

نام خانوادگی: هاتفی نام: مهدی		
عنوان پایان نامه: اثر نانوساختار پلی هدرال الیگومریک سیلکسکویی اکسان (POSS) به عنوان نانوفیلر بر خواص گرمایی پلی اتیلن گلیکول (PEG)		
استاد راهنما: دکتر فرحمن حکیم پور		
گرایش: آلی	رشته: شیمی	درجه تحصیلی: استادیار
استاد مشاور: دکتر علی کاکانزادی فرد		
گرایش: آلی	رشته: شیمی	درجه تحصیلی: استاد
گروه آموزشی: شیمی	دانشکده: علوم پایه	محل تحصیل: دانشگاه لرستان
تعداد صفحه: ۶۳		تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ۸۸
چکیده:		
<p>هدف از این کار پژوهشی سنتز نانوکمپوزیت پلی اتیلن گلیکول ۱۰۰۰ با نانو ساختار تتراسیلانولفنیل POSS و بررسی خواص گرمایی آن بوده است.</p> <p>با بهره گیری از روش ملت بلندیگ ، نانوکمپوزیت مربوطه تهیه گردیده و خواص گرمایی آن با بهره گیری از تکنیک های DSC و TGA مورد بررسی قرار گرفت.</p>		

## چکیده

هدف از این کار پژوهشی سنتز نانوکمپوزیت پلی اتیلن گلیکول 1000 با نانوساختار تتراسیلانول فنیل

POSS و بررسی خواص گرمایی آن بوده است.

با بهره گیری از روش ملت بلندینگ، نانوکمپوزیت مربوطه تهیه گردیده و خواص گرمایی آن با بهره گیری

از تکنیک های DSC و TGA مورد بررسی قرار گرفت.

## فهرست مطالب

سرواژه ها و کوتاه نوشتها

فصل اول: مقدمه

نانوفیلرها و نانوساختارهای POSS

پیسگفتار

نانوفیلرها

سیلسسکویی اکسانهای الیگومری چندوجهی

سنتز ترکیبات POSS تک عاملی

سنتز ترکیبات POSS چند عاملی

نانو کمپوزیت‌های حاوی فازهای دیسپرس شده POSS نانو کمپوزیت‌های حاوی

فازهای دیسپرس POSS عاملدار نشده

نانو کمپوزیت‌های کوپلیمریزه شده با ساختارهای POSS تک عاملی

نانو کمپوزیت‌های تقویت شده با ساختارهای POSS

چند عاملی

نانو کمپوزیت‌های VE/POSS

نانو کمپوزیت‌های Epoxy/POSS

فصل چهارم بخش تجربی

## فصل اول

# نانوفیلرها و نانوساختارهای POSS

## ۱-۱- نانوفیلرها:

نانوفیلرها سالهای طولانی است که در صنعت پلاستیک از اهمیت بالایی برخوردارند. این مواد در اصل مواد افزوده ای هستند که بصورت جامد به پلیمر اضافه شده و از نظر ترکیب و ساختار با ماتریس پلیمری متفاوتند. نانوفیلرها عمدتاً از مواد معدنی و ندرتاً آلی تشکیل میگردند.

فیلرهای غیرفعال یا افزاینده ها میزان پلیمر را افزایش داده و از قیمت آن می کاهند، این درحالیست که نوع دیگری از فیلرها با عنوان فیلرهای فعال سبب ایجاد بهبود در برخی خواص مکانیکی یا فیزیکی میگردند. نحوه عملکرد فیلرهای فعال به طرق گوناگونی میباشد از جمله تشکیل پیوندهای شیمیایی (مانند تشکیل پیوند عرضی توسط دوده (کربن بلک) در الاستومرها)، پر کردن حجم مشخصی از پلیمر و ایجاد اختلال در حرکات کنفورماسیونی موجود در ماتریس پلیمری و همچنین تثبیت گروههای ملکولی مجاور و جلوگیری از جهتگیریهای احتمالی ماده پلیمری.

نانوافزاینده ها (nanoadditives)، نانوذرات (nanoparticles)، فیلرها (پرکننده ها (fillers))، افزاینده ها (additives)، نانوفیلرهای رسانا (conductive nanofillers)، نانوفیلرهای مغناطیسی (magnetic nanofillers)، نانوپودرها (nanopowders)، نانوپخش شونده ها (nanodispersed) نانوفیلرهای معدنی (inorganic nanofillers) و نانوفیلرها (nanofillers) همه و همه واژگان و عباراتی هستند که در صنعت و آکادمی در مورد پرکننده ها بکاربرده شده و با آنها سروکار داریم.

بوهمیت آلومینا، نانوفیلرهای ارگانوآلومینیمی، کلسیم کربنات، نانوفیلرهای سرامیکی، کربن بلاک (دوده)، نانولوله های کربنی، الیاف یافبر کربن، سلولز، خاک رس فعال شده، خاک رس طبیعی، رس (سنتزی)، رس آلی، نانوفیلرهای الیاف طبیعی، طلا، گرافیت، کایولن، منیزیم هیدروکسید، خاک رس

متمموریلونیت، نانوفیلرهای فسفات، POSS، سیلیکا، تالک، نانوفیلرها یا ارگانو-تیتان، سفید تیتانیوم (تیتانیوم وایت)، ولاستونیت، اکسیدروی، نانوفیلرهای ارگانو-زیکونات و زیرکونیا همگی نمونه هایی از نانوفیلرها میباشند.

در میان فهرست سرسام آورارایه شده در بند پیشین نانوفیلرهای POSS موردعلاقه ما بوده و بسته به گروههای موجود در ساختارشان میتوانند نقش یک نانوفیلر فعال یا غیرفعال را ایفا نمایند.

## ۱-۲- سیلسسکوئی اکسانهای الیگومری چندوجهی:

سیلسسکوئی اکسانهای الیگومری چندوجهی نانو ساختارهایی هستند که با اختصار POSS نشان داده میشوند. POSS سرواژه ایست که از عبارت *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane* گرفته شده است. این دسته از مواد نانومونه های ممتاز از نانوفازهای سه بعدی اند که ابعاد آنها در گستره نانومتر میباشند. نام سیلسسکوئی اکسان شامل دو بخش میباشند:

پیشوند "سسکوئی" که به معنای یک ونیم بوده و از فرمول عمومی  $(RSiO_{1.5})_n$  گرفته شده است و پسوند "اکسان" که بیانگر یک گروه هیدرو کربن، R، میباشند. R می تواند هیدروژن یا هر گروه آلکیل، آلکیلن، آریل، آریلن یا مشتقات با گروههای عاملی آلی از گروههای آلکیل، آریل یا آریلن باشد. نمونه هایی وجود دارند که در ساختار خود گروه  $OSiR_3$  یا غیره را دارا می باشند. اصطلاح چندوجهی بیانگر ماهیت قفس مانند یا چند وجهی بودن ساختار مرکزی  $(RSiO_{1.5})_n$  می باشد.

انواع ساختارهای سیلسسکوئی اکسان موجود عبارتند از ساختارهای تصادفی [2]، نردبانی [3-4]، قفسی [5]-

[6] و نیمه قفسی [7] که در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. در میان آنها سیلسسکوئی اکسانهای الیگومری

چندوجهی (POSS) ساختارهای قفسی مشخص شامل قفس سیلیسیم/اکسیژن (بخش معدنی) و گروههای

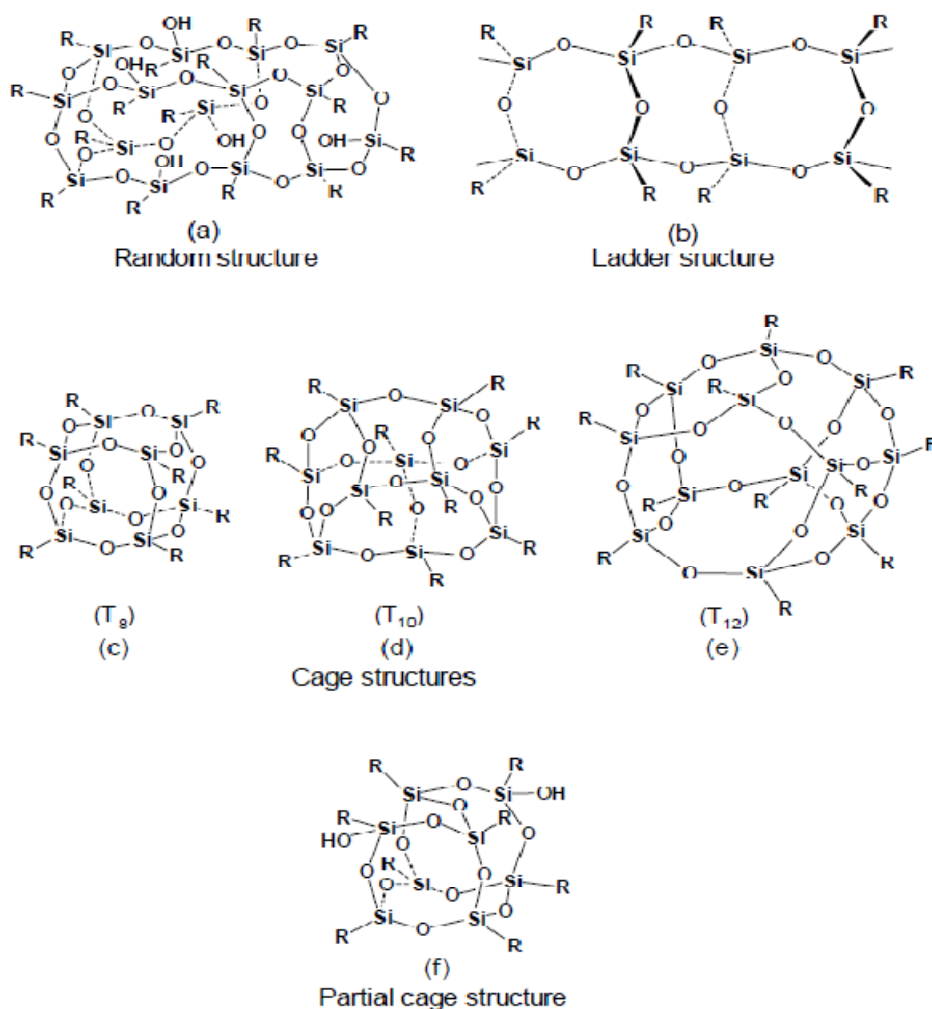
عاملی هیدروکربنی (بخشهای آلی) متصل به اتمهای سیلیسیم هستند. همانگونه که در شکل ۱-۱ ساختارهای

a تا f نشان داده شده قفسهای POSS به صورت کامل و ناقص تراکم یافته وجود دارند. نخستین

ترکیبات POSS با قفس بسته با فرمول  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$  در سال ۱۹۴۶ توسط اسکات [8] جداسازی و در ۱۹۶۵

ساختار قفس باز POSS تری آل بوسیله براون و وت [9] شناسایی گردیدند.

در طول دوده گذشته توجه خیلی بیشتری به ساختارهای قفسی بخصوص مبدول داشته شده است.

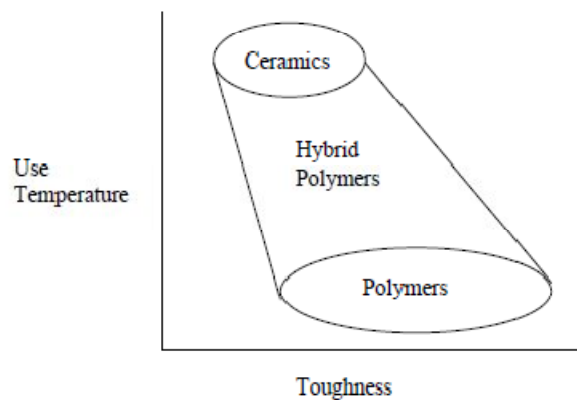




شکل ۱-۳ ساختار سیلسسکویی اکسانها [56] (a) ساختار تصادفی (b) ساختار نردبانی

(c,d,e) ساختارهای قفسی (f) ساختار نیمه قفسی

از نانوفازهای POSS جهت تهیه نانو کمپوزیتهای هیبریدی سبک و با کارایی بالا استفاده شده است. همانگونه که در شکل ۲-۳ [12] نشان داده شده تصور می گردد که ناحیه کارایی نانو کمپوزیتهای تقویت شده با POSS چیزی بین پلیمرها و سرامیکها باشد. POSS دارای دو مشخصه منحصر به فرد است: نخست اینکه ترکیب شیمیایی آن به صورت هیبریدی میباشد یعنی حد واسطی با فرمول  $(R_2SiO_2)_x(RSiO_{1.5})_y$  سیلیکا ( $SiO_2$ ) و سیلیکون ( $R_2SiO_2$ ). دوم اینکه اندازه ملکولهای POSS تقریباً در گستره ۱-۳ نانومتر می باشد. این دامنه سایز از نظر فیزیکی کاملاً بزرگ بوده و این حجم تقریباً معادل اندازه تکه های پلیمری بوده و این باعث می گردد تا بتوان ماتریس های پلیمری را در مقیاس ملکولی تقویت نمود [12].



شکل 2-3

پلیمرهای هیبریدی پلی بین سرامیکها و پلیمرهای معمولی [12]

ملکولهای POSS نوعی دارای قفسهای معدنی شامل اتمهای سیلیسیم و اکسیژن با فرمول  $(\text{SiO}_{1.5})_{8,10 \text{ or } 12}$  میباشند که به ترتیب آنها را بانامهای  $T_8$ ،  $T_{10}$ ،  $T_{12}$  نشان می دهند. این ملکولها همچنین دارای گروههای عاملی آلی هستند که این گروهها میتوانند بخشهای آلی کلاسیک (همچون فنیل، ایزوبوتیل و غیره) و یا هیبریدهای آلی/معدنی (برای مثال  $-\text{OSiMe}_2\text{OPh}$ ) باشند. ملکولهای POSS رامیتوان آنالوگهایی از کوچکترین ذرات ممکن از سیلیکا دانست. ولیکن برخلاف سیلیکاها، سیلیکونها یا سایر نانوفیلرها در هر ملکول POSS یا گروههای آلی غیرواکنش پذیر، به منظور قابل حل و سازش پذیر کردن آن با ماتریس پلیمری و یا بخشهای آلی واکنش پذیر وجود دارد که ملکولهای POSS را برای پلیمریزاسیون یا پیوند زنی مناسب می سازند.

در پایگاه نیروی هوایی ادواردز واقع در کالیفرنیا آمریکا گروهی مشغول سنتز مودشیمیایی POSS در مقیاس بالا هستند [13-17].

اخیرا تعدادی از واکنشگرهای POSS بصورت تجاری توسط شرکت هیبرید پلاستیکس تولید گردیده اند [49].

فرآورده های POSS گوناگونی سنتز گردیده اند که حاوی گروههای آلی واکنش پذیر هستند. بنابراین ملکولهای POSS رامیتوان در ساختار پلیمرهای معمولی از طریق کوپلیمریزاسیون [18-21]، پیوند زنی [18,22] یا از طریق مخلوط سازی [18,22-23] وارد نمود. از نانو کمپوزیتهای تقویت شده با POSS خواصی همچون کارایی در گستره دمای بالا [23-24]، مقاومت اکسایشی زیاد [22]، سخت کنندگی سطوح [22]، خواص مکانیکی مناسب [25-26]، اشتعال پذیری کم [26-27]، آزادسازی ناچیز گرما [28] و ویسکوزیته فرورش پایین [29] گزارش گردیده است. مشاهده گردیده است که به کمک این مواد می توان خواص

هر دو دسته از پلیمرهای گرمانرم و گرماسخت اعم از پلی متاکریلاتها [30]، پلی استایرن [31]، پلی نوبورن [32]، پلی اتیلن ها [33]، اپوکسی پلیمرها [34] و رزین های اپوکسی [34] و پلی سایلوکسانها [21,35] را بهبود بخشید.

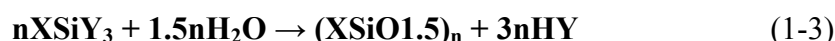
انواع خاکهای رسی و نانوفایبرها/نانولوله های کربنی اغلب بصورت فیزیکی با ماتریسهای پلیمری مخلوط میشوند. در مقابل، ترکیبات POSS را میتوان بصورت شیمیایی بارزینهای آلی ترکیب نمود. به بیانی دیگر میتوان این ساختارها را در زنجیر کوپلیمر وارد ساخت.

بعلاوه مونومرهای POSS را میتوان نخست در سایر مونومرها حل نموده سپس کوپلیمریزاسیون انجام داد. بنابراین فرآورش ترکیبات POSS با پلاستیکها با بهره گیری از مونومرهای POSS تا مادامیکه این مونومرها در مخلوط منومری حل میگرددند به لحاظ منطقی کار خیلی ساده ای خواهد بود. با وقوع پدیده پلیمریزاسیون آنتروپی اختلاط کاهش یافته و مشتقات POSS ممکن است پیش از واکنش با ساختار پلیمری بطور جزئی یا بطور کامل بصورت فاز جداگانه در آیند. همچنین ممکن است واحدهای POSS در طول زنجیرهای پلیمری بصورت انتخابی و ترجیحی تجمع پیدا کرده و (مشابه پدیده جدایش فاز در سیستمهای کوپلیمرهای دسته ای) واحدهای POSS را تشکیل دهند.

### ۱-۳- سنتز ترکیبات POSS:

روشهای سنتز ساختارهای POSS توسط ورونکوف و همکارانش در سال ۱۹۸۲ در مقاله ای از رایه گردید [36]. فهرست همکاران وی یشرفتهای اخیر تا سال ۲۰۰۰ در زمینه سنتز POSS را مرور کرده اند [37]. لی و همکارانش با رایه مقاله ای عالی در سال ۲۰۰۱ به توصیف سنتز مونومرها و پلیمرهای POSS تک عاملی و چند عاملی پرداختند [38]. دوروش عمده برای سنتز POSS و مشتقات آنها وجود دارد [11,39-41]. روش نخست عبارتست از

تشکیل پیوندهای جدید Si-O-Si و به دنبال آن تشکیل قاب قفس چندوجهی. در این مورد سیلسکویی اکسانهای چندوجهی را میتوان از نمورهای نوع  $XSiY_3$  که در آنها X یک استخلاف به لحاظ شیمیایی پایدار (همچون  $CH_3$ ، فنیل، یاوینیل و غیره) و Y یک استخلاف خیلی واکنش پذیر (همچون Cl، OH، یا OR) میباشد، سنتز نمود (معادله ۳-۱)

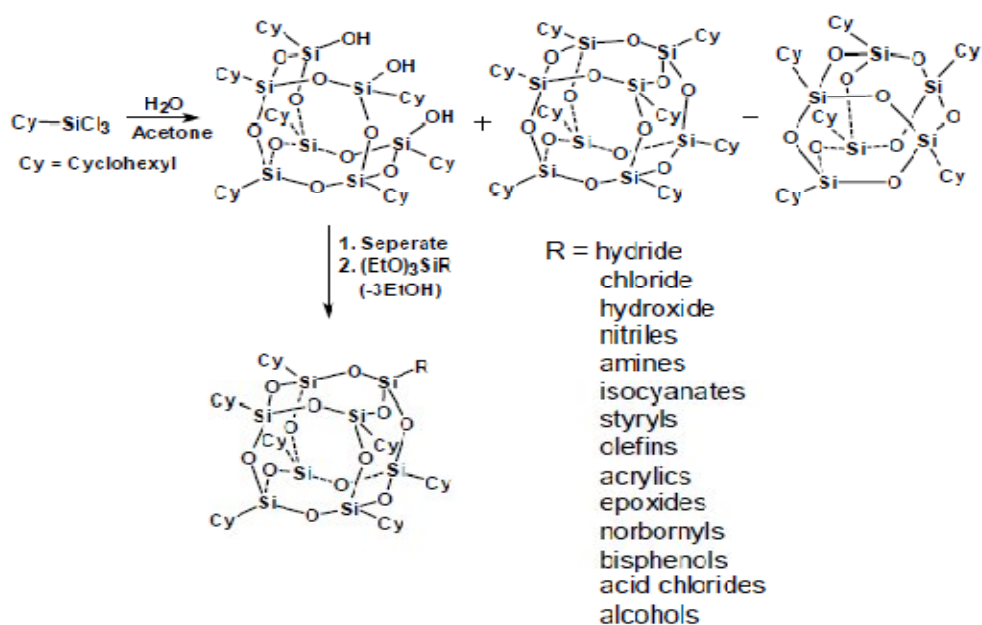


روش عمومی دوم عبارتست از دستکاری استخلافهای موجود بر روی اتمهای سیلسیم و عدم ایجاد تغییر در قفس سیلسیم-اکسیژن. گروههای عاملی آلی متصل به اتمهای سیلسیم واقع در گوشه های ملکول رامیتوان به گونه ای عامل دار نمود که به ملکولهای واکنش پذیر یا بی اثر POSS دست یافت. استخلافهای بسیاری همچون گروههای الکلی، فنولی، آلكوكسى سیلان، لروسیلان، اپوکسید، استر، فلوئوروآلكیل، هالید، ایزوسیانات، متاکریلات، آکریلات، گروههای آلكیل و سیکلوآلكیل، یتریل، وربورنیل، الفین، فسفین، سیلان، سیلانول و استایرن توسط شرکت شیمیایی هیبرید پلاستیکس به قفسهای سیلسیم-اکسیژن،  $[R(SiO_{1.5})]_{8,9 \text{ or } 12}$ ، متصل گردیده اند.

### ۱-۴- سنتز ترکیبات POSS تک عاملی:

مشتقات تک عاملی POSS رامیتوان از هیدرولیز و واکنش تراکمی ارگانوکلروسیلانها سنتز نمود. سیلسکویی اکسانهای ناقص تراکم یافته محصولات اصلی هیدرولیز/تراکم میباشد. در ادامه سیلسکویی اکسانهای ناقص تراکم یافته با نمورهای واکنش پذیر ارگانوسیلیکون واکنش تراکمی انجام داده و مشتقات POSS ایجاد میگردند [42]. برای نمونه واکنش هیدرولیز/تراکم کنترل شده سیکلو هگزیل-تری کلروسیلان در شکل ۳-۳ نشان داده شده است [42]. در این واکنش، ۴۵٪ سایلوکسان هپتامری حاوی سه گروه عاملی

SiOH به همراه ۴۰٪ از یک هگزامرو ۱۵٪ از یک ساختارسیلیسکویی اکسان اکتامری بصورت مکعب بسته بدست آمد. این سیلیسکویی اکسان هپتامری با ساختار ناقص بسته شده بدلیل تفاوت خواص انحلالی به آسانی از سایر ترکیبات موجود در مخلوط واکنش جدا گردید. سپس از سه گروه هیدروکسی موجود در ساختار هپتامر به منظور تشکیل قفس کاملاً تراکم یافته POSS از طریق واکنش با نمورهای واکنش پذیر اکتانوسیلیکون همچون تری اتوکسی سیلانها،  $[RSi(OEt)_3]$  بهره برده شد. در این روش گروههای R واکنش پذیر بخصوص متصل به سیلیسیم شامل گروههای هیدرید، کلرید، هیدروکسید، نیتریل، آمین، ایزوسیانات، استایریل و الفینها می باشند (شکل ۳-۳) [43-49].



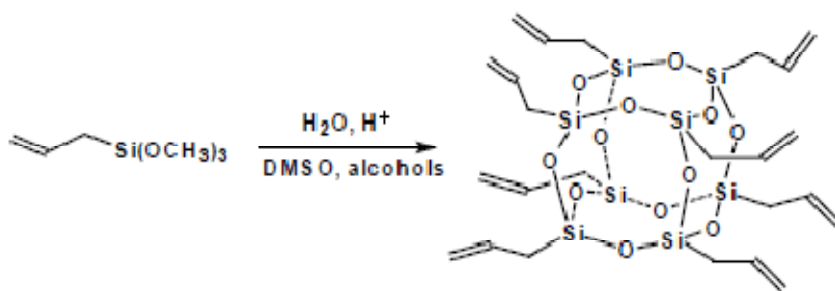
شکل ۳-۳ سنتز و ساختارهای ملکولهای POSS تک عاملی [42]

### ۱-۵- سنتز ترکیبات POSS چند عاملی:

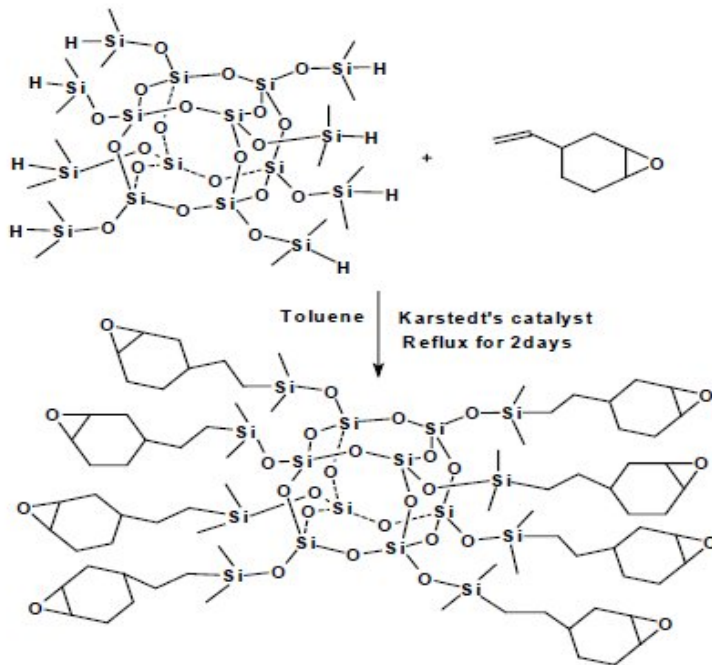
مشتملات چند عاملی POSS رامیتوان از طریق هیدرولیز و تراکم تری آلکوکسی سیلانها ( $R'Si(OR)_3$ ) و یاتری لروسیلان ( $R'SiCl_3$ ).  $R'$  گروهی حاوی یک گروه عاملی می باشد که میتوان بعداً از آن استفاده نمود. محصول این واکنش یک ساختار POSS هشت عاملی،  $R'_8(SiO_{1.5})_8$  می باشد [36]. برای نمونه لی و همکارانش اکتا آلایل سیلکسویی اکسان را از طریق هیدرولیز و تراکم لیل تری متوکسی سیلان ( $(CH_2CHCH_2Si(OCH_3)_3)$ ) سنتز نموده اند (شکل ۳-۴) [50].

روش دیگر شامل عامل دار کردن قفسهای POSS از پیش تشکیل شده می باشد. این کار رامیتوان از طریق هیدروسایلبل دار کردن کاتالیز شده با پلاتین آلکنها یا آلکینها توسط قفسهای  $(HSiO_{1.5})_8$  و  $(HMe_2SiOSiO_{1.5})_8$  به انجام رساند (شکل ۳-۵) [36, 51-52].

در این مورد ساختار  $(HMe_2SiOSiO_{1.5})_8$  بر اساس روشهای ارائه شده در منابع سنتز گردید [53-54].



شکل ۳-۴ سنتز اکتا آلایل سیلکسویی اکسان [50]



شکل ۳-۵ سنتز اکتا (اتیل سیکلو هگزیل اپوکسید دی متیل سایلوکسی) سیلسسکویی اکسان [52]

### ۱-۶- نانوکمپوزیتهای حاوی فازهای دیسپرس شده POSS:

نانوکمپوزیتهای اصلاح شده با POSS به طرز قابل ملاحظه ای توجه محققان را عمدتاً به دلیل سهولت فرآوری و خواص فوق العاده مکانیکی و حرارتیشان به خود جلب نموده اند [54-82]. بطور کلی سه نوع گوناگون از پلیمرهای اصلاح شده با POSS وجود دارد: پلیمرهای حاوی POSS دیسپرس شده عاملدار نشده، پلیمرهای اصلاح شده با POSS تک عاملی و در نهایت پلیمرهای اصلاح شده با POSS چند عاملی. بسته به نوع و میزان واکنش پذیری گروههای عاملی موجود بر روی ملکولهای POSS این ساختارهای قفسی

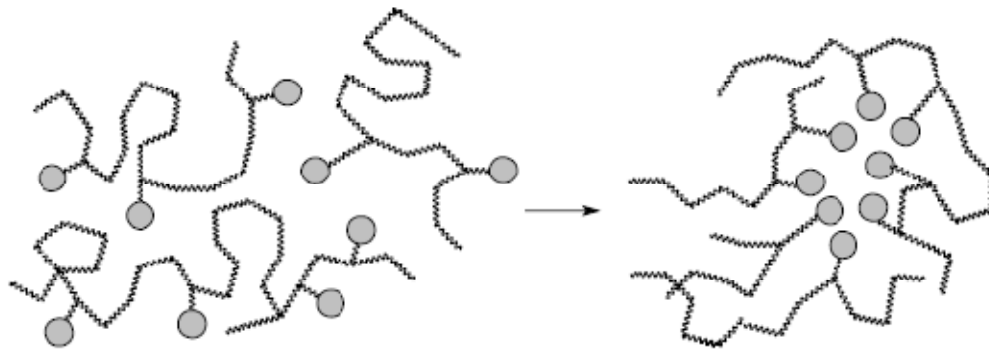
رامیتوان از روشهای گوناگونی همچون کopolymerیزاسیون شیمیایی و اختلاط فیزیکی به ماتریس پلیمری وارد نمود.

در جریان اختلاط فیزیکی ملکولهای POSS بصورت فیزیکی وبدون اتصال کووالانسی وارد ماتریس پلیمری آلی میشوند. در اغلب موارد برهمکنشهای POSS-POSS غالب بوده و این باعث میگردد تا این ذرات به جای انحلال باحالتهای گوناگون تجمع پیدا کنند [55].

با این حال در جریان کopolymerیزاسیون ساختارهای POSS با منومرهای آلی پیوند کووالانسی تشکیل داده و بخشی از ساختار پلیمر میگردند. راینجابر همکنشهای پلیمر - POSS با برهمکنشهای POSS-POSS همواره رقابت می نمایند. گروههای POSS آویزان ممکن است در حالیکه به زنجیره پلیمری اتصال دارند باز هم بصورت تجمع یافته در آیند. این تا اندازه زیادی شبیه به رفتار کopolymerهای دسته ایست که از خود رفتار جدایش میکروفازی به نمایش میگذارند. خواص نانو کمپوزیتهای اصلاح شده با POSS تا حد زیادی تحت تاثیر استخلافهای آلی موجود بر روی قفسهای POSS بوده و این پدیده میزان امتزاج پذیری پلیمر/POSS را تحت تاثیر قرار میدهد. از اینرو افزایش برهمکنشهای آنتالپیکی بین گروههای عاملی موجود روی قفس POSS و سایر منومرهای سازنده پلیمر میتواند سبب افزایش دمای نقطه شیشه ای شدن  $T_g$  و مدول پلیمر گردد [23-26]. چنانچه چنین برهمکنشی ضعیف بوده و ذرات POSS بصورت تجمع یافته در آیند، این امر میتواند همواره سبب افزایش  $T_g$  و مدول ساختار پلیمری گردد چرا که ذرات تجمع یافته POSS همانند اتصالات عرضی غیر- کووالانسی عمل می نمایند (شکل ۳-۶). بیشترین بهبود در خواص در پلیمرهای اصلاح شده با ساختارهای POSS چند عاملی مشاهده میگردد. هر بخش POSS دارای چندین گروه عاملی



است که توانایی تشکیل پیوند کووالانسی با ماتریس پلیمری را دارند. بنابراین قفس POSS نقش مرکز ایجاد کننده پیوند عرضی را در بافت پلیمری ایفا می نماید.



شکل ۳-۶ ذرات تجمع یافته POSS همانند اتصالات عرضی نانو کووالانسی عمل میکنند

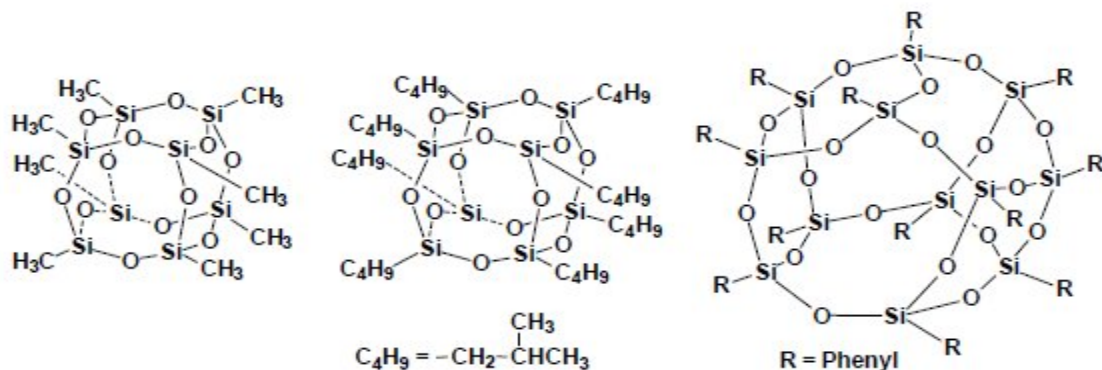
### ۱-۷- نانو کمپوزیت‌های حاوی فازهای دیسپرس POSS عاملدار نشده:

بررسی‌های بسیاری در مورد پراکنده سازی مستقیم منو مرهای POSS عاملدار نشده در ماتریسهای پلیمری از طریق اختلاط در حالت مذاب انجام گردیده است. در این روش بدلیل امتزاج نامطلوب ساختارهای با پلیمرهای آلی، ذرات POSS بصورت تجمع یافته دریافت پلیمری پراکنده میگردند.

فوه همکارانش [56] اثر اکتامتیل (POSS(T<sub>8</sub>)) (شکل ۳-۷) بر رفتار کریستالیزه شدن پلی پروپیلن ایزوتاکتیک (i-PP) را در شرایط ساکن و تنش برشی مورد بررسی قرار داده اند. در شرایط ساکن با افزودن ملکولهای POSS این ساختارها نقش عامل هسته زا را ایفا نموده و سرعت کریستالیزه شدن i-PP افزایش می یابد.

با این حال در شرایطی که درصد وزنی POSS به میزان ۳۰٪ میرسد، بدلیل پراکندگی ملکولی POSS در ماتریس پلیمری سرعت کریستالیزه شدن i-PP کاهش میابد. سرعت کریستالیزه شدن در شرایط تنش برشی حتی در مقادیر بالاتر POSS بطرز قابل ملاحظه ای بیشتر از شرایط ساکن می باشد. فرض مسلم بر آن می رود که ملکولهای POSS پراکنده شده به حالت ملکولی که در شرایط تنش برشی نقش محدودی دارند، در پلیمر مذاب بعنوان عوامل ضعیف ایجاد کننده پیوند عرضی عمل مینمایند. بنابراین زمان آسایش زنجیره های i-PP را پس از اعمال برش افزایش میدهند. از اینرو پس از اعمال تنش برشی سگمنتهای زنجیر میتوانند برای مدت طولانیتری در حالت جهت گیری شده باقی بمانند و این امر باعث افزایش سرعت کریستالیزه شدن i-PP میگردد.

لی و همکارانش [57] دوناو کمپوزیت وینیل استری (VE) را با ساختارهای واکنش - ناپذیر اکتا ایزوبوتیل POSS(T<sub>8</sub>) و دود کافیل (T<sub>12</sub>) POSS (شکل ۳-۷) تهیه نموده اند. با ورود هر دو ملکول POSS به درون ساختار VE در پارامتر T<sub>g</sub> تغییری ایجاد نگردید. با این حال مدول ذخیره نانو کمپوزیتهای دود کافیل (T<sub>12</sub>) VE/POSS بدلیل برهمکنش مطلوب حلقه های فنیل ساختار دود کافیل (T<sub>12</sub>) POSS با حلقه های فراوان فنیل در رزینهای VE افزایش یافت. این برهمکنشها مانع تحرک سگمنتها و افزایش مدول میگردد.



شکل 3-7 ساختارهای POSS بدون گروه عاملی: اکتامتیل POSS (T<sub>8</sub>)، اکتایزوبوتیل POSS (T<sub>8</sub>) و دودکافیل POSS (T<sub>12</sub>)

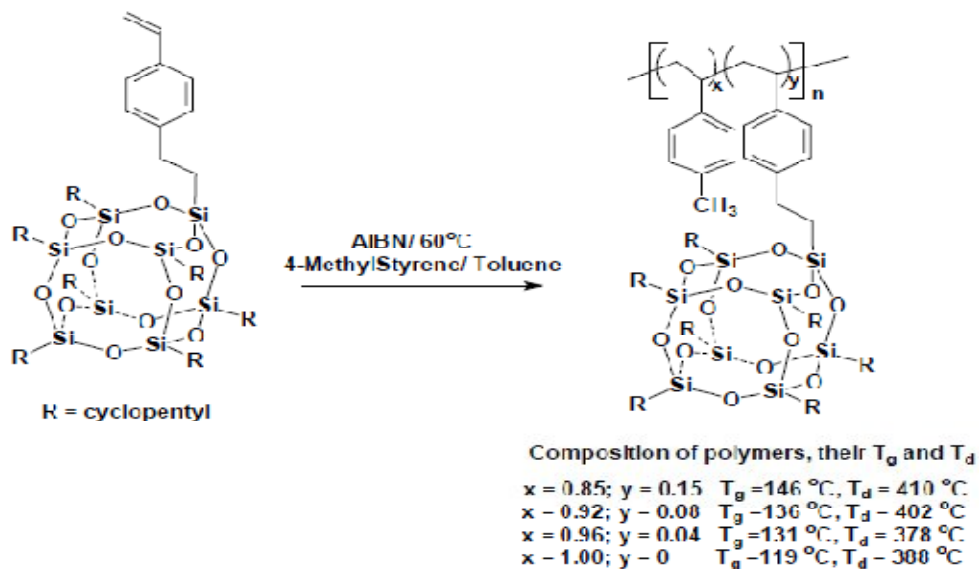
### ۱-۸- نانوکمپوزیتهای کوپلیمریزه شده با ساختارهای POSS تک عاملی:

ملکولهای POSS تک عاملی بعنوان کومونومر جهت تهیه بسیاری از سیستم-های کوپلیمری مورد استفاده قرار گرفته اند. در مراجع گوناگون سنتز و خواص بسیاری از اینگونه کوپلیمرها همچون استایریل-POSS [31]، متاکریلات-POSS [30]، نوربورنیل-POSS [32]، اپوکسی-POSS [34] و سایلوکسان-POSS [21] گزارش گردیده است.

حداد و همکارانش [31] ساختار POSS تک استخلافه با استایریل به فرمول  $R_7(Si_8O_{12})(CH_2CH_2C_6H_4CH=CH_2)$  (که در آن R گروه سیکلوپنتیل می باشد) را سنتز و سپس با بهره گیری از واکنش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد ۴-متیل استایرن با مونومرهای تک عاملی استایریل-POSS در حضور آغازگر AIBN کوپلیمرهای ۴-متیل استیلن-کو-استایریل POSS را تهیه نمودند (شکل ۳-۸). با ورود منو-مرهای استایریل-POSS به ساختار پلی متیل استایرن نقطه انتقال شیشه-ای (T<sub>g</sub>) و دمای تجزیه (T<sub>d</sub>) افزایش میابد. برای نمونه مقادیر T<sub>g</sub> و T<sub>d</sub> مربوط به این کوپلیمرها هنگامیکه بیش

از ۸٪ مولی استایریل-POSS موجود باشد نسبت به پلی متیل استایرن خالص ( $T_g = 119^\circ\text{C}$ ,  $T_d = 388^\circ\text{C}$ )

افزایش میابد. با افزایش بیشتر میزان استایریل-POSS مقادیر  $T_d$  و  $T_g$  بصورت یکنواخت بزرگتر میشوند [31].



شکل ۳-۸ کوپلیمریزاسیون استایریل-POSS و ۴-متیل استایرن [31]

**AIBN = 2,2'-Azobis(IsoButyroNitrile)**

