

Polymerization  
Quarterly, 2024  
Volume 14, Number 1  
Pages 3-11  
ISSN: 2252-0449

## A Brief Review of the 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, P.O. Box 67144-14971, Kermanshah, Iran

Received: 7 February 2023, Accepted: 1 June 2023

### Abstract

Today, one of the most widely used thermoplastic polymers in the world is polyethylene, which is used in various industries. Polyethylene has found many applications due to its unique properties such as low cost of production and very good processability. However, the weak mechanical properties of this polymer compared to metals have led to the use of additives such as various nanoparticles to improve these properties in most cases. For this reason, in recent years the development of various nanocomposites based on polyethylene has become important. Silica is the common nanoparticles in the field of polymer nanocomposites, which the 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 and agglomeration of these nanoparticles, 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, the effect of pure silica nanoparticle and its surface-modified types on the crystallinity of nanocomposite based on various types of polyethylene has been reviewed.

### Key Words

silica,  
surface modification,  
polyethylene,  
crystallinity,  
nanocomposite

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: e.sharifzadeh@razi.ac.ir, f\_rahimpour@razi.ac.ir

## مروری کوتاه بر اثر نانوذرات سیلیکا بر بلورینگی نانوکامپوزیت‌های برپایه پلی اتیلن پرچگالی

سعیده حجت‌زاده، فرشاد رحیم‌پور\*، اسماعیل شریف‌زاده\*

کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، بخش مهندسی شیمی،

صندوق پستی ۱۴۹۷۱-۶۷۱۴۴

دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۱۸، پذیرش: ۱۴۰۲/۳/۱۱

امروزه انواع پلی اتیلن، پرمصرف‌ترین پلیمرهای گرمانرم به‌شمار می‌روند که در صنایع مختلف استفاده می‌شوند. پلی اتیلن به‌علت خواص منحصر به فرد آن مانند هزینه به‌صرفه تولید و فرایندپذیری بسیار خوب، کاربردهای متعدد یافته است. اما خواص مکانیکی ضعیف این پلیمر در مقایسه با فلزات موجب شده است تا اغلب برای بهبود آن از مواد افزودنی همچون نانوذرات مختلف بهره گرفته شود. بدین دلیل در سال‌های اخیر، توسعه نانوکامپوزیت‌های مختلف برپایه پلی اتیلن اهمیت ویژه‌ای یافته است. از نانوذرات معمول در حوزه نانوکامپوزیت‌های پلیمری سیلیکاست که ویژگی‌های خاص این دسته از نانوذرات از جمله دسترسی آسان، سمیت کم و مساحت سطح و ثبات مولکولی زیاد، آن‌ها را به‌عنوان گزینه مناسبی برای تقویت خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها مطرح کرده است. همچنین در برخی موارد، به‌منظور برطرف‌کردن مشکل پراکنش نامطلوب نانوذرات و تشکیل کلوخه، اصلاح سطح این مواد معدنی با روش‌های مختلف مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در مطالعات اخیر، استفاده از نانوذرات سیلیس خالص و اصلاح سطح‌شده در ماتریس گرمانرم، از جمله پلی اتیلن، برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر گزارش شده است. در این مقاله، اثر نانوذرات سیلیکای خالص و انواع اصلاح سطح‌شده آن بر بلورینگی نانوکامپوزیت‌های برپایه انواع پلی اتیلن در مطالعات مختلف مرور شده است.

بسپارش  
فصلنامه علمی  
سال چهاردهم، شماره ۱  
صفحه ۱۱-۱۴۰۳  
ISSN: 2252-0449

### چکیده



سعیده حجت‌زاده



فرشاد رحیم‌پور



اسماعیل شریف‌زاده

### واژگان کلیدی

سیلیکا،  
اصلاح سطح،  
پلی اتیلن،  
بلورینگی،  
نانوکامپوزیت

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

e.sharifzadeh@razi.ac.ir, f\_rahimpour@razi.ac.ir

## مقدمه

پلی اتیلن‌ها که کاربرد گسترده‌ای در صنعت پلیمر دارند، به دلیل خواصی مانند فرایندپذیری خوب و هزینه تولید کم در بسیاری از زمینه‌ها مانند کشاورزی، خودروسازی، بسته‌بندی و غیره استفاده می‌شوند [۱]. اگرچه این نوع پلیمر نیز مانند سایر پلیمرها دارای خواص منحصر به فردی است، اما معایب درخور توجهی از جمله خواص مکانیکی ضعیف در مقایسه با فلزات دارد که کاربرد آن را در برخی موارد محدود می‌کند [۲]. بدین دلیل، برای جبران این ضعف معمولاً از نانوذرات و مواد افزودنی در ساختار پلی اتیلن استفاده می‌شود. از سوی دیگر، مبحث بلورینگی در پلیمرها همواره به‌عنوان زمینه مهمی در پژوهش مطرح است. می‌توان گفت، وجود بلورهای تشکیل شده طی فرایند بلورنش از حالت مذاب در ساختار پلیمر از مهم‌ترین پارامترهایی است که خواص فیزیکی-مکانیکی پلیمرهای نیمه‌بلوری همچون پلی اتیلن را تعیین می‌کند و بر عملکرد آن‌ها اثر می‌گذارد [۳]. تاکنون مطالعات بسیاری به اثر نانوذرات بر ماتریس پلیمرهای مختلف در بررسی خواص نانوکامپوزیت پرداخته‌اند. در این مطالعه، با توجه به اهمیت ویژه خاصیت بلورینگی و اثر آن بر سایر خواص مکانیکی پلیمرها، پژوهش‌های انجام گرفته در این زمینه مرور شده و به‌طور ویژه اثر نانوذرات سیلیکا بر بلورینگی نانوکامپوزیت بر پایه انواع پلی اتیلن پرداخته شده است.

## نانوکامپوزیت‌های پلیمری

در سال‌های اخیر، نانوفناوری رشد درخور توجهی داشته و در بخش‌های مختلف مانند زیست‌پزشکی، حسگرها، تقویت سامانه‌های پلیمری و غیره کاربرد یافته است. در حال حاضر، نانوذرات مختلف به دلیل ساختارهای منحصر به فرد آن‌ها، محدوده گسترده‌ای از کاربردها را شامل می‌شوند [۴]. در همین راستا، پژوهشگران بسیاری به بررسی ویژگی‌های این ترکیبات در حوزه‌های مختلف پرداخته‌اند.

در حوزه سامانه‌های پلیمری، نانوکامپوزیت‌های پلیمری که برخلاف میکروکامپوزیت‌ها، اغلب سامانه‌های چندفازی هستند، به‌عنوان یکی از پایه‌های علم نانو مطرح می‌شوند که مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. نانوذرات به‌واسطه اندازه کوچکی که دارند از نسبت سطح به حجم زیادی برخوردارند که موجب افزایش سطح تماس ماتریس پلیمر و نانوذره می‌شود. افزون بر این، انتخاب نانوذرات مناسب می‌تواند به تشکیل ناحیه میان‌فازی مستحکم با ماتریس اطراف آن منجر شود. اگرچه اندازه ناحیه میان‌فازی پلیمر-

ذره در کامپوزیت‌های پلیمری معمول در برابر تقویت‌کننده‌های با اندازه ماکرو یا میکرو و آثار این ناحیه بر رفتار سامانه قابل چشم‌پوشی است، اما این آثار را در نانوکامپوزیت‌های پلیمری نمی‌توان نادیده گرفت [۵]. بدین دلیل، زمانی که حجم کافی از نانوذره در سامانه موجود باشد، ناحیه میان‌فازی در نانوکامپوزیت اهمیت بیشتری پیدا می‌کند، به‌گونه‌ای که این ناحیه می‌تواند آثار چشمگیری بر خواص سامانه بگذارد که در سایر اجزای سامانه به‌تنهایی وجود ندارد [۶،۷]. بنابراین می‌توان گفت، افزودن نانوذرات مختلف به ماتریس پلیمر، براساس ویژگی‌های متنوع آن‌ها حتی در مقادیر کم، می‌تواند بهبود درخور توجهی در خواص فیزیکی-مکانیکی کامپوزیت‌ها از جمله مدول کششی، استحکام کششی، استحکام ضربه‌ای، خواص گرمایی، مقاومت در برابر نفوذ و بلورینگی را در پی داشته باشد [۸،۹].

## بلورینگی در نانوکامپوزیت‌ها

براساس نظریه‌های مختلف مانند زنجیر تاخورد و میسل‌های حاشیه‌ای، نانوذرات با ورود به ساختارهای پلیمری می‌توانند به‌عنوان عامل هسته‌گذاری در بلورینگی القایی عمل کنند و نحوه چینش زنجیرهای پلیمری در ساختار بلوری را تغییر دهند [۱۰، ۱۱]. بنابراین با توجه به پیچیدگی‌های خاص فرایند بلورنش در پلیمرهای نیمه‌بلوری، این پدیده ترمودینامیکی می‌تواند با وجود نانوذرات به‌عنوان عوامل هسته‌زا پیچیده‌تر شود [۱۲]. تا کنون انواع گسترده‌ای از نانوذرات در ماتریس انواع پلی اتیلن استفاده شده و پژوهشگران بسیاری اثر آن‌ها را بر خواص مختلف نانوکامپوزیت‌ها از جمله بلورینگی بررسی کرده‌اند که در ادامه به مرور آن‌ها پرداخته می‌شود.

## نانوذرات سیلیکا و روش‌های سنتز

نانوذرات سیلیکا معمولاً دارای ساختاری بی‌شکل و متخلخل هستند که در برخی موارد امکان دستیابی به ساختار بلوری آن‌ها فراهم می‌شود. این ذرات دارای مساحت سطح و ثبات مولکولی زیادی بوده و بهترین شکل آن‌ها کروی است. این نانوذرات به دلیل سمیت کم، پایداری شیمیایی، زیست‌سازگاری زیاد، دسترس‌پذیری و قابلیت زیاد در برقراری پیوند با گستره‌ای از مولکول‌ها و پلیمرهای مختلف به‌عنوان پایه‌ای برای پژوهش در زمینه‌های مختلف استفاده می‌شوند [۱۳].

در حالت کلی، دو فن بالا به پایین و پایین به بالا برای تولید نانوذرات مختلف استفاده می‌شوند. فن اول بر پایه شکستن، ریزکردن یا برش قطعات بزرگ یک ماده و تبدیل آن به ذراتی در

ناشی از عواملی چون برقراری پیوند هیدروژنی و نیروهای جاذبه الکتروستاتیک میان نانوذرات یا انتقال بار میان اتم‌های آن‌ها باشد. بدین دلیل، برای دستیابی به نانوذراتی با پراکنش مناسب و در عین حال با اندازه‌های ریز و توزیع اندازه ذرات یکنواخت، روش‌های مختلف اصلاح سطح استفاده می‌شوند. به‌طور کلی، این روش‌ها به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند. روش‌های فیزیکی شامل فن‌هایی هستند که در آن‌ها از عوامل اصلاح‌کننده‌های سطح استفاده نمی‌شود. یکی از این روش‌ها، اصلاح با تابش است که در آن با تابش یونی بسیار پرانرژی، نقاط فعالی را روی سطح نانوذرات ایجاد می‌کنند و سازگاری آن‌ها را با ماتریس پلیمری افزایش می‌دهند. در روش فراصوت‌دهی، دما و فشار زیاد و امواج پر قدرت موجب تضعیف انرژی زیاد میان نانوذرات و جلوگیری از انبوهش و بهم‌پیوستگی آن‌ها می‌شوند. فن دیگری از دسته روش‌های فیزیکی، روش پلاسماست که در خلأ انجام می‌گیرد. این روش مزایایی از جمله تغییر خواص لایه نازکی از سطح نانوذرات با حفظ سایر خواص مانند اندازه ذرات و توزیع آن‌ها و نیاز به انرژی کم نسبت به روش‌های قبلی دارد.

روش‌های شیمیایی فن‌هایی هستند که ساختار و حالت سطح نانوذرات با استفاده از واکنش یا جذب شیمیایی میان سطح آن‌ها و یک عامل دیگر تغییر می‌کند. این روش‌ها به دلیل کنترل بهتر شرایط برای دستیابی به نتیجه مدنظر معمولاً بیشتر استفاده می‌شوند. واکنش استری شدن که به واکنش اکسیدهای فلزی با الکل‌ها گفته می‌شود، نوعی از روش‌های شیمیایی اصلاح سطح نانوذرات است. مهم‌ترین جنبه این روش، تغییر ماهیت سطح آب‌دوست و چربی‌گریز نانوذرات به آب‌گریز و چربی‌دوست بوده که در سازگاری با ماتریس پلیمری، تغییری کاربردی است. در روش دیگر، از سطح فعال‌ها برای اصلاح سطح نانوذرات استفاده می‌شود. این مواد شامل دو بخش گروه‌های چربی‌دوست با تمایل به مواد آلی و گروه‌های آب‌دوست با تمایل به مواد معدنی هستند. بنابراین، ساختار این مواد به‌گونه‌ای است که گروه‌های آب‌دوست آن‌ها بر سطح نانوذرات معدنی نشسته و آن‌ها را تبدیل به عوامل سازگار با ماتریس آلی پلیمری می‌کند. در نتیجه، موجب توزیع مناسب نانوذرات در پلیمر می‌شوند [۲۲]. استفاده از عوامل جفت‌کننده روش دیگری است که با توجه به ساختار دوخصلتی آن‌ها برای اصلاح سطح نانوذرات استفاده می‌شود. بخشی از این مولکول‌ها می‌تواند با گروه‌های عاملی سطح نانوذره واکنش دهد و پیوند شیمیایی قوی ایجاد کند. بخش دیگر آن با ماتریس پلیمر واکنش می‌دهد. بنابراین، عوامل جفت‌کننده مانند پل عمل کرده و سطح

ابعاد نانو است. اما در فن دوم که به‌عنوان فن شیمیایی نیز شناخته می‌شود، ساختار اتمی ماده از ابتدا با یک هسته کوچک شروع شده و با تجمع اتم‌ها در شرایط خاص تشکیل می‌شود [۱۴، ۱۵]. براساس پژوهش‌های انجام‌گرفته در زمینه سنتز نانوذرات سیلیکا مشاهده می‌شود، روش‌های موجود مشتقی از دو فن پیش‌گفته هستند که می‌توان آن‌ها را به چند دسته میکروامولسیون معکوس، سنتز شعله‌ای و سل-ژل تقسیم‌بندی کرد.

در روش میکروامولسیون معکوس، مولکول‌های سطح‌فعال حل‌شده در حلال آبی، موجب تشکیل میسل‌های کروی می‌شوند. گروه‌های سر قطبی در مجاورت آب، آن‌ها را به سمت تشکیل ریزحفره‌های حاوی آب سوق می‌دهند که میسل‌های معکوس نامیده می‌شوند. در ادامه با افزودن کنترل‌شده آلوکسیدهای سیلیکا و کاتالیزگر به محیط دارای میسل‌های معکوس می‌توان نانوذرات سیلیکا را درون ریزحفره‌ها ایجاد کرد و رشد داد [۱۶]. مهم‌ترین مشکل این روش هزینه زیاد و جداسازی سطح‌فعال‌ها از محصول نهایی است. اما با وجود این، استفاده از آن در پوشش‌دهی نانوذرات با گروه‌های عاملی متفاوت با توجه به مقاصد مدنظر نتایج موفقیت‌آمیزی را به‌دست داده است [۱۷]. روش دیگر تولید نانوذرات سیلیکا که سنتز شعله‌ای یا چگالش بخار شیمیایی نامیده می‌شود، بر مبنای تخریب پیش‌سازهای فلز-آلی در دمای زیاد و در معرض شعله است. کنترل اندازه ذرات، ترکیب فازی و شکل‌شناسی در این روش دشوار است و بیشتر برای تولید تجاری نانوذرات سیلیکا به‌شکل پودر استفاده می‌شود [۱۴].

روش دیگری که پیش از این اشاره شد، فرایند سل-ژل است که به دلیل کنترل آسان‌تر اندازه و شکل‌شناسی ذرات سنتز شده با تغییر پارامترهای واکنش، به‌طور معمول در پژوهش‌ها برای تولید نانوذرات سیلیکا خالص استفاده می‌شود [۱۸، ۱۹]. در این روش، ذرات سیلیکای ناپراکنده را می‌توان با آب‌کافت آلوکسی‌سیلان‌ها مانند تری‌اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) و تراکم در مخلوطی از الکل (اتانول)، آب و آمونیاک (به‌عنوان کاتالیزگر) تهیه کرد. آب‌کافت و تراکم کنترل‌شده TEOS در محلول الکل رقیق با استفاده از فن رسوب‌دهی ناپیوسته انجام می‌گیرد که به تشکیل ذرات ریز سیلیکا منجر می‌شود [۲۰، ۲۱].

### اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا

نانوذرات مختلف معمولاً با توجه به ساختار سطح ویژه آن‌ها، زمانی که در ماتریس پلیمری قرار می‌گیرند، به‌صورت انبوهه توزیع شده و پراکنش مناسبی را به‌دست نمی‌دهند. این نقص می‌تواند

جدول ۱- نتایج آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی نانوکامپوزیت HDPE-SiO<sub>2</sub> [۲۴].

مقدار نانوذرات 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

نانوذرات را برای حضور در ساختار پلیمر سازگار می‌کنند [۲۳].

### بلورینگی در نانوکامپوزیت نانوذرات سیلیکا بر پایه پلی‌اتیلن پرچگالی

Chrissafis و همکاران [۲۴] به منظور ارزیابی آثار گرمایی نانوذرات سیلیکا بر پلی‌اتیلن پرچگالی و همچنین بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل، نانوکامپوزیت‌های HDPE-SiO<sub>2</sub> محتوی ۰/۵، ۱، ۲/۵ و ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا را با روش مذاب ساخته و بررسی کرده‌اند. براساس نتایج آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC) که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با وجود تغییرات بسیار اندک در دمای ذوب نمونه‌ها، آنتالپی ذوب آن‌ها با افزایش ترکیب درصد نانوذرات روند کاهشی دارد. به گونه‌ای که از ۱۴۸/۸ J/g در نمونه پلی‌اتیلن خالص به مقدار ۱۳۰/۲ J/g در نانوکامپوزیت حاوی ۵ درصد سیلیکا رسیده است. این روند نمایانگر کاهش درصد بلورینگی این نوع پلی‌اتیلن با افزودن نانوذرات سیلیکاست. براساس نتایج این پژوهش، گرچه وجود نانوذرات در ماتریس پلیمر می‌تواند افزایش سرعت بلورش نانوکامپوزیت را در پی داشته باشد، اما در عین حال می‌تواند به کاهش درصد بلورینگی

نیز منجر شود. در واقع، روند افزایشی سرعت بلورش نمونه‌ها با افزایش درصد نانوذرات می‌تواند ناشی از افزایش تعداد هسته‌های بلورش باشد. با توجه به ثبات نسبی دمای ذوب نمونه‌ها، این هسته‌ها نمی‌توانند رشد زیادی داشته باشند و بلورهای ضخیم ایجاد کنند. در نتیجه با وجود افزایش سرعت بلورش، وجود بلورهای با ضخامت اندک موجب کاهش درصد بلورینگی نمونه شده است. در پژوهش Jeziorska و همکاران [۲۵]، نانوکامپوزیت‌های حاوی ۶ درصد وزنی نانوذره کروی سیلیکا خالص و اصلاح شده با اندازه‌های مختلف بر پایه پلی‌اتیلن پرچگالی بررسی شده 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، پلی‌اتیلن پرچگالی مالئیک‌دار شده استفاده شده است.

نتایج آزمون ناهم‌دمای گرماسنجی پوششی تفاضلی درج شده در جدول ۲، نشانگر کاهش دمای ذوب و افزایش اندک دمای بلورش نانوکامپوزیت‌ها با افزایش نانوذرات سیلیکاست. همچنین، روند کاهشی آنتالپی ذوب و در پی آن درجه بلورینگی نمونه‌ها

جدول ۲- خواص انتقال گرمای نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن پرچگالی حاوی ۶ درصد وزنی سیلیکا [۲۵].

نمونه	اندازه سیلیکا (nm)	دمای ذوب (°C)	دمای بلورش (°C)	مقدار بلورینگی (%)
HDPE	-	۱۳۴/۵	۱۱۷/۶	۶۲/۵
HDPE-سیلیکا	۳۰	۱۳۱/۵	۱۱۹/۲	۵۳/۰
HDPE-سیلیکای اصلاح شده با نقره	۳۰	۱۳۲/۷	۱۱۸/۹	۶۱/۹
HDPE-سیلیکای اصلاح شده با مس	۳۰	۱۳۳/۴	۱۱۸/۷	۵۹/۹
HDPE- HDPE مالئیک‌دار شده-سیلیکای اصلاح شده با مس	۳۰	۱۳۳/۷	۱۱۹/۱	۵۸/۵
HDPE- HDPE مالئیک‌دار شده-سیلیکای اصلاح شده با مس	۶۰	۱۳۳/۲	۱۱۹/۵	۶۱/۰
HDPE- HDPE مالئیک‌دار شده-سیلیکای اصلاح شده با مس	۹۰	۱۳۳/۵	۱۱۹/۸	۶۲/۱

استفاده کردند. نانوکامپوزیت‌های مدنظر با روش اختلاط مذاب و قالب‌گیری تزریقی تهیه شدند و تحت آزمون‌های مختلف از جمله بررسی رفتار بلورینگی و خواص گرمایی قرار گرفتند. نتایج آزمون DSC نهم‌دما (جدول ۳)، نشانگر عدم تغییر چشمگیر دمای ذوب و میزان بلورینگی پلی‌اتیلن با افزودن نانوذرات سیلیکا به نمونه است. اگرچه آغاز فرایند بلورش در دمای زیادتری محقق شده است. همچنین، نتایج حاکی از افزایش اندک دمای بلورش نمونه‌های نانوکامپوزیت تا حدود  $3^{\circ}\text{C}$  با افزایش درصد نانوذرات سیلیکاست. بر این اساس، ویژگی‌های بلوری پلی‌اتیلن پرچگالی به‌طور چشمگیری متأثر از وجود نانوذرات سیلیکای اصلاح‌شده با نقره و مس نیست. دلیل آن می‌تواند ناشی از فاصله‌های کم درون‌ذره‌ای به‌علت وجود نانوذرات و در نتیجه جلوگیری از رشد بلورهای پلی‌اتیلن پرچگالی باشد.

Pavoski و همکاران [۲۸] در مطالعه نانوکامپوزیت‌های دارای مقادیر مختلف از ۰/۷ تا ۱ درصد وزنی سیلیکا-نقره بر پایه پلی‌اتیلن ( $\text{PE/SiO}_2\text{-Ag}$ ) را به روش پلیمرشدن درجا با سامانه‌های کاتالیزگری  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  به‌منظور دستیابی به خواص ضدباکتری تهیه و خواص مختلف آن‌ها را بررسی کردند. یکی از مهم‌ترین پارامترهای بررسی شده، خواص گرمایی بود. بدین منظور، آزمون DSC نهم‌دما در محدوده دمایی  $20^{\circ}\text{C}$  تا  $160^{\circ}\text{C}$  با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  برای نمونه‌های نانوکامپوزیت انجام و نتایج آن بحث و بررسی شد. نتایج نشان داد، نانوذرات افزوده‌شده به ماتریس پلیمر در این مقادیر اثر چندانی بر دماهای ذوب و بلورش و درجه بلورینگی نمونه‌ها نداشته است. در عین حال، دمای شروع تخریب نانوکامپوزیت‌ها نسبتاً بیش از نمونه پلی‌اتیلن خالص گزارش شده است. به‌نظر می‌رسد، این مسئله می‌تواند حاکی از ایجاد شرایط پایداری گرمایی بهتر به‌وسیله نانوذره برای این نوع پلی‌اتیلن باشد.

در پژوهش دیگری Zhang و همکاران [۲۹] به بررسی خواص

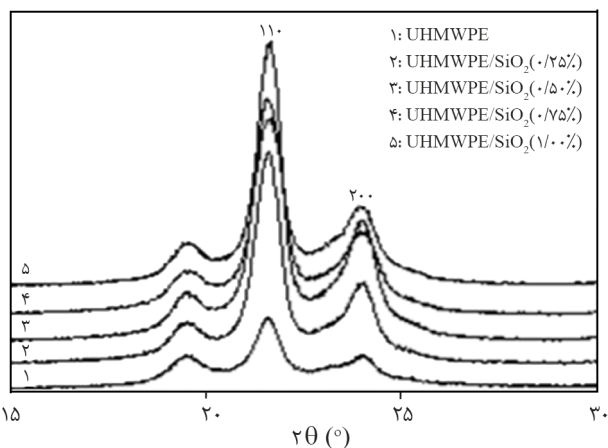
از  $181/3 \text{ J/g}$  تا  $153/7 \text{ J/g}$  در نانوکامپوزیت دارای ۶ درصد وزنی نانوذرات سیلیکای خالص نسبت به پلی‌اتیلن پرچگالی خالص مشاهده می‌شود. با وجود مشاهده این آثار برای نانوذرات اصلاح‌نشده در نتایج مشخص است که اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا موجب افزایش مقدار بلورینگی نمونه‌های نانوکامپوزیت نسبت به سیلیکای خالص شده است. همچنین، افزایش درصد نانوذرات سیلیکا در حالت خالص به هسته‌زایی و تشکیل تعداد بیشتری بلور با ضخامت کم در نمونه‌های نانوکامپوزیتی منجر شده که در نهایت موجب کاهش درصد بلورینگی و دمای ذوب شده است. با اصلاح سطح این نانوذرات، به‌دلیل افزایش ضخامت بلورهای تشکیل‌شده میزان بلورینگی افزایش یافته است.

مطالعه Grigoriadou و همکاران [۲۶] در بررسی اثر نانوذرات مختلف بر پایداری پلی‌اتیلن پرچگالی، از نانوسیلیکا با ترکیب ۲/۵ درصد وزنی استفاده کردند. به‌منظور بررسی پایداری نمونه‌ها در برابر تابش فرابنفش (UV)، فیلم‌های نازکی از نانوکامپوزیت‌ها تهیه و در معرض تابش UV در دمای محیط قرار داده شدند. مطابق نتایج آزمون DSC، تابش UV اثر چندانی بر دمای ذوب نمونه‌های نانوکامپوزیت نداشت. در صورتی که نمونه پلی‌اتیلن خالص مقدار کمی کاهش دمای ذوب را پس از گذشت  $245 \text{ h}$  از قرارگیری در معرض تابش نشان داد. با وجود ثبات دمای ذوب با تابش UV، آنتالپی ذوب و در نتیجه درجه بلورینگی برای تمام نمونه‌های نانوکامپوزیت روند افزایشی داشت. این بدین معنی است که وجود نانوذرات در ساختار پلیمر، میزان بلورینگی نمونه را در معرض تابش UV افزایش داده و در عین حال تغییری در دمای ذوب ایجاد نکرده است. در واقع، نانوذرات موجود در نمونه به‌عنوان عوامل هسته‌گذار در شرایط تابش‌دهی، بلورینگی بیشتری را موجب شده‌اند.

در پژوهش دیگری، Jeziórska و همکاران [۲۷] سیلیس دارای نانونقره ( $\text{Ag-SiO}_2$ ) یا نانومس ( $\text{Cu-SiO}_2$ ) به‌عنوان پرکننده هریک با ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی در ماتریس پلی‌اتیلن پرچگالی

جدول ۳- نتایج آزمون DSC نانوکامپوزیت‌های  $\text{Cu-SiO}_2$  و  $\text{Ag-SiO}_2$  بر پایه HDPE [۲۷].

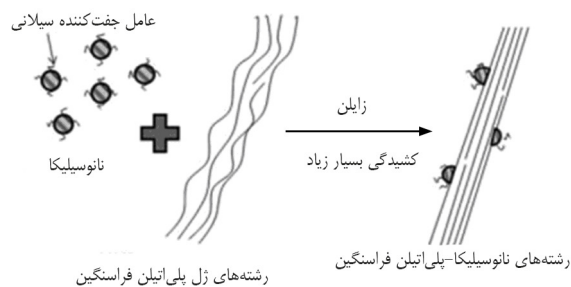
نمونه	دمای ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای بلورش ( $^{\circ}\text{C}$ )	میزان بلورینگی (%)
پلی‌اتیلن پرچگالی	۱۳۴	۱۱۸	۶۸
پلی‌اتیلن پرچگالی/ $\text{Ag-SiO}_2$ (۱۰/۹۰)	۱۳۳	۱۲۰	۶۶
پلی‌اتیلن پرچگالی/ $\text{Ag-SiO}_2$ (۱۵/۸۵)	۱۳۳	۱۲۱	۶۵
پلی‌اتیلن پرچگالی/ $\text{Cu-SiO}_2$ (۱۰/۹۰)	۱۳۳	۱۲۰	۶۸
پلی‌اتیلن پرچگالی/ $\text{Cu-SiO}_2$ (۱۵/۸۵)	۱۳۳	۱۲۱	۶۷



شکل ۲- منحنی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیت UHMWPE-SiO<sub>2</sub> [۲۹].

یکدیگر بوده که نشانگر اثر غالب ماتریس پلیمر بر بلورینگی نانوکامپوزیت‌هاست. از سوی دیگر همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در 2θ بیشتر با افزایش مقدار نانوذرات در نانوکامپوزیت، پیک مربوط به صفحه (۲۰۰) وضوح بیشتری پیدا می‌کند که می‌تواند به وجود سیلیکا در نمونه مرتبط باشد.

بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس اندازه ظاهری بلورها در نمونه‌ها با استفاده از معادله شرر قابل اندازه‌گیری بوده که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. مشاهده می‌شود، اندازه ظاهری بلورها در نانوکامپوزیت‌ها کمتر از پلیمر خالص است که می‌تواند نشانگر عملکرد نامطلوب نانوذرات سیلیکا در تشکیل بلورهای کامل در این نوع پلی‌اتیلن باشد. همچنین، درجه بلورینگی نانوکامپوزیت‌ها بیش از نمونه خالص بوده که به دلیل افزایش عوامل هسته‌گذار با ورود نانوذرات به ماتریس پلیمر است. این عامل می‌تواند موجب بهبود خواص مکانیکی در نانوکامپوزیت‌های سنتز شده شود. در پژوهش دیگری که توسط نویسندگان مقاله حاضر اخیراً انجام



شکل ۱- نحوه ساخت نانوکامپوزیت UHMWPE-SiO<sub>2</sub> [۲۹].

نانوکامپوزیت سیلیکا برپایه پلی‌اتیلن فراسنگین (UHMWPE) پرداختند. این گروه برای سنتز نانوکامپوزیت UHMWPE-SiO<sub>2</sub> از محیط زایلین استفاده کردند. نحوه ساخت این نانوکامپوزیت در شکل ۱ نشان داده شده است. بدین منظور، محلولی از نانوسیلیکا در زایلین در مجاورت عامل جفت‌کننده سیلانی در دمای محیط تهیه شد. پلی‌اتیلن فراسنگین به مدت ۵ min در این محلول شرایط فراصوت‌دهی شده و در ادامه نانوکامپوزیت UHMWPE تشکیل شده تحت هود بخار در دمای محیط خشک شد. سپس، کشش داغ سه‌مرحله‌ای در دماهای ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ °C با نسبت کشش به ترتیب ۱۵، ۳۰ و ۴۵ برای دستیابی به الیاف نانوکامپوزیت UHMWPE-SiO<sub>2</sub> انجام گرفت. الیاف آماده شده برای از بین بردن اثر عامل جفت‌کننده بر خواص سطح آن‌ها با استون شسته شده و سپس خشک شدند. بدین ترتیب، غلظت نانوسیلیکای موجود در محلول ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ درصد وزنی بود که موجب تشکیل نانوکامپوزیت‌های UHMWPE-SiO<sub>2</sub> با همین ترکیب درصدها شد. برای شناسایی نانوکامپوزیت‌های به دست آمده از آزمون‌های مختلف مانند پراش پرتو ایکس و تعیین خواص مکانیکی استفاده شد. بر اساس نتایج آزمون، پیک اصلی پراش مربوط به صفحه (۱۱۰) در نمودارهای پلیمر خالص و نانوکامپوزیت‌ها، مشابه

جدول ۴- نتایج پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیت UHMWPE-SiO<sub>2</sub> [۲۹].

میزان بلورینگی (%)	L <sub>200</sub> (nm)	L <sub>110</sub> (nm)	مقدار نانوذرات سیلیکا (%wt)
۵۴/۶۰	۱۲/۶	۱۳/۲	۰
۶۲/۲۷	۱۲/۵	۱۳/۰	۰/۲۵
۶۴/۶۰	۱۱/۸	۱۲/۷	۵/۰
۶۴/۴۵	۱۱/۶	۱۲/۵	۰/۷۵
۶۳/۰۱	۱۱/۱	۱۲/۴	۱/۰۰

## نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست‌آمده از پژوهش‌ها نشان می‌دهد، نوع و مقدار نانوذره سیلیکا و نحوه اصلاح سطح آن، نوع پلی‌اتیلن استفاده‌شده به‌عنوان ماتریس پلیمری و شرایط اختلاط می‌تواند بر خواص نانوکامپوزیت حاصل اثرگذار باشد. مطابق نتایج گزارش‌شده، معمولاً استفاده از نانوسیلیکای خالص در ماتریس پلی‌اتیلن اثر چشمگیری بر دمای ذوب نمونه‌های نانوکامپوزیت ندارد. از سوی دیگر، روند کاهش جزئی درجه بلورینگی را در پی داشته است. این کاهش در شرایطی اتفاق می‌افتد که وجود نانوذرات به‌عنوان عوامل هسته‌گذار در ساختار پلیمر موجب افزایش سرعت بلورشدن در نانوکامپوزیت می‌شود و شرایط پایداری گرمایی بهتری را تأمین می‌کند. گفتنی است، مطابق برخی پژوهش‌ها نیز وجود نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلی‌اتیلن‌های فراسنگین اثر مثبت بر بلورینگی ذاتی و القایی داشته و افزایش آن به بهبود خواص پلیمر منجر شده است. نحوه تغییر بلورینگی در نانوکامپوزیت‌های شامل نانوذرات سیلیکا در اثر نوع خالص یا اصلاح‌شده آن می‌تواند روند افزایشی یا کاهشی داشته باشد. بدین صورت که هسته بلور تشکیل‌شده در اثر نانوذرات با توجه به نوع آن‌ها، قابلیت 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 بدین وسیله مراتب تشکر صمیمانه خود را از مدیریت محترم این مجتمع و همچنین سرپرست واحد تحقیق و توسعه اعلام کنند.

## مراجع

- 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.
- 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.
- Shelesh-Nezhad K., Orang H., and Motallebi M., The Effects of Adding Nano-Calcium Carbonate Particles on the Mechanical

شده است [۳۰]، اثر نانوذرات سیلیکای خالص و اصلاح سطح‌شده با ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (APTES) با درصد‌های وزنی ۰، ۵/۵، ۱۰/۷۵ و ۲۰ بر پلی‌اتیلن‌های پرچگالی نوع لوله بررسی شده است. در این پژوهش، آثار هم‌زمان بلورینگی ذاتی-القایی و نانوذرات، تجمع نانوذرات و ناحیه بین‌فازی پلیمر-ذره بر خواص مکانیکی ماتریس گرمانرم پلی‌اتیلن پرچگالی مشخص شده است. اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا با عامل یادشده موجب تغییر ساختار و ایجاد گروه آمینی در ساختار نانوذره و افزایش سازگاری آن با ماتریس پلی‌اتیلن می‌شود.

نانوذرات اصلاح‌شده، ناحیه میان‌فازی با ضخامت بیشتری را در تماس با ماتریس پلیمر ایجاد می‌کنند. این مسئله مطابق مدل‌سازی انجام‌گرفته در این پژوهش، مدول یانگ این ناحیه را افزایش داده است. توزیع بهتر نانوذرات در ساختار نانوکامپوزیت مشاهده شد که در نتیجه آن خواص مکانیکی بهبود یافته است. مطابق نتایج به‌علاوه پدیده هسته‌گذاری با وجود نانوذرات، با افزایش درصد آن‌ها در پلیمر درجه بلورینگی نانوکامپوزیت‌ها در حالت نانوذرات خالص و اصلاح سطح‌شده افزایش یافته است. این پدیده در حالی اتفاق افتاده است که روند تغییر دمای ذوب برخلاف انتظار روند مشخصی را نشان نمی‌دهد. برای بررسی بیشتر با مقایسه نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس مشخص می‌شود، در برخی نمونه‌ها افزایش بلورینگی ناشی از افزایش تعداد بلورهایی موجود در نانوکامپوزیت بوده که با ضخامت اندکی در حال افزایش هستند. به‌دلیل ضخامت کم، دمای ذوب نمونه کاهش یافته است. از سوی دیگر در برخی نمونه‌ها، روند افزایش بلورینگی و دمای ذوب مشابه یکدیگر بوده که در مشاهدات ضخامت بلورهایی حاصل در آزمون پراش پرتو ایکس نیز تأیید شده است.

- and Shrinkage Characteristics and Molding Process Consistency of PP/Nano-CaCO<sub>3</sub> Nanocomposites, In: *Polypropylene*, IntechOpen, Croatia, 357-367, 2012.
- 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.
  - Guadagno L., Naddeo C., Raimondo M., Barra G., Vertuccio L., Russo S., 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 CrXOY 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( $\epsilon$ -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, *Polymer*, **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. Jeziorska 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/SiO<sub>2</sub> 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.