocomposites Reinforcements with Nanosilicon Carbide and Nanoclay Particles

Jalil Morshedian<sup>1\*</sup>, Foroud Abbassi-Sourki<sup>2</sup>, and Mohadeseh Latifi<sup>1</sup>

1. Department of Plastics, 2. Department of Rubber; Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 27 May 2017, accepted: 3 February 2018

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Polymer nanocomposites have found enormous applications owing to superior physical and mechanical properties such as modulus, strength and barrier behaviour, etc. Contrary to polymer microcomposites, polymer nanocomposites benefit from lower density and being less problematic in processing. In this study, nanocomposites of polyolefin elastomer (POE)/nanosilicon carbide (SiC) and polyolefin elastomer/nanoclay with different percentages of nanoparticles were prepared using melt mixing method in the presence of vinyltriethoxy silane as interfacial modifier.

**Methods:** Nanocomposite samples were prepared in a Brabender internal mixer using a roller mixing equipment. The fill factor was selected as 0.75. The mixing was carried out at a speed of 60 rpm at 120°C. The resulting nanocomposites were then subjected to various tests to investigate their physical, mechanical and rheological properties.

**Findings:** Sheet-like nanoclay particles have higher aspect ratio compared to spherical nanoSiC particles. Nevertheless, the results indicated that POE/SiC nanocomposites had higher tensile strength and elongation-at-break compared to nanoclay-reinforced composites. This was attributed to higher interactive efficiency between SiC nanoparticles and POE matrix. The moduli of nanocomposites at similar content of nanoparticles showed the same values regardless of the type of nanoparticles. Higher rheological properties were observed for nanoclay nanocomposites, though; the amount of increase was lower than those reported in literature. Morphology investigations of SiC and clay nanocomposites exhibited a comparable degree of dispersion of nanoparticles for both types of nanocomposites at similar compositions. Thermal properties of nanocomposites were studied by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The results showed that the melting temperature and degree of crystallinity of both types of nanocomposites decreased with increasing nanoparticles content; however, the observed decrement was higher for POE/SiC nanocomposites. Thermal stability of POE/clay nanocomposites was higher, which could be attributed to the nanoparticle geometry.

#### Keywords:

nanocomposite,  
polyolefin elastomer,  
silicon carbide,  
clay,  
properties

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [j.morshedian@ippi.ac.ir](mailto:j.morshedian@ippi.ac.ir)

# خواص نانوکامپوزیت‌های پلی‌اولفین الاستومر تقویت‌شده با نانوذرات سیلیکون کاربید و نانوذرات خاکرس

جلیل مرشدیان<sup>۱\*</sup>، فرود عباسی سورکی<sup>۲</sup>، محدثه لطیفی<sup>۱</sup>

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵؛  
۱- گروه پلاستیک، ۲- گروه لاستیک

دریافت: ۱۳۹۶/۳/۶، پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۱۴

## چکیده

نانوکامپوزیت‌های پلیمری به دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی بهتر (مدول، استحکام و رفتار سدگری) کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. مزیت نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با کامپوزیت‌های دارای ذرات با اندازه میکرو، چگالی کمتر و فرایندپذیری آسان‌تر است. در این پژوهش، نانوکامپوزیت پلی‌اولفین الاستومر-نانوذرات سیلیکون کاربید و پلی‌اولفین الاستومر-نانوذرات خاکرس با درصد‌های مختلف از نانوذرات به روش اختلاط مذاب تهیه شد. سپس، اثر نوع نانوذرات بر خواص مکانیکی، رئولوژی و گرمایی پلی‌اولفین الاستومر بررسی و مقایسه شد. از سازگارکننده سیلانی وینیل‌تری‌اتوکسی سیلان برای اصلاح فصل مشترک نانوذرات و پلی‌اولفین الاستومر استفاده شد. اختلاط درون مخلوط‌کن داخلی با ضریب پرشدگی ۰/۷۵ در دمای ۱۲۰°C و سرعت ۶۰ rpm انجام شد. روی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده آزمون‌های فیزیکی، مکانیکی و رئولوژی انجام شد. با وجود بیشتر بودن نسبت منظر نانوذرات خاکرس (هندسه صفحه‌ای شکل) نسبت به نانوذرات سیلیکون کاربید (هندسه کروی شکل)، نمونه‌های دارای نانوسیلیکون کاربید به دلیل برهم‌کنش‌های قوی‌تر میان نانوذرات و ماتریس پلی‌اولفین الاستومر دارای استحکام کششی و کرنش در شکست بیشتری بودند، اما مقدار مدول جدا از نوع نانوذرات در ترکیب درصد‌های مشابه یکسان بود. پلی‌اولفین الاستومر دارای نانوذرات خاکرس خواص رئولوژی بهتری را نشان داد. اما، این تغییرات در مقایسه با سایر پژوهش‌های انجام شده با نانو خاکرس کمتر بود. بررسی شکل‌شناسی نمونه‌ها با آزمون SEM نشان داد، پراکنش نانوذرات درون ماتریس پلیمری جدا از نوع آن تقریباً یکسان بود. بررسی خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌ها نشانگر کاهش دمای ذوب و مقدار بلورینگی با افزایش مقدار نانوذرات بود که مقدار این تغییرات در نانوکامپوزیت‌های دارای سیلیکون کاربید بیشتر بود. در نهایت، بررسی نتایج آزمون گرماوزن‌سنجی نانوکامپوزیت‌ها نشان داد، نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات خاکرس پایداری گرمایی بیشتری دارند.

## واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،  
پلی‌اولفین الاستومر،  
سیلیکون کاربید،  
خاکرس،  
خواص

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[j.morshedian@ippi.ac.ir](mailto:j.morshedian@ippi.ac.ir)

## مقدمه

در سال‌های اخیر، پژوهش و توسعه نانوکامپوزیت‌های پلیمری در هر دو مقیاس صنعتی و دانشگاهی گسترش پیدا کرده است. نانوکامپوزیت پلیمری ماده چندفازی است که از یک (یا چند) فاز پیوسته پلیمری و یک فاز پراکنده در مقیاس نانومتر تشکیل شده است. مزیت اصلی نانوکامپوزیت‌های پلیمری این است که با اضافه کردن درصد کمی از نانوذرات ( $< 10\%$ ) به ماتریس پلیمری خواص آن به مقدار زیادی دست‌خوش تغییر می‌شود. در حالی که با استفاده از میکروپرکننده‌ها باید حدود  $30\%$  از میکروذرات را به ماتریس پلیمری اضافه کرد تا به نتایج مشابه دست یافت [۱،۲]. کوپلیمرهای اتیلن-آلفاولفین قابلیت زیادی برای استفاده در صنعت فیلم، آمیزه‌سازی و روکش سیم و کابل دارند. مطالعه درباره خواص این مواد و راه‌کارهای بهبود آن‌ها به منظور استفاده در صنعت خودروسازی به سرعت در حال پیشرفت است و می‌توان از این مواد به‌عنوان یکی از مواد پرکاربرد در صنعت خودروسازی نسل بعد نام برد [۳].

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، از جمله راه‌کارهای بهبود خواص پلیمر اضافه کردن نانوذرات به آن است. Wu و همکاران از POE و POE-g-AA (کوپلیمر اتیلن-اکتن و آکرلیک اسید) و از سالیسیلیک اسید و پیش‌ماده سرامیکی ایزوپروپیل ارتوتیتانات برای تولید هیبرید POE/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> و POE-g-AA/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> به روش سل-ژل استفاده کردند. با به‌کارگیری روش‌های شناسایی متفاوت مشاهده شد، هیبریدها دارای خواص گرمایی و مکانیکی بهتری نسبت به نمونه‌های خالص هستند [۴،۵]. نتایج مطالعات Chang و همکاران حاکی از این بود که افزودن سازگارکننده می‌تواند سبب پراکنش بهتر نانوذرات خاک‌رس درون پلی‌اولفین الاستومر شود. نتایج به‌دست آمده از آزمون رئولوژی نیز چنین تغییراتی را تأیید می‌کند [۶].

سیلیکون کاربید در طبیعت به مقدار بسیار کمی موجود است و مقدار بسیار کمی از آن در سنگ‌های اطراف آتشفشانی در آریزونا یافت شده است. به‌نظر می‌رسد، منشأ آن خارج از منظومه شمسی باشد و در نتیجه اکثر سیلیکون کاربید مصرفی سنتز می‌شود. به علت خواص منحصر به‌فرد سیلیکون کاربید، نظیر انبساط گرمایی کم، سختی زیاد، پایداری گرمایی و شیمیایی زیاد، استحکام، مقاومت به اکسایش، مقاومت سایشی و دمای ذوب زیاد، این ماده کاربردهای بسیاری دارد [۷]. یکی از این کاربردها استفاده به‌عنوان تقویت‌کننده در ماتریس پلیمری است. سیلیکون کاربید معمولاً به‌عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌های سرامیکی و فلزی استفاده شده است. کاربرد آن به‌عنوان تقویت‌کننده ماتریس پلیمری چند سالی است که رواج یافته است. Alhuthali و همکاران نانوکامپوزیت پلی‌وینیل‌استر-

نانوسیلیکون کاربید را برای بررسی خواص مکانیکی و نحوه شکست تهیه کردند. اضافه کردن نانوسیلیکون کاربید به ماتریس سبب افزایش مدول و استحکام آن و کاهش چقرمگی ماتریس می‌شود. این روند افزایشی با افزایش نانوذرات در سامانه تا  $10\%$  وزنی ادامه داشت، اما در مقادیر بیش از این ترکیب درصد، روند تغییرات عکس می‌شد [۸]. Rodgers و همکاران نانوکامپوزیت اپوکسی-نانوسیم‌های سیلیکون کاربید را با روش محلولی تهیه کرده و سپس استحکام سایشی، سختی و استحکام کششی نمونه‌ها را با مقادیر متفاوتی از سیلیکون کاربید بررسی کردند. با افزودن حدود  $15\%$  حجمی نانوذرات به ماتریس، استحکام کششی حدود  $341\%$ ، سختی  $384\%$  و طول شیار پارگی حدود  $40\%$  افزایش یافت [۹]. مطالعات بسیاری به بررسی اضافه کردن نانوذرات خاک‌رس به ماتریس‌های پلیمری پرداخته‌اند. نتایج نشان داد، ذرات خاک‌رس اثر بسزایی بر خواص ماتریس پلیمری دارد و سبب بهبود مدول و استحکام کششی ماده، تقویت خاصیت سدگری، بازدارندگی در برابر شعله و کاهش تولید دود (ناشی از آتش‌گیری) می‌شود. همه این تغییرات با اضافه کردن مقدار کمی از نانوخاک‌رس به ماتریس امکان‌پذیر می‌شود. شایان ذکر است، این مقدار در مقایسه با سایر تقویت‌کننده‌های سنتی کمتر است [۱۰].

در این پژوهش، ابتدا نانوکامپوزیت پلی‌اولفین الاستومر-نانوسیلیکون کاربید-سازگارکننده سیلانی با استفاده از روش اختلاط مذاب تولید شد. برای افزایش برهم‌کنش‌های میان نانوذرات و پلی‌اولفین الاستومر از سازگارکننده تری‌وینیل‌اتوکسی سیلان استفاده شد. با انجام آزمون کشش، ترکیب درصدی‌های شناسایی شد که در آن خواص کششی بیشینه بود. پس از آن نانوکامپوزیت‌هایی از پلی‌اولفین الاستومر-نانوذرات خاک‌رس با ترکیب درصد مشابه تولید شد. سپس، از آن نمونه‌های با ترکیب درصد مشابه با آزمون کشش، رئولوژی در حالت روبش بسامد و گرماوزن‌سنجی مطالعه شدند. همچنین، از آزمون SEM برای مطالعه ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها استفاده شد. در نهایت، اثری که نانوذرات سیلیکون کاربید و خاک‌رس بر خواص پلی‌اولفین الاستومر گذاشته‌اند، مقایسه شده است.

بر مبنای مطالعات سایر پژوهشگران انتظار می‌رود، در شرایط مشابه خاصیت تقویت‌کنندگی نانوذرات صفحه‌ای شکل با نسبت منظر زیاد نسبت به سایر نانوذرات بیشتر باشد. در این پژوهش، برای اولین بار اثر نانوسیلیکون کاربید (با هندسه کروی) بر خواص پلی‌اولفین الاستومر بررسی شده و با اثر نانوذرات خاک‌رس به‌عنوان تقویت‌کننده متداول برای اصلاح خواص پلی‌اولفین الاستومر [۱۱-۱۳] مقایسه شده است. همچنین نقش عوامل اثرگذار بر عملکرد نانوذرات، برهم‌کنش میان نانوذرات و ماتریس، نسبت منظر، هندسه و مقدار پراکنش نانوذرات بررسی شده است.

## تجربی

روند مشابهی برای تولید نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات کلویزیت 20A طی شد.

## مواد

برای ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیتی از رزین پلی‌اتیلن آلفاکنن Exact 8210 ساخت شرکت Exxon آمریکا استفاده شد که خواص آن در جدول ۱ آمده است. نانوذرات سیلیکون کاربید از شرکت Neutrino چین تهیه شد. نانوذرات خاکرس استفاده شده از نوع کلویزیت 20A (Cloisite 20A) بود. خواص و مشخصات این دو نوع ذرات در جدول ۲ آمده است. سازگارکننده سیلانی تری‌وینیل اتوکسی سیلان از Sigma-Aldrich تهیه شد.

## دستگاه‌ها

مخلوطکن داخلی مدل Brabender ساخت آلمان، دستگاه کشش مدل SM50 ساخت شرکت ایرانی ستام، رئومتر صفحه موازی ساخت شرکت Anton Paar، میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مدل Tescan VEGA-II ساخت جمهوری چک، گرماسنج پوششی تفاضلی با نام تجاری Melter DSC 200F3 ساخت شرکت NETZSCH سوئیس به کار گرفته شد.

## روش‌ها

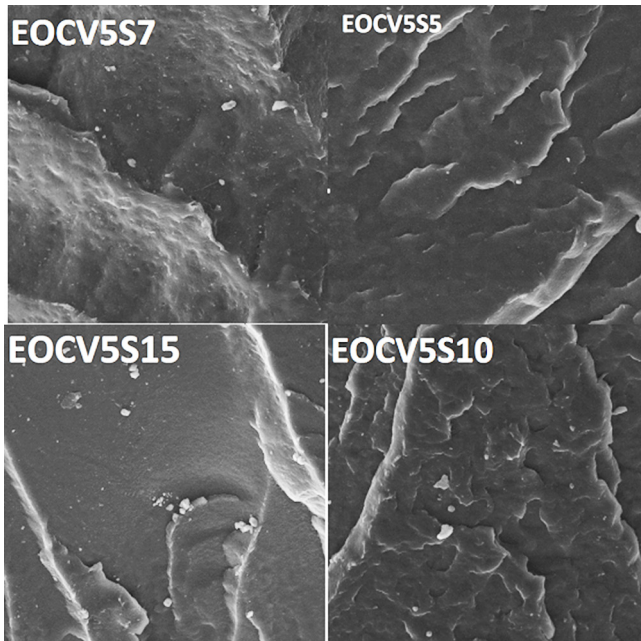
برای تهیه نمونه‌ها از مخلوطکن داخلی با روتور غلتکی، ضریب پرتشدگی ۰/۷۵ و حجم  $55 \text{ cm}^3$  استفاده شد. مدت زمان تهیه نمونه‌ها ۷ min بود. در ۲ min ابتدایی، POE در دمای  $120^\circ\text{C}$  و سرعت ۶۰ rpm فراورش شد. سپس، نانوسیلیکون کاربید با تری‌وینیل اتوکسی سیلان مخلوط و به مدت ۲ min در فواصل زمانی مشخص به سامانه اضافه شد. با اضافه کردن نانوذرات به سامانه ابتدا مقدار گشتاور به مقدار شایان توجهی افزایش یافت، سپس با گذشت زمان گشتاور ثابت شد.

جدول ۱- خواص پلی‌اتیلن-آلفاکنن طبق کاتالوگ شرکت سازنده.

پلیمر	نام تجاری	سختی (Shore A) ISO 868	دمای نرمی ویکات ( $^\circ\text{C}$ ) ISO 306/A	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ ) ISO 1183	دمای ذوب ( $^\circ\text{C}$ ) ISO 11357-3
پلی‌اتیلن- $\alpha$ اکتن	Exact 8210	۸۴	۴۵	۰/۸۸۲	۷۵

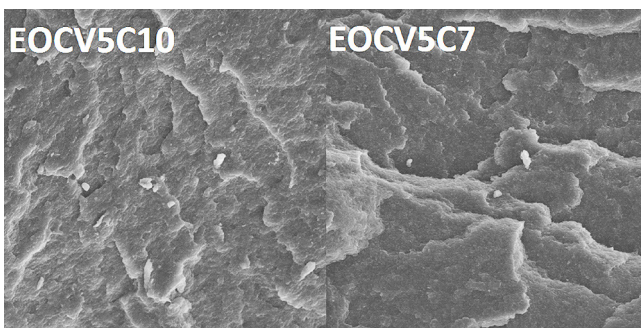
جدول ۲- خواص نانوذرات استفاده شده.

نانوذره	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )	شکل شناسی	رنگ	اندازه
سیلیکون کاربید	۳/۲۱۶	تقریباً کروی	سبز	$> 50 \text{ nm}$
خاکرس	۲/۸	صفحه‌ای شکل	سفید مایل به خاکستری	$80 \text{ nm} <$



شکل ۱- تصویر SEM از سطح مقطع نانوکامپوزیت‌های دارای SiC.

شکل ۲ تصاویر تهیه شده از سطح مقطع نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات کلویزیت 20A را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، در ترکیب درصد‌های مشابه، پراکنش نانوذرات در نانوکامپوزیت‌های خاک‌رس در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های SiC بهتر است. با وجود پراکنش بهتر ذرات نانوخاک‌رس، این نانوذرات خواص مکانیکی کمتری نسبت به نانوذرات SiC ایجاد کرده است. بنابراین، نحوه پراکنش نانوذرات نمی‌تواند منشأ مشاهده احتمالی اختلاف در خواص نانوکامپوزیت‌ها باشد که در بخش‌های بعد به آن پرداخته می‌شود. از دلایل پراکنش بهتر نانوخاک‌رس شاید بتوان به ساختار اصلاح شده آن به‌وسیله ترکیبات آلی اشاره کرد که باعث سازگاری بهتر این نانوذرات با ماتریس پلی‌اولفین الاستومر می‌شود. همچنین، باید به شکل صفحه‌ای این نانوذرات اشاره کرد که تمرکز تنش حاصل از



شکل ۲- تصویر SEM از سطح مقطع نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات خاک‌رس.

جدول ۳- کدگذاری نمونه‌های کامپوزیتی براساس نوع و مقدار نانوذرات.

کد نانوکامپوزیت	نانوسیلیکون کاربید (%)	نانوخاک‌رس (%)
POEV5S5	۵	-
POEV5S7	۷	-
POEV5S10	۱۰	-
POEV5S15	۱۵	-
POEV5C7	-	۷
POEV5C10	-	۱۰

## نتایج و بحث

### بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها با SEM

از جمله عوامل مؤثر بر خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری نحوه پراکنش نانوذرات درون ماتریس پلیمری است [۱۴]. برای بررسی نحوه پراکنش نانوذرات SiC و کلویزیت 20A درون POE از روش میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) استفاده شد. شکل ۱ تصاویر تهیه شده از سطح مقطع نانوکامپوزیت‌های دارای درصد‌های مختلف از SiC را نشان می‌دهد. پراکنش نانوذرات در نمونه POEV5S5 در حد مطلوبی بود و اثری از کلوخه‌های نانوذرات در سطح مقطع نمونه مشاهده نشد. با افزایش مقدار نانوذرات تا ۷ phr انبوه‌هایی از SiC درون ماتریس پلیمری شکل می‌گیرد. در نمونه POEV5S10 تعداد انبوه‌ها تقریباً ثابت باقی ماند، اما اندازه آن‌ها افزایش یافت. تصویر SEM تهیه شده از سطح مقطع نمونه POEV5S15 دارای تعداد زیادی از انبوه‌های SiC با ابعاد متفاوت است. به نظر می‌رسد، با افزایش مقدار SiC از ۱۰ phr، نانوذرات فقط درون ماتریس پلیمری پخش فیزیکی می‌شوند. گفتنی است، استفاده از نانوذرات برای تقویت ماتریس معمولاً محدود به درصد‌های کم (۵٪ تا ۷٪) است و با توجه به قیمت زیاد ذرات تقویت‌کننده در مقیاس نانو، استفاده از درصد‌های زیاد مقرون به‌صرفه نیست. نکته دوم اینکه با افزایش درصد نانوذرات بسته به اینکه از چه روشی برای پراکنش آن در ماتریس پلیمری استفاده می‌شود (پلیمرشدن درجا، روش محلولی و اختلاط مذاب) معمولاً همراه با کلوخه‌شدن است. به‌ویژه هرگاه سازگاری نانوذرات با ماتریس پلیمری تفاوت قابل ملاحظه‌ای داشته باشد (پژوهش حاضر)، کلوخه‌شدن نانوذرات به دلیل تمایل آن‌ها به تشکیل محیط‌های مشابه بیشتر می‌شود که این موضوع موجب ایجاد نقص‌های ساختاری در ریزساختار نانوکامپوزیت می‌شود.

نانوذرات تنها به شکل فیزیکی درون POE پخش شوند. از سوی دیگر، این توده‌ها به‌عنوان نقاط تمرکز تنش عمل کرده و در نتیجه آن استحکام کششی کاهش می‌یابد [۱۶].

از جمله نتایج غیرعادی به‌دست آمده در این پژوهش، افزایش غیرعادی کرنش در شکست نمونه‌ها با افزایش مقدار SiC است. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، درباره استحکام کششی فرض بر این است که فصل مشترک میان POE و SiC در وضعیت مطلوبی است. بنابراین با توجه به قانون مخلوط‌ها و علم به اینکه SiC قابلیت انبساط‌پذیری کمی دارد، انتظار می‌رفت، مقدار کرنش تا شکست کاهش پیدا کند. اما، با اضافه‌کردن ۱۰ phr از نانوذرات SiC به POE مقدار کرنش در شکست حدود ۲۵٪ افزایش یافته است. مشابه چنین رفتاری در نانوکامپوزیت EVA-28/MMT نیز مشاهده شده است. در چنین شرایطی به‌نظر می‌رسد، وجود نانوذرات موجب افزایش چقرمگی و استحکام به‌طور هم‌زمان شده است [۱۱].

با محاسبه چقرمگی ویژه می‌توان درستی این فرضیه را بررسی کرد. چقرمگی ویژه را می‌توان با محاسبه مساحت سطح زیر نمودار تنش-کرنش به‌دست آورد [۱۸]. در **جدول ۵** تغییرات چقرمگی ویژه با افزایش مقدار نانوذرات SiC آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، نتایج به‌دست آمده برای چقرمگی ویژه با روند تغییرات کرنش مطابقت دارد.

مطابق با سایر مطالعات انجام شده و قانون مخلوط‌ها با افزایش مقدار نانوذرات در سامانه، مدول هم افزایش پیدا می‌کند [۱۹]. همان‌طور که در بخش تجربی اشاره شد، پس از انجام آزمون کشش و مشخص‌شدن این نکته که خواص نانوکامپوزیت‌های SiC در چه ترکیب درصدی بهینه است، ادامه آزمایش‌ها فقط محدود به نانوکامپوزیت‌هایی با این ترکیب درصد شد. در **جدول ۶** تغییرات خواص مکانیکی نانوذرات دارای خاک‌رس و در **جدول ۷** تغییرات **جدول ۵**- رابطه چقرمگی و کرنش تا شکست با مقدار نانوذرات SiC.

نمونه	چقرمگی ویژه ~ مساحت زیر نمودار تنش-کرنش (mm <sup>2</sup> )	کرنش در شکست (%)
POE	۱۰۷	۱۳۰۷
POEV5S3	۱۵۹	۱۴۴۱
POEV5S5	۱۶۹	۱۴۶۴
POEV5S7	۱۸۹	۱۴۹۶
POEV5S10	۲۱۶	۱۶۲۸
POEV5S15	۱۰۴	۱۲۲۱

فرایند اختلاط مذاب روی ذرات آن بهتر انجام می‌گیرد و موجب پراکنش بهتر آن می‌شود.

### بررسی نتایج آزمون کشش

در **جدول ۴** تغییرات خواص کششی نانوکامپوزیت‌های POE/SiC با تغییر مقدار نانوذرات آمده است. همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود، با اضافه‌کردن ۷ phr از نانوذرات SiC مقدار استحکام کششی حدود ۷۰٪ افزایش پیدا کرده است. بر مبنای مطالعات سایر پژوهشگران در نانوکامپوزیت پلیمری تقویت‌شده با نانوذرات غیرآلی برهم‌کنش‌های میان پلیمر و نانوذرات نقش مهمی در بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ایفا می‌کنند [۱۵]. وجود برهم‌کنش‌های مؤثر میان ماتریس پلیمری و نانوذرات سبب می‌شود، تنش وارد شده به سامانه از راه ماتریس به نانوذرات منتقل شود، سامانه مانند واحدی هماهنگ رفتار کند و استحکام کششی آن افزایش یابد. در مقابل فصل مشترک ضعیف، همگنی ماده را برهم‌زده و موجب کاهش خواص مکانیکی می‌شود [۱۶، ۱۷]. با توجه به تغییری که در روند تغییر استحکام کششی نمونه‌ها تا ۷ phr از نانوذرات SiC مشاهده می‌شود، می‌توان این‌طور نتیجه‌گیری کرد، فصل مشترک میان نانوذرات و ماتریس پلیمری از استحکام کافی برخوردار است که بیانگر وجود برهم‌کنش‌های مؤثر میان POE و نانوذرات SiC است. با اضافه‌کردن بیشتر نانوذرات SiC به ماتریس پلیمری استحکام کششی روند کاهش را آغاز می‌کند و در نمونه POEV5S15 به کمترین مقدار ۱۸/۴ MPa می‌رسد.

همان‌طور که تصاویر SEM نشان می‌دهد، در سطح مقطع نمونه POEV5S10 انبوه‌هایی از نانوذرات SiC مشاهده می‌شود. با افزایش مقدار نانوذرات تا ۱۵ phr اندازه و تعداد انبوه‌ها رشد می‌کند و به‌طور هم‌زمان مقدار استحکام کششی نیز کاهش می‌یابد. وجود انبوه‌های SiC سبب می‌شود، از سویی همگنی ماده برهم خورده و

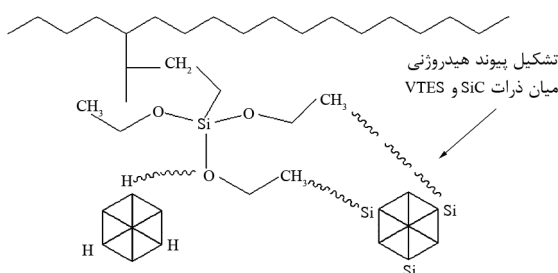
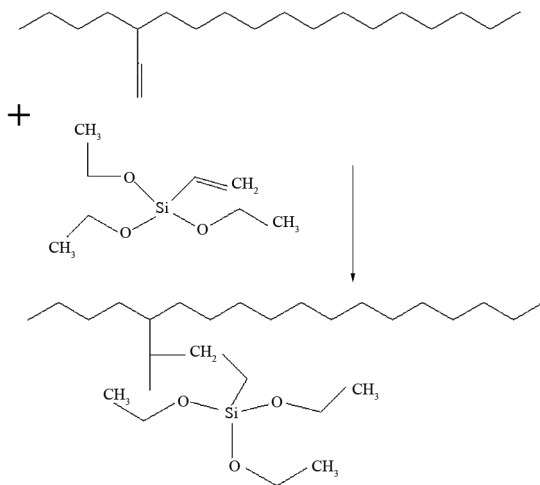
جدول ۴- اثر افزایش نانوذرات SiC بر خواص مکانیکی POE.

نمونه	تنش در شکست (MPa)	کرنش در شکست (%)	مدول ۳۰٪ (MPa)
POE	۱۷/۲ ± ۱/۵	۷۰ ± ۱۳۰۷/۷	۱/۲
POEV5S5	۲۵/۱ ± ۱/۲۳	۱۸۷ ± ۱۴۶۴	۱/۵
POEV5S7	۲۹/۲ ± ۲/۵	۷۹ ± ۱۴۹۶/۷۰	۱/۵
POEV5S10	۲۷/۲ ± ۴/۵۲	۶۱ ± ۱۶۲۶/۵	۱/۶
POEV5S15	۱۸/۳ ± ۴/۱	۱۴۰ ± ۱۲۲۱	۱/۳

جدول ۷- رابطه چقرمگی و کرنش تا شکست با مقدار نانوذرات خاک‌رس (کلویزیت 20A).

نمونه	چقرمگی ویژه ~ مساحت زیر نمودار تنش-کرنش (mm <sup>2</sup> )	کرنش در شکست (%)
POE	۱۰۷	۱۳۰۷
POEV5C7	۱۲۶	۱۳۲۱
POEV5C10	۱۶۴	۱۵۱۵

نانوذرات SiC، پیوند فیزیکی (یا هیدروژنی) برقرار می‌شود. این واکنش در نانوذرات خاک‌رس هم اتفاق می‌افتد. تعداد هیدروژن‌های موجود در SiC بیش از تعداد هیدروژن‌های موجود در نانوذرات خاک‌رس است. از سوی دیگر به دلیل کروی بودن نانوذرات SiC، در مقایسه با ذرات خاک‌رس که به شکل گالری قرار گرفته‌اند، سبب می‌شود تا تعداد برهم‌کنش‌های مؤثر تشکیل شده میان نانوذرات SiC و POE بیش از تعداد برهم‌کنش‌های شکل گرفته میان کلویزیت POE-20A باشد که اثر آن را می‌توان در تفاوت میان استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها مشاهده کرد.



شکل ۳- برهم‌کنش‌های میان ماتریس POE با SiC و کلویزیت 20A.

مربوط به چقرمگی ویژه این نانوکامپوزیت آمده است. مشابه با روند مشاهده شده برای نانوکامپوزیت‌های POE/SiC روند تغییرات استحکام کششی و کرنش در شکست برای نانوکامپوزیت‌های کلویزیت POE-20A افزایشی است. با وجود تشابه در روند تغییرات، بزرگی خواص مکانیکی دو نوع نانوکامپوزیت با یکدیگر متفاوت است. مقدار استحکام کششی نمونه POEV5S7 برابر ۲۹/۲ MPa و نمونه POEV5C7 برابر ۱۹/۶۵ MPa است. با توجه به یکسان بودن نوع سازگارکننده و نیز شرایط تولید نانوکامپوزیت‌ها، این افزایش حدود ۵۰٪ در استحکام کششی نانوکامپوزیت POEV5S7 می‌تواند به دلیل نوع نانوذرات استفاده شده باشد. براساس مطالعات سایر پژوهشگران، نانوذرات با هندسه صفحه‌ای شکل بیشترین مقدار تقویت‌کنندگی را دارند [۲۰]. با وجود این، نتیجه به‌دست آمده در این پژوهش عکس این مطلب را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در بخش پیشین اشاره شد، عامل اثرگذار بر خواص کششی، برهم‌کنش‌های میان نانوذرات و ماتریس پلیمری است. بنابراین به‌نظر می‌رسد، دلیل تفاوت مشاهده شده در مقدار استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های POE/SiC و کلویزیت POE-20A به سبب تفاوت در استحکام فصل مشترک آن‌ها و برهم‌کنش‌های میان ماتریس و نانوذرات است. اشاره به این نکته ضروری است، خواص تقویت‌کنندگی نانوخاک‌رس زمانی به حداکثر می‌رسد که زنجیرهای پلیمر قابلیت نفوذ بین صفحه‌های این نوع نانوذرات را داشته باشند. این مهم در حالتی اتفاق می‌افتد که پلیمر شدن درجا در مجاورت نانوخاک‌رس انجام شود. در فرایندی مثل اختلاط مذاب که به‌طور معمول انجام می‌شود، رسیدن به چنین مرحله‌ای تقریباً ممکن نیست. بنابراین، از دلایل کاهش خواص تقویت‌کنندگی نانوخاک‌رس در مقایسه با سایر گزارش‌ها را می‌توان این نکته دانست. طرح کلی زنجیرهای پلیمری، سازگارکننده و نانوذرات در شکل ۳ آمده است. در مرحله ابتدایی با اضافه کردن VTES به POE در دمای ۱۲۰°C پیوند دوگانه موجود در شاخه جانبی باز می‌شود و VTES روی آن می‌نشیند. حال میان اکسیژن VTES و هیدروژن‌های موجود در

جدول ۶- اثر افزایش نانوذرات خاک‌رس بر خواص مکانیکی POE.

نمونه	تنش در شکست (MPa)	کرنش در شکست (%)	مدول ۳۰۰٪ (MPa)
POE	۱۷/۱ ± ۲/۵۰	۷۰ ± ۱۳۰۷/۷	۱/۲۰
POEV5C7	۱۹/۲ ± ۶۵/۷۳	۶۳ ± ۱۳۲۱/۵	۱/۵۰
POEV5C10	۲۳/۱ ± ۰۰/۴۶	۶۶ ± ۱۵۱۵/۱	۱/۶۰

برهم‌کنش‌های POE و نانوذرات بستگی دارد. همان‌طور که در بخش پیشین اشاره شد، تعداد برهم‌کنش‌های مؤثر میان POE و SiC بیشتر است، به همین دلیل وجود SiC به معنای اعمال محدودیت بیشتر برای زنجیره‌های پلیمری و کاهش بیشتر تحرک زنجیره‌هاست که اثر آن را می‌توان در کاهش دمای ذوب و مقدار بلورینگی مشاهده کرد.

#### بررسی پایداری گرمایی نمونه‌ها با استفاده از گرمایزن سنجی

**شکل‌های ۴ و ۵** به ترتیب نشانگر تفاوت پایداری گرمایی POE با نانوکامپوزیت‌های دارای SiC و نانوذرات خاک‌رس است. اطلاعات مربوط به پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها در **جدول‌های ۱۰ و ۱۱** آمده است. با توجه به نتایج جدول‌ها مشخص شد، این دو نانوذرات سبب افزایش پایداری گرمایی ماتریس شده‌اند، اما نانوذرات خاک‌رس در بهبود پایداری گرمایی ماتریس بهتر عمل کرده‌اند.

دمای تخریب ماتریس خالص حدود  $460^{\circ}\text{C}$  و دمای تخریب نمونه‌های POEV5C10 و POEV5S10 به ترتیب  $485^{\circ}\text{C}$  و  $511^{\circ}\text{C}$  است. به‌طور کلی، بهبود پایداری گرمایی ماتریس در مجاورت نانوذرات به دلیل این است که وجود نانوذرات مانند سدگر عمل کرده و از خروج فراورده‌های گازی حاصل از سوختن و ورود اکسیژن به سامانه جلوگیری می‌کند. در نتیجه سبب می‌شود، دمای تخریب ماده افزایش پیدا کند. اما این فرایند (جلوگیری از خروج فراورده‌ها و ورود اکسیژن) با وجود نانوذرات خاک‌رس بهتر انجام می‌شود، چون نانوذرات خاک‌رس صفحه‌ای شکل بوده و در برابر نانوذرات SiC کروی شکل هستند. به همین دلیل، نانوذرات خاک‌رس خاصیت سدگری بهتری نیز دارند. در نتیجه فرایند تخریب را به تأخیر می‌اندازند و باعث بهبود پایداری گرمایی می‌شوند [۲۴، ۲۵]. وجود نانوذرات در محدوده دمایی خاص سبب کاهش پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به ماتریس خالص شده است. روند کمتر بودن پایداری گرمایی نمونه POEV5C7 از ماتریس خالص POE تا دمای  $366/6^{\circ}\text{C}$  ادامه پیدا می‌کند و پس از آن وارونه می‌شود. این روند برای نمونه POEV5C10 در دماهای کمتر از  $357^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود. به‌نظر می‌رسد، در دماهای کم وجود جدول ۹- اثر نانوذرات خاک‌رس (کلویزیت 20A) بر دمای ذوب و مقدار بلورینگی.

نمونه	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$X_c$ (%)
POE	56/49	75	19/64
POEV5C7	52/6	74/3	19/48
POEV5C10	49/6	73/6	18/86

مقدار کرنش در شکست نمونه POEV5C7 با در نظر گرفتن خطای آزمایش با نمونه خالص برابر است، با افزایش مقدار نانوذرات خاک‌رس به  $10\text{ phr}$ ، کرنش در شکست نمونه POEV5C10 به مقدار شایان توجهی افزایش پیدا می‌کند [۲۱]. با افزایش مقدار نانوذرات خاک‌رس درون سامانه مقدار بلورینگی تحت تأثیر قرار می‌گیرد و کاهش پیدا می‌کند. بدین ترتیب انبساط‌پذیری در کرنش‌های بیشتر برای سامانه به‌وجود می‌آید و مقدار کرنش در شکست افزایش می‌یابد. Paul و Fornes در بررسی نانوکامپوزیت‌های نایلون ۶ گزارش کردند، اثر نانوخاک‌رس به‌عنوان عامل هسته‌زا برای افزایش بلورینگی فقط در درصد‌های خیلی کم نانوخاک‌رس اتفاق می‌افتد و با افزایش درصد آن به مقادیر بیش از ۳-۵٪ کاهش بلورینگی مشاهده شد [۲۱]. مقدار کرنش در شکست نانوکامپوزیت‌های POE/SiC بیشتر است که با توجه به فرض بیان شده در قبل و اینکه مقدار بلورینگی این نانوکامپوزیت‌ها کمتر است، نتایج مشاهده شده منطقی به‌نظر می‌رسد.

#### بررسی تغییرات دمای ذوب و مقدار بلورینگی با آزمون DSC

آزمون DSC از جمله روش‌های متداول برای بررسی تغییرات مقدار بلورینگی نانوکامپوزیت‌ها با تغییر مقدار نانوذرات است. در **جدول ۸** تغییرات دمای ذوب و مقدار بلورینگی نمونه‌های دارای SiC آمده است. با افزایش مقدار SiC دمای ذوب و مقدار بلورینگی نانوکامپوزیت‌ها هر دو کاهش یافته است. وجود نانوذرات قابلیت نفوذ و نظم‌یافتن زنجیره‌های POE را کاهش می‌دهد [۲۲]. از سوی دیگر، با افزایش مقدار نانوذرات احتمال درگیر شدن زنجیره‌های پلیمری با نانوذرات افزایش یافته که در نتیجه آن تحرک زنجیره‌ها کمتر می‌شود و در نهایت مقدار بلورینگی کاهش بیشتری پیدا می‌کند [۲۳].

در **جدول ۹** تغییرات مقدار بلورینگی و دمای ذوب نمونه‌های دارای نانوذرات خاک‌رس آمده است. روند مشاهده شده در این نوع نانوکامپوزیت‌ها مشابه با نانوکامپوزیت POE/SiC است، با این تفاوت که تغییرات مشاهده شده در این حالت کمتر است. به‌نظر می‌رسد، منشأ اختلاف مشاهده شده در دمای ذوب و مقدار بلورینگی به تفاوت در

جدول ۸- اثر SiC بر دمای ذوب و مقدار بلورینگی.

نمونه	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$X_c$ (%)
POE	56/49	75	19/62
POEV5S7	52/28	72/6	19/36
POEV5S10	47/36	72/7	18/00



جدول ۱۰- اثر نانوذرات SiC بر پایداری گرمایی POE.

دمای تخریب ۳۰٪ وزن ماده (°C)	دمای تخریب ۵٪ وزن ماده (°C)	دمای تخریب (°C)	نمونه
۴۱۷	۳۷۲	۴۶۰	POE
۴۳۷	۳۸۸	۴۸۰	POEV5S7
۴۴۱	۳۹۷	۴۸۵	POEV5S10

ذرات نانوپرکننده در جهت تخریب پلیمر) نسبت دادند [۲۶].

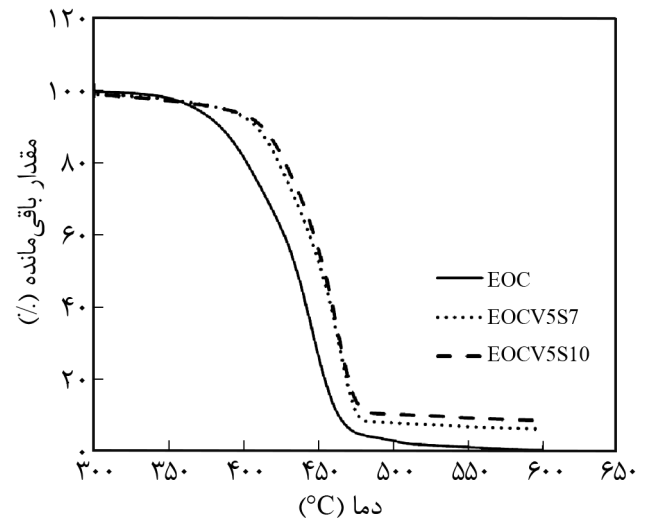
#### بررسی خواص حالت مذاب با استفاده از آزمون رئولوژی

شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب تغییرات مدول ذخیره را با افزایش مقدار نانوذرات SiC و کلویزیت 20A نشان می‌دهد. بر مبنای سایر مطالعات انجام شده انتظار می‌رود، با افزایش مقدار نانوذرات در سامانه مقدار مدول ذخیره، به‌ویژه در بسامدهای کم، افزایش یابد [۲۷].

همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، تغییرات مدول ذخیره نانوکامپوزیت‌های POE/SiC با افزایش مقدار نانوذرات SiC حتی در بسامدهای کم نیز، اندک است. تغییرات مشاهده شده در مدول ذخیره نانوکامپوزیت‌های کلویزیت 20A-POE (شکل ۷) در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های POE/SiC بیشتر است. این موضوع می‌تواند به دلیل تفاوت در هندسه نانوذرات (نانوذرات کروی شکل SiC و نانوذرات صفحه‌ای شکل کلویزیت 20A) باشد. در نانوکامپوزیت‌های POE/SiC به دلیل شکل کروی نانوذرات، تحرک زنجیرهای پلیمر با ممانعت کمتر و سهولت بیشتری انجام می‌شود. به همین دلیل تغییری در مدول ذخیره مشاهده نشده است [۲۸]. به نظر می‌رسد، در دمای زیاد (۱۲۰°C) برهم‌کنش بین نانوذرات پرکننده و ماتریس پلیمری استحکام بسیار کمتری نسبت به استحکام آن‌ها در دمای محیط دارد. در این دما، برای کامپوزیت‌های تقویت‌شده با SiC، کرنش اعمال شده صرفاً موجب غلتش و جابه‌جایی نانوذرات در میدان برش می‌شود و بر اساس نظریه انشتین در کسر کوچک حجمی این ذرات،

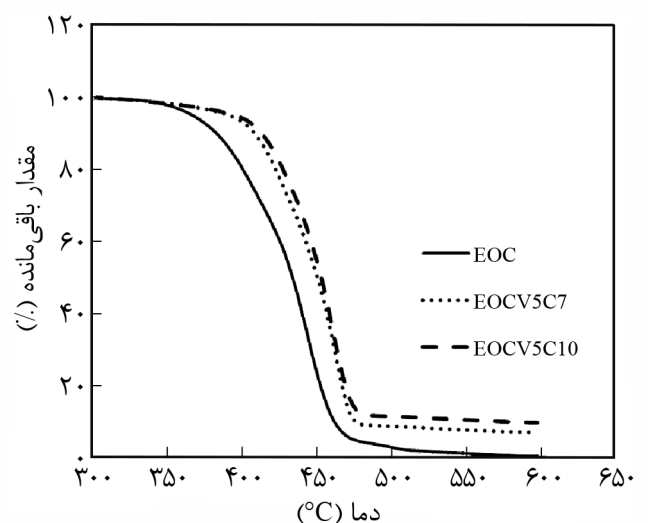
جدول ۱۱- اثر نانوذرات کلویزیت 20A بر پایداری گرمایی POE.

دمای تخریب ۳۰٪ وزن ماده (°C)	دمای تخریب ۵٪ وزن ماده (°C)	دمای تخریب (°C)	نمونه
۴۱۷	۳۷۲	۴۶۰	POE
۴۴۶	۳۶۲	۵۰۵	POEV5C7
۴۵۷	۴۰۵	۵۱۱	POEV5C10



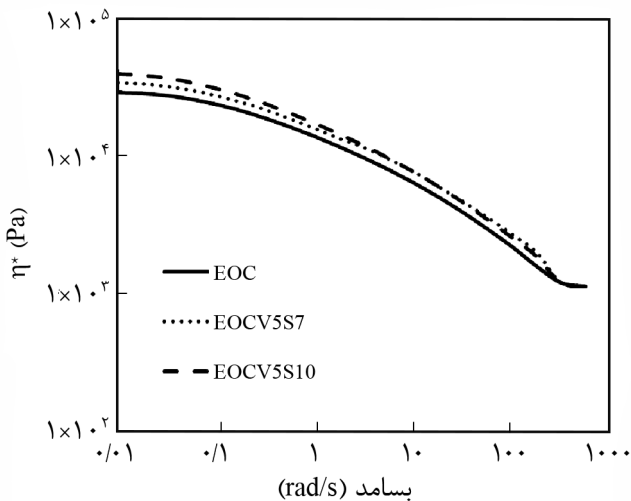
شکل ۴- اثر نانوذرات SiC بر پایداری گرمایی POE.

نانوذرات کلویزیت 20A سبب سرعت یافتن واکنش تخریب می‌شود. از سوی دیگر، در نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات سیلیکون کاربید نیز چنین روندی مشاهده شد. اما، شدت آن نسبت به نمونه‌های دارای نانوذرات خاک‌رس کمتر است و پس از گذر از دمای ۳۵۸°C نمونه‌های دارای SiC پایداری گرمایی بهتری می‌یابند. مشاهده چنین پدیده‌ای را می‌توان به واکنش حذف هافمن نسبت داد که در آن نانوذرات به‌عنوان کاتالیزورهای واکنش تخریب عمل می‌کنند و سبب سرعت یافتن آن می‌شوند. مشابه چنین نتیجه‌ای را Almari و Low گزارش کردند. آن‌ها مشاهده کردند، پایداری گرمایی رزین‌های اپوکسی تقویت شده با نانوسیلیکون کاربید در درصدهای کم، کمتر می‌شود و این مشاهده را به واکنش حذف هافمن (اثر کاتالیزوری

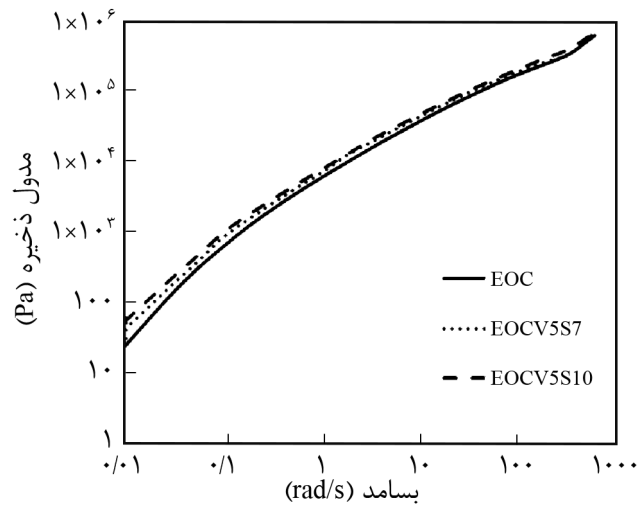


شکل ۵- اثر کلویزیت 20A بر پایداری گرمایی POE.

ذکر است، در سیال ماکسول تعمیم‌یافته مقدار مدول ذخیره با توان دوم بسامد زاویه‌ای ( $\omega^2$ ) متناسب است. این موضوع نشان‌دهنده افزایش ملایم‌تر مدول با افزایش بسامد برای نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در این پژوهش در مقایسه با سیال ماکسول تعمیم‌یافته است. **شکل‌های ۸ و ۹** تغییرات گرانروی مختلط با افزایش مقدار نانوذرات SiC و کلویزیت 20A را نشان می‌دهد. مشابه با قبل تغییرات در بسامدهای کم مشهودتر است. مقدار افزایش گرانروی برای نانوکامپوزیت‌های دارای کلویزیت 20A در بسامدهای کم در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های SiC بیشتر است. هرچند این تغییرات در بسامدهای بیشتر کمتر شده و منحنی‌ها به سمت هم میل می‌کنند. افزایش مقدار کلویزیت 20A بازه ناحیه نیوتنی را در بسامدهای کم کاهش می‌دهد و رفتار غیرنیوتنی را بارزتر می‌سازد. شیب منحنی گرانروی در بسامدهای کم، تفاوت قابل ملاحظه‌ای با نمونه خالص دارد. در حالی که تغییرات برای نانوکامپوزیت‌های SiC بسیار ناچیز است و منحنی‌های تغییرات گرانروی نانوکامپوزیت‌های دارای SiC در طول کل بازه بسامد بررسی شده تقریباً بر منحنی نمونه خالص منطبق شده است. به عبارت دیگر، وجود نانوذرات SiC به دلیل کروی بودن ممانعت چندانی را برای حرکات گرانروی زنجیرهای پلیمر ایجاد نکرده است. با وجود تفاوت محسوس در گرانروی نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با کلویزیت 20A با ماتریس خالص در بسامدهای کم، مقادیر گرانروی نمونه‌های خالص و تقویت‌شده در بسامد بیش از  $100 \text{ rad/s}$  تقریباً با هم برابر است. به عبارت دیگر، اثر نانوخاک‌رس فقط در ناحیه بسامدهای کم است، جایی که زنجیرها ماهیت گرانروی بیشتری دارند. با استفاده از مدل قانون توانی، تغییرات گرانروی نمونه خالص و نانوکامپوزیت‌های مربوط در ناحیه

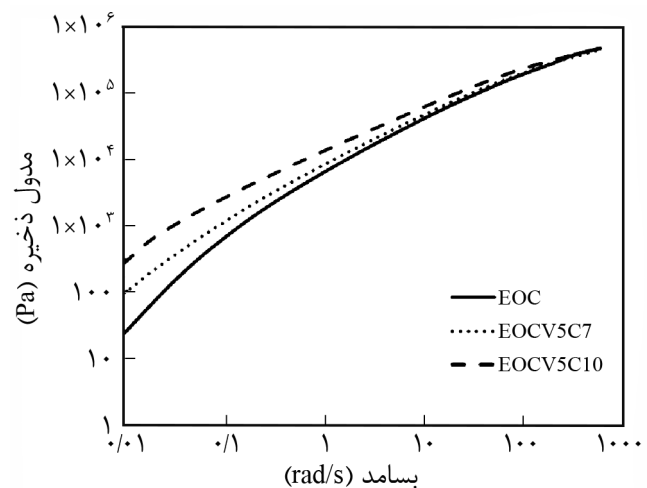


شکل ۸- اثر SiC بر گرانروی مختلط در دمای  $120^\circ\text{C}$ .



شکل ۶- اثر افزایش SiC بر مدول ذخیره در دمای  $120^\circ\text{C}$ .

ازدیاد گرانروی بسیار ناچیز است. در حالی که در کامپوزیت‌های تقویت‌شده با نانوخاک‌رس با توجه به هندسه صفحه‌ای این ذرات، حرکت و غلتش با ممانعت بیشتری روبه‌رو می‌شود. گفتنی است، کرنش کوچک انتخاب شده برای ماندن در ناحیه خطی نیز به ظهور این رفتار در نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با SiC کمک می‌کند [۲۹]. دلیل این موضوع می‌تواند دمای انتخاب شده برای آزمون رئولوژی باشد. محاسبه تغییرات مدول ذخیره با بسامد زاویه‌ای ( $G' \sim \omega^n$ ) [۳۰] نشان می‌دهد، مقدار n برای ماتریس خالص حدود  $1/19$  و برای نمونه‌های POEV5S10 و POEV5C10 به ترتیب برابر  $0/82$  و  $0/81$  است. مقادیر n به دست آمده به خوبی گویای این نکته است که هیچ یک از نمونه‌های خالص و نانوکامپوزیت‌های مربوط تابع رفتار سیال ماکسول تعمیم‌یافته (generalized maxwell fluids) نیستند. شایان



شکل ۷- اثر افزایش خاک‌رس بر مدول ذخیره در دمای  $120^\circ\text{C}$ .

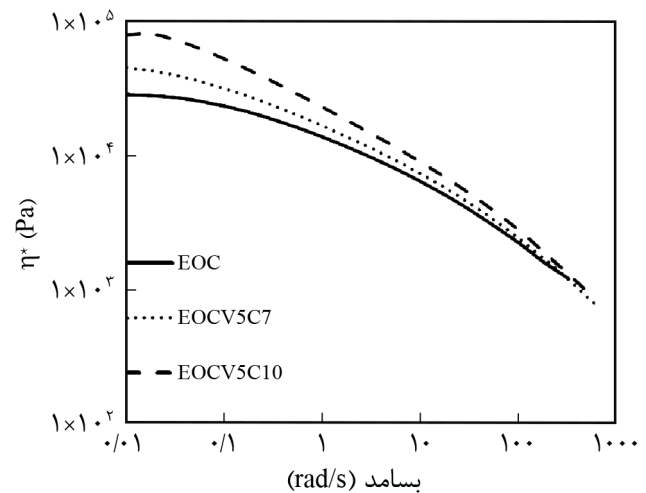
عمل چنین رفتاری مشاهده نشد. با توجه به بررسی اثر وجود دو نوع نانوذرات با خواص مختلف و نیز بررسی ریزساختار نمونه‌ها و علم به این موضوع که پراکنش نانوذرات در حد قابل قبولی است، می‌توان بخشی از رفتار نامعمول رئولوژی نمونه‌ها را به ساختار ماتریس پلیمری نسبت داد که این موضوع به طرح آزمون و بررسی‌های بیشتر نیاز دارد.

### نتیجه‌گیری

خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات SiC و کلویزیت 20A بررسی شد. برخلاف فرض اولیه، نمونه‌های دارای نانوذرات SiC استحکام کششی بیشتری دارند. مشاهده چنین رفتاری به دلیل استحکام فصل مشترک و وجود برهم‌کنش‌های قوی میان نانوذرات SiC و پلی‌اولفین الاستومر است. هندسه کروی نانوذرات SiC سبب افزایش تعداد برهم‌کنش‌های مؤثر و در نتیجه بهبود خواص شده است. افزایش مقدار نانوذرات SiC و کلویزیت 20A سبب افزایش کرنش در شکست شده است که مقدار تغییرات مشاهده شده در نمونه‌های دارای SiC بیشتر است. به نظر می‌رسد، افزایش مقدار نانوذرات سبب افزایش استحکام و چقرمگی به طور هم‌زمان شده است.

با بررسی خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات SiC و کلویزیت 20A مشخص شد، نانوکامپوزیت‌های دارای کلویزیت 20A پایداری گرمایی بیشتری دارند. دلیل مشاهده این اختلاف در پایداری گرمایی نمونه‌ها تفاوت در شکل هندسه نانوذرات است. مقدار بلورینگی و دمای ذوب نمونه‌های دارای SiC با افزایش مقدار نانوذرات کاهش بیشتری یافته است.

خواص حالت مذاب با آزمون رئولوژی بررسی شد. تغییرات مشاهده شده در نانوکامپوزیت‌های دارای SiC کمتر از نانوکامپوزیت‌های دارای کلویزیت 20A است. با وجود این، با مقایسه نتایج رئولوژی به‌دست آمده در این مطالعات با سایر پژوهش‌های انجام شده در ترکیب درصد‌های مشابه از نانوذرات مشخص شد، دامنه تغییرات خواص رئولوژی همچنان کم است. به همین دلیل به نظر می‌رسد، افزون بر برهم‌کنش‌های میان نانوذرات و ماتریس، پراکنش نانوذرات و نسبت منظر آن ساختار زنجیرهای ماتریس پلیمری نیز در مشاهده چنین نتایجی بی‌اثر نبوده است.



شکل ۹- اثر افزایش خاک‌رس بر گرانشی مختلط در دمای ۱۲۰°C.

شیب‌دار (ناحیه افت گرانشی با بسامد) تقریب زده شده است. به‌طور معمول با افزایش مقدار نانوذرات در سامانه توان رقیق‌شدگی برشی کاهش پیدا می‌کند [۳۰]. مقدار این توان برای ماتریس POE برابر ۰/۳۱ است. با اضافه‌کردن ۱۰ phr از نانوذرات SiC، مقدار توان تا ۰/۳۴ افزایش می‌یابد. در ترکیب درصد مشابه برای نانوکامپوزیت کلویزیت 20A-POE این توان برابر ۰/۴۱ است. مقایسه مقادیر  $n$  برای نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با SiC (۰/۳۴) و کلویزیت 20A (۰/۴۱) به‌خوبی گویای این نکته است که جهت‌یافتگی زنجیرهای پلیمر در جهت جریان برای نانوکامپوزیت‌های کلویزیت 20A در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های SiC با ممانعت بیشتری انجام می‌شود. این موضوع در منحنی‌های مدول-بسامد نیز منعکس شده است و مدول نمونه‌های دارای کلویزیت 20A در بسامدهای کمتر بیشتر از نمونه‌های دارای SiC است. مطالعات سایر پژوهشگران [۳۱-۳۳] نشان می‌دهد، تغییرات مشاهده شده در خواص رئولوژی در این پژوهش در مقایسه با تغییرات مشاهده شده توسط سایر پژوهشگران در درصد‌های مشابه از نانوذرات ناچیز است. به‌طور کلی، زمانی که از نانوذرات کروی استفاده می‌شود، به درصد‌های زیادی از نانوذرات (حدود ۲۰٪) نیاز است تا رفتار مستقل از بسامد یا شبه‌جامد مشاهده شود. چنین مقداری برای نانوذرات صفحه‌ای شکل حدود ۵٪ است. انتظار اولیه بر این بود که با اضافه‌کردن ۱۰ phr از نانوذرات به نانوکامپوزیت‌های دارای خاک‌رس رفتار شبه‌جامد مشاهده شود و رفتار رئولوژی نانوکامپوزیت‌های POE/SiC به مقدار شایان توجهی تغییر کند. اما در

## مراجع

1. Abraham R., Thomas.S.P., and Kuryan S., Mechanical Properties of Ceramic-Polymer Nanocomposites, *Express Polym. Lett.*, **3**, 177-189, 2009.
2. Palza H., Vergara R., and Zapata P., Improving the Thermal Behavior of Poly(propylene) by Addition of Spherical Silica Nanoparticles, *Macromol. Mater. Eng.*, **295**, 899-905, 2010.
3. <http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/brands/exact-plastomers.aspx?ln=productservices>, 2018.
4. Wu C., Synthesis of Polyethylene-Octene Elastomer/IO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites via In Situ Polymerization: Properties and Characterization of the Hybrid, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1690-1701, 2005.
5. Liao H.T. and Wu C.H., Organic Inorganic Polymeric Nanocomposites Involving Novel Titanium Tetraisopropylate in Polyethylene-Octene Elastomer, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 4272-4280, 2004.
6. Chang Y. and Lee D., Preparation of Polyethylene-Octene Elastomer/Clay Nanocomposite and Microcellular Foam Processed in Supercritical Carbon Dioxide, *Polym. Int.*, **55**, 184-189, 2006.
7. Hadj Hmida E. and Abderrazak H., Silicon Carbide: Synthesis and Properties, in *Properties and Application of Silicon Carbide*, InTech, Croatia, 361-388, 2011.
8. Alhuthali A.M. and Low I.M., Characterization of Mechanical and Fracture Behaviour in Nano-Silicon Carbide-Reinforced Vinyl-Ester Nanocomposites, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **52**, 921-930, 2013.
9. Rodgers R.M., Mahfuz H., Rangari V.K., Chisholm N., and Jilani S., Infusion of SiC Nanoparticles Into SC-15 Epoxy: An Investigation of Thermal and Mechanical Response, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 423-429-2005.
10. Benderly D., Osorio F., and Ijdo W.L., PVC Nanocomposites-Nanoclay Chemistry and Performance, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **14**, 155-162, 2008.
11. Pramanik M., Srivastava S.K., Samantaray B.K., and Bhowmick A.K., Synthesis and Characterization of Organosoluble, Thermoplastic Elastomer/Clay Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2065-2072, 2002.
12. Acharya H., Pramanik M., and Bhowmick A.K., Synthesis and Evaluation of High-Performance Ethylene Propylene Diene Terpolymer/Organoclay Nanoscale Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2429-2436, 2004.
13. Zhang J., Jiang D.D., and Wilkie C.A., Thermal and Flame Properties of Polyethylene and Polypropylene Nanocomposites Based on an Oligomerically-Modified Clay, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 298-304, 2005.
14. Zhao C., Qin H., Gong F., Feng M., and Yang M., Mechanical, Thermal and Flammability Properties of Polyethylene/Clay Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 183-189, 2005.
15. Fu S.Y., Feng X.Q., Lauke B., and Mai Y.W., Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate Polymer Composite, *Composites Part B*, **39**, 933-961-2008.
16. Tian Q., Qin S., Zhou R., Zhou R., Jiang Y., He W., and Xu G., Effect of Compatibilizer and Organoclay Content on Structure, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(butylene succinate)/(Ethylene Acrylic Acid)/Organoclay Nanocomposites, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **23**, 219-227, 2017.
17. Opelt C., Becker D., Lepienski C.M., and Coelho L., Reinforcement and Toughening Mechanisms in Polymer Nanocomposites-Carbon Nanotubes and Aluminum Oxide, *Composites Part B*, **75**, 119-126, 2015.
18. Mi H.Y., Li Z., Turng L.S., Sun Y., and Gong S., Silver Nanowire/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Nanocomposites: Thermal, Mechanical, and Dielectric Properties, *Mater. Design*, **56**, 398-404, 2014.
19. Mishra J.K., Hwang K.J., and Ha C.S., Preparation, Mechanical and Rheological Properties of a Thermoplastic Polyolefin (TPO)/Organoclay Nanocomposite with Reference to the Effect of Maleic Anhydride Modified Polypropylene as a Compatibilizer, *Polymer*, **46**, 1995-2002, 2005.
20. Papageorgiou G.Z., Achilias D.S., and Nianias N.P., Trikalitis P., and Brikiaris D.N., Effect of the Type of Nano-Filler on the Crystallization and Mechanical Properties of Syndiotactic Polystyrene Based Nanocomposites, *Thermochim. Acta*, **565**, 82-94, 2013.
21. Fornes T.D. and Paul D.R., Formation and Properties of Nylon 6 Nanocomposites, *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, **13**, 212-217, 2003.
22. Gaur M.S., Indolia A.P., Rogachev A.A., and Rahachou A.V.,

- Influence of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Morphological, Thermal, and Dielectric Properties of PVDF, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **122**, 1403-1416, 2015.
23. Babaei A., Ghaffarian S.R., and Khorasani M.M., Thermal and Mechanical Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Fiber Reinforced High-Density Polyethylene Homocomposites: Effect of Processing Condition and Nanoclay Addition, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **53**, 829-847, 2014.
  24. Zhang Y., Yu C., Hu P., Tong W., Lv F., Chu P.K., and Wang F., Mechanical and Thermal Properties of Palygorskite Poly(butylene succinate) Nanocomposite, *Appl. Clay Sci.*, **119**, 96-102, 2016.
  25. Barick A.K. and Tripathy D.K., Preparation and Characterization of Thermoplastic Polyurethane/Organoclay Nanocomposites by Melt Intercalation Technique: Effect of Nanoclay on Morphology, Mechanical, Thermal, and Rheological Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 639-654, 2010.
  26. Alamri H. and Low I.M., Characterization of Epoxy Hybrid Composites Filled with Cellulose Fibers and Nano-SiC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 222-232, 2012.
  27. Wang Y., Wu K.C., and Wang J.Z., Effect of Maleated Propylene on Rheology of Polypropylene Nanocomposites, *J. Cent. South Univ. T.*, **14**, 160-164, 2014.
  28. Tuteja A., Duxbury P.M., and Mackay M.E., Multifunctional Nanocomposites with Reduced Viscosity, *Macromolecules*, **40**, 9427-9434, 2007.
  29. Bailly M., Kontopoulou M., and El Mabrouk K., Effect of Polymer/Filler Interactions on the Structure and Rheological Properties of Ethylene-Octene Copolymer/Nanosilica Composites, *Polymer*, **51**, 5506-5515, 2010.
  30. Kim J.Y., Poly(butylene terephthalate) Nanocomposites Containing Carbon Nanotube, in *Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, InTech, 707-726, 2011.
  31. Austin J. and Kontopoulou M., Effect of Organoclay Content on the Rheology, Morphology, and Physical Properties of Polyolefin Elastomers and Their Blends with Polypropylene, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 1491-1501, 2006.
  32. Abdel-Goad M. and Potschke P., Rheological Characterization of Melt Processed Polycarbonate Multiwalled Carbon Nanotube Composites, *J. Non-Newtonian Fluid*, **128**, 2-6, 2005.
  33. Solomon M.J., Almusallam A.S., Seefeldt K.F., Somwangthanaroj A., and Varadan P., Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials, *Macromolecules*, **34**, 1864-1872, 2001.