

Overview on Polymer-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Composites

Mansoureh Zarezadeh-Mehrizi, Majid Karimi*, Zahra Kalantari
Khoramdareh, Mehdi Nekoomanesh Haghighi
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 20 June 2016, Accepted: 7 November 2016

Abstract

Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) - polymer composite materials have been extensively studied in recent years, as they possess nanoscopic structures and functional properties that are not typically seen in conventional hybrid materials. POSS nanoparticles are 1–3 nm in size, monodisperse and rigid. Incorporation of POSS nanoparticles into both thermoplastic and thermoset polymeric matrices by chemical cross-linking or physical blending methods provides excellent reinforcement. In this review, first, we introduce the various structures of polyhedral oligomeric silsesquioxane and then highlight studies on POSS- polymer nanocomposites with an emphasis on enhancements in mechanical, thermal stability and glass transition. The properties of POSS-containing polymer nanocomposites vigorously depend on the amount of POSS and the state of the POSS dispersion (which depends on the surface functional group of POSS). Incorporation of POSS through chemical cross-linking into polymer can influence its structure and improve mechanical properties by reinforcement. The incorporation of POSS nanoparticles into polymer through physical blending relies on favorable surface interactions between POSS and polymer. POSS having surface functional groups that have favorable surface interactions can disperse uniformly in the polymeric matrix. Uniform dispersion of POSS in polymeric matrices helps to improve physical properties of the nanocomposites. Because of the excellent properties, POSS containing polymer nanocomposites are found in diverse areas such as tissue engineering and biomedicines.

Key Words

nanocomposite,
hybrid polymer,
polyhedral oligomeric
silsesquioxane,
thermal stability,
mechanical properties

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.karimi@ippi.ac.ir

مروری بر کامپوزیت‌های پلیمر-سیلسزکیوکسان اولیگومری چندوجهی

منصوره زارع‌زاده مهریزی، مجید کریمی*، زهرا کلانتری خرم‌دره، مهدی نکومنش حقیقی
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۳/۳۱، پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۱۷

در سال‌های اخیر، کامپوزیت‌های پلیمری با نانوذرات سیلسزکیوکسان اولیگومری چندوجهی (POSS) بسیار مطالعه شده‌اند. ابعاد نانومتری و نیز امکان وجود گروه‌های عاملی مختلف در ساختار این نانوذرات باعث شده است تا کامپوزیت‌های ساخته شده از آن‌ها، دارای خواص منحصر به فردی باشند که در مواد هیبریدی متداول مشاهده نمی‌شود. اندازه ذرات POSS در حدود ۱ nm تا ۳ nm است. این ذرات ساختاری صلب دارند و می‌توانند به طور یکنواخت در ماتریس پلیمری پراکنده شوند. در این مقاله، ابتدا ساختارهای مختلف نانوذرات سیلسزکیوکسان اولیگومری چندوجهی معرفی می‌شوند. سپس، نقش این نانوذرات در بهبود خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و دمای انتقال شیشه‌ای کامپوزیت‌های پلیمری حاوی آن‌ها بررسی می‌شود. مقدار نانوذرات به کار برده شده و نوع گروه‌های عاملی متصل به آن‌ها بیشترین تاثیر را بر خواص فیزیکی کامپوزیت‌های پلیمری دارند. ورود نانوذرات POSS از راه اتصالات عرضی می‌تواند ساختار کامپوزیت را تحت تاثیر قرار داده و با تقویت آن، خواص مکانیکی را بهبود بخشد. تاثیر نانوذراتی که با اختلاط فیزیکی وارد ساختار ماتریس پلیمری می‌شوند به برهم‌کنش مطلوب میان گروه‌های عاملی موجود روی نانوذرات و ماتریس پلیمری وابسته است. این برهم‌کنش مطلوب به پراکنش یکنواخت نانوذرات در بستر پلیمری منجر شده و می‌تواند به بهبود خواص فیزیکی کمک کند. ویژگی‌های منحصر به فرد این مواد موجب کاربرد گسترده و متنوع آن‌ها در زمینه‌هایی مانند مهندسی بافت و زیست‌داروها شده است.

بسیار ش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال هفتم، شماره ۲
صفحه ۱۰۰-۸۸، ۱۳۹۶
ISSN: 2252-0449

چکیده



منصوره زارع‌زاده مهریزی



مجید کریمی



زهرا کلانتری خرم‌دره



مهدی نکومنش حقیقی

واژگان کلیدی

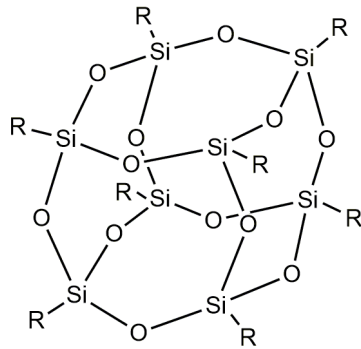
نانو کامپوزیت،
پلیمر هیبریدی،
سیلسزکیوکسان اولیگومری
چندوجهی،
پایداری گرمایی،
خواص مکانیکی

مقدمه

پلیمرها به دلیل سبکی و شکل پذیری، کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف دارند. اما استحکام و مدول کمتر آن‌ها نسبت به فلزات و سرامیک‌ها، باعث ایجاد محدودیت در استفاده از پلیمرها شده است [۱]. برای غلبه بر این مشکلات و تقویت خواص مکانیکی پلیمرها، پرکننده‌های معدنی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. افزودن پرکننده‌های با ابعاد ماکرو به ماتریس پلیمری، فقط می‌تواند برخی از خواص فیزیکی پلیمر را بهبود بخشد. به عنوان مثال، افزودن این پرکننده‌ها به ماتریس پلیمری خاصی می‌تواند سختی کامپوزیت حاصل را افزایش دهد، در حالی که چقرمگی آن به مقدار زیادی کاهش یابد.

دست‌یابی به دانش و فناوری ساخت مواد در ابعاد نانومتری تحولی شگرف در تولید کامپوزیت‌های پلیمری ایجاد کرده است. از این رو، نانوکامپوزیت‌های پلیمری تبدیل به دسته جدیدی از مواد هیبریدی آلی-معدنی کارآمد شده‌اند. توزیع ذرات معدنی با ابعاد ۱ nm تا ۱۰۰ nm در ماتریس پلیمری، برخلاف پرکننده‌های با ابعاد ماکرو، می‌تواند به بهبود بسیاری از خواص پلیمرها منجر شود، بدون این‌که روی سایر خواص آن‌ها اثرگذار باشد. هیبریدهای آلی-معدنی به طور هم‌زمان مزیت‌های مواد آلی و ویژگی‌های ترکیبات معدنی را به همراه دارند. بنابراین، افزودن نانومواد به ماتریس پلیمری باعث می‌شود، مدول، استحکام، مقاومت گرمایی، انعطاف‌پذیری، تخلخل و عدم اشتعال‌پذیری کامپوزیت‌های حاصل به طور هم‌زمان بهبود یابد [۲].

سیلسزکیوکسان‌های اولیگومری چندوجهی (POSS) نانوساختارهای بسیار پیچیده آلی-معدنی با فرمول تجربی $RSiO_{1.5}$ هستند که گروه عاملی R در آن‌ها می‌تواند آلکیل، آلکیلن، آکریلات، هیدروکسیل یا اپوکسید باشد [۳]. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، این نانوذرات از قفس معدنی تشکیل شده‌اند که به گوشه‌های آن گروه‌های آلی قطبی یا غیرقطبی متصل‌اند. با توجه به نوع گروهی که به رأس‌های این نانوذره متصل است، POSSها



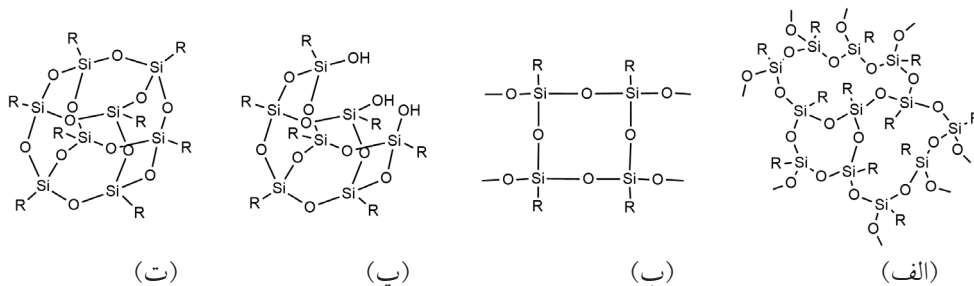
شکل ۱- ساختار مولکولی سیلسزکیوکسان اولیگومری چندوجهی (POSS) [۳].

به سه دسته طبقه‌بندی می‌شوند:

- سیلیکای مولکولی: در این نانوذرات تمام گروه‌های متصل به قفس سیلیسی، ترکیبات آلی واکنش‌ناپذیر هستند.
- POSSهای یک‌عاملی: در این ترکیبات فقط یکی از گروه‌های آلی متصل به شبکه واکنش‌پذیر است.
- POSS چندعاملی: در این نانوذرات بیش از یک گروه عاملی آلی واکنش‌پذیر وجود دارد [۳].

سیلسزکیوکسان‌ها دارای ساختارهای تصادفی، نردبانی، قفسی و جزئی قفسی هستند. این ساختارها در شکل ۲ آورده شده‌اند. قطر نانوساختارهای POSS در حدود ۱ nm تا ۳ nm است، از این رو شاید بتوان آن‌ها را به عنوان کوچک‌ترین ذرات سیلیسی در نظر گرفت. ذرات POSS در دسته مواد بدون بعد طبقه‌بندی می‌شوند [۳]، هر چند که امکان ایجاد ابعاد بیشتر (داربست‌های ۱، ۲ و ۳ بعدی) از راه تجمع یا تبلور ذرات POSS در داخل ماتریس پلیمر، وجود دارد.

نتایج پژوهش‌های مختلف نشان می‌دهد، توزیع نانوذرات POSS در ماتریس پلیمری استحکام، مدول و سختی کامپوزیت‌ها را افزایش و اشتعال‌پذیری، اتلاف گرما و گرانروی آن‌ها را کاهش می‌دهد. در حالی که در وزن و شکل‌پذیری آن‌ها تغییری ایجاد نمی‌کند [۱، ۴]. بهبود یافتن این خواص، سبب گسترده‌تر شدن



شکل ۲- ساختارهای: (الف) تصادفی، (ب) نردبانی، (پ) قفسی جزئی و (ت) قفسی [۳].

گرمایی و دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت‌های پلیمری مرور می‌شود.

کامپوزیت‌های پلیمر-POSS حاصل از اختلاط از راه اتصال شیمیایی

همان‌گونه که در مقدمه گفته شد، کامپوزیت‌های پلیمر-POSS می‌توانند از راه ایجاد پیوند کووالانسی بین نانوذره و پلیمر یا اختلاط فیزیکی تهیه شوند. تفاوت عمده میان این دو روش، وجود یا عدم وجود جدایی فاز ماکروسکوپی بین ذرات POSS و ماتریس پلیمری است [۵]. این جدایی فاز اغلب در روش‌های اختلاط فیزیکی رخ می‌دهد. در این بخش، نانوکامپوزیت‌های تولید شده از راه اتصال شیمیایی بررسی می‌شوند.

نانوکامپوزیت‌های POSS-پلی‌استیرن

مطالعات مختلف نشان می‌دهند، میکروساختار پلیمرهای استیرنی، تحت تاثیر افزایش و همچنین نوع نانوذرات POSS قرار دارند [۶-۸]. در این کامپوزیت‌ها، ذرات POSS به روش هیدروسلیلیل‌دار کردن به ساختار سیلندری کوپلیمر سه‌قطعه‌ای، پلی‌استیرن-پلی‌بوتادی-ان-پلی‌استیرن (SBS)، متصل می‌شوند. شکل ۳ مسیر واکنش را نشان می‌دهد [۶]. ذرات POSS با یک گروه عاملی سیلان به طور کووالانسی به داخل قطعات پلی‌بوتادی‌ان (PB) متصل شده‌اند. بررسی تجزیه‌ها نشان می‌دهد، نظم زیاد ساختار

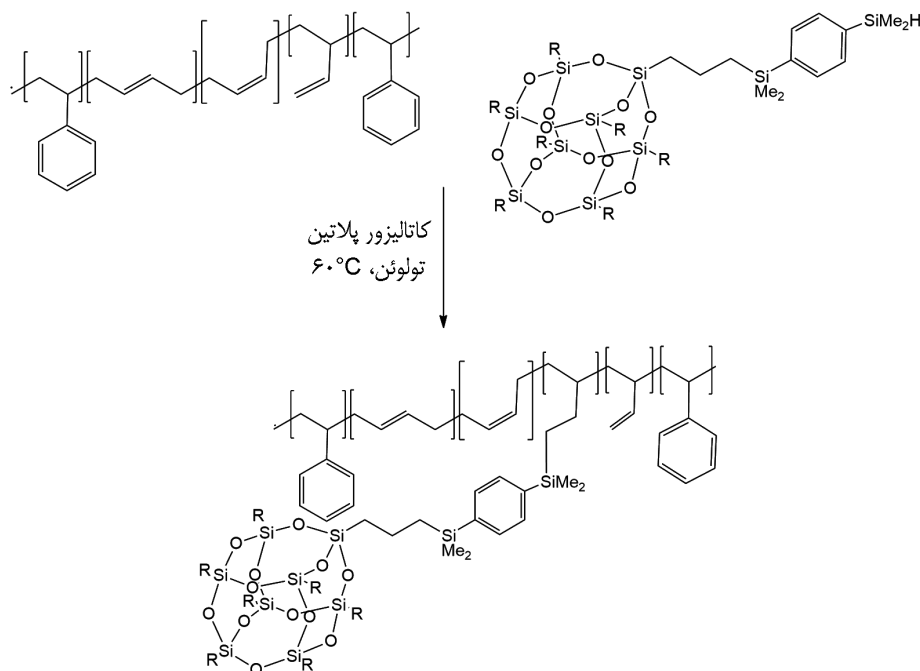
کاربرد این نانوکامپوزیت‌ها در زمینه‌هایی مانند رهایش کنترل شده دارو، الکترولیت‌های پلیمری، پلیمرهای گرمانرم و گرماسخت شده است. غیرفرار بودن، بی‌بو بودن و سازگاری با محیط زیست از سایر مزایای POSS‌هاست. افزون بر این، تجاری‌سازی این ترکیبات به دلیل سنتز آسان آن‌ها امکان‌پذیر است [۳].

خواص نانوکامپوزیت پلیمری شامل نانوذرات POSS به توزیع مناسب این ذرات در ماتریس پلیمری وابسته است. برای وارد کردن ذرات POSS به ماتریس پلیمری از دو روش متداول استفاده می‌شود:

- اختلاط از راه اتصال شیمیایی و

- اختلاط فیزیکی.

در روش اول، ذرات POSS با پیوند کووالانسی به پلیمر متصل شده [۳] و در روش دوم، ذرات به طور فیزیکی، از راه ذوب شدن و روش‌های حلالی با ماتریس پلیمری مخلوط می‌شوند. در روش اختلاط فیزیکی، سازگاری ذرات POSS با ماتریس پلیمری برای دستیابی به کامپوزیت مناسب بسیار حائز اهمیت است. البته تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری با ذرات POSS چالش‌هایی را نیز به همراه دارد. به عنوان مثال، می‌توان به طولانی شدن زمان تعادل، تجمع نانوذرات و زیاد بودن هزینه تولید در مقیاس انبوه اشاره کرد. در ادامه اثر و نقش عواملی مانند نوع POSS به کار رفته، مقدار نانوذره استفاده شده و همچنین چگونگی اختلاط (اختلاط از راه پیوند شیمیایی و اختلاط فیزیکی) بر خواص مکانیکی، پایداری



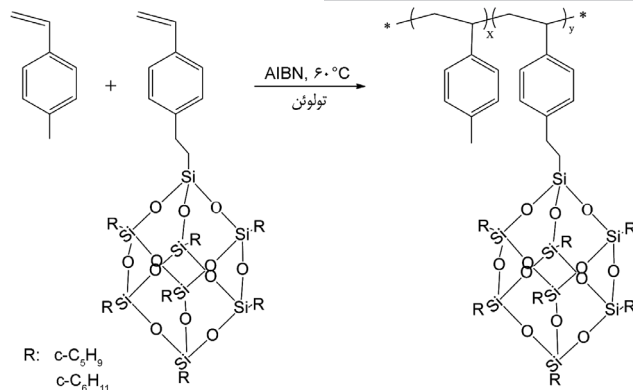
شکل ۳- اتصال POSS به کوپلیمر سه‌قطعه‌ای SBS [۶].

تعیین خواص کامپوزیت مؤثرند. افزون بر نقش نانوذرات در کوپلیمرهای قطعه‌ای، اتصال ترکیبات POSS به پلیمرهای خطی استیرنی نیز بررسی شده است [9]. کامپوزیت گرمانرم خطی از مسیر کوپلیمرشدن رادیکالی (شکل ۴) تهیه شده است. نتایج نشان می‌دهند، خواص گرمایی پلی استیرن در اثر افزودن نانوذرات POSS افزایش یافته است.

نانو کامپوزیت‌های POSS-متاکریلات

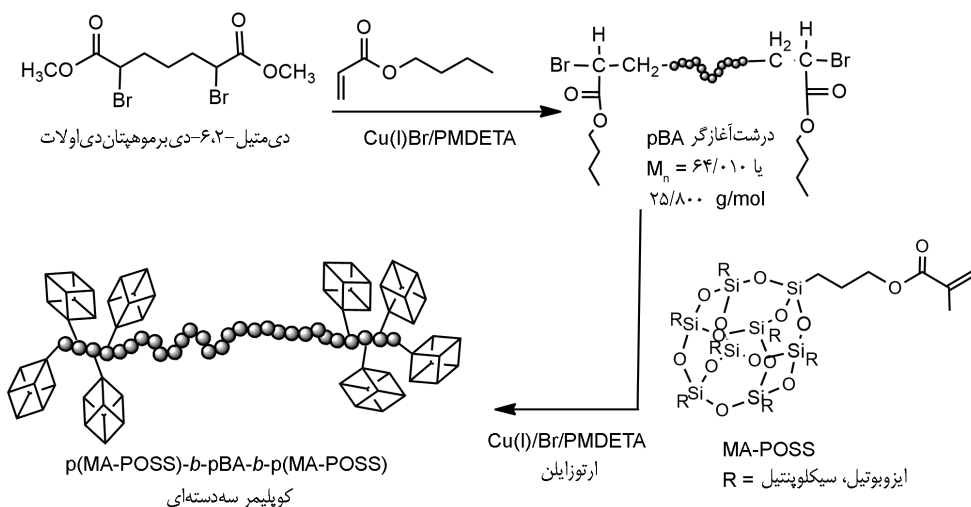
پلیمرهای متاکریلاتی مانند پلی متیل متاکریلات به دلیل فراورش آسان و مدول زیاد کاربردهای فراوانی دارند. با وجود این مزایا، دمای انتقال شیشه‌ای و پایداری گرمایی کم آن‌ها مانع از به‌کارگیری این پلیمرها در سایر زمینه‌ها می‌شود. به منظور بهبود این خواص، POSSها به شکل کووالانسی از راه پلیمرشدن رادیکالی آزاد (FRP) یا پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) به ساختار پلیمر وارد می‌شوند. Pyun و همکاران کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای شامل POSS را سنتز کرده‌اند که در بخش میانی، دارای پلی‌ان بوتیل آکریلات نرم و در بخش خارجی دارای پلی‌متاکریلات-POSS هستند. مسیر سنتز این ترکیب در شکل ۵ نشان داده شده است [10].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان می‌دهند، برای مقادیر ناچیز پلی‌متاکریلات-POSS، جدایی فاز میکرو رخ نمی‌دهد، در حالی که در مقادیر زیاد پلی‌متاکریلات-POSS جدایی شدیدی در فاز میکرو مشاهده می‌شود. براساس نتایج تجزیه دینامیکی مکانیکی (DMA)، نمونه‌های دارای بخش‌های مجزا در فاز میکرو مدول کشسانی بیشتر از مقدار مورد انتظار دارند. اثر اتصال اکتاوینیل سیلسز/کیوکسان (OVS) به شبکه پلیمری پلی متیل

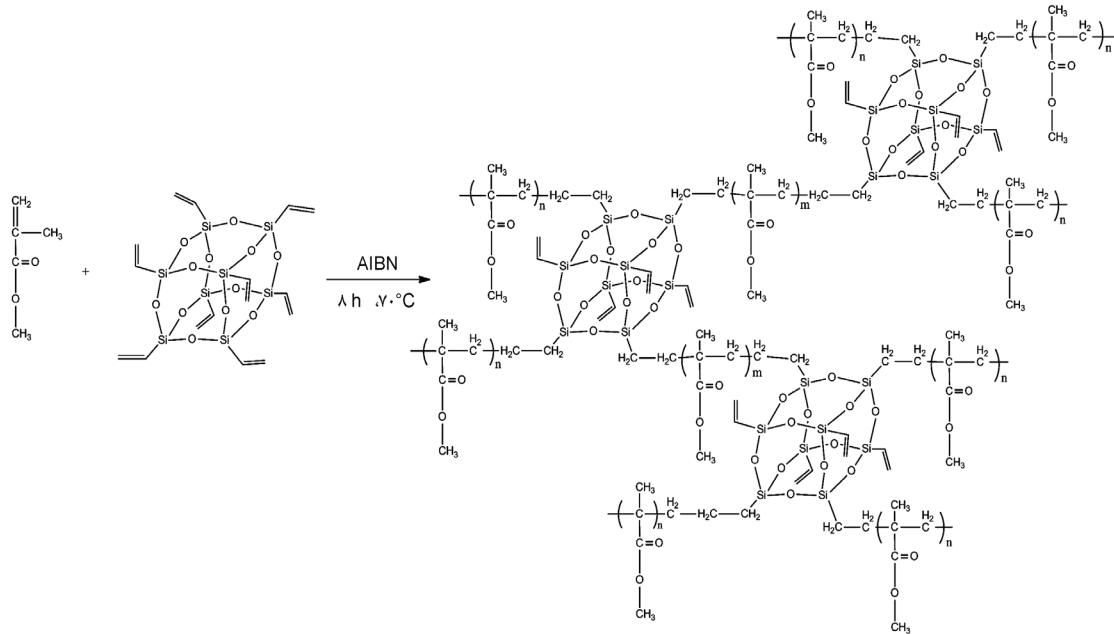


شکل ۴- پلیمر شدن کوپلیمر پلی استیرن-POSS [9].

سیلندری (SBS) به دلیل افزودن POSS از بین می‌رود. افزون بر اثر افزودن نانوذرات، نوع گروه‌های عاملی موجود در نانوذرات نیز دارای اهمیت است. بررسی‌ها نشان می‌دهند، اتصال POSSهای دارای هفت گروه فنیل به کوپلیمر قطعه‌ای SBS موجب کاهش در پارامتر شبکه میکروساختار و نیز اختلال در دمای انتقال از نظم به بی‌نظمی (order to disorder transition, ODT) می‌شود [7,8]. برهم‌کنش‌های سطحی ایجاد شده بین گروه‌های فنیل و قطعه‌های پلی استیرن، مقدار جدایی قطعات را کاهش می‌دهد، در نتیجه بر میکروساختار و دمای انتقال اثر مستقیم می‌گذارد. این درحالی است که افزودن POSS با گروه‌های جانبی ایزوبوتیل، به دلیل عدم برهم‌کنش گروه‌های ایزوبوتیل با قطعه‌های پلی استیرن، اثری بر پارامتر شبکه و ODT ندارد و نظم زیاد ساختار را از بین نمی‌برد [7]. بنابراین، نه تنها گروه عاملی متصل‌کننده POSS به پلیمر در تعیین خواص کامپوزیت دارای اهمیت است، بلکه سایر گروه‌های موجود در ساختار POSS نیز بر سازگاری POSS با پلیمر و



شکل ۵- مسیر تهیه کوپلیمر سه‌قطعه‌ای پلی‌ان بوتیل آکریلات و پلی‌متاکریلات-POSS [10].



شکل ۶- وارد کردن اکتاوانیل سیلسزکیوکسان به هنگام پلیمر شدن متیل متاکریلات [۱۱].

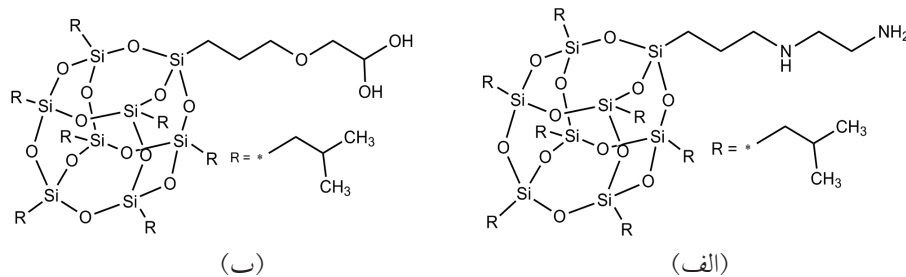
سبب جذابیت زیاد این کوپلیمرهای قطعه‌ای بر پایه POSS در زمینه لیتوگرافی شده است.

نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان-POSS

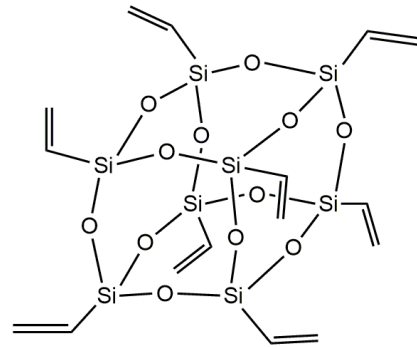
تهیه نانوکامپوزیت‌های هیبریدی پلی یورتان-POSS از راه پلیمر شدن محلول یکنواخت آبی در مقالات متعددی گزارش شده است [۱۳]. برای مثال می‌توان به نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان-POSS اشاره کرد که از راه اضافه کردن POSSهای عامل‌دار شده با آمین و هیدروکسیل، به پلی یورتان سنتز می‌شوند [۱۳]. بلورینگی پلی یورتان در اثر افزودن POSS کاهش می‌یابد. توزیع ۳- (۲-آمینواتیل)آمینوپروپیل هپتایزوبوتیل POSS به ساختار محکم پلی یورتان، قابلیت آمیختگی میان بخش نرم و سخت پلیمر را افزایش داده و ساختار یکنواخت تری ایجاد می‌کند [۱۳]. ساختار POSSهای استفاده شده در شکل ۷ آمده است.

متاکریلات نیز مطالعه شده است [۱۱]. اکتاوانیل سیلسزکیوکسان می‌تواند به شکل رادیکالی وارد شبکه پلیمری متیل متاکریلات شود (شکل ۶). وارد کردن اکتاوانیل سیلسزکیوکسان به پلی متیل متاکریلات می‌تواند دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت پلیمری را بهبود داده و پایداری گرمایی را افزایش دهد [۱۱].

Hirai و همکاران کوپلیمرهای قطعه‌ای آلی-معدنی پلی متیل متاکریلات-پلی متاکریلات و پلی استیرن-پلی متاکریلات حاوی POSS را سنتز کرده‌اند [۱۲]. کامپوزیت حاصل، در فیلم‌های پلیمری پخت شده و نشده دارای ساختاری بسیار منظم است. این پژوهشگران با ایجاد تغییر در طول پلی متاکریلات-POSS توانستند میکروساختارها را در طیف وسیعی از اشکال مانند کروی، استوانه‌ای و لایه‌ای برای هر دو دسته از کوپلیمرهای قطعه‌ای به دقت تنظیم کنند. خودگردایش استثنایی بین قطعه‌ها و ساختارهای با شکل متنوع در توده و در فیلم‌های نازک کوپلیمرهای قطعه‌ای



شکل ۷- ساختارهای: (الف) ۳- (۲-آمینواتیل)آمینوپروپیل هپتایزوبوتیل POSS و (ب) ۳،۲- پروپان دی‌ال پروپوکسی هپتایزوبوتیل POSS [۱۳].



شکل ۸- ساختار مولکولی اکتاوینیل سیلسزکیوکسان [۱۴].

نانوکامپوزیت POSS-پلی اتیلن کم چگالی

افزودن عامل هیبریدی نانوساختار اکتاوینیل اولیگومری سیلسزکیوکسان یا OVS (شکل ۸) به مقدار کم به پلی اتیلن کم چگالی (LDPE) به عنوان عامل اتصال عرضی به کاهش درخور توجه مقدار آغازگر دی کیومیل پروکسید از ۲ phr به ۰/۲ منجر شده است. این کاهش در مقدار آغازگر از تخریب زنجیر، تولید حفره‌های کوچک در پلیمر و تاول زدن آن جلوگیری می‌کند. با توجه به این که هر مولکول OVS هشت گروه فعال وینیلی دارد، فرایند اتصال عرضی با سرعت و بازده زیاد انجام می‌شود. این اتصالات عرضی سبب می‌شوند تا پلیمر حاصل برای استفاده در کابل‌های برق فشار قوی مناسب باشد [۱۴].

نانوکامپوزیت پلی پروپیلن-POSS (PP/POSS)

مطالعات انجام شده در باره نانوکامپوزیت پلی پروپیلن-اکتاوینیل سیلسزکیوکسان نشان می‌دهد، خواص فیزیکی و ساختاری این کامپوزیت‌ها به چگونگی انجام روش اختلاط وابسته هستند. پراش پرتو ایکس با زاویه باز (WAXD) نشان می‌دهد، POSS در کامپوزیت حاصل از اختلاط با اتصال شیمیایی در مقایسه با اختلاط فیزیکی سازگاری بهتری با پلی پروپیلن دارد. گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) نشان می‌دهد، کامپوزیت به دست آمده از اختلاط شیمیایی، دمای بلورینگی بیشتری در مقایسه با روش اختلاط فیزیکی دارد. مدول کامپوزیت تهیه شده از اختلاط شیمیایی در مجاورت POSS افزایش می‌یابد. در حالی که در کامپوزیت تهیه شده با اختلاط فیزیکی با افزایش مقدار POSS مدول کاهش می‌یابد [۷].

افزودن POSS به ماتریس پلیمری با روش اختلاط فیزیکی

همان‌طور که در بخش‌های قبلی گفته شد، POSS‌ها می‌توانند از راه اتصالات شیمیایی به زنجیر پلیمری، وارد ساختار آن شوند و

تغییراتی در خواص پلیمرها ایجاد کنند. افزودن POSS به ماتریس پلیمری از راه اتصال شیمیایی با فرایند سنتز است. به همین دلیل تجاری‌سازی تولید کامپوزیت، محدود می‌شود. بنابراین به جای استفاده از فرایند پلیمرشدن در جا (اتصال با پیوند شیمیایی)، می‌توان از روش‌های اختلاط فیزیکی بهره برد.

اختلاط فیزیکی دارای مزایایی مانند آسانی فرایند، تنوع، مناسب بودن هزینه و سرعت در انجام فرایند است. در این روش، توزیع مناسب نانوذرات درون ماتریس پلیمری به برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی، مانند نیروهای واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی بین نانوذرات و زنجیر پلیمری وابسته است [۵]. با توجه به این که POSS‌ها به طور تجاری با گروه‌های عاملی متنوع در دسترس هستند، کنترل توزیع مناسب POSS در ماتریس پلیمری از راه برهم‌کنش مناسب در اختلاط فیزیکی، امکان‌پذیر شده است. با اینکه، برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی اغلب به تجمع ذرات POSS منجر می‌شود، در ادامه برخی از نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی POSS که از روش اختلاط فیزیکی به دست آمده‌اند و اثر POSS بر خواص آن‌ها بررسی می‌شود.

نانوکامپوزیت پلی پروپیلن-POSS

افزودن POSS‌ها با عوامل مختلف در رأس‌های آن‌ها به ماتریس پلیمری روی مشخصات تبلور اثرگذار است. برای مثال، توزیع POSS‌هایی با گروه‌های متیل به پلی پروپیلن تک‌آرایش، سرعت تبلور را افزایش می‌دهد. این نتایج با گرماسنجی پویشی تفاضلی و تجزیه پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک (SAXS) مشخص شده است. ذرات Me-POSS می‌توانند به عنوان عامل هسته‌زای پلی پروپیلن عمل کرده و در نتیجه سرعت تبلور را افزایش دهند. تأثیر سه گروه متفاوت POSS یعنی متیل، وینیل و فینیل POSS در هیبرید پلی پروپیلن-POSS مطالعه شده است [۱۵]. تحلیل شکل‌شناسی نشان می‌دهد، ذرات متیل-POSS ساختار به هم چسبیده‌ای را تشکیل داده‌اند که ناشی از سازگاری ضعیف میان پلی پروپیلن و متیل-POSS است. پژوهشگران بر این باورند که ذرات تجمع یافته مشاهده شده از راه تراکم سیلانول‌های باقی مانده متیل-POSS (اتصال عرضی) حاصل شده‌اند. با افزایش مقدار POSS اضافه شده به کامپوزیت، تجمع میله‌مانندی از POSS مشاهده می‌شود که ناشی از جریان برشی استفاده شده به هنگام آمیختن است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) پلی پروپیلن-وینیل POSS از تمام مقادیر POSS افزوده شده، هیچ ساختار خوشه‌ای از POSS را نشان نمی‌دهد. در نتیجه می‌توان

[۱۷]. با استفاده از اکتامتیل سیلسزکیوکسان (OMC) و اکتا فیل سیلسزکیوکسان (OPS)، رفتار تبلور و ذوب کامپوزیت POSS-PDMS مطالعه شده است [۱۸]. این کامپوزیت‌ها از راه اختلاط همراه با انحلال تهیه شده‌اند. نتایج DSC نشان می‌دهد، بلورینگی کامپوزیت OMS/PDMS کاهش یافته است در حالی که دمای ذوب کامپوزیت OPS/PDMS به مقدار درخور توجهی با افزودن ۲۰٪ وزنی OPS افزایش داشته است. OPS به عنوان عامل هسته‌زایی در تبلور PDMS عمل می‌کند. مطالعه اثر افزودن اکتاوینیل و فیل اولیگومری سیلسزکیوکسان و ذرات سیلیس روی پایداری گرمایی پلی‌دی‌متیل سیلوکسان نشان می‌دهد، ترکیب اکتاوینیل اولیگومری سیلسزکیوکسان در مقایسه با ترکیب فیلنی خواص گرمایی این لاستیک را به مقدار درخور توجهی افزایش داده است. این اختلاف ناشی از اتصال شیمیایی اکتاوینیل اولیگومری سیلسزکیوکسان به لاستیک است، در حالی که ترکیب فیل اولیگومری سیلسزکیوکسان به شکل اختلاط فیزیکی در لاستیک توزیع شده است [۱۹].

بررسی خواص کامپوزیت‌های پلیمری شامل POSS خواص مکانیکی

وجود نانوذرات POSS در ماتریس پلیمری می‌تواند بر خواص مکانیکی پلیمرها اثر بگذارد. به طور کلی می‌توان گفت، خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها تحت تأثیر عواملی مانند چگونگی توزیع POSS (نوع گروه عاملی POSS)، مقدار POSS، ریخت‌شناسی کامپوزیت و همچنین بلورینگی هستند. تأثیر چگونگی توزیع POSS بر خواص مکانیکی که به طور مستقیم به گروه‌های عاملی سطحی POSS وابسته است، در مقالات متعدد بررسی شده است. Fina و همکاران اثر سه نوع پلی‌سیلسزکیوکسان با گروه‌های عاملی متفاوت شامل وینیل، متیل و فیل را روی مدول یانگ، تنش تسلیم و ازدیاد طول تا پارگی ماتریس پلی‌پروپیلن تهیه شده به روش اختلاط مذاب بررسی کرده‌اند. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد، افزودن ترکیب وینیلی به ماتریس پلیمری، یانگ مدول، تنش تسلیم و ازدیاد طول را افزایش می‌دهد. این بهبود خواص فیزیکی به دلیل توزیع مناسب گونه وینیلی در ماتریس پلیمری است که ناشی از برهم‌کنش شیمیایی گروه وینیلی با پلی‌پروپیلن است. افزودن حدود ۵٪ وزنی متیل پلی‌سیلسزکیوکسان به پلی‌پروپیلن موجب کاهش ۱۵٪ مدول یانگ و تنش تسلیم می‌شود و اثری بر ازدیاد طول ندارد. کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت در مقایسه با پلی‌پروپیلن خالص، ناشی از وجود نواحی در ابعاد میکرو در اثر تجمع متیل پلی‌سیلسزکیوکسان است. این نواحی به شکل نقاط شکست عمل

گفت، وینیل-POSS توزیعی در ابعاد زیر میکرون در داخل ماتریس پلیمر داشته است. تصاویر SEM برای کامپوزیت پلی‌پروپیلن-فیلن-POSS، نبود تجمع POSS را در اندازه میکرو در غلظت‌های ۱/۵ و ۵٪ وزنی از POSS نشان می‌دهد [۱۵].

کامپوزیت پلی‌اتیلن پرچگالی-کوپلیمر اتیلن وینیل استات-POSS
POSS در مقادیر مختلف به ترکیب درصدی متفاوت از مخلوط پلیمری HDPE با کوپلیمر اتیلن وینیل استات (EVA) با اختلاط فیزیکی اضافه شده است. نتایج نشان می‌دهد، وجود EVA در کامپوزیت به تشکیل نواحی بلوری در مقادیر کم POSS منجر می‌شود. تصاویر TEM و SEM در نمونه‌های تهیه شده با ۱٪ وزنی POSS توزیع یکنواختی را در ماتریس پلیمری با ابعاد در حدود ۱۵۰ nm نشان می‌دهد. اما در مقدار ۵٪ وزنی از POSS تجمع ذرات اتفاق می‌افتد. تجزیه‌های گرمایی نشان می‌دهند، افزودن POSS اثری بر دمای ذوب و تخریب ماتریس پلیمری نداشته است. تجمع POSSها در غلظت‌های زیاد نشان‌دهنده محدودیت انحلال ذرات تا مقداری در حدود ۱٪ وزنی است. وجود EVA در کامپوزیت، تشکیل تجمع ذرات POSS را به دلیل ازدیاد قطبیت ماتریس پلیمری افزایش می‌دهد. این تجمع نشانگر آن است که قطبیت ماتریس پلیمری نقش زیادی در شکل کامپوزیت، حتی در سامانه‌های امتزاج ناپذیر دارد [۱۶].

نانو کامپوزیت پلی‌دی‌متیل سیلوکسان-POSS

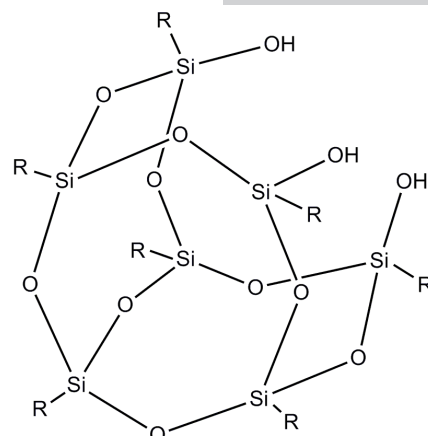
پلیمرهای پلی‌دی‌متیل سیلوکسان (PDMS) به دلیل داشتن خواص ویژه مانند پایداری گرمایی زیاد، مقاومت در دمای کم، پایداری در برابر تابش فرابنفش، دمای انتقال شیشه‌ای کم، عایق الکتریکی، مقاومت در برابر شرایط جوی، کم بودن انرژی آزاد سطحی، سمیت و واکنش‌پذیری شیمیایی کم مطالعه شده‌اند. بی‌اثر بودن شیمیایی این ترکیب، موجب استفاده از آن در صنعت خودروسازی، میکروالکترونیک، صنایع ساخت‌وساز و هوافضا شده است. به منظور تقویت خواص گرمایی و مکانیکی این ماده از ترکیبات متفاوت از جمله سیلسزکیوکسان‌های اولیگومری چندوجهی استفاده می‌شود. اثر ترکیبات مختلف POSS روی پلی‌دی‌متیل سیلوکسان مطالعه شده است. پژوهش‌ها نشان می‌دهند، اکتامتیل سیلسزکیوکسان با توجه به اندازه کوچک و سازگاری مناسب با پلی‌دی‌متیل سیلوکسان به عنوان روان‌کننده عمل می‌کند. اما اکتافیل سیلسزکیوکسان به دلیل برهم‌کنش $\pi-\pi$ بین حلقه‌های فیلن در مولکول‌های متفاوت فیلن سیلسزکیوکسان به شکل ذرات بزرگ در پلیمر تجمع می‌یابد

نانوکامپوزیت به سرعت کاهش می‌یابد. علت اصلی این پدیده، ایجاد پیوند عرضی در شبکه پلیمری است که تحرک گونه‌های واکنش‌پذیر را محدود می‌کند. بنابراین، مقدار زیادی از مونومرهای POSS نمی‌توانند پلیمر شوند و در نتیجه تجمع می‌کنند و خواص مکانیکی کامپوزیت را کاهش می‌دهند [۲۱]. این نتایج نشان می‌دهد، سازوکار تقویت حالت خمشی با سازوکار تقویت حالت فشاری کاملاً متفاوت است.

استحکام خمشی خاصیت بسیار مهمی در ترمیم‌های دندانی است. این خاصیت در واقع بازتاب قابلیت تاب آوردن مواد در برابر تنش‌های پیچیده است. خاصیت مزبور به دلیل توزیع یکنواخت نانوذرات در ماتریس پلیمری بهبود می‌یابد [۲۱]. طی چند سال گذشته، پلیمرهای برپایه متاکریلات به طور گسترده در کاشت‌های دندانی استفاده شده‌اند [۵]. این در حالی است که این کاشت‌ها دارای مشکلاتی همچون، سمیت، مقاومت کم و جمع‌شدگی حجمی در هنگام پلیمرشدن هستند. استفاده از نانوذرات POSS در این کاشت‌ها تا حد زیادی می‌تواند این مشکلات را برطرف کند. Fong و همکاران به بررسی نقش متاکریلات (MA-POSS) در خواص کامپوزیت‌های دندانی بر پایه ۲،۲-بیس[۴-(متاکروکسی پروپوکسی)-فنیل]-پروپان (Bis-GMA)-تری(اتیلن گلیکول) دی‌متاکریلات (TEG DMA) پرداخته‌اند. این پژوهش نشان می‌دهد، مقادیر کمتر از ۱۰٪ وزنی MA-POSS می‌تواند به طور شگفت‌آوری خواص مکانیکی پلیمر را بهبود بخشد. در حالی که مقادیر بیشتر آن باعث کاهش این خواص می‌شود [۲۲].

نانوکامپوزیت‌های دندانی پلی‌متیل متاکریلات بر پایه POSS، فعالیت متابولیسی بهتری نشان می‌دهند و مقدار سلول‌کافت (cytolysis) و جهش‌زایی (mutagenesis) در آن‌ها کمتر است [۲۱].

شکل‌شناسی کامپوزیت‌های پلیمر-POSS نقش مهمی در تعیین خواص مکانیکی کامپوزیت دارد. برای مثال، افزودن POSS به مخلوط پلیمری پلی(۶،۲-دی‌متیل-۴،۱-فنیلن اکسید)-پلی‌آمید ۶ (PdMPO/PA6) می‌تواند خواص مکانیکی مخلوط را با ایجاد تغییر در شکل سامانه از قطره-ماتریس به شکل پیوسته تحت تأثیر قرار دهد. کامپوزیت PdMPO/PA6/POSS با شکل به هم پیوسته در مقایسه با مخلوط پلیمری با شکل قطره-ماتریس دارای خواص مکانیکی بهتری است. هرچند که این افزایش خواص با افزایش مقدار POSS به طور پیوسته نیست. نتایج نشان می‌دهد، افزایش مقدار POSS تا حدود ۴ phr به افزایش استحکام ضربه‌ای و استحکام کششی تا مقادیر ۶۱ J/m و ۵۵/۲ MPa منجر می‌شود. تغییرات به وجود آمده در خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها به

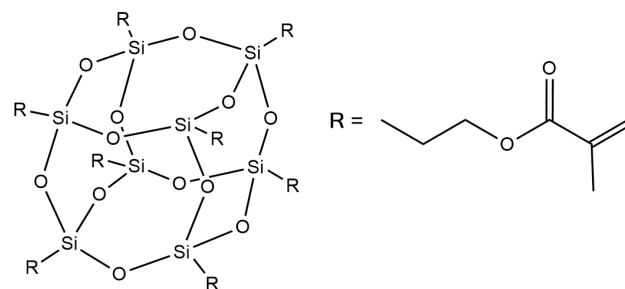


شکل ۹- ساختار تری سیلانول-POSS [۲۰].

می‌کنند. در باره گونه فنیل نیز مدول یانگ تغییر می‌کند، اما ازدیاد طول و تنش تسلیم کاهش می‌یابد [۱۵].

Wang و همکاران با استفاده از تری‌سیلانول ایزوبوتیل-POSS (شکل ۹) خواص مکانیکی پلی‌لاکتیک اسید را بهبود داده‌اند. این افزایش در بهبود خواص مکانیکی به دلیل برقراری پیوند هیدروژنی بین POSS و پلی‌لاکتیک اسید است [۲۰].

همان‌گونه که اشاره شد، مقدار POSS نقش بسیار اساسی در تعیین خواص مکانیکی کامپوزیت پلیمر-POSS دارد. به عنوان مثال، کامپوزیت‌های پلیمری حاوی POSS‌های دارای گروه عاملی متاکریلات (شکل ۱۰)، با توجه به مقدار POSS می‌توانند خواص مکانیکی را به شدت افزایش یا کاهش دهند. در مطالعه انجام شده، افزودن ۲٪ وزنی POSS باعث افزایش غیرمعمول در خواص مکانیکی می‌شود: ۱۵٪ افزایش استحکام خمشی و سختی، ۱۲٪ افزایش مقاومت فشاری و افزایش غیرمعمول در چقرمگی. با افزایش مقدار POSS تا ۵٪ وزنی، مقاومت فشاری تا ۳۱٪ افزایش می‌یابد. این افزایش در مدول تراکم به حدود ۶۸٪ می‌رسد. با وجود این، استحکام کششی از ۸۷ MPa به ۷۵ MPa کاهش می‌یابد. اگر مقدار POSS بیش از ۱۰٪ وزنی شود، خواص مکانیکی



شکل ۱۰- ساختار مولکولی POSS دارای گروه عاملی متاکریلات [۲۱].

دارد [۲۴]. وجود گروه‌هایی با پایداری گرمایی کم در ساختار POSS، مانند پلی‌اتیلن اکسید (PEO)-POSS می‌تواند به کاهش دمای تخریب نانوکامپوزیت منجر شود [۹].

همان‌گونه که گفته شد، مقدار نانوذرات POSS نیز می‌تواند اثر مستقیم بر پایداری گرمایی داشته باشد. گروه پژوهشی Zheng تأثیر مقدار POSS را بر پایداری گرمایی پلی‌اتیلن (PE) بررسی کرده‌اند [۲۵]. بررسی‌ها نشان می‌دهد، پایداری گرمایی کامپوزیت‌های POSS-PE بهبود می‌یابد (دمای شروع تخریب بیشتر می‌شود). این افزایش در دمای شروع تخریب زیر جو نیتروژن می‌تواند ناشی از اتصال عرضی زنجیرهای قطع شده پلی‌اتیلن و هسته سیلیکونی POSS باشد. براساس تجزیه گرموزن‌سنجی (TGA)، پایداری اکسایشی گرمایی نانوکامپوزیت‌های POSS-PE به شدت بهبود می‌یابد. این بهبود ناشی از تشکیل لایه‌ای از سیلیکا روی سطح پلیمر مذاب در مجاورت اکسیژن است. این لایه مانند سد از تخریب پلیمر جلوگیری می‌کند.

Huang و همکاران نانوکامپوزیت‌های پلی‌ایمیدی-POSS را بررسی کرده‌اند [۲۶]. نتایج نشان می‌دهد، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلی‌ایمیدی به دلیل افزایش چگالی شبکه‌ای شدن به مقدار درخور توجهی افزایش می‌یابد. در واقع ایجاد پیوند کووالانسی قوی بین پلی‌ایمید و POSS به بهبود خواص گرمایی منجر می‌شود.

دمای انتقال شیشه‌ای

با توجه به این که وجود نانوذرات POSS در ماتریس پلیمری می‌تواند مقدار تحرک و جابه‌جایی پلیمرهایی را تغییر دهد که در مجاورت ذرات قرار دارند، دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) کامپوزیت پلیمری نیز دست‌خوش تغییر می‌شود. مقدار تغییر در Tg به عوامل متعددی مانند گروه‌های عاملی POSS، مقدار POSS و بلورینگی پلیمر وابسته است.

برای بررسی مقدار تأثیر برهم‌کنش‌های نانوذرات-پلیمر روی Tg، اثر سه نوع POSS با گروه عاملی متفاوت شامل ایزوبوتیل (iBu)، سیکلوفنیل (Cp) و سیکلوهگزیل (Cy) روی رفتار گرانتروکشان خطی پلی‌استیرن مطالعه شده است [۲۷]. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد، افزایش مقدار POSS-iBu به ماتریس پلیمری، دمای انتقال شیشه‌ای را کاهش می‌دهد. در حالی که ازدیاد مقدار POSS-Cp موجب افزایش این دما می‌شود. در کامپوزیت PS/Cy-POSS با افزودن مقدار مشخصی نانوذره ابتدا Tg کاهش و سپس با افزایش مقدار آن افزایش می‌یابد. وابستگی مقدار Tg به نوع گروه‌های

دلیل تفاوت در شکل آن‌هاست.

تغییر در بلورینگی عامل دیگری است که با افزودن نانوذرات POSS به ماتریس پلیمری ایجاد شده و می‌تواند خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها را تحت تأثیر قرار دهد. با توجه به اینکه خواص مکانیکی پلی‌اتیلن به درجه بلورینگی آن وابسته است، بنابراین انتظار می‌رود، با افزودن POSS به پلی‌اتیلن مدول یانگ کاهش یابد. زیرا، گروه‌های جانبی POSS اثر زیادی بر تغییر کاهش بلورینگی پلی‌اتیلن دارند. پژوهش‌ها نشان می‌دهند، کاهش بلورینگی پلی‌اتیلن به دلیل وجود POSS از ۵۹٪ به ۳۹٪، تغییری در خواص کششی ایجاد نمی‌کند. وجود نانوذرات POSS به بهبود خواص مکانیکی پلی‌اتیلن منجر می‌شود که ناشی از کاهش بلورینگی پلی‌اتیلن است.

پایداری گرمایی

از مواردی که همیشه کاربرد پلیمرها را در شرایط مختلف با محدودیت مواجه می‌کند، پایداری گرمایی کم این مواد است. افزودن نانوذرات POSS به ماتریس پلیمری می‌تواند به بهبود پایداری گرمایی کامپوزیت حاصل منجر شود که این موضوع به دلیل ساختار صلب قفسی POSS است. پایداری گرمایی کامپوزیت‌های پلیمر-POSS به سه عامل زیر بستگی دارد:

۱- برهم‌کنش‌های پلیمر POSS.

۲- مقدار POSS و

۳- شبکه‌ای شدن.

اثر برهم‌کنش پلیمر-POSS با افزودن سه نوع POSS متفاوت به ماتریس پلیمری پلی‌اکسی متیلن (POM) بررسی شده است [۲۳]. گلیسیدیل اتیل (GE)، آمینوپروپیل ایزوبوتیل (apib) و پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)-POSS ترکیبات استفاده شده در این مطالعه بودند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، از میان سه نوع POSS استفاده شده، فقط apib-POSS روی پایداری گرمایی کامپوزیت حاصل اثرگذار است. این اثرگذاری ناشی از توزیع مناسب POSS در ماتریس پلیمری است که می‌تواند شبکه پلیمر-پرکننده مستحکمی به وجود آورد.

کامپوزیت‌های اپوکسی-POSS نیز پایداری گرمایی خوبی را به نمایش می‌گذارند [۲۴]. گروه‌های عاملی POSS نقش مهمی در بهبود پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی دارند. به عنوان مثال، نانوکامپوزیت اپوکسی-اکتاآمینوفنیل POSS (OAPPOSS/epoxy) به دلیل وجود گروه‌های آمینی و تشکیل ساختار بافته شده (tether) با ماتریس اپوکسی، تفاوت شگرفی در خواص گرمایی با نانوکامپوزیت اپوکسی-کتانیتروفنیل POSS (OnpPOSS/epoxy)

از تصاویر SEM، حدود ۹۵۰ حفره بر میلی‌متر مربع با ابعادی در حدود ۱ μm تا ۱۵ μm محاسبه شده‌اند [۲۸]. گروه‌های پژوهشی دیگری نیز سامانه رهایش کنترل‌شده دارو را با استفاده از پوشش زیست‌تخریب‌پذیر حاصل از هیبرید نانو ساختار پلی‌یورتان مطالعه کرده‌اند. این پلی‌یورتان‌های گرمانرم اولیگومری سیلسزکیوکسیان دارای بخش سخت معدنی POSS و بخش نرم زیست‌تخریب‌پذیر پلیمر قطعه‌ای پلی‌لاکتید-کاپرولاکتان هستند. در این کامپوزیت‌ها، نانوذرات به طور کووالانسی به پلی‌اتیلن گلیکول متصل شده‌اند. در این نانوکامپوزیت‌ها، ذرات POSS همانند اتصال دهنده‌های عرضی فیزیکی عمل کرده و ساختار شبکه‌ای برای نگه‌داشتن دارو فراهم می‌کنند. در حالی که بخش گرمانرم پلی‌یورتانی، بر اساس سازوکار نفوذ، سرعت رهایش دارو را کنترل می‌کند. در سامانه کامپوزیتی، رهایش دارو از نصف روز به ۹۰ روز تغییر می‌کند. نتایج نشان می‌دهد، در این پلی‌یورتان‌های هیبریدی، سرعت رهایش دارو بر اساس تغییر در دمای انتقال شیشه‌ای و همچنین سرعت تخریب پلیمر، قابل کنترل است [۹].

زیست‌سازگاری ذرات POSS، که ناشی از ماهیت بی‌اثر این ترکیبات و همچنین واکنش التهابی کم آن‌هاست، نقش این ترکیبات را در نانوداروها بسیار پررنگ کرده است [۵]. Knight و همکاران تخریب درون‌تنی پلی‌استر پلی‌یورتان‌های شبکه‌ای شده به ذرات POSS را در بازه زمانی شش‌ماهه بررسی کرده‌اند [۲۹]. مطالعات این گروه نشان می‌دهد، این نانوکامپوزیت هیچ‌گونه واکنش التهابی مزمن حاد در طول ۳ هفته نشان نمی‌دهد. بنابراین، کامپوزیت مزبور می‌تواند به عنوان ماده زیست‌سازگار رفتار کند. کوپلیمر کردن ذرات POSS با پلی‌(کربنات اوره) یورتان (POSS-PCU) نانوکامپوزیت‌هایی را تولید می‌کند که می‌توانند به عنوان کاشتنی‌های عروقی استفاده شوند [۳۰].

نتیجه‌گیری

ذرات POSS به دلیل دارا بودن ابعاد نانو و امکان تغییر در گروه‌های عاملی متصل به رأس‌های آن‌ها، در زمینه‌های مختلف علمی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ذرات به دلیل ساختار قفسی شکل صلب هستند و اندازه‌ای در حدود ۱ nm تا ۳ nm دارند. استفاده از این مواد در ماتریس‌های پلیمری به تولید کامپوزیت‌هایی با خواص منحصر به فرد منجر می‌شود که در مواد هیبریدی متداول قابل مشاهده نیست. در این مقاله، ضمن بررسی کامپوزیت‌های

عاملی موجود در نانوذرات POSS، به دلیل رقابتی است که میان آثار ناشی از برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی و آثار ناشی از حجم آزاد اضافی، به وجود می‌آید. از منظر معماری مولکولی، POSS های پیوندیافته به زنجیرهای پلیمری می‌توانند مانند شاخه‌های با طول کوتاه رفتار کنند، توپولوژی زنجیر پلیمری را تغییر دهند و حجم آزاد اضافی ایجاد کنند. افزون بر این، ذرات مزبور مانند یک گروه عاملی، باعث ایجاد برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی جدید مابین ذرات POSS-POSS و ماتریس پلیمر-POSS می‌شوند. تحلیل معادله WLF (Williams-Landel-Ferry) و همچنین بررسی رفتار رئولوژیکی کوپلیمرها در ناحیه پایانی، نشانگر وجود این آثار است [۲۷]. مدول ناحیه مسطح لاستیکی به آثار ناشی از تغییرات ایجاد شده در توپولوژی زنجیرها و برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی وابسته است. بر اساس نظریه‌های مختلف، مانند نظریه حرکت‌های مارگونه (reptation tube theory) وجود نانوذرات POSS در ماتریس پلیمری، باعث ایجاد تغییر در توپولوژی میکروسکوپی زنجیرها می‌شود. این تغییر، کم‌شدن چگالی درهم‌تنیدگی هیبریدهای پلیمر-POSS و در نتیجه کاهش مدول ناحیه مسطح لاستیکی را به همراه دارد. از سوی دیگر، همان‌گونه که گفته شد، وجود نانوذرات می‌تواند برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی جدیدی ایجاد کند. اگر برهم‌کنش‌های ایجاد شده به اندازه کافی قوی باشند، می‌توانند بر آثار ناشی از تغییر توپولوژی غلبه کنند و مدول ناحیه مسطح لاستیکی را افزایش دهند. بنابراین، با توجه به اینکه کدام یک از آثار ایجاد شده بر اثر افزودن نانوذرات POSS به ماتریس پلیمری بتوانند غالب باشند، دمای انتقال شیشه‌ای تغییر می‌کند.

بررسی خواص مرتبط با کاربردهای زیستی

ساختار و خواص منحصر به فرد ذرات POSS، باعث کاربرد گسترده این مواد در پلیمرهای با کاربرد زیستی و پزشکی مانند کامپوزیت‌های دندان‌دانی، سامانه‌های رهایش دارو و مهندسی بافت شده است [۵، ۲۱]. Wang و همکاران تغییرات خواص پلی‌استر یورتان را در اثر افزودن POSS مطالعه کرده‌اند. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد، در پلیمر هیبریدی پلی‌یورتان-POSS استحکام مکانیکی و پایداری گرمایی افزایش یافته است. از ویژگی‌های جذاب این پلیمر جدید، تشکیل ماتریس متخلخل در زمان قالب‌گیری به شکل فیلم نازک است که این پلیمر را برای استفاده در مهندسی بافت بسیار جذاب می‌کند. تجزیه و تحلیل‌های انجام شده، زیست‌سازگاری پلیمر به دست آمده را تأیید می‌کنند. پلیمر پلی‌یورتان-POSS ساختار متخلخل با حفره‌های باز و کانال‌های بین حفره‌ای است. با استفاده

فازهای غنی از POSS و غنی از پلیمر نمی‌توانند کامپوزیت را تقویت کنند که به کاهش خواص مکانیکی منجر می‌شود. نانوکامپوزیت‌های حاوی POSS در زمینه‌های بسیار متنوعی کاربرد دارند. این مواد در گرمانرم‌ها، گرماسخت‌ها، مواد بسته‌بندی، زیست‌داروها، اصلاح‌کننده‌های سطحی، مواد ضدآتش، پایه کاتالیزورها، پوشش‌ها، غشاهای پیش‌ماده‌های سرامیکی و جاذب‌ها استفاده می‌شوند. با وجود تمام این کاربردهای تجاری، استفاده از این مواد در مقیاس صنعتی به دلیل گرانی نانوذرات POSS همچنان با محدودیت‌های اساسی روبه‌روست.

پلیمری شامل نانوذرات POSS به بررسی نقش این نانوذرات در بهبود خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و دمای انتقال شیشه‌ای پرداخته شد. گروه‌های عاملی که روی رأس POSS قرار می‌گیرند، نقش اساسی در کنترل خواص کامپوزیت‌ها دارند. اختلاط فیزیکی ذرات POSS با ماتریس پلیمری به طور عمده به برهم‌کنش‌های مناسب میان گروه‌های عاملی POSS و پلیمر وابسته است. اگر برهم‌کنش‌های مناسب میان نانوذرات و ماتریس وجود داشته باشد، ذرات می‌توانند به طور یکنواخت در کل ماتریس پخش شوند. توزیع یکنواخت می‌تواند خواص فیزیکی را بهبود بخشد. عدم توزیع یکنواخت سبب جدایی فاز در بستر کامپوزیت شده و

مراجع

- Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., and Wypych F., Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities, *Mat. Res.*, **12**, 1-39, 2009.
- Zhongyou H., Yukun X., and Kwon Y., Thermal Stability and Ablation Behavior of Modified Polydimethylsiloxane-Based Polyurethane Composites Reinforced with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **16**, 1928-1933, 2016.
- Kuo S.W. and Chang F.C., POSS Related Polymer Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1649-1696, 2011.
- Qi Z., Zhang W., He X., and Yang R., High-efficiency Flame Retardancy of Epoxy Resin Composites with Perfect T8 Caged Phosphorus Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (P-POSSs), *Compos. Sci. Technol.*, **127**, 8-19, 2016.
- Wu J. and Mather P.T., POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications, *Polym. Rev.*, **49**, 25-63, 2009.
- Fu B.X., Lee A., and Haddad T.S., Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymers Modified with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, *Macromolecules*, **37**, 5211-5218, 2004.
- Drazkowski D.B., Lee A., and Haddad T.S., Morphology and Phase Transitions in Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer Grafted with Isobutyl-Substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, *Macromolecules*, **40**, 2798-2805, 2007.
- Drazkowski D.B., Lee A., Haddad T.S., and Cookson D.J., Chemical Substituent Effects on Morphological Transitions in Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer Grafted with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, *Macromolecules*, **39**, 1854-1863, 2006.
- Haddad T.S. and Lichtenhan J.D., Hybrid Organic-Inorganic Thermoplastics: Styryl-Based Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Polymers, *Macromolecules*, **29**, 7302-7304, 1996.
- Pyun J., Matyjaszewski K., Wu J., Kim G.M., Chun S.B., and Mather P.T., ABA Triblock Copolymers Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Pendant Groups: Synthesis and Unique Properties, *Polymer*, **44**, 2739-2750, 2003.
- Xu H., Yang B., Wang J., Guang S., and Li C., Preparation, Tg Improvement, and Thermal Stability Enhancement Mechanism of Soluble Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites by Incorporating Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **45**, 5308-5317, 2007.
- Hirai T., Leolukman M., Jin S., Goseki R., Ishida Y., Kakimoto M.A., Hayakawa T., Ree M., and Gopalan P., Hierarchical Self-Assembled Structures from POSS-Containing Block Copolymers Synthesized by Living Anionic Polymerization, *Macromolecules*, **42**, 8835-8843, 2009.
- Madbouly S.A. and Otaigbe J.U., Recent Advances in Synthesis, Characterization and Rheological Properties of Polyurethanes and POSS/Polyurethane Nanocomposites Dispersions and Films, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 1283-1332, 2009.
- Wu J., Wu Z.L., Yang H., and Zheng Q., Crosslinking of Low Density Polyethylene with Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as the Crosslinker, *RSC Adv.*, **4**, 44030-44038, 2014.
- Fina A., Tabuani D., and Camino G., Polypropylene-Polysilsesquioxane Blends, *Eur. Polym. J.*, **46**, 14-23, 2010.

16. Scapini P., Figueroa C.A., Amorim C.L.G., Machado G., Mauler R.S., Crespo J.S., and Oliveira R.V.B., Thermal and Morphological Properties of High-density Polyethylene/ Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Composites with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanostructure, *Polym. Int.*, **59**, 175-180, 2010.
17. 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.
18. Zhang D., Shi Y., Liu Y., and Huang G., Influences of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSSs) Containing Different Functional Groups on Crystallization and Melting Behaviors of POSS/Polydimethylsiloxane Rubber Composites, *RSC Adv.*, **4**, 41364-41370, 2014.
19. Yang D., Zhang W., Yao R., and Jiang B., Thermal Stability Enhancement Mechanism of Poly(dimethylsiloxane) Composite by Incorporating Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, *Polym. Degrad. Stabil.*, **98**, 109-114, 2013.
20. Wang X., Xuan S., Song L., Yang H., Lu H., and Hu Y., Synergistic Effect of POSS on Mechanical Properties, Flammability, and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Polylactide Composites, *J. Macromol. Sci., B*, **51**, 255-268, 2012.
21. Wu X., Sun Y., Xie W., Liu Y., and Song X., Development of Novel Dental Nanocomposites Reinforced with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS), *Dent. Mater.*, **26**, 456-462, 2010.
22. Fong H., Dickens S.H., and Flaim G.M., Evaluation of Dental Restorative Composites Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Methacrylate, *Dent. Mater.*, **21**, 520-529, 2005.
23. Sánchez-Soto M., Illescas S., Milliman H., Schiraldi D.A., and Arostegui A., Morphology and Thermomechanical Properties of Melt-Mixed Polyoxymethylene/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, **295**, 846-858, 2010.
24. Ni Y., Zheng S., and Nie K., Morphology and Thermal Properties of Inorganic-Organic Hybrids Involving Epoxy Resin and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, *Polymer*, **45**, 5557-5568, 2004.
25. Zheng L., Farris R.J., and Coughlin E.B., Synthesis of Polyethylene Hybrid Copolymers Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Prepared with Ring-Opening Metathesis Copolymerization, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **39**, 2920-2928, 2001.
26. Huang J.C., He C.B., Xiao Y., Mya K.Y., Dai J., and Siow Y.P., Polyimide/POSS Nanocomposites: Interfacial Interaction, Thermal Properties and Mechanical Properties, *Polymer*, **44**, 4491-4499, 2003.
27. Wu J., Haddad T.S., and Mather P.T., Vertex Group Effects in Entangled Polystyrene-Polyhedral Oligosilsesquioxane (POSS) Copolymers, *Macromolecules*, **42**, 1142-1152, 2009.
28. Guo Y.-L., Wang W., and Otaigbe J.U., Biocompatibility of Synthetic Poly(ester urethane)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Matrices with Embryonic Stem Cell Proliferation and Differentiation, *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, **4**, 553-564, 2010.
29. Knight P.T., Kirk J.T., Anderson J.M., and Mather P.T., In Vivo Kinetic Degradation Analysis and Biocompatibility of Aliphatic Polyester Polyurethanes, *J. Biomed. Mater. Res.*, **94A**, 333-343, 2010.
30. Ghanbari H., Cousins B.G., and Seifalian A.M., A Nanocage for Nanomedicine: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS), *Macromol. Rapid Commun.*, **32**, 1032-1046, 2011.