

Effect of silica nanoparticles on the crystallinity of HDPE-based nanocomposites

Saeideh Hojatzadeh, Farshad Rahimpour*, and Esmail Sharifzadeh*

Chemical Engineering Department, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Razi University, Kermanshah 67144-14971, Iran.

Abstract

Today, one of the most widely used thermoplastic polymers in the world is polyethylene, which is used in various industries. Polyethylene has many applications due to its unique properties such as low cost of production and very good processability. But on the other hand, the weakness of this polymer in mechanical properties compared to metals has led to the use of additives such as various nanoparticles to improve it in most cases. Therefore, in recent years, the development of various nanocomposites based on polyethylene has become important. One of the common nanoparticles in the field of polymer nanocomposites is silica, which special features such as easy access, low toxicity, and high surface area and molecular stability have made this nanoparticle a suitable option for improvement the physical and mechanical properties of polymers. Also, in some cases, in order to solve the problem of the improper dispersion of these nanoparticles and agglomeration, the surface modification of these mineral materials by different methods has been the focus of researchers. In the recent studies, the use of pure and surface-modified silica nanoparticles in thermoplastic matrix, including polyethylene, has been reported to improvement the physical and mechanical properties of the polymer. In this paper, a review of the effect of the presence of pure silica nanoparticle and its surface-modified types on the crystallinity of nanocomposite based on various types of polyethylene is done.

Keywords: Silica; Surface Modification; Polyethylene; Crystallinity; Nanocomposite

* Corresponding authors: Tel.: +988334343345; Fax: +988334343321
Email: f_rahimpour@razi.ac.ir; f_rahimpour65@yahoo.com (F. Rahimpour); ORCID: 0000-0002-8564-9436
e.sharifzadeh@razi.ac.ir (E. Sharifzadeh); ORCID: 0000-0002-6321-8547

مروری بر اثر نانوذرات سیلیکا بر بلورینگی نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی پلی‌اتیلن

سعیده حجت‌زاده، فرشاد رحیم‌پور*، اسماعیل شریف‌زاده*

کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، بخش مهندسی شیمی، صندوق پستی ۶۷۱۴۴-۱۴۹۷۱



چکیده

امروزه یکی از پرمصرف‌ترین پلیمرهای گرمانرم دنیا، انواع پلی‌اتیلن است که در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاربردهای متعدد پلی‌اتیلن به علت خواص منحصر به فرد آن مانند هزینه‌ی به صرفه‌ی تولید و فرآیندپذیری بسیار خوب است. اما از سویی دیگر ضعف این پلیمر در خواص مکانیکی در مقایسه با فلزات موجب شده که در بیشتر موارد برای بهبود آن از مواد افزودنی همچون نانوذرات مختلف بهره گرفته شود. به همین دلیل در سال‌های اخیر توسعه‌ی نانوکامپوزیت‌های مختلف بر پایه‌ی پلی‌اتیلن اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است. یکی از نانوذرات معمول در حوزه‌ی نانوکامپوزیت‌های پلیمری، سیلیکا می‌باشد که ویژگی‌های خاصی از جمله دسترسی آسان، سمیت پایین و مساحت سطح و ثبات ملکولی بالا این دسته از نانوذرات را به عنوان گزینه‌ی مناسبی برای تقویت خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها مطرح کرده است. همچنین در برخی موارد به منظور برطرف نمودن مشکل پراکنش نامطلوب نانوذرات و تشکیل کلوخه، اصلاح سطح این مواد معدنی به روش‌های مختلف مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. با توجه به سازگاری نانوذرات سیلیکا با ماتریس‌های گرمانرم از جمله پلی‌اتیلن، در مطالعات انجام گرفته بر نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن، استفاده از این نانوذره گزارش شده که سبب تقویت خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر شده است. در این مقاله، مروری بر اثر حضور نانوذره‌ی سیلیکا خالص و انواع اصلاح سطح شده‌ی آن بر خاصیت بلورینگی نانوکامپوزیت بر پایه‌ی انواع پلی‌اتیلن در مطالعات مختلف انجام می‌گیرد.

واژگان کلیدی: سیلیکا- اصلاح سطحی- پلی‌اتیلن- بلورینگی- نانوکامپوزیت

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

فرشاد رحیم‌پور f_rahimpour65@yahoo.com rahimpour@razi.ac.ir ;

اسماعیل شریف‌زاده e.sharifzadeh@razi.ac.ir

پلی اتیلن‌ها که کاربرد گسترده‌ای در صنعت پلیمر دارند به دلیل خواصی مانند فرآیندپذیری خوب و هزینه‌ی تولید پایین در بسیاری از زمینه‌ها مانند کشاورزی، خودروسازی، بسته‌بندی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. اگرچه این نوع پلیمر نیز مانند سایر مواد پلیمری دارای خواص منحصر به فردی است، اما دارای معایب قابل توجهی از جمله خواص مکانیکی ضعیف در مقایسه با فلزات می‌باشد که کاربرد آن‌را در برخی موارد محدود می‌کند [۲]. به همین دلیل برای جبران این ضعف معمولاً از نانوذرات و مواد افزودنی در ساختار پلی اتیلن استفاده می‌شود. از سویی دیگر مبحث بلورینگی در پلیمرها همواره به‌عنوان زمینه‌ی مهمی در تحقیقات مطرح بوده و می‌توان گفت یکی از مهمترین پارامترهایی که خواص فیزیکی/مکانیکی پلیمرهای نیمه‌کریستالی همچون پلی اتیلن را تعیین کرده و بر عملکرد آن‌ها تأثیر می‌گذارد، حضور بلورهایی در ساختار پلیمر است که طی فرایند تبلور از حالت مذاب تشکیل شده‌اند [۳]. تا کنون مطالعات بسیاری به اثر حضور نانوذرات در ماتریس پلیمرهای مختلف در بررسی خواص نانوکامپوزیت پرداخته‌اند. با توجه به اهمیت ویژه‌ی خاصیت بلورینگی و اثر آن بر سایر خواص مکانیکی پلیمرها، این مطالعه به مروری بر پژوهش‌های انجام گرفته در این زمینه و به‌صورت خاص تأثیر نانوذره‌ی سیلیکا بر بلورینگی نانوکامپوزیت بر پایه‌ی انواع پلی اتیلن می‌پردازد.

نانوکامپوزیت‌ها

در سال‌های اخیر نانوفناوری رشد قابل توجهی داشته و در بخش‌های مختلفی همچون زیست‌پزشکی، سنسورها، تقویت سامانه‌های پلیمری و... وارد شده است. در حال حاضر نانوذرات مختلف به‌دلیل ساختارهای منحصر به‌فردشان، محدوده‌ی عظیمی از کاربردها را شامل می‌شوند [۴]. در همین راستا محققان بسیاری در پژوهش‌های خود به بررسی ویژگی‌های این ترکیبات در حوزه‌های مختلف پرداخته‌اند. در حوزه‌ی سامانه‌های پلیمری، نانوکامپوزیت‌های پلیمری که برخلاف میکروکامپوزیت‌ها اغلب سامانه‌های چند فازی هستند به‌عنوان یکی از پایه‌های علم نانو مطرح می‌شوند که مورد توجه پژوهشگران این حوزه قرار گرفته‌اند. نانوذرات به‌واسطه‌ی اندازه‌ی کوچکی که دارند از نسبت سطح به حجم بالایی برخوردار بوده که منجر به افزایش سطح تماس بین ماتریس پلیمر و نانوذره می‌شود. علاوه بر این انتخاب نانوذرات

مناسب می‌تواند منجر به تشکیل ناحیه‌ی بین فازی مستحکم با ماتریس اطراف آن شود. اگرچه که اندازه‌ی ناحیه بین فازی^۱ پلیمر/ذره در کامپوزیت‌های پلیمری معمول در برابر تقویت‌کننده‌های با اندازه‌ی ماکرو یا میکرو و تأثیرات این ناحیه بر رفتار سامانه قابل چشم‌پوشی است، اما اثرات این ناحیه را در نانو کامپوزیت‌های پلیمری نمی‌توان نادیده گرفت [۵]. به همین دلیل زمانی که حجم کافی از نانوذره در سامانه موجود باشد، ناحیه‌ی بین فازی در نانو کامپوزیت اهمیت بیشتری پیدا می‌کند به نحوی که این ناحیه می‌تواند تأثیرات چشمگیری بر خواص سامانه بگذارد که در سایر اجزای سامانه به تنهایی وجود ندارد [۶, ۷].

بنابراین می‌توان گفت بر اساس ویژگی‌های متنوع نانوذرات مختلف، افزودن آن‌ها به ماتریس پلیمر حتی در مقادیر کم می‌تواند بهبود قابل توجهی در خواص فیزیکی / مکانیکی کامپوزیت‌ها از جمله مدول کششی، مقاومت کششی، مقاومت ضربه، خواص حرارتی، مقاومت نفوذ، بلورینگی و... را در پی داشته باشد [۸, ۹].

بلورینگی در نانو کامپوزیت‌ها

بر اساس نظریه‌های مختلفی همچون زنجیر تاخورد، میسل‌های حاشیه‌ای و... نانوذرات با ورود به ساختارهای پلیمری می‌توانند به‌عنوان عامل هسته‌گذاری در بلورینگی القایی^۲ عمل کرده و نحوه‌ی چینش زنجیره‌های پلیمری در ساختار بلوری را تغییر دهند [۱۰, ۱۱]. بنابراین با توجه به پیچیدگی‌های خاص فرآیند تبلور در پلیمرهای نیمه‌بلوری، این پدیده ترمودینامیکی می‌تواند در حضور نانوذرات به‌عنوان عوامل هسته‌زا پیچیده‌تر شود [۱۲]. تا کنون انواع گسترده‌ای از نانوذرات در ماتریس انواع پلی‌اتیلن استفاده شده و تأثیر آن‌ها بر خواص مختلف نانو کامپوزیت‌ها از جمله بلورینگی توسط پژوهشگران بسیاری مورد بررسی قرار گرفته که در ادامه به مرور آن‌ها پرداخته می‌شود.

نانوذره سیلیکا و روش‌های سنتز

نانوذرات سیلیکا معمولاً دارای ساختاری آمورف و متخلخل هستند که در برخی موارد امکان دستیابی به ساختار کریستالی آن‌ها فراهم می‌شود. این ذرات دارای مساحت سطح و ثبات ملکولی بالایی بوده و بهترین شکل برای آن‌ها شکل کروی می‌باشد. این نانوذرات به دلیل سمیت پایین، پایداری شیمیایی، زیست‌سازگاری بالا، در دسترس بودن و

^۱ Interphase

^۲ Induced crystallinity

توانایی بالا در برقراری پیوند با گستره‌ای از ملکول‌ها و پلیمرهای مختلف به‌عنوان پایه‌ای برای تحقیقات در زمینه‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳].

در حالت کلی دو تکنیک بالا به پایین^۳ و پایین به بالا^۴ برای تولید نانوذرات مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد که مورد اول مبتنی بر شکستن، ریز کردن یا برش دادن قطعات بزرگ یک ماده و تبدیل آن به ذراتی در ابعاد نانو می‌باشد. اما در تکنیک دوم که به عنوان تکنیک شیمیایی نیز شناخته می‌شود، ساختار اتمی ماده از ابتدا با یک هسته‌ی کوچک شروع شده و با تجمع اتم‌ها و تحت شرایط خاص تشکیل می‌شود [۱۴, ۱۵]. بر اساس آنچه که در پژوهش‌های انجام گرفته در زمینه‌ی سنتز نانوذرات سیلیکا مشاهده می‌شود، روش‌های موجود مشتقی از دو تکنیک فوق می‌باشند که می‌توان آن‌ها را در چند دسته‌ی میکرومولسیون معکوس^۵، سنتز شعله^۶ و سل-ژل تقسیم‌بندی کرد.

در روش میکرومولسیون معکوس ملکول‌های سورفکتانت که در حلال آلی حل شده‌اند موجب تشکیل میسل‌های کروی شده و در حضور آب، گروه‌های سر قطبی آن‌ها را به سمت تشکیل ریزحفره‌های حاوی آب که میسل‌های معکوس نامیده می‌شوند سوق می‌دهند. در ادامه با افزودن کنترل شده‌ی آلکوکساید‌های سیلیکا و کاتالیست به محیط حاوی میسل‌های معکوس می‌توان نانوذرات سیلیکا را درون ریزحفره‌ها ایجاد و رشد داد [۱۶]. مهمترین مشکل این روش هزینه‌ی بالا و جداسازی سورفکتانت‌ها از محصول نهایی می‌باشد. اما با این وجود استفاده از آن در پوشش‌دهی نانوذرات با گروه‌های عاملی متفاوت با توجه به مقاصد مدنظر نتایج موفقیت‌آمیزی را به دست داده است [۱۷]. روش دیگر تولید نانوذرات سیلیکا که سنتز شعله یا تراکم بخار شیمیایی^۷ نامیده می‌شود، بر مبنای تخریب پیش‌سازهای فلز-آلی در دمای بالا و در معرض شعله می‌باشد که کنترل اندازه ذرات، ترکیب فازی و مورفولوژی در آن دشوار بوده و بیشتر برای تولید تجاری نانوذرات سیلیکا به شکل پودر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴].

^۳ Top-down

^۴ Bottom-up

^۵ Reverse microemulsion

^۶ Flame synthesis

^۷ Chemical vapor condensation

روش دیگری که پیش از این اشاره شد، فرایند سل-ژل می‌باشد که به دلیل کنترل راحتتر اندازه و مورفولوژی ذرات سنتز شده با تغییر پارامترهای واکنش، به طور معمول در پژوهش‌ها برای تولید نانوذرات سیلیکا خالص مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۸، ۱۹]. در این روش ذرات سیلیکا با پراکنش ذرات یک اندازه^۸ را می‌توان با هیدرولیز آلکوکسی‌سیلان‌ها مانند تری‌اتیل ارتوسیلیکات^۹ و تراکم در مخلوطی از الکل (اتانول)، آب و آمونیاک (به‌عنوان کاتالیزور) تهیه کرد. هیدرولیز و تراکم کنترل شده‌ی TEOS در محلول الکل رقیق با استفاده از تکنیک رسوب ناپیوسته^{۱۰} انجام گرفته و منجر به تشکیل ذرات ریز سیلیکا^{۱۱} خواهد شد [۲۰، ۲۱].

اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا

نانوذرات مختلف معمولاً با توجه به ساختار سطحی ویژه‌ای که دارند زمانی که در ماتریس یک پلیمر قرار می‌گیرند به صورت تجمعی توزیع شده و پخش مناسبی را به دست نمی‌دهند؛ که این نقص می‌تواند ناشی از عواملی همچون برقراری پیوند هیدروژنی بین نانوذرات، نیروهای جاذبه‌ی الکترواستاتیک بین آن‌ها و یا انتقال بار بین اتم‌های آن‌ها باشد. به همین دلیل برای دستیابی به نانوذراتی با پخش مناسب و درعین حال با اندازه‌های ریز و توزیع اندازه ذرات یکنواخت روش‌های مختلف اصلاح سطح مورد استفاده قرار می‌گیرند. این روش‌ها به صورت کلی به دو دسته‌ی فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند. روش‌های فیزیکی شامل تکنیک‌هایی هستند که در آن‌ها از عوامل اصلاح‌کننده‌های سطحی استفاده نمی‌شود. یکی از این روش‌ها اصلاح با تابش است که در آن با استفاده از تابش یونی با انرژی بسیار بالا نقاط فعالی بر روی سطح نانوذرات تولید شده و سازگاری آن‌ها با ماده‌ی پلیمری افزایش می‌دهند. در روش اولتراسونیک، دما و فشار بالا و امواج با قدرتی که ایجاد می‌شوند موجب تضعیف انرژی زیاد بین نانوذرات و جلوگیری از تجمع و بهم پیوستگی آن‌ها می‌شوند. روش دیگری که در دسته‌ی روش‌های فیزیکی تقسیم‌بندی می‌شود روش پلاسماست که در خلأ انجام می‌گیرد و برتری‌هایی از جمله تغییر خواص لایه‌ی نازکی از سطح نانوذرات و حفظ سایر خصوصیات همچون اندازه ذرات و توزیع آن و همچنین انرژی کم مورد نیاز برای این فرایند نسبت به روش‌های قبلی دارد.

^۸ Monodisperse

^۹ TEOS

^{۱۰} Batch precipitation technique

^{۱۱} SiO₂

در مقابل روش های فیزیکی، روش های شیمیایی تکنیک هایی هستند که ساختار و حالت سطح نانوذرات با استفاده از یک واکنش یا جذب شیمیایی بین سطح نانوذرات و یک عامل دیگر تغییر می کند. این روش ها به دلیل کنترل بهتر شرایط جهت دستیابی به نتیجه ی مورد نظر معمولاً بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند. واکنش استری شدن که به واکنش اکسیدهای فلزی با الکل ها گفته می شود نوعی از روش های شیمیایی اصلاح سطح نانوذرات است که مهمترین جنبه ی آن تغییر سطح آب دوست و چربی گریز نانوذرات به سطح آب گریز و چربی دوست است که در سازگار کردن با ماتریس پلیمری تغییری کاربردی است. در روشی دیگر از سورفکتانت ها برای اصلاح سطح نانوذرات استفاده می شود. این مواد شامل دو بخش گروه های چربی دوست با تمایل به مواد آلی و گروه های آب دوست با تمایل به مواد معدنی می باشند. بنابراین ساختار این مواد به گونه ایست که گروه های آب دوست آن ها بر سطح نانوذرات معدنی نشسته و آن ها را تبدیل به عوامل سازگار با ماتریس آلی پلیمری کرده و در نتیجه موجب توزیع مناسب نانوذرات در پلیمر می شوند [۲۲]. استفاده از عوامل جفت کننده روش دیگری است که با توجه به ساختار آمفوتریک آن ها برای اصلاح سطح نانوذرات مورد استفاده قرار می گیرد. یک قسمت این ملکول ها می تواند با گروه های عاملی سطح نانوذره واکنش داده و یک پیوند شیمیایی قوی ایجاد کند و قسمت دیگر آن وارد واکنش با ماتریس پلیمر می شود. بنابراین این عوامل جفت کننده مانند یک پل عمل کرده و سطح نانوذرات را برای حضور در ساختار پلیمر سازگار می کنند [۲۳].

بلورینگی در نانوکامپوزیت نانوذرات سیلیکا بر پایه ی پلی اتیلن سنگین^{۱۲}

کریسالیسیس و همکارانش [۲۴] به منظور ارزیابی اثرات حرارتی نانوذرات سیلیکا بر پلی اتیلن سنگین و همچنین بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل، نانوکامپوزیت های HDPE/SiO₂ محتوی ترکیب درصدهای ۰/۵، ۱، ۲/۵ و ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا را به روش مذاب ساخته و مورد بررسی قرار داده اند. بر اساس نتایج آنالیز گرماسنج روبشی تفاضلی^{۱۳} همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود، علیرغم تغییرات بسیار اندک در دمای ذوب نمونه ها، آنتالپی ذوب آن ها با افزایش ترکیب درصد نانوذرات روندی کاهشی داشته به نحوی که از ۱۴۸/۸ J/g در نمونه ی پلی اتیلن خالص به مقدار ۱۳۰/۲ J/g در نانوکامپوزیت حاوی ۵ درصد سیلیکا رسیده، که این کاهش نمایانگر کاهش درصد تبلور این نوع

^{۱۲} High Density Polyethylene (HDPE)

^{۱۳} Differential Scanning Calorimetry (DSC)

پلی اتیلن با افزودن نانوذرات سیلیکا می‌باشد. بر اساس نتایج این پژوهش گرچه حضور نانوذرات در ماتریس پلیمر می‌تواند افزایش نرخ تبلور نانوکامپوزیت را در پی داشته باشد، اما در عین حال می‌تواند کاهش درصد تبلور را نیز منجر شود. در واقع روند افزایشی نرخ تبلور نمونه‌ها با افزایش درصد حضور نانوذرات می‌تواند ناشی از افزایش تعداد هسته‌های تبلور باشد که با توجه به ثبات نسبی دمای ذوب نمونه‌ها این هسته‌ها نمی‌توانند رشد زیادی داشته و بلورهای ضخیم ایجاد کنند. در نتیجه علیرغم افزایش نرخ تبلور، حضور بلورهای با ضخامت اندک موجب کاهش درصد تبلور نمونه شده است.

در پژوهش جزبورسکا و همکارانش [۲۵] نانوکامپوزیت‌های حاوی ۶ درصد وزنی نانوذره کروی سیلیکا خالص و اصلاح شده با سایزهای مختلف بر پایه پلی اتیلن سنگین مورد بررسی قرار گرفته است. این نانوذره با استفاده از نقره یا مس اصلاح شده و به روش اختلاط مذاب توسط اکسترودر دو ماردون در ماتریس پلیمر توزیع شده است. به منظور افزایش سازگاری بین دو فاز نانوذره و ماتریس پلیمر و افزایش پخش نانوذره، پلی اتیلن سنگین مالئیکه مورد استفاده قرار گرفته است.

جدول ۱- نتایج آنالیز گرماسنج روبشی تفاضلی در نانوکامپوزیت HDPE/SiO₂ [۲۴]

درصد وزنی نانوذره سیلیکا (wt.%)	دمای ذوب (°C)	آنتالپی ذوب (J/g)
۰	۱۲۶/۷	۱۴۸/۸
۰/۵	۱۲۶/۵	۱۴۸/۹
۱	۱۲۶/۶	۱۴۷/۷
۲/۵	۱۲۶/۸	۱۴۴/۶
۵	۱۲۶/۷	۱۳۰/۲

نتایج آنالیز غیر همدمای گرماسنج روبشی تفاضلی که در جدول ۲ نیز ذکر شده است نشان‌دهنده کاهش دمای ذوب و افزایش اندکی در دمای تبلور نانوکامپوزیت‌ها با افزایش نانوذره سیلیکا می‌باشد. همچنین روند کاهشی آنتالپی ذوب و به تبع آن درجه‌ی تبلور نمونه‌ها از ۱۸۱/۳ تا ۱۵۳/۷ ژول بر گرم در نانوکامپوزیت ۶ درصد وزنی نانوذره سیلیکا خالص

نسبت به پلی اتیلن سنگین خالص مشاهده می شود. علیرغم مشاهده ی این تأثیرات برای نانوذره ی اصلاح نشده، همانطور که در نتایج مشخص است اصلاح سطح نانوذره سیلیکا موجب افزایش میزان تبلور نمونه های نانوکامپوزیت نسبت به سیلیکا خالص شده است. مطابق نتایج به دست آمده افزایش درصد حضور نانوذره ی سیلیکا در حالت خالص منجر به هسته زایی و تشکیل تعداد بیشتری بلور با ضخامت کم در نمونه ی نانوکامپوزیت ها شده که در نهایت منجر به کاهش درصد بلورینگی و دمای ذوب شده است که با اصلاح سطح این نانوذرات به دلیل افزایش ضخامت بلورهای تشکیل شده میزان بلورینگی افزایش یافته است.

یکی از نانوذرات مورد بررسی در مطالعه ی گریگوریادو و همکارانش [۲۶] که در موضوع تأثیر نانوذرات مختلف بر پایداری پلی اتیلن سنگین انجام گرفته است، نانوسیلیکا با ترکیب ۲/۵ درصد وزنی می باشد. به منظور بررسی پایداری نمونه ها در برابر اشعه ی فرابنفش (UV)، فیلم های نازک از نانوکامپوزیت ها آماده شده و در معرض تابش این اشعه در دمای محیط قرار گرفته است. مطابق آنچه از آنالیز DSC برای نمونه ها به دست آمده است اشعه ی UV تأثیر چندانی بر روی نقاط ذوب نمونه های نانوکامپوزیت نداشته در صورتیکه نمونه ی پلی اتیلن خالص مقدار کمی کاهش دمای ذوب را پس از گذشت ۲۴۵ ساعت تابش اشعه از خود نشان داده است. علیرغم ثبات دمای ذوب با تابش UV، آنتالپی ذوب و در نتیجه درجه بلورینگی برای تمام نمونه های نانوکامپوزیت روندی افزایشی دارد.

جدول ۲- خواص انتقالی حرارتی نانوکامپوزیت های پلی اتیلن سنگین حاوی ۶ درصد وزنی سیلیکا [۲۵]

بلورینگی (%)	دمای تبلور (°C)	دمای ذوب (°C)	اندازه سیلیکا (nm)	نمونه
۶۲/۵	۱۱۷/۶	۱۳۴/۵	-	پلی اتیلن سنگین
۵۳/۰	۱۱۹/۲	۱۳۱/۵	۳۰	پلی اتیلن سنگین / سیلیکا
۶۱/۹	۱۱۸/۹	۱۳۲/۷	۳۰	پلی اتیلن سنگین / سیلیکا اصلاح شده با نقره
۵۹/۹	۱۱۸/۷	۱۳۳/۴	۳۰	پلی اتیلن سنگین / سیلیکا اصلاح شده با مس
۵۸/۵	۱۱۹/۱	۱۳۳/۷	۳۰	پلی اتیلن سنگین / پلی اتیلن سنگین مالئیکه / سیلیکا اصلاح شده با مس

۶۱/۰	۱۱۹/۵	۱۳۳/۲	۶۰	پلی اتیلن سنگین / پلی اتیلن سنگین مالئیکه /سیلیکا اصلاح شده با مس
۶۲/۱	۱۱۹/۸	۱۳۳/۵	۹۰	پلی اتیلن سنگین / پلی اتیلن سنگین مالئیکه /سیلیکا اصلاح شده با مس

این بدین معنی است که حضور نانوذرات در ساختار پلیمر توانسته میزان بلورینگی نمونه را در حضور اشعه‌ی UV افزایش داده و در عین حال تغییری در دمای ذوب ایجاد نکند؛ در واقع نانوذرات موجود در نمونه توانسته‌اند به‌عنوان عوامل هسته‌گذار، در شرایط تابش اشعه بلورینگی بیشتری را موجب شوند.

در پژوهشی دیگر که توسط جزیورسکا و همکارانش [۲۷] انجام گرفته است سیلیس حاوی نانو نقره ($Ag-SiO_2$) یا نانو مس ($Cu-SiO_2$) به‌عنوان پرکننده هریک با درصدهای وزنی ۱۰ و ۱۵ درصد در ماتریس پلی اتیلن سنگین استفاده شده است. نانو کامپوزیت‌های مدنظر به روش اختلاط مذاب و قالب‌گیری تزریقی آماده‌سازی شده و تحت آنالیزهای مختلف از جمله بررسی رفتار بلورینگی و خواص حرارتی قرار گرفته‌اند. نتایج آنالیز غیرهمدمای به‌دست آمده از دستگاه DSC که در جدول ۳ نیز ارائه شده است نشان‌دهنده‌ی عدم تغییر چشمگیر دمای ذوب و میزان بلورینگی پلی اتیلن با افزودن نانوذرات سیلیکا به نمونه می‌باشد؛ اگرچه که آغاز فرایند تبلور در دمای بالاتری محقق می‌شود. همچنین نتایج حاصل حاکی از افزایش اندکی در دمای تبلور نمونه‌های نانو کامپوزیت تا حدود ۳ درجه سانتیگراد با افزایش حضور نانوذرات سیلیکا می‌باشد. بر این اساس ویژگی‌های بلوری پلی اتیلن سنگین به‌صورت چشمگیری متأثر از حضور نانوذرات سیلیکا اصلاح شده با نقره و مس نبوده که می‌تواند ناشی از فاصله‌های کم درون ذره‌ای به‌علت حضور نانوذرات و در نتیجه جلوگیری از رشد بلورهای پلی اتیلن سنگین باشد.

جدول ۳- نتایج آنالیز DSC نانو کامپوزیت‌های $Ag-SiO_2$ و $Cu-SiO_2$ بر پایه‌ی HDPE [۲۷]

نمونه	دمای ذوب ($^{\circ}C$)	دمای تبلور ($^{\circ}C$)	بلورینگی (%)
پلی اتیلن سنگین	۱۳۴	۱۱۸	۶۸
پلی اتیلن سنگین / $Ag-SiO_2$ (۱۰/۹۰)	۱۳۳	۱۲۰	۶۶
پلی اتیلن سنگین / $Ag-SiO_2$ (۱۵/۸۵)	۱۳۳	۱۲۱	۶۵
پلی اتیلن سنگین / $Cu-SiO_2$ (۱۰/۹۰)	۱۳۳	۱۲۰	۶۸

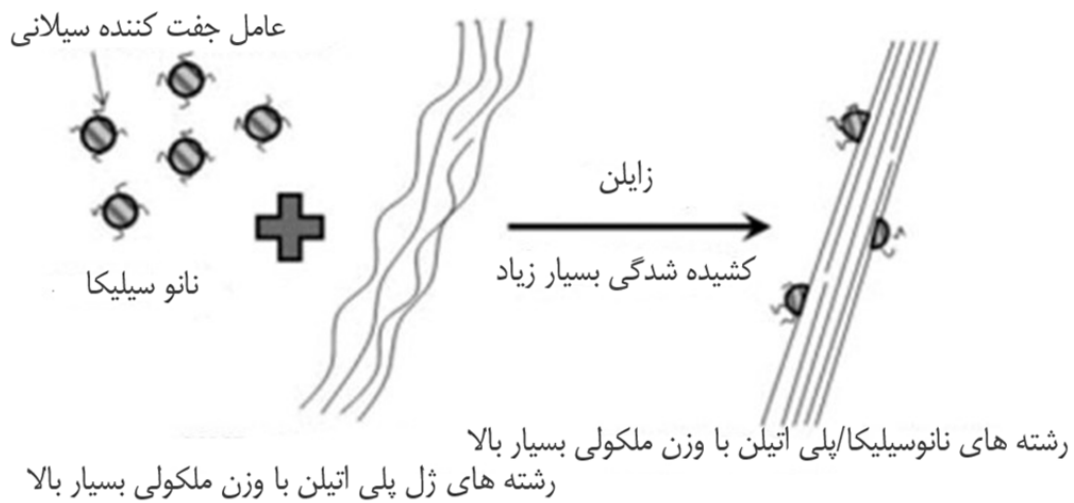
پاوسکی و همکارانش [۲۸] در مطالعه‌ای نانو کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف از ۰/۷ تا ۱ درصد وزنی سیلیکا-نقره بر پایه‌ی پلی اتیلن^{۱۴} را به روش پلیمریزاسیون درجا با سیستم‌های کاتالیستی Cp₂ZrCl₂/MAO به منظور دستیابی به خواص آنتی باکتریالی تهیه کرده و خواص مختلف را در این نانو کامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار داده‌اند. یکی از مهمترین پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش خواص حرارتی بوده که به این منظور آنالیز غیرهمدمما گرماسنجی روبشی تفاضلی در محدوده‌ی دمایی ۲۰ تا ۱۶۰ درجه سانتیگراد و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه بر روی نمونه‌های نانو کامپوزیت انجام گرفته و نتایج آن مورد بحث قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان داده است که نانوذره‌ی افزوده شده به ماتریس پلیمر در این مقادیر تأثیر چندانی بر دمای ذوب، دمای تبلور و درجه‌ی بلورینگی نمونه‌ها نداشته است. در عین حال مقادیر دمایی شروع تخریب برای نانو کامپوزیت‌ها نسبتاً بالاتر از نمونه‌ی پلی اتیلن خالص گزارش شده است؛ که بنا به نظر نویسنده می‌تواند حاکی از تأمین شرایط پایداری حرارتی بهتر توسط نانوذره برای این نوع پلی اتیلن باشد.

پژوهشی دیگر که توسط ژنگ و همکارانش [۲۹] به ثبت رسیده به بررسی خواص نانو کامپوزیت سیلیکا بر پایه‌ی پلی اتیلن با وزن ملکولی بسیار بالا^{۱۵} می‌پردازد. این تیم برای سنتز نانو کامپوزیت UHMWPE/SiO₂ همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، از محیط زایلن استفاده کرده‌اند. به این منظور محلولی متشکل از نانو سیلیکا در زایلن در حضور عامل جفت‌کننده سیلانی در دمای اتاق تهیه شده است. پلی اتیلن با وزن ملکولی بسیار بالا به مدت ۵ دقیقه تحت شرایط مافوق صوت در این محلول قرار گرفته و در ادامه نانو کامپوزیت UHMWPE تشکیل شده تحت هود بخار در دمای اتاق خشک شده و سپس کشش داغ سه مرحله‌ای در دماهای ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سانتیگراد با نسبت کشش به ترتیب ۱۵، ۳۰ و ۴۵ به منظور دستیابی به الیاف نانو کامپوزیت UHMWPE/SiO₂ انجام می‌گیرد. برای از بین بردن تأثیر عامل جفت‌کننده بر خواص سطح الیاف، الیاف آماده شده با استون شسته شده و سپس خشک می‌شوند. به این

^{۱۴} PE/SiO₂-Ag

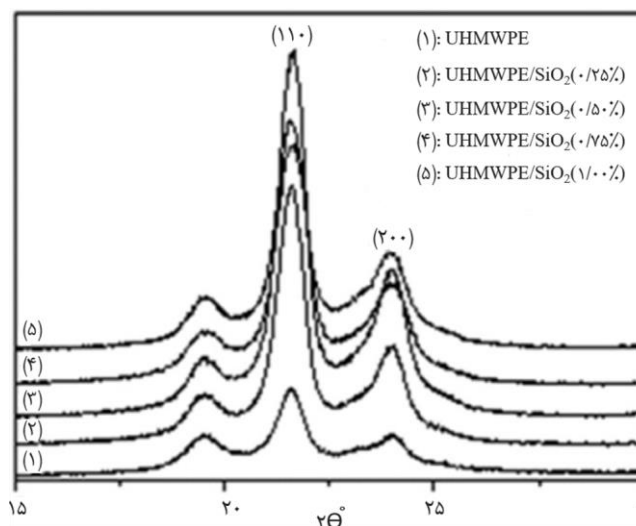
^{۱۵} Ultrahigh-molecular-weight polyethylene (UHMWPE)

ترتیب غلظت نانوسیلیکا موجود در محلول ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ درصد وزنی خواهد بود که منجر به تشکیل نانو کامپوزیت های UHMWPE/SiO₂ با همین ترکیب درصدها شده است.



شکل ۱- نحوه ی ساخت نانو کامپوزیت UHMWPE/SiO₂ [۲۹]

نانو کامپوزیت های به دست آمده جهت شناسایی تحت آنالیزهای مختلفی همچون پراش اشعه ایکس و خواص مکانیکی قرار گرفته اند. بر اساس آنچه از آنالیز پراش اشعه ایکس به دست آمده پیک اصلی پراش در گراف های پلیمر خالص و نانو کامپوزیت ها که مربوط به صفحه ی (۱۱۰) می باشد مشابه یکدیگر بوده که نشان دهنده ی اثر غالب ماتریس پلیمر در بلورینگی نانو کامپوزیت ها می باشد. از سویی دیگر همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود در Θ_2 بالاتر با افزایش محتوی نانوذرات در نانو کامپوزیت، پیک مربوط به صفحه ی (۲۰۰) وضوح بیشتری پیدا می کند که می تواند به حضور سیلیکا در نمونه مرتبط باشد.



شکل ۲- منحنی آنالیز پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های مختلف نانو کامپوزیت UHMWPE/SiO₂ [۲۹]

بر اساس نتایج به دست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس اندازه‌ی ظاهری بلورها در نمونه‌ها با استفاده از رابطه‌ی شرر قابل اندازه‌گیری بوده که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. مشاهده شده که اندازه‌ی ظاهری بلورها در نانو کامپوزیت‌ها کمتر از پلیمر خالص می‌باشد که می‌تواند نشانگر عملکرد نامطلوب نانوذرات سیلیکا در تشکیل بلورهای کامل در این نوع پلی اتیلن باشد. همچنین مشاهده شده که درجه‌ی بلورینگی نانو کامپوزیت‌ها بیشتر از نمونه‌ی خالص می‌باشد که به دلیل افزایش عوامل هسته گذار با ورود نانوذرات به ماتریس پلیمر اتفاق می‌افتد. همین عامل می‌تواند موجب بهبود خواص مکانیکی در نانو کامپوزیت‌های سنتز شده شود.

در پژوهشی دیگر که توسط گروه نویسندگان مقاله‌ی حاضر اخیراً به ثبت رسیده است [۳۰] اثر حضور نانوذرات سیلیکا خالص و اصلاح سطح شده با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان^{۱۶} با ترکیب درصدهای وزنی ۰، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۲ بر گرید لوله از خانواده‌ی پلی اتیلن‌های سنگین مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش تأثیرات همزمان بلورینگی ذاتی / القایی و نانوذرات، تجمع نانوذرات و ناحیه‌ی بین فازی پلیمر/ذره بر خواص مکانیکی ماتریس گرمانرم پلی اتیلن سنگین مشخص شده است. اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا با عامل ذکر شده موجب تغییر ساختار و ایجاد گروه آمینی در ساختار نانوذره و افزایش سازگاری آن با ماتریس پلی اتیلن می‌شود.

^{۱۶} 3-Amino propyl tri-ethoxy silane (APTES)

جدول ۴- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های مختلف نانو کامپوزیت UHMWPE/SiO₂ [۲۹]

نانوذره‌ی اصلاح شده توانسته ناحیه بین فازی با ضخامت بیشتری را در تماس با ماتریس پلیمر ایجاد کند که مطابق

درصد وزنی نانو ذره‌ی سیلیکا (wt.%)	L ₁₁₀ (nm)	L ₂₀₀ (nm)	بلورینگی (%)
۰	۱۳/۲	۱۲/۶	۵۴/۶۰
۰/۲۵	۱۳/۰	۱۲/۵	۶۲/۲۷
۰/۵	۱۲/۷	۱۱/۸	۶۴/۶۰
۰/۷۵	۱۲/۵	۱۱/۶	۶۴/۴۵
۱/۰۰	۱۲/۴	۱۱/۱	۶۳/۰۱

مدلسازی انجام گرفته در این پژوهش مدول یانگ این ناحیه را افزایش داده است. نانو کامپوزیت حاصل از این نوع نانو ذره توزیع بهتر نانو ذره را در ساختار خود نشان داده که منتج به خواص مکانیکی بهتر شده است. مطابق نتایج به دست آمده به علت پدیده‌ی هسته گذاری در حضور نانو ذرات، با افزایش درصد حضور آن‌ها در پلیمر درجه‌ی بلورینگی نانو کامپوزیت‌ها در حالت نانو ذره‌ی خالص و اصلاح سطح شده افزایش یافته است. این پدیده در حالی اتفاق افتاده است که روند تغییر دمای ذوب برخلاف انتظار روند مشخصی را نشان نمی‌دهد. جهت بررسی بیشتر با مقایسه‌ی نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس مشخص می‌شود که در برخی نمونه‌ها افزایش بلورینگی ناشی از افزایش تعداد بلورهای موجود در نانو کامپوزیت بوده که با ضخامت اندکی در حال افزایش هستند و به دلیل ضخامت پایین کاهش دمای ذوب نمونه را در پی داشته‌اند. از سویی دیگر در برخی نمونه‌ها روند افزایش بلورینگی و دمای ذوب مشابه یکدیگر بوده که در مشاهدات ضخامت بلورهای حاصل در آنالیز پراش اشعه ایکس نیز تأیید شده است.

نتیجه گیری

نتایج به دست آمده در این مقاله نشان می‌دهند که نوع و مقدار نانوذره سیلیکا و نحوه‌ی اصلاح سطح آن، نوع پلی‌اتیلن استفاده شده به عنوان ماتریس پلیمری و شرایط اختلاط می‌تواند بر خواص نانوکامپوزیت حاصل اثرگذار باشد. به این صورت که مطابق نتایج گزارش شده معمولاً استفاده از نانوسیلیکا خالص در ماتریس پلی‌اتیلن تأثیر چشمگیری بر دمای ذوب نمونه‌های نانوکامپوزیت نداشته و از سویی دیگر روند جزئی کاهش در درجه‌ی تبلور را در پی داشته است. این کاهش در شرایطی اتفاق می‌افتد که حضور نانوذرات به عنوان عوامل هسته‌گذار در ساختار پلیمر موجب افزایش نرخ تبلور در نانوکامپوزیت شده و شرایط پایداری حرارتی بهتری را تأمین می‌کند. لازم به ذکر است که مطابق برخی پژوهش‌ها نیز حضور نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلی‌اتیلن‌های سنگین با وزن ملکولی بالا تأثیر مثبت بر بلورینگی ذاتی و القایی داشته و افزایش آن منجر به بهبود خواص پلیمر شده است. می‌توان گفت نحوه‌ی تغییر بلورینگی در نانوکامپوزیت‌های شامل نانوذره‌ی سیلیکا تحت تأثیر نوع خالص یا اصلاح‌شده‌ی آن می‌تواند روندی افزایشی یا کاهشی داشته باشد. به این صورت که هسته‌ی بلور تشکیل شده در اثر حضور نانوذرات با توجه به نوع آن‌ها توانایی تشکیل بلورهایی با ضخامت کم یا زیاد را دارد که در نهایت می‌تواند میزان بلورینگی و دمای ذوب نمونه‌ها را کاهش یا افزایش دهد.

قدردانی

این مقاله با حمایت شرکت پتروشیمی پلیمر کرمانشاه تدوین و نگارش شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند بدینوسیله مراتب تشکر صمیمانه خود را از مدیریت محترم این مجتمع و همچنین سرپرست واحد تحقیق و توسعه اعلام کنند.

مراجع

1. Benabid F., Kharchi N., Zouai F., Mourad A.-H.I., and Benachour D., Impact of Co-Mixing Technique and Surface Modification of ZnO Nanoparticles Using Stearic Acid on Their Dispersion into HDPE to Produce HDPE/ZnO Nanocomposites, *Polym. Polym. Compos.*, **27**, 389-399, 2019
2. Schirmeister C.G., Hees T., Licht E.H., and Muelhaupt R., 3d Printing of High Density Polyethylene by Fused Filament Fabrication, *Addit. Manuf.*, **28**, 152-159, 2019

3. Shelesh-Nezhad K., Orang H., and Motallebi M., *The Effects of Adding Nano-Calcium Carbonate Particles on the Mechanical and Shrinkage Characteristics and Molding Process Consistency of PP/Nano-CaCO₃ Nanocomposites*, in: *Polypropylene*, IntechOpen, Croatia, 357-367, 2012.
4. Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., and Seal S., Graphene Based Materials: Past, Present and Future, *Prog. Mater. Sci.*, **56**, 1178-1271, 2011
5. Guadagno L., Naddeo C., Raimondo M., Barra G., Vertuccio L., Russo S., Lafdi K., et al., Influence of Carbon Nanoparticles/Epoxy Matrix Interaction on Mechanical, Electrical and Transport Properties of Structural Advanced Materials, *Nanotechnology*, **28**, 094001, 2017
6. Reda H., Chazirakis A., Behbahani A.F., Savva N., and Harmandaris V., Mechanical Properties of Glassy Polymer Nanocomposites Via Atomistic and Continuum Models: The Role of Interphases, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, **395**, 114905, 2022
7. Rahimi Mir-Azizi Z., Sharifzadeh E., and Rahimpour F., Thermal Analysis of ZnO/Hollow Graphene-Oxide/Polyester Complex-and Simple-Structure Nanocomposites: Analytical, Simulation and Experimental Approaches, *Iran. Polym. J.*, **31**, 717-727, 2022
8. Chen X., Bao R., Yi J., Fang D., Tao J., and Li F., Enhancing Mechanical Properties of Pure Copper-Based Materials with Cr X O Y Nanoparticles and CNT Hybrid Reinforcement, *J. Mater. Sci.*, **56**, 3062-3077, 2021
9. Guo J., Xu C., Yang B., Li H., and Wu G., The Size Effect of Silver Nanoparticles on Reinforcing the Mechanical Properties of Regenerated Fibers, *Molecules*, **28**, 1750, 2023
10. Yang Z., Peng H., Wang W., and Liu T., Crystallization Behavior of Poly (E- Caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 2658-2667, 2010
11. Zhang M.C., Guo B.-H., and Xu J., A Review on Polymer Crystallization Theories, *Crystals*, **7**, 4, 2016
12. Sangroniz L., van Drongelen M., Cardinaels R., Santamaria A., Peters G.W., and Müller A.J., Effect of Shear Rate and Pressure on the Crystallization of PP Nanocomposites and PP/PET Polymer Blend Nanocomposites, *Polym.*, **186**, 121950, 2020
13. Zuo B., Li W., Wu X., Wang S., Deng Q., and Huang M., Recent Advances in the Synthesis, Surface Modifications and Applications of Core-Shell Magnetic Mesoporous Silica Nanospheres, *Chem. Asian J.*, **15**, 1248-1265, 2020

14. Klabunde K.J., and Richards R.M., *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 41-42, 2009.
15. Reverchon E., and Adami R., Nanomaterials and Supercritical Fluids, *J. Supercrit. Fluids*, **37**, 1-22, 2006
16. Kang H., Lee J., O'Keefe T., Tuga B., Hogan Jr C.J., and Haynes C.L., Effect of (3-Aminopropyl) Triethoxysilane on Dissolution of Silica Nanoparticles Synthesized Via Reverse Micro Emulsion, *Nanoscale*, **14**, 9021-9030, 2022
17. Liu S., and Han M.Y., Silica- Coated Metal Nanoparticles, *Chem. Asian J.*, **5**, 36-45, 2010
18. Hwang J., Lee J.H., and Chun J., Facile Approach for the Synthesis of Spherical Mesoporous Silica Nanoparticles from Sodium Silicate, *Mater. Lett.*, **283**, 128765, 2021
19. Sumathi R., and Thenmozhi R., Preparation of Spherical Silica Nanoparticles by Sol-Gel Method, *International Conference on Systems, Science, Control, Communication, Engineering and Technology*, 401-405, 10 March, 2016
20. Ibrahim I.A., Zikry A., and Sharaf M.A., Preparation of Spherical Silica Nanoparticles: Stober Silica, *J. Am. Sci*, **6**, 985-989, 2010
21. Van Blaaderen A., Van Geest J., and Vrij A., Monodisperse Colloidal Silica Spheres from Tetraalkoxysilanes: Particle Formation and Growth Mechanism, *J. Colloid Interface Sci.*, **154**, 481-501, 1992
22. Ma X.-k., Lee N.-H., Oh H.-J., Kim J.-W., Rhee C.-K., Park K.-S., and Kim S.-J., Surface Modification and Characterization of Highly Dispersed Silica Nanoparticles by a Cationic Surfactant, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **358**, 172-176, 2010
23. Li Y., Han B., Liu L., Zhang F., Zhang L., Wen S., Lu Y., et al., Surface Modification of Silica by Two-Step Method and Properties of Solution Styrene Butadiene Rubber (SSBR) Nanocomposites Filled with Modified Silica, *Compos. Sci. Technol.*, **88**, 69-75, 2013
24. Chrissafis K., Paraskevopoulos K., Pavlidou E., and Bikiaris D., Thermal Degradation Mechanism of HDPE Nanocomposites Containing Fumed Silica Nanoparticles, *Thermochim. Acta*, **485**, 65-71, 2009
25. Jeziorska R., Szadkowska A., Zielecka M., Wenda M., and Kepska B., Morphology and Thermal Properties of HDPE Nanocomposites: Effect of Spherical Silica Surface Modification and Compatibilizer, *Polym. Degrad. Stab.*, **145**, 70-78, 2017

26. Grigoriadou I., Paraskevopoulos K., Chrissafis K., Pavlidou E., Stamkopoulos T.-G., and Bikiaris D., Effect of Different Nanoparticles on HDPE UV Stability, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 151-163, 2011
27. Jeziórska R., Zielecka M., Gutarowska B., and Żakowska Z., High-Density Polyethylene Composites Filled with Nanosilica Containing Immobilized Nanosilver or Nanocopper: Thermal, Mechanical, and Bactericidal Properties and Morphology and Interphase Characterization, *Int. J. Polym. Sci.*, **2014**, 2014
28. Pavoski G., Kalikoski R., Souza G., Brum L.F.W., Dos Santos C., Markeb A.A., Dos Santos J.H.Z., et al., Synthesis of Polyethylene/Silica-Silver Nanocomposites with Antibacterial Properties by in Situ Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **106**, 92-101, 2018
29. Zhang Y., Yu J., Zhou C., Chen L., and Hu Z., Preparation, Morphology, and Adhesive and Mechanical Properties of Ultrahigh- Molecular- Weight Polyethylene/SiO₂ Nanocomposite Fibers, *Polym. Compos.*, **31**, 684-690, 2010
30. Hojatzadeh S., Rahimpour F., and Sharifzadeh E., A Study on the Synergetic Effects of Self/Induced Crystallization and Nanoparticles on the Mechanical Properties of Semi-Crystalline Polymer Nanocomposites: Experimental and Analytical Approaches, *Iran. Polym. J.*, **32**, 543-555, 2023