

اثر مقدار و خواص سطح نانوذرات سیلیکا بر اسفنج پلی استیرن

سید اسماعیل زکیان، محمد حسین نویدفامیلی*، محمد آکو

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

دریافت: ۹۱/۴/۲۲، پذیرش: ۹۱/۸/۲۸

چکیده

عامل هسته‌زا به‌طور معمول برای کنترل هسته‌زایی سلول در تولید محصولات اسفنجی با کیفیت مناسب استفاده می‌شود. خواص سطح نانوذرات شامل خواص هندسی مانند شکل ذرات، اندازه، و توزیع آنها از جمله عوامل مؤثرند. با وجود این، مطالعات خیلی کمی روی اثر هندسه ذرات بر بازده اسفنج نهایی انجام شده است. این مطالعه، تلاشی برای کنترل ساختار اسفنج پلیمری با استفاده از نانوذرات سیلیکا در یک فرایند ناپیوسته است. از پلی استیرن با مصرف معمولی (GPPS1540) به عنوان زمینه پلیمری و نانوذرات سیلیکا به عنوان عامل هسته‌زا و گاز کربن دی‌اکسید به عنوان عامل پف‌زا استفاده شده است. برای پراکنش بهتر نانوذرات در زمینه پلیمر ترکیبی از روش‌های محلولی و مذاب استفاده شد. همچنین، در این پژوهش اثر اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا روی ساختار اسفنج پلیمری بررسی شده است. ابتدا نانوذرات سیلیکا به وسیله وینیل تری‌اتواکسی سیلان اصلاح شد. سپس، کشش سطحی ذرات سیلیکای اصلاح شده، اصلاح نشده و پلی استیرن به کمک آزمون زاویه تماس معین شد. در ادامه با ترکیبی از روش‌های محلولی و مذاب دو نوع نانوکامپوزیت با غلظت‌های مختلف پرکننده تهیه شد. همچنین، به منظور تهیه اسفنج از نمونه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده موجود، از دستگاه ویژه‌ای با قابلیت عملکرد در دما و فشار زیاد، افت آبی فشار و کنترل سرعت تثبیت استفاده شد. اثر اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا روی اسفنج تهیه شده با تعیین چگالی سلول و اندازه سلول به وسیله تصاویر گرفته شده از میکروسکوپ الکترونی پویشی مشخص شد. نتایج نشان داد، اصلاح سطح نانوذرات منجر به افزایش چگالی سلول و کاهش اندازه سلول می‌شود و افزایش غلظت نانوذرات این اثر بخشی را افزایش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

اصلاح سطح،
زاویه تماس،
نانوسیلیکا،
اسفنج پلیمری،
چگالی سلول

مقدمه

پرکننده‌های معدنی به دلیل داشتن سختی زیاد و ضریب شکست کم به منظور بهبود خواص مکانیکی در تهیه مواد مختلف استفاده می‌شوند [۱]. امروزه استفاده از این مواد در تولید اسفنج پلیمری مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفته است [۲-۷]، این مواد به عنوان عامل هسته‌گذار از دو راه بر هسته‌گذاری حباب‌ها اثر می‌گذارند. یکی از راه ایجاد سطح و مراکز هسته‌گذاری در زمینه پلیمری و دیگری با کاهش سد انرژی هسته‌گذاری که ناشی از خواص سطحی در مرز مشترک نانوذرات و پلیمر است. نظریه هسته‌گذاری ناهمگن به‌خوبی این موضوع را بیان می‌کند.

نانوسیلیکا از جمله پرکننده‌های معدنی است که به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل در سطح و قطبیت زیاد، سازگاری و برهم‌کنش آن با محیط‌های آلی مناسب نیست. به این دلیل، اصلاح سطح ذرات سیلیکا برای بهبود برهم‌کنش آن با مواد آلی حائز اهمیت است. از بین روش‌های موجود برای اصلاح سطح، اصلاح به وسیله پیونددهنده سیلانی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۸-۱۱]. نوع سیلان براساس نوع برهم‌کنش و ساختار شبکه پلیمری انتخاب می‌شود.

شیمی سطح نانوذرات بر مقدار پراکندگی ذرات و کارایی آنها در هسته‌گذاری سامانه پلیمر - نانوذرات - عامل پفزا مؤثر است. ماهیت شیمیایی زنجیر پلیمری قرار گرفته روی سطح نانوذرات یکی دیگر از عوامل مهم است. دلیل اهمیت این دو عامل (شیمی سطح نانوذرات و ماهیت شیمیایی زنجیر پلیمر) ناشی از برهم‌کنش گاز کربن دی‌اکسید (عامل پفزا) با ناحیه بین‌سطحی پلیمر و نانوذرات است. به عبارت بهتر، ماهیت شیمیایی سطح نانوذرات و پلیمر به‌طور مستقیم بر مقدار این برهم‌کنش‌ها اثرگذار است [۱۰-۱۲].

در اسفنج‌های نسل جدید، که مطالعات آن از سال ۲۰۰۲ آغاز شده، از نانوکامپوزیت در تولید اسفنج استفاده شده است. ذرات نانو در مقایسه با ذرات میکرونی (که پیش‌تر استفاده می‌شدند)، به علت داشتن سطح ویژه بسیار زیاد سبب تماس بیشتر با زمینه پلیمری می‌شوند و در نتیجه اسفنجی با ساختار یکنواخت‌تر و خواص مطلوب‌تر تولید می‌کنند [۱۳].

Park و همکاران [۱۴] اثر ذرات تالک در هسته‌گذاری اسفنج پلی‌پروپیلن را با ایزوپرن بررسی کرده‌اند. آنها دریافتند، هنگامی که از ایزوپرن به عنوان عامل پفزا استفاده شود، هسته‌گذاری به وسیله غلظت تالک کنترل می‌شود و غلظت ایزوپرن اثر چندانی بر هسته‌گذاری ندارد. Ramesh و Campbell [۱۵] پلی‌استیرن را در مجاورت ذرات پلی‌بوتادیان بررسی کرده و مدلی برای بررسی سازوکار هسته‌گذاری ناهمگن در اسفنج‌سازی پلیمر ارائه کرده‌اند.

در این مدل، هسته‌گذاری حباب بیشتر به وجود حفره‌های ایجاد شده در سطح بین ذره لاستیک و پلی‌استیرن ارتباط داده شده است تا تشکیل فاز جدید به وسیله عامل پفزا. Lee و همکاران [۱۶] رفتار جذب گاز در سامانه‌های پلیمری را به منظور بررسی هسته‌گذاری همگن پلیمرهای با پرکننده‌های معدنی مطالعه کردند. آنها با مطالعه سامانه پلی‌اتیلن با تالک و پلی‌وینیل‌کلرید و با وجود کلسیم کربنات به این نتیجه رسیدند که گاز جمع شده در فاصله بین پلیمر - پرکننده به ایجاد سلول‌ها در فرایند اسفنجی شدن کمک می‌کند. Chen [۱۷] اثر نانولوله‌ها را با نسبت طول به قطر متفاوت روی ساختار اسفنج پلیمری بررسی کرد. او در مطالعه خود به این نتیجه رسید، هرچه این نسبت کوچک‌تر باشد، ساختار اسفنج پلیمری یکنواخت‌تر و چگالی سلول از روند افزایشی بیشتری برخوردار است.

Siripurapu [۱۸] از نانوذرات کروی سیلیکا برای ایجاد سطح در ماتریس پلی‌متیل متاکریلات استفاده کرد و رفتار تولید اسفنج را با سیال ایربرحالی کربن دی‌اکسید بررسی کرد. وی بیان کرد، نانوذرات کروی سیلیکا به دلیل داشتن بار الکتریکی منفی روی سطح تمایل کمتری به کلوخه‌شدن دارند و پراکندگی بهتری نسبت به خاک‌رس نشان می‌دهند.

فامیلی و همکاران [۱۹] اثر اندازه و مقدار نانوسیلیکای قطبی را روی اسفنج پلی‌استیرن بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، اسفنج حاصل از پلی‌استیرن خالص توزیع اندازه سلول پهن‌تر و چگالی سلول کمتری در مقایسه با اسفنج نانوکامپوزیتی پلی‌استیرن - نانوسیلیکا دارد. تاکنون مطالعات بسیار کمی در زمینه اسفنج‌های نانوکامپوزیتی حاصل از نانوذرات سیلیکا به‌ویژه شیمی سطح نانوذرات و کشش سطحی آنها روی ساختار نهایی اسفنج انجام شده است. بدین منظور در این پژوهش، ابتدا سطح نانوذرات سیلیکا در محیط تولوئن با استفاده از وینیل‌تری‌اتوآکسی سیلان اصلاح شد. سپس، به کمک آزمون زاویه تماس، با استفاده از حلال‌های پارامتر انحلال‌پذیری Hansen متفاوت، کشش سطحی پلی‌استیرن محاسبه شد. با توجه به مقادیر کشش سطحی به‌دست آمده از نانوذرات و مقایسه آن با پلی‌استیرن مقدار برهم‌کنش پلی‌استیرن با نانوذرات اصلاح‌نشده و نانوذرات اصلاح‌شده مقایسه شد.

در ادامه دو نوع نانوکامپوزیت پلی‌استیرن با سیلیکای اصلاح‌نشده و سیلیکای اصلاح‌شده در ترکیب درصد‌های مختلف از پرکننده تهیه شد. سپس اسفنج پلیمری از نمونه‌های نانوکامپوزیتی و پلی‌استیرن خالص در شرایط فرایندی یکسان تهیه شد. در نهایت، به منظور بررسی اثر مقدار و کشش سطحی پرکننده بر ساختار اسفنج نهایی، چگالی اسفنج، اندازه سلول و چگالی سلولی نمونه‌ها محاسبه شد.

تجربی

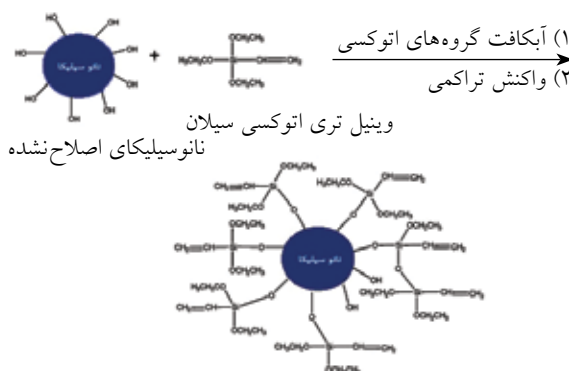
تهیه قرصی به ضخامت ۲ mm و تعیین زاویه تماس سیال مطابق با استاندارد ASTM D 724 به وسیله معادله Fowkes معین شد. طرح ۱ [۲۱] سازوکار کلی سیلان‌دار شدن نانوذرات سیلیکا را نشان می‌دهد. اصلاح سطح ایزوپروپیل ۲۰۰ با عامل سیلان شامل واکنش‌های آبکافت و تراکم است. گروه‌های سیلانول که در نتیجه واکنش آبکافت ایجاد شده‌اند، با گروه‌های هیدروکسیل که روی سطح نانوذرات سیلیکا قرار دارند واکنش داده و با یک واکنش تراکمی پیوندهای سیلوکسانی ایجاد می‌شود.

اندازه‌گیری کشش سطحی ذرات سیلیکا و پلیمر

با اندازه‌گیری زاویه تماس چند سیال قطبی و غیرقطبی مانند آب یون زدوده، گلیسرول و زایلن (محصول شرکت Merck) روی سطح جامد می‌توان از روش Fowkes برای محاسبه کشش سطحی ذرات پرکننده و پلیمر استفاده کرد [۲۲]. در این معادله دو مؤلفه قطبی و توزیعی کشش سطحی جسم جامد (γ_s^d و γ_s^p) با استفاده از مؤلفه‌های معلوم کشش سطحی سیال (γ_L^d و γ_L^p) و زاویه تشکیل قطره سیال روی سطح جامد محاسبه می‌شود. برای محاسبه کشش سطحی با استفاده از زاویه تماس چند سیال از معادله Fowkes (معادله ۱) استفاده شد [۲۲-۲۴]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0.5} - 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{0.5} \quad (1)$$

در این معادله γ_s و γ_L به ترتیب کشش سطحی جسم جامد و سیال است. بالاندهای p و d مؤلفه‌های قطبی و توزیعی را نشان می‌دهد و γ_{sl} کشش بین سطحی دو ماده است. از طرفی، کشش سطحی جسم جامد با مشخص بودن کشش سطحی مایع و زاویه تماس و انرژی



طرح ۱- سازوکار اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا [۱۵].

مواد

از پلی‌استیرن با مصرف عمومی (GPPS1540) محصول شرکت پتروشیمی تبریز با چگالی 1.04 g/cm^3 ، متوسط وزنی وزن مولکولی 207 kg/mol ، پراکندگی وزن مولکولی $2/4$ و شاخص جریان مذاب 11 g/10 min به عنوان زمینه پلیمری، نانوذره سیلیکا (ایزوپروپیل ۲۰۰) با اندازه 12 nm و مساحت سطح ویژه $200 \text{ m}^2/\text{g}$ محصول شرکت Degussa آلمان به عنوان عامل هسته‌زا، کربن دی‌اکسید با خلوص 99% به عنوان عامل پف‌زا محصول شرکت واحه، تولوئن با درجه خلوص 99% محصول شرکت فطران شیمی و اصلاح‌کننده سیلانی وینیل تری‌اتوکسی سیلان محصول شرکت Merck آلمان استفاده شد.

دستگاه‌ها

میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل XL300 ساخت شرکت Philips هلند، طیف‌سنج زیرقرمز (FTIR) ساخت شرکت Nicolet آمریکا، نمونه‌گیر $100 \mu\text{L}$ ، دوربین ۱۸ مگاپیکسل Cannon مدل EOS 7D، حمام خشک و پرس داغ ۵ تنی ساخت شرکت شهاب ماشین ایران، همگن‌ساز مکانیکی با سرعت 15000 rpm و اکسترودر دوپیچی همسانگرد (با قطر 16 mm و نسبت قطر به طول ۳۰) ساخته شده در گروه پلیمر دانشگاه تربیت مدرس از جمله تجهیزاتی است که به کار گرفته شد.

روش‌ها

اصلاح نانوذرات سیلیکا

سطح ذرات سیلیکا مشابه کار Su [۱۰]، Yang و Nelson [۲۰] در محیط تولوئن، با استفاده از اصلاح‌کننده سیلانی اصلاح شد. بدین ترتیب که ابتدا مقدار $1/5 \text{ g}$ از نانوذرات سیلیکا در 150 mL تولوئن به مدت 30 min با استفاده از دستگاه فراصوت با شدت انرژی اعمالی 400 W تحت فرایند قرار گرفت تا نانوذرات کاملاً در تولوئن پراکنده شوند. سپس، به محلول سیلیکای تهیه شده حدود $1/4 \text{ mL}$ وینیل تری‌اتوکسی سیلان اضافه شد و اختلاط برای مدت 8 h در دمای 50°C روی همزن مغناطیسی ادامه یافت تا سیالی کاملاً شفاف ایجاد شود. سپس، با استفاده از سامانه مرکزگریز ذرات سیلیکا از حلال جدا شد. در نهایت، نمونه‌ها به مدت 24 h در گرم‌خانه با دمای 100°C قرار داده شدند تا خشک شوند. پس از آن، با تهیه قرص جامد از پودر سیلیکای اصلاح‌شده و سیلیکای اصلاح‌نشده، با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز اصلاح سطح ذرات بررسی شد. همچنین، کشش سطحی نانوذرات اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده با

نانوکامپوزیت تهیه شده به وسیله آسیاب به شکل پودر درآمده و به منظور اطمینان از حذف حلال و بهبود پراکنش نانوذرات در زمینه پلیمری از اکسترودر دوپیچی همسانگرد (دمای 200°C و سرعت پیچ 70 rpm) استفاده شد. برای تهیه پلیمر پر شده با ابروسیل 200 اصلاح نشده مشابه همین آزمون انجام شد، با این تفاوت که در این حالت نیازی به افزودن عامل سیلانی به ظرف محتوی ابروسیل 200 پخش شده در تولوئن نیست.

ساخت اسفنج

برای تهیه اسفنج از نمونه‌ها از مخزن طراحی شده در گروه پلیمر دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد [25]. طی هر فرایند 3 نمونه داخل مخزن قرار گرفت که یک نمونه آن پلی‌استیرین خالص به عنوان نمونه شاهد برای ردیابی روند تغییرات و دو نمونه دیگر به ترتیب نمونه‌های تهیه شده از نانوکامپوزیت ابروسیل 200 اصلاح شده و اصلاح نشده بودند.

همه نمونه‌های قرار داده شده دارای ضخامت 1 mm و قطر 13 mm بوده که پیش از قرارگرفتن در مخزن با ترازوی رقمی با دقت 0.001 g وزن شدند. در نهایت، فرایند تولید اسفنج در دمای 140°C و فشار 15 MPa برای همه نمونه‌ها با مقادیر 0.1، 1 و 2 درصد وزنی نانوسیلیکا انجام شد. برای ایجاد فشار 15 MPa با توجه به دمای گفته شده و حجم دقیق مخزن طراحی شده، جرم یخ خشک مورد نیاز با استفاده از یک معادله حالت مناسب (پینگ رابینسون) معین شد. از آنجا که دمای تصعید یخ خشک -78°C است، بنابراین در دمای محیط و در فاصله زمانی توزین تا ریختن آن در مخزن و بستن فلنج مقداری از آن تصعید شد. به همین منظور، جرم یخ خشک محاسبه شده از معادله حالت با سرعت تصعید آن و زمان مورد نیاز برای بستن پیچ‌های مخزن معین شده به‌طور تجربی اصلاح شد. پس از قراردادن نمونه‌ها در مخزن به منظور اطمینان از اشباع کامل، نمونه‌ها به مدت 8 h در شرایط مدنظر فرایندی نگه داشته شدند. در نهایت، با کاهش آبی فشار مخزن به فشار اتمسفر و عبور سریع جریان سیال اتیلن گلیکول با دمای -8°C به داخل مخزن ساختار اسفنج تثبیت شد.

تعیین ویژگی‌های ساختاری اسفنج‌های ساخته شده

چگالی سلول

برای تعیین چگالی سلول، اسفنج تهیه شده به مدت 30 min در نیتروژن مایع قرار داده شد. سپس، نمونه به وسیله پنس از مقطع عرضی شکسته و با دستگاه پوشش‌دهی سطح عرضی آن با طلا پوشش داده

بین سطحی جامد و مایع به کمک معادله Yang در معادله (2) محاسبه می‌شود [24]:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos(\theta) \quad (2)$$

با قراردادن معادله (2) در معادله (1)، معادله (3) به دست می‌آید:

$$\frac{1}{2} \gamma_l (1 + \cos \theta) (\gamma_l^d)^{-0.5} = (\gamma_s^p)^{0.5} (\gamma_l^p)^{0.5} (\gamma_l^d)^{-0.5} + (\gamma_s^d)^{0.5} \quad (3)$$

این معادله خط عبور داده شده از نقاط حاصل از آزمایش با سیالات مختلف است که با استفاده از شیب و عرض از مبدأ آن می‌توان مؤلفه‌های کشش سطحی جسم جامد (مجهول) را محاسبه کرد. در جدول 1 به ترتیب نتایج محاسبات مربوط به استفاده از زاویه تماس سیال برای ذرات سیلیکای اصلاح نشده، سیلیکای اصلاح شده و پلی‌استیرین آمده و عبارات مربوط به معادله Fowkes محاسبه شده است. با توجه به خط عبوری از این نقاط و با روش حداقل مربعات شیب و عرض از مبدأ آن محاسبه و در نهایت مؤلفه‌های کشش سطحی ماده جامد (مجهول) معین می‌شود. با جای‌گذاری مؤلفه‌های کشش سطحی در معادله Fowkes می‌توان کشش بین‌سطحی ذرات سیلیکا و پلی‌استیرین را محاسبه کرد.

ساخت نانوکامپوزیت

برای ساخت پلیمر پر شده، ابتدا سطح ذرات ابروسیل 200 مطابق آنچه در بخش اصلاح ذرات شرح داده شد، اصلاح شد. سپس در ظرفی جداگانه مقدار معینی از پلی‌استیرین به تولوئن اضافه و به کمک همزن مغناطیسی مخلوط شد تا محلولی با غلظت 20 درصد وزنی از پلی‌استیرین در تولوئن به دست آید. محتوای ظرف ابروسیل 200 اصلاح شده به محلول پلی‌استیرین اضافه شد و عمل اختلاط به مدت 1 h در همگن‌ساز با سرعت 12000 rpm ادامه یافت. سپس، محلول نانوکامپوزیتی تهیه شده درون ظرف شیشه‌ای مسطح ریخته و داخل حمام خشک در دمای 90°C به مدت 24 h قرار گرفت. سپس، ورقه جدول 1- مؤلفه‌های کشش سطحی پلی‌استیرین، نانوسیلیکای اصلاح نشده و اصلاح شده.

ماده	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
پلی‌استیرین	4	34	38
سیلیکای اصلاح نشده	44	28	72
سیلیکای اصلاح شده	11/5	28	39/5

شد. در نهایت به کمک میکروسکوپ الکترونی پوششی با بزرگ‌نمایی ۴۰۰ برابر و ولتاژ ۱۵ kV از سطح عرضی نمونه عکس‌برداری شد. چگالی سلول‌ها براساس نانوکامپوزیت‌های اسفنجی شده با شمارش تعداد سلول‌های موجود در یک عکس از معادله (۴) معین شد [۲۶]:

$$N_f = \left(\frac{nM^2}{A}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{1-V_f}\right) \quad (4)$$

در این معادله، n تعداد سلول‌های شمارش شده در تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی، M بزرگ‌نمایی عکس، A مساحت تصویر (cm²) و V_f کسر حجمی سلول‌هاست که با معادله (۵) می‌توان آن را به‌طور تقریبی محاسبه کرد [۲۶]:

$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho} \quad (5)$$

در این معادله، ρ_f چگالی اسفنج پلیمری و ρ چگالی نمونه پلیمری اسفنج نشده است.

تعیین اندازه سلول

برای تعیین اندازه سلول از نرم‌افزار Measurement استفاده شد. با بازکردن تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی در این نرم‌افزار و کالیبره کردن خط‌کش این نرم‌افزار با مقیاس داده شده در پایین هر تصویر اندازه سلول مشخص شد. همچنین، نمودار توزیع اندازه سلول با تجزیه و تحلیل آماری از روی داده‌های اندازه سلول معین شد. بدین منظور، داده‌های موجود (اندازه سلول) به ترتیب صعودی از کمترین تا بیشترین مقدار مرتب شدند. با تعیین دسته‌های با اختلاف فواصل یکسان (اختلاف ۱ μm در اندازه سلول) تعداد داده‌ها در هر دسته شمارش و درصد فراوانی داده‌ها (اندازه سلول) معین شد.

آزمون تعیین چگالی اسفنج

چگالی نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D2395 اندازه‌گیری شد. این روش که ویژه اندازه‌گیری چگالی چوب است (چگالی چوب در حدود ۰/۴ g/cm³ است) می‌تواند برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌های اسفنجی شده نیز با دقت بسیار خوبی استفاده شود.

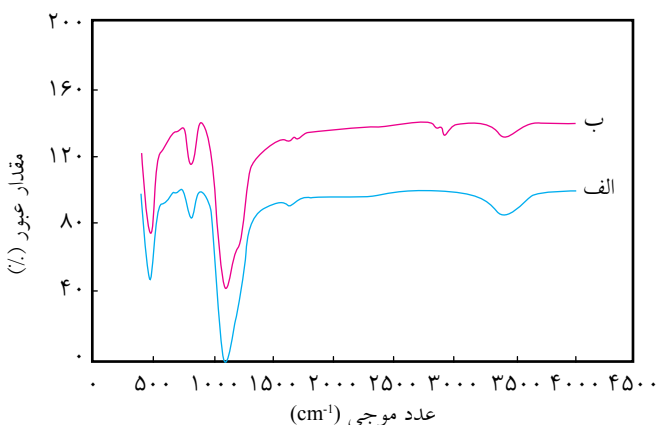
نتایج و بحث

آزمون طیف‌سنجی FTIR

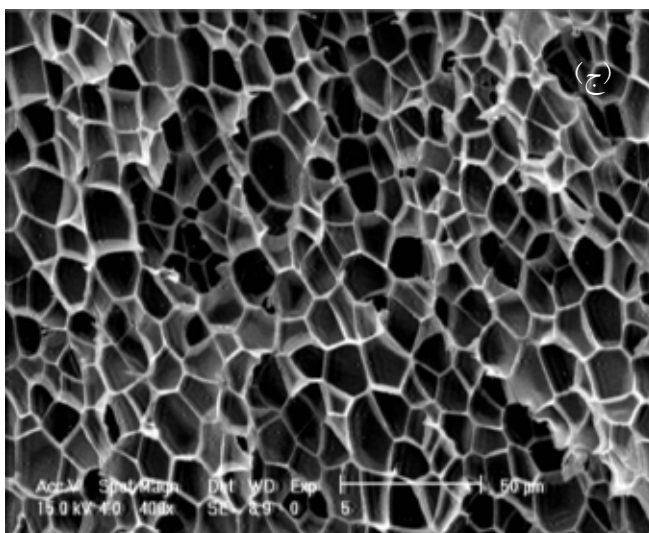
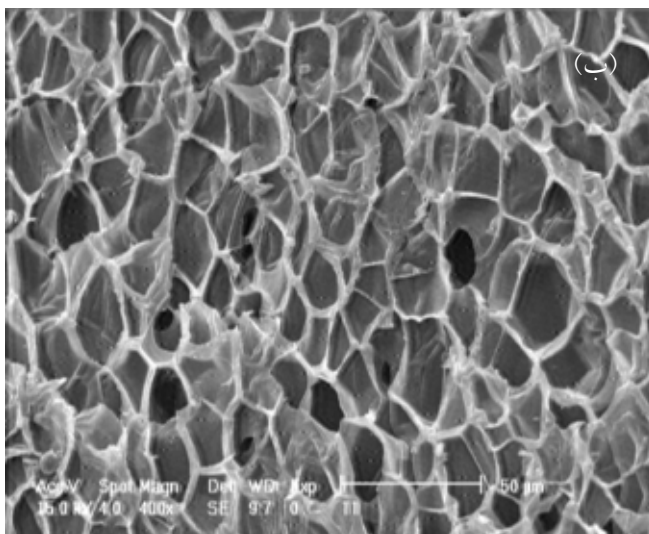
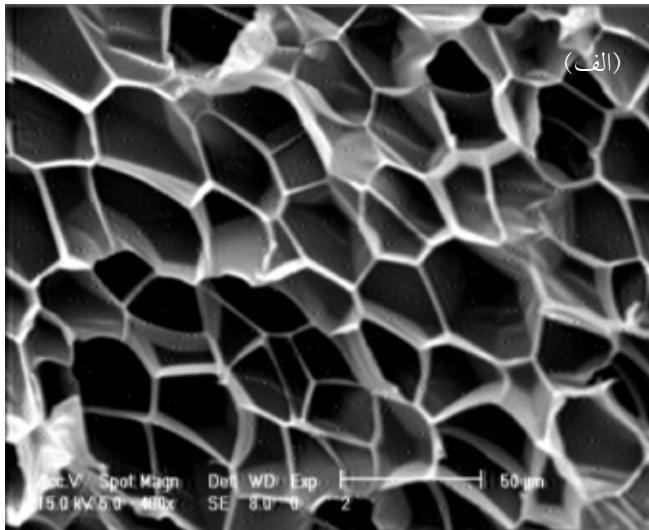
با بررسی طیف زیرقرمز ذرات اصلاح‌شده و مقایسه آن با طیف

بررسی مقادیر کشش سطحی

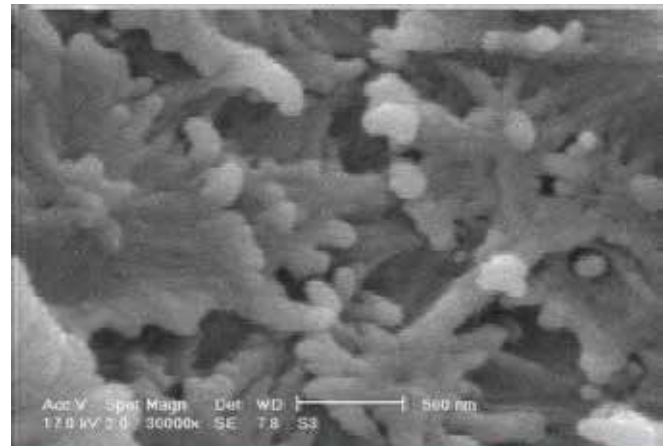
طبق معادله Fowkes کشش بین‌سطحی پلی‌استیرن با نانوسیلیکای اصلاح نشده برابر ۲۲ mJ/m² است. همچنین، کشش بین‌سطحی پلی‌استیرن با نانوسیلیکای اصلاح شده ۲/۲۳ mJ/m² است. از طرفی اختلاف کشش سطحی بین پلی‌استیرن و نانوسیلیکای اصلاح‌نشده ۳۴ و اصلاح‌شده ۱/۵ mJ/m² محاسبه شده است. با توجه به اینکه اختلاف کشش‌های سطحی برای نمونه‌های اصلاح‌شده با پلی‌استیرن



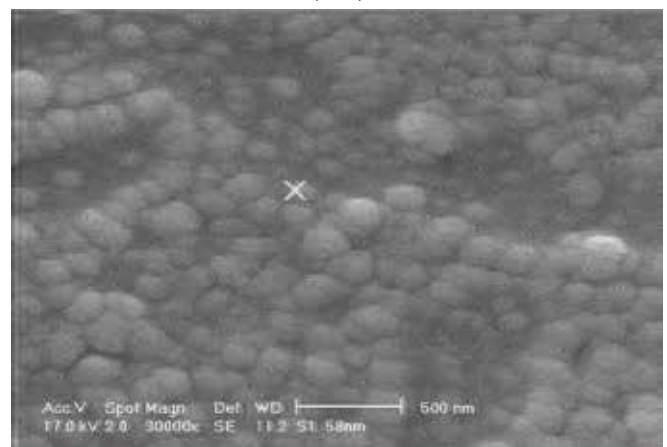
شکل ۱- طیف زیرقرمز نمونه‌های نانوسیلیکا: (الف) اصلاح‌نشده و (ب) اصلاح‌شده.



شکل ۳- نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرین اسفنجی با بزرگ‌نمایی ۴۰۰ برابر حاوی مقادیر مختلف ابروسیل اصلاح شده ۲۰۰: (الف) ۰/۱٪، (ب) ۱٪ و (ج) ۲٪.



(الف)



(ب)

شکل ۲- نمونه نانوکامپوزیت حاوی ۲ درصد وزنی ابروسیل ۲۰۰: (الف) اصلاح نشده و (ب) اصلاح شده.

خیلی کمتر از نمونه اصلاح نشده است، این مطلب بیان‌کننده توزیع و پراکنش بهتر سیلیکای اصلاح شده در زمینه پلیمری نسبت به سیلیکای اصلاح نشده است [۲۴، ۲۷، ۲۸]. با اندازه‌گیری کشش سطحی و تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیتی مطابق آنچه در بخش تجربی شرح داده شد، اثرپذیری ساختار اسفنج از مقدار نانوذرات سیلیکا و تغییر کشش سطحی نانوذرات (تغییر خواص سطح نانوذرات) بررسی شد.

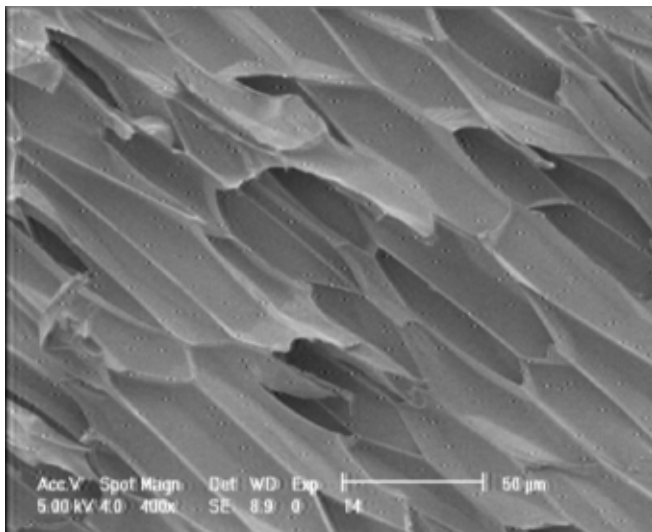
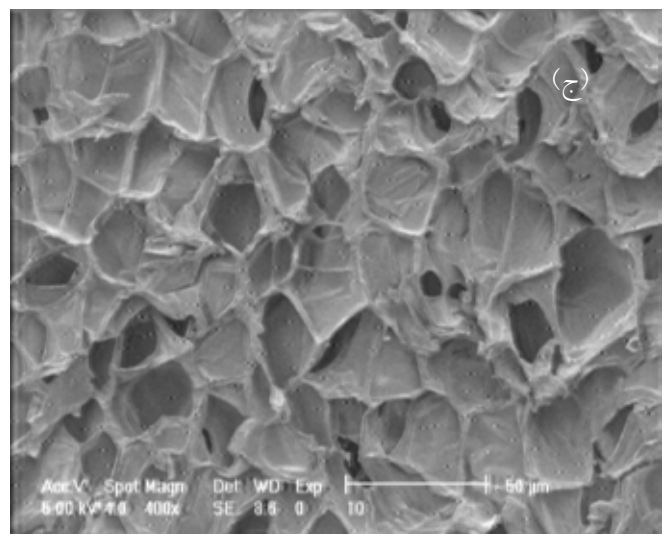
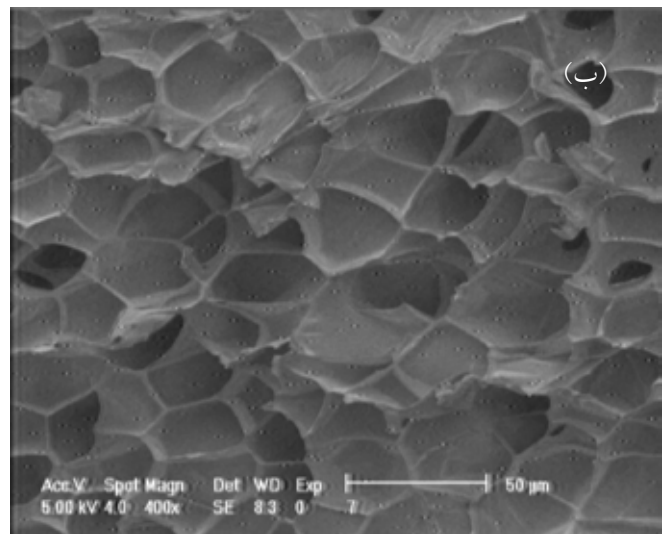
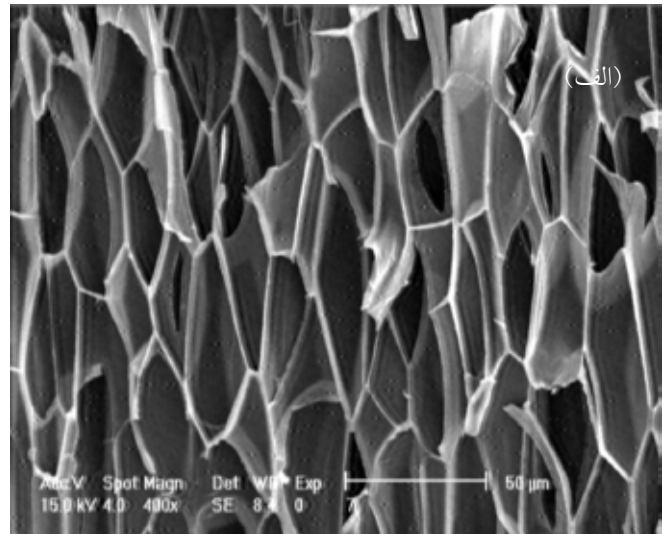
اثر اصلاح سطح بر پراکنش نانوذرات

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه نانوکامپوزیتی اصلاح نشده (۲٪ وزنی) و اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصویر مشاهده می‌شود، کلوخه‌های ایجاد شده در نمونه‌های اصلاح شده دارای ابعاد کوچک‌تر و توزیع ذرات بهتر در نمونه تبدیل شده است و پراکنش بهتری از ذرات سیلیکا در ماتریس پلیمری ایجاد کرده است. این امر حاکی از اثر مثبت اصلاح سطح سیلیکا در

ماتریس پلی استیرن است.

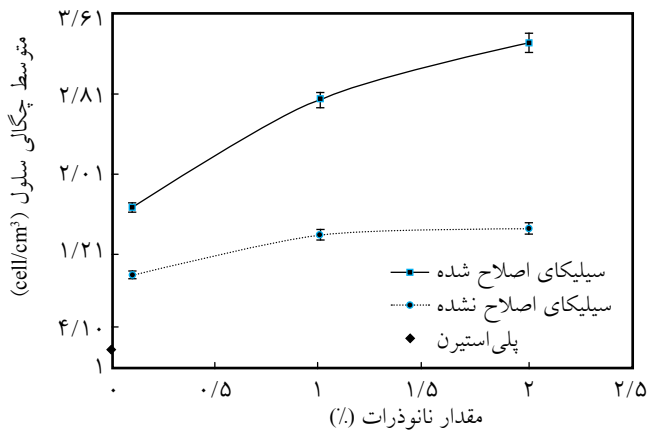
بررسی کشش سطحی روی ساختار اسفنج

برای بررسی اثر کشش سطحی بر ساختار نمونه‌های اسفنجی تهیه شده در شرایط فرایندی ثابت از آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیتی اسفنجی شده با ابروسیل ۲۰۰ اصلاح شده و ابروسیل ۲۰۰ اصلاح نشده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانوذرات اندازه سلول‌ها کوچک‌تر و تعداد آنها افزایش یافته است. از سوی دیگر، افزایش مقدار نانوذرات منجر به بهبود توزیع اندازه سلول شده است. با مقایسه نمودارهای توزیع اندازه سلول نمونه‌های نانوکامپوزیتی اسفنجی با نانوذرات اصلاح شده و اصلاح نشده، اثر مثبت اصلاح سطح نانوذرات در بهبود یکنواختی اندازه سلول مشهود است. با مقایسه نمودار توزیع اندازه سلول از نمونه‌های نانوکامپوزیت اسفنجی و پلی استیرن خالص اسفنجی در شکل ۵، نیز اثر مثبت نانوذرات در ایجاد ساختار سلول یکنواخت را می‌توان مشاهده کرد. از آنجا که اصلاح سطح نانوذرات منجر به کاهش کشش سطحی شده است، در نتیجه مقدار اختلاف کشش سطحی بین پلی استیرن و نانوذرات اصلاح شده کاهش یافته که این مسئله منجر به بهبود توزیع آن در زمینه پلیمر می‌شود. افزایش توزیع و پراکنش بهتر نانوذرات منجر به افزایش تعداد مراکز هسته‌زا می‌شود که در نتیجه آن تعداد مراکز بالقوه برای هسته‌گذاری سلول افزایش می‌یابد. این موضوع منجر به افزایش تعداد حباب پایدار و در پی آن کاهش اندازه سلول می‌شود. برای بررسی اثر کشش سطحی نانوذرات بر ساختار اسفنج نهایی تهیه شده، اندازه سلول، چگالی سلول و چگالی اسفنج برای



شکل ۴- نمونه‌های پلی استیرن اسفنجی با بزرگ‌نمایی ۴۰۰ برابر حاوی مقادیر مختلف ابروسیل اصلاح نشده ۲۰۰: (الف) ۰/۱٪، (ب) ۱٪ و (ج) ۲٪.

شکل ۵- نمونه اسفنجی ساخته شده از پلی استیرن خالص.



شکل ۷- اثر مقدار و خواص سطح نانوذرات سیلیکا بر چگالی سلول اسفنج پلی استیرینی.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویسی را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد، چگالی سلول با افزایش مقدار نانوذرات افزایش می‌یابد، زیرا افزایش غلظت نانوذرات منجر به افزایش تعداد مراکز هسته‌زا می‌شود. همچنین، نتیجه مربوط به داده‌های به دست آمده از نانو سیلیکای اصلاح شده و مقایسه آن با مقادیر گزارش شده برای نانوکامپوزیت ساخته شده با نانو سیلیکای اصلاح نشده نشان‌دهنده روند افزایشی بیشتر چگالی سلول در نانوکامپوزیت ساخته شده با نانو سیلیکای اصلاح شده است.

افزایش مقدار نانوذرات و همچنین کاهش کشش سطحی آن در اثر اصلاح تا نزدیکی کشش سطحی زمینه پلیمر منجر به افزایش چگالی سلول شده است. به‌طور کلی، در یک حجم ثابت گاز اندازه سلول با چگالی سلول رابطه معکوس دارد. به این ترتیب که کاهش اندازه سلول منجر به افزایش چگالی سلول می‌شود، زیرا کاهش اندازه سلول منجر به افزایش تعداد سلول در سطحی مشخص می‌شود. از طرفی چگالی سلول با تعداد سلول در واحد حجم طبق معادله (۸) رابطه مستقیم دارد.

ضریب اثرگذاری عامل هسته‌زا

جدول ۲ نتایج مربوط به ضریب اثرگذاری عامل هسته‌زا را برای هریک از نمونه‌های اسفنجی شده نشان می‌دهد. ضریب اثرگذاری عامل هسته‌زا بر چگالی سلول را با نسبت هسته‌گذاری می‌توان معین کرد. نسبت هسته‌گذاری عبارت است از: نسبت چگالی سلول اسفنج نانوکامپوزیتی به چگالی سلول نمونه پلی استیرین خالص ($1/99 \times 10^8 \text{ cell/cm}^3$). نتایج جدول نشان می‌دهد، با کاهش اختلاف کشش سطحی بین نانوذرات و زمینه پلیمری و همچنین افزایش درصد وزنی این نسبت افزایش می‌یابد. افزایش چگالی سلول با افزایش

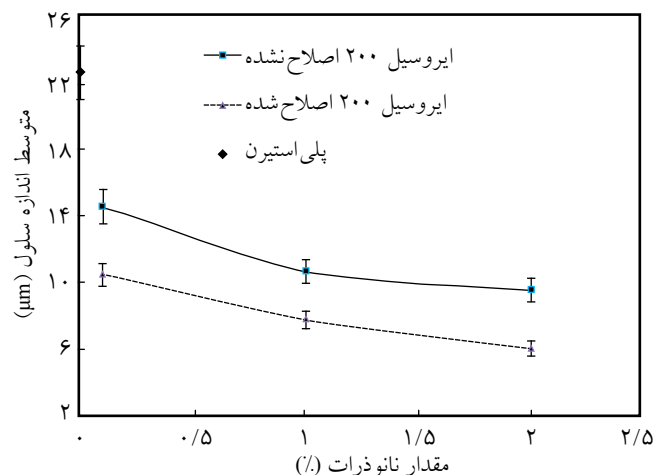
نمونه‌های نانوکامپوزیتی ساخته شده محاسبه شد و نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به یکدیگر و همچنین نسبت به پلی استیرین خالص (شکل ۵) مقایسه شدند.

اثر کشش سطحی نانوذرات بر اندازه سلول

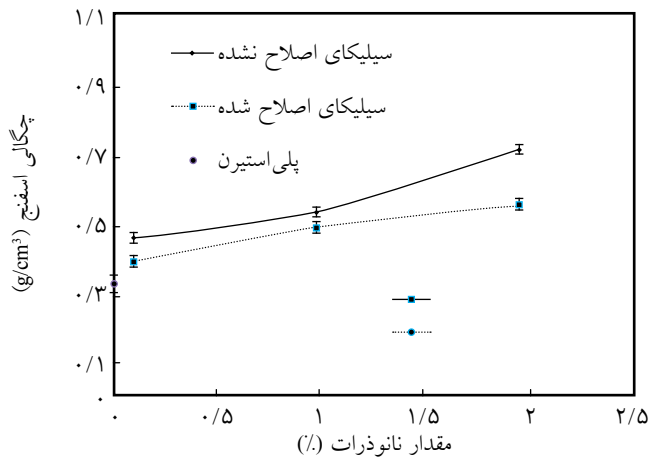
نتایج مربوط به متوسط اندازه سلول برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده از نانوذرات اصلاح شده و اصلاح نشده در شکل ۶ آمده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانوذرات در ترکیب نانوکامپوزیت، متوسط اندازه سلول کاهش یافته است. افزایش مقدار نانوذرات، مراکز هسته‌گذار و تعداد هسته‌های اولیه را افزایش می‌دهد. کاهش اندازه سلول برای نانو سیلیکای اصلاح شده نسبت به سیلیکای اصلاح نشده بیشتر است. دلیل کاهش اندازه سلول در نانو سیلیکای اصلاح شده نسبت به نانو سیلیکای اصلاح نشده را می‌توان ناشی از کاهش کشش سطحی نانوذرات تا نزدیکی کشش سطحی پلی استیرین دانست، زیرا کاهش اختلاف کشش بین سطحی پلیمر و نانوذرات اصلاح شده در مقایسه با نانوذرات اصلاح نشده منجر به بهبود پراکنش نانوذرات در بستر پلیمر می‌شود، در نتیجه تعداد مراکز بالقوه هسته‌زا افزایش می‌یابد. با افزایش تعداد هسته‌های اولیه و با این فرض که مقدار گاز موجود در سامانه مقداری ثابت است، حجم گاز قابل دسترس برای رشد هریک از سلول‌ها با افزایش تعداد مراکز هسته‌زا کاهش و متوسط اندازه سلول در ساختار اسفنج حاصل کاهش یافته است.

اثر کشش سطحی نانوذره بر چگالی سلول

شکل ۷ نمودار چگالی سلول مربوط به داده‌های به دست آمده از



شکل ۶- اثر مقدار و خواص سطح نانوذرات سیلیکا بر اندازه سلول اسفنج پلی استیرینی.



شکل ۸- تغییرات چگالی نانوکامپوزیت اسفنجی شده حاوی نانوذرات با خواص سطح متفاوت.

نشان دهنده وجود گاز بیشتر در این نوع اسفنج است، یعنی اصلاح سطح نانوذرات منجر به افزایش بازدهی گاز در ساختار نهایی اسفنج به دست آمده شده است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، برای نتیجه گیری دقیق خواص سطحی نانوذرات ابتدا سطح نانوذرات طی واکنش شیمیایی با عامل سیلان اصلاح شد. برای تعیین کشش سطحی و اثر شیمی سطح نانوذرات بر ساختار اسفنج پلیمری کشش سطحی نمونه های جامد (انواع نانوذرات سیلیکا و پلی استیرن) به وسیله آزمون زاویه تماس اندازه گیری شد. نتایج نشان می دهد، کاهش کشش سطحی نانوذرات منجر به بهبود ساختار اسفنج (کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی سلول) پلیمری می شود. از طرفی، کاهش کشش سطحی منجر به توزیع و پراکنش بهتر نانوذرات در زمینه پلیمری می شود که این مسئله منجر به افزایش تعداد مراکز هسته زای در دسترس برای عامل پفزا می شود. افزایش غلظت نانوذرات این اثر بخشی را نیز بهبود می دهد.

مراجع

1. Sun Y., Zhang Z., and Wong C.P., Study on Mono-Dispersed Nano-Size Silica by Surface Modification for Underfill Applications, *J. Colloid Interface Sci.*, **292**, 436-444, 2005.
2. Zhai W., Yu J., Wu L., Ma W., and He J., Heterogeneous Nu-

جدول ۲- ضریب اثرگذاری عامل هسته زای در نانوکامپوزیت اصلاح شده ابروسیل ۲۰۰ و اصلاح نشده.

مقدار ضریب اثرگذاری در نانوکامپوزیت		مقدار نانوذرات (%)
اصلاح نشده	اصلاح شده	
۸/۴	۲۴/۸	۰/۱
۶/۱۶	۷/۱۳	۱
۱۳/۷	۶/۱۶	۲

مقدار ضریب عامل هسته گذار نشان می دهد، هسته گذاری ناهمگن، سازوکار هسته گذاری غالب است. افزایش ضریب هسته گذاری نانوذرات با اصلاح سطح آن نیز نشان دهنده اثر مثبت استفاده از این نوع نانوذرات در تولید اسفنج با چگالی سلول زیاد است.

اثر کشش سطحی نانوذرات بر چگالی اسفنج

در شکل ۸ چگالی نانوکامپوزیت اسفنجی شده با سیلیکای اصلاح شده و سیلیکای اصلاح نشده آمده است. نتایج نشان می دهد، چگالی اسفنج با نانوذرات سیلیکای اصلاح شده و همچنین پلیمرهای پر شده با نانوسیلیکای اصلاح نشده با افزایش غلظت نانوذرات افزایش می یابد. دلیل این افزایش را می توان به چگالی زیاد نانوسیلیکا نسبت داد. از طرفی، در درصدهای کم نانوذرات برای تمام نمونه های اسفنجی ساخته شده چگالی اسفنج کمتر مشاهده شد که این موضوع می تواند ناشی از کم بودن سهم هسته گذاری ناهمگن باشد. زیرا، کاهش غلظت نانوذرات منجر به کاهش مراکز هسته گذار می شود و در نتیجه امکان کنترل و رشد حباب کاهش می یابد. بنابراین، حباب های گاز به هم می رسند و منجر به کاهش بیش از حد چگالی اسفنج می شود. در حالی که با افزایش تعداد مراکز هسته زای امکان افزایش تعداد هسته پایدار نسبت به حالتی که این حباب در فاز مایع (پلیمر) تشکیل شده، افزایش می یابد. روند کاهش چگالی اسفنج در نمونه های اسفنجی شده با نانوذرات اصلاح شده در مقایسه با اسفنج تهیه شده از نمونه های اصلاح نشده نیز حائز اهمیت است، این موضوع

cleation Uniformizing Cell Size Distribution in Microcellular Nanocomposites Foams, *Polymer*, **47**, 7580-7589, 2006.

3. Leung S.N., Wong A., Park C.B., and Zong J.H., Ideal Surface Geometries of Nucleating Agents to Enhance Cell Nucleation in

- Polymeric Foaming Processes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 3997-4003, 2008.
4. Kim S.G., Leung S.N., Park C.B., and Sain M., The Effect of Dispersed Elastomer Particle Size on Heterogeneous Nucleation of TPO with N₂ Foaming, *Polym. Eng. Sci.*, **66**, 3675-3686, 2011.
 5. McClurg R.B., Design Criteria for Ideal Foam Nucleating Agents, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 5779-5786, 2004.
 6. Lee L.J., Zeng C., Cao X., Han X., Shen J., and Xu G., Polymer Nanocomposite Foams, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2344-2363, 2005.
 7. Famili M.H.N., Janani H., and Enayati M., Foaming of a Polymer-Nanoparticle System: Effect of the Particle Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2847-2856, 2011.
 8. Jiang Z.X., Meng L.H., Huang Y.D., Liu L., and Lu C., Influence of Coupling Agent Chain Lengths on Interfacial Performances of Polyacrylacetylene Resin and Silica Glass Composites, *Appl. Surface Sci.*, **253**, 4338-4343, 2007.
 9. Iijima M., Tsukada M., and Kamiya H., Effect of Particle Size on Surface Modification of Silica Nanoparticles by Using Silane Coupling Agents and their Dispersion Stability in Methylenechloride, *J. Colloid Interface Sci.*, **307**, 418-424, 2007.
 10. 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.
 11. Pourhossaini M.R. and Razzaghi-Kashani M., Grafting Hydroxy-terminated Polybutadiene onto Nanosilica Surface for Styrene Butadiene Rubber Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 4721-4728, 2012.
 12. Colton J.S., *The Nucleation of Thermoplastic Microcellular Foam*, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1985.
 13. Kharbas H., Nelson P., Yuan M., Gong S., Turng L.S., and Spindler R., Effects of Nano-fillers and Process Conditions on the Microstructure and Mechanical Properties of Microcellular Injection Molded Polyamide Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **24**, 655-671, 2003.
 14. Park C.B., Cheung L.K., and Song S.W., The Effect of Talc on Cell Nucleation in Extrusion Foam Processing of Polypropylene with Isopentane, *Cellular Polym.*, **17**, 221-251, 1998.
 15. Ramesh N.S., Rasmussen D.H., and Campbell G.A., The Heterogeneous Nucleation of Microcellular Foams Assisted by the Survival of Microvoids in Polymers Containing Low Glass Transition Particles, *Mathematical Modeling and Numerical Simulation*, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1685-1697, 1994.
 16. Lee Sheth H. and Kim R., Gas Absorption with Filled Polymer Systems, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 990-997, 2001.
 17. Chen L., Ozisik R., and Schadler L.S., The Influence of Carbon Nanotube Aspect Ratio on the Foam Morphology of MWNT/PMMA Nanocomposite Foams, *Polymer*, **51**, 2368-2375, 2010.
 18. Siripurapu S., DeSimone J.M., Khan S.A., and Spontak R.J., Controlled Foaming of Polymer Films through Restricted Surface Diffusion and the Addition of Nanosilica Particles or CO₂-Philic Surfactants, *Macromolecules*, **38**, 2271-2280, 2005.
 19. Zakiyan S.E., Famili M.H.N., and Ako M., Heterogeneous Nucleation in Batch Foaming of Polystyrene Using Nanosilica as a Nucleating Agent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **25**, 231-240, 2012.
 20. Yang F. and Nelson G.L., PMMA/Silica Nanocomposite Studies: Synthesis and Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3844-3850, 2004.
 21. Shouliang Yi., Yi Su., and Yinhuo Wan., Preparation and Characterization of Vinyltriethoxysilane (VTES) Modified Silicalite-1/PDMS Hybrid Pervaporation Membrane and Its Application in Ethanol Separation from Dilute Aqueous Solution, *J. Membrane Sci.*, **360**, 341-351, 2010.
 22. Fowkes F.M., Attractive Forces at Interfaces, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40-46, 1964.
 23. 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.
 24. Lee Ilsoon., *Adhesion at Polymer-solid Interfaces: Sticker and Receptor Group Effects*, PhD Thesis, University of Delaware, 2000.
 25. Janani H. and Famili M.H.N., Investigation of a Strategy for Well Controlled Inducement of Microcellular and Nanocellular Morphologies in Polymers, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 1558-1570, 2010.
 26. Colton J.S. and Suh N.P., The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives Part I: Theoretical Considerations, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 485-492, 1987.
 27. Brostow W., Cassidy P.E., Macossay J., Pietkiewicz D., and

Venumbaka S., Connection of Surface Tension with Multiple Tribological Properties in Epoxy+Fluoropolymer Systems, *Polym. Int.*, **52**, 1498-1505, 2003.

terfacial Interactions on the Glass Transition and Viscoelastic Properties of Silica/Polystyrene Nanocomposite, *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 1039-1045, 2011.

28. Mortezaei M., Famili M.H.N., and Kokabi M., The Role of In-