



# میرایی امواج مکانیکی با لاستیک استیرن - بوتادی ان پر شده با ذرات پلی استیرن: اثر اندازه ذرات و بسامد موج

## Damping of Mechanical Waves with Styrene/Butadiene Rubber Filled with Polystyrene Particle: Effects of Particles Size and Wave Frequency

مجید حفگو<sup>۱</sup>، ناصر محمدی<sup>۱\*</sup>، مهدی احمدی<sup>۲</sup>، فرهاد فقیهی<sup>۱</sup>، معصومه پازوکی<sup>۱</sup>

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱- دانشکده مهندسی پلیمر، گروه تحقیقات بنیادین لقمان،

۲- دانشکده مهندسی مکانیک، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۱۳

دریافت: ۸۵/۱۱/۱۵ پذیرش: ۸۶/۱/۲۲

### چکیده

میرایی امواج مکانیکی با پلیمرها در کاربردهای مختلف همچون استتار ادوات نظامی، ممانعت از انتقال انرژی ارتعاشی به سازه و تقلیل صداهای ناخواسته اهمیت زیادی دارد. مبنای وقوع این پدیده دینامیک بخشی زنجیرهای تشکیل دهنده مواد پلیمری است. در این طرح، جذب صوت نرمال و ضریب تقلیل فراصوت لاستیک استیرن - بوتادی ان (SBR) حاوی ۱۰ درصد وزنی ذرات پلی استیرن تک اندازه با قطرهای مختلف (۸۰ nm تا ۵۰۰ μm) در محدوده بسامد ارتعاش، صوت و فراصوت به کمک آزمون‌های تحلیل دینامیکی - مکانیکی گرمایی اندازه‌گیری شد. بر اساس نتایج، سطح زیر منحنی میرایی سامانه‌های دارای ذرات پلی استیرن با اندازه مختلف بر حسب دمای اندازه‌گیری در محدوده ارتعاش نسبت به زمینه SBR تغییر چندانی نشان نمی‌دهند. اما، وجود ذرات پلی استیرن به ویژه نانوذرات موجب مشاهده یک دمای انتقال شیشه‌ای ثانویه شده که به لایه چسبیده زنجیرهای زمینه به سطح ذرات قابل استناد است. ولی در محدوده بسامد صوت، ۰/۵ تا ۶/۳ kHz، لاستیک استیرن - بوتادی ان حاوی نانوذرات پلی استیرن از بیشترین مقدار میرایی برخوردار است. افزون بر این، وجود ذرات موجب تفکیک منحنی میرایی به دو منحنی و در نانوذرات به سه منحنی میرایی مجزا شد. همچنین، بیشینه میرایی سامانه‌های یاد شده در محدوده فراصوت، ۲/۸ MHz، با ذرات ۰/۵ mm پلی استیرن تحقق می‌یابد. این امر به سهم متفاوت ساز و کارهای دینامیک زنجیرهای زمینه و انعکاس از فصل مشترک ذرات در محدوده‌های متفاوت از امواج مکانیکی نسبت داده شده است. به عبارات دیگر، با افزایش بسامد موج مکانیکی دمای انتقال شیشه‌ای زمینه لاستیکی افزایش یافته و نقش اتلاف ناشی از دینامیک زمینه کاهش و بر سهم تفرق از فاز پراکنده به دلیل نزدیکی ابعاد ذرات به طول موج امواج مکانیکی افزوده شده است.

### واژه‌های کلیدی

میرایی، امواج مکانیکی، نانوذرات، پلی(بوتادی ان - تصادفی - استیرن)، محدوده گسترده بسامد

### مقدمه

بیماری به‌شمار می‌روند. از سوی دیگر، اغتشاشات صوتی و ارتعاشی به تدریج باعث ناکارآمدی تجهیزات صنعتی و سازه‌های زیستی و کاهش بازدهی آنها می‌شوند [۱،۲]. بنابراین، جذب و میرایی هدفمند امواج مکانیکی از دیر باز جزء مباحث اولویت دار علم

امواج مکانیکی ارتعاش، صوت و فراصوت در زندگی بشر نقش قابل توجهی دارند. همچنین، صدا و ارتعاش منشا ابتدایی ترین نوع ارتباط بشری و فراصوت نیز ابزاری کم هزینه و غیرمخرب در شناسایی نقایص صنعتی، جایابی ادوات استتار شده نظامی و تشخیص انواع

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: [mohamadi@aut.ac.ir](mailto:mohamadi@aut.ac.ir)

### Key Words

damping, mechanical waves, nanoparticles, poly(butadiene-ran-Styrene), wide frequency rang

میرایی نزدیک به ذرات بزرگ نشان دادند. چالیس و همکاران [۲۰] نیز با افزایش پرکننده معدنی (با اندازه حدود  $50 \mu$ ) به زمینه اپوکسی افزایش نسبت میرایی صوت را به طول موج آن گزارش کردند. همچنین، لیانگ و همکاران [۲۱] اثر عامل پخت بر خواص صوتی آلیاژهای اپوکسی را بررسی و وابستگی میرایی امواج فراصوت را به دو مشخصه عامل پخت و دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها مشاهده کردند. آلدرسون و همکاران [۲۲] میرایی فراصوت را در اسفنج‌های پلی اتیلن با نسبت پواسون منفی مطالعه و افزایش حدود  $7/5$  برابر میرایی در مقایسه با اسفنج با نسبت پواسون مثبت و  $3$  برابر را در مقایسه با پلی اتیلن بدون تخلخل نشان دادند. بنابراین، تاکنون در میرایی امواج مکانیکی در محدوده خاص از بسامد و نقش عوامل مؤثر بر آن پژوهش‌های متعدد انجام شده است. اما، میرایی امواج به ویژه در محدوده گسترده از بسامد امواج مکانیکی (رژیم‌های متفاوت) به طور خاص و تبیین جامع ساز و کار حاکم کمتر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است.

در این پژوهش، لاستیک استیرن - بوتادیان (SBR) پر شده با اندازه‌های مختلف از ذرات تک اندازه پلی استیرن (PS) از نانومتر تا میلی متر در محدوده بسامد ارتعاش، صوت و فراصوت از نظر میرایی امواج مکانیکی بررسی شده و بر مبنای مقایسه اندازه ذرات، طول موج و بسامد مقایسه و تحلیل شده است.

## تجربی

### مواد

لاتکس استیرن - بوتادیان (SBR)  $20$  درصد وزنی جامد، با  $23$  درصد وزنی استیرن از مجتمع پتروشیمی بندر امام، پلی استیرن انبساطی ( $EPS2000$  و  $EPS3000$ ) از مجتمع پتروشیمی تبریز، مونومراستیرن، شروع کننده‌های پتاسیم پرسولفات (KPS) و بنزوئیل پروکسید، پتاسیم هیدروکسید (KOH)، سدیم لوریل سولفات (SLS)، متانول، عامل انتقال زنجیر ترسیودوسیل مرکاپتان (TDM)، پلی (وینیل پیرولیدون) (PVP)، کربوکسی متیل سلولوز (CMC)، آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN)، Triton X- $100$  و Triton X- $305$  از شرکت Merck و آب یون زدوده و دوبار تقطیر شده از شرکت کیمیدارو تهیه و استفاده شدند.

### دستگاه‌ها

در این پژوهش، دستگاه تفرق نور دینامیکی SEMA Tech، میکروسکوپ الکترون پویشی مدل ST  $630$  ساخت Cambridge

و فناوری محسوب شده است [۳]. میرایی امواج مکانیکی با شناخت مشخصه‌های موج و فیزیک انتشار آن، آغاز و با به کارگیری علم مواد و روش‌های دست‌یابی به بیشینه تضعیف امواج کامل می‌شود. به عبارت دیگر، با در نظر گرفتن شرایط عملیاتی مانند دما، فشار و محیط انتشار، می‌توان ساختاری با بیشینه نسبت میرایی به وزن را طراحی کرد و ساخت [۴-۶].

پلیمرها به علت دارا بودن دینامیک خاص مولکولی بیشترین کاربرد را در زمینه میرایی امواج مکانیکی دارند. به عبارت دیگر، این ترکیبات ضمن برخورداری از صلبیت کافی برای تحمل بارگذاری مکانیکی به عنوان سازه، قابلیت حرکت اصطکاکی را در مقیاس زمانی بارگذاری و در نتیجه جذب مطلوب انرژی مکانیکی نیز دارند [۷]. افزون بر این، برای بهبود قابلیت میرایی امواج مکانیکی و افزایش استحکام این مواد می‌توان از چینش دو یا چند لایه آنها با سایر مواد در مقیاس میکروسکوپی و ماکروسکوپی استفاده کرد [۸-۱۰]. در این میان، انتخاب مناسب مواد و تنظیم مشخصه‌های ضخامت، جنس و تعداد لایه‌ها، مدول و چگالی زمینه و فاز پراکنده، کسر حجمی دو فاز، اندازه و شکل فاز پراکنده، دستیابی به میرایی مطلوب را در محدوده دمایی و بسامدی مورد نظر امکان‌پذیر می‌کند [۱۱،۱۲].

افزودن پرکننده در ابعاد نانو (با نسبت سطح به حجم زیاد) به پلیمرها به دلیل بهبود قابل توجه خواص عمومی مختلف به تازگی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۳،۱۴]. در این حالت، لایه پلیمر مجاور سطح پرکننده متفاوت با توده زمینه بر عکس العمل‌های مکانیکی ماده مرکب مؤثر خواهد بود. این امر، به دینامیک بخشی (segmental) متفاوت زنجیرهای پلیمری در مجاورت سطح پرکننده و توده، در نتیجه زمان آسودگی متفاوت آنها نسبت داده می‌شود [۱۵]. به عبارت دیگر، مطالعات دینامیکی - مکانیکی سامانه‌های پر شده با نانو ذرات تنوع زمان‌های آسودگی ناشی از تفکیک زنجیرهای پلیمر را به بخش‌های مختلف تأیید کرده است [۱۶]. آریقی و همکاران [۱۷] با تغییر درصد پرکننده سیلیکا در بستر SBR از  $10$  تا  $50$  درصد حجمی، تغییر چندانی را در دمای بیشینه منحنی  $\tan \delta$  مشاهده نکرده، اما شاهد کاهش ارتفاع منحنی بوده‌اند. این امر به کاهش حجم ماده با دینامیک منطبق بر بیشینه منحنی نسبت داده شده که با گسترش دامنه بسامدی میرایی همراه است. از سویی دیگر، ویوگ و همکاران [۱۸] ضریب اتلاف مکانیکی لاستیک‌های حاوی پرکننده را به فاصله بین ذرات نسبت داده‌اند. سویفت و همکاران [۱۹] نیز پس از چسباندن پودر لاستیک با چسب پایه پلیمری و تحت فشار قرار دادن آن به منظور کمینه‌سازی تخلخل، بیشترین مقدار میرایی صدا را با ذرات لاستیکی  $710$  تا  $1000 \mu$  مشاهده کردند. اما، ذرات کوچکتر نیز

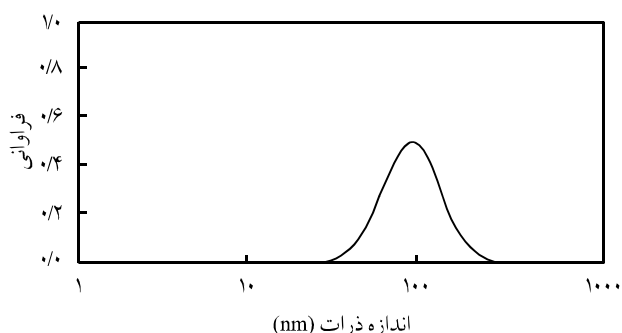
راکتوری ۳ لیتری مجهز به هم زن پارویی اضافه و با گردش روغن داغ در جداره آن گرم شد. هم زمان با آن، بنزوئیل پروکسید و TDM در مونومر استیرن در دمای محیط حل و به راکتور اضافه شد. پس از بستن درب راکتور، گاز آرگون با فشار ۶ bar به محتوای راکتور اعمال و اختلاط به وسیله هم زن با دور ۳۵۰ rpm کامل شد. مدت زمان پلیمر شدن ۷ h (۳ h در ۱۲۰°C و ۴ h در ۱۳۰°C) است. پس از اتمام پلیمر شدن نمونه حاصل ۲۴ تا ۴۸ h به حالت سکون قرار گرفته تا ذرات معلق آن رسوب کنند. با تخلیه آب روی نمونه و خشک کردن پودر مرطوب به مدت ۲۴ h در دمای محیط و ۳ h در دمای ۵۰°C، ذرات با ابعاد مناسب تهیه شد. افزایش دمای خشک کردن ذرات احتمال تفجوشی آنها را به علت وجود مونومر پسماند افزایش می دهد.

### شناسایی ذرات پلی استیرن

- اندازه و توزیع اندازه ذرات تهیه شده به روش پلیمر شدن امولسیون با دستگاه تفرق نور دینامیکی با تهیج کننده لیزر آرگون - نئون، طول موج ۶۳۲/۸ nm و زاویه تفرق ۷۵ درجه اندازه گیری شد. با این اندازه گیری، متوسط قطر ذرات ۸۰ nm و شاخص توزیع آنها ۱/۳ معین شد (شکل ۱). - از پودر پلی استیرن تهیه شده به روش پراکنشی، عکسبرداری شد (شکل ۲). تصویر حاصل ذرات کروی با اندازه متوسط حدود ۱ μm را با توزیع بسیار باریک اندازه ذرات نشان می دهد.

- پس از خشک شدن ذرات پلی استیرن تعلیقی، تفکیک آنها به وسیله الک هایی با اندازه مش های متفاوت به ابعاد ۷۵، ۱۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۵۰۰ μm انجام شد. از پودر باقی مانده بر الک های مختلف با اندازه متوسط و توزیع نسبتاً باریک در مراحل بعدی استفاده شد.

- اندازه ذرات پلی استیرن انبساطی با الک کردن به وسیله مش های معین به ترتیب ۶۱۴ (EPS۲۰۰) و ۱۲۰۰ μm (EPS۳۰۰) و با اندازه نسبتاً باریک به دست آمد. کسر وزنی پنتان (عامل پفزا) در پلی استیرن



شکل ۱- نمودار تغییرات فراوانی بر حسب اندازه ذرات حاصل از پلیمر شدن امولسیون استیرن.

دستگاه مدل ۹۸۳ ساخت شرکت Dupont برای بررسی رفتار دینامیکی - مکانیکی و دستگاه نقص یاب فراصوت مدل Dio ۵۶۲ ساخت شرکت Starmans به کار گرفته شد.

### روش ها

#### پلیمر شدن امولسیون استیرن

پلیمر شدن امولسیون با فرمولبندی از پیش طراحی شده (جدول ۱) در راکتور ۳ لیتری مجهز به پره پارویی (paddle shape) با کنترل دما به وسیله چرخش آب انجام شد. در این فرایند، ابتدا پتاسیم هیدروکسید در دمای محیط (۲۵°C) با هم زن مغناطیسی در آب حل شد، سپس SLS و در نهایت پتاسیم پرسولفات به آن اضافه شد. سپس، این محلول به راکتور حاوی مونومر استیرن اضافه شد و پلیمر شدن در دمای ۶۰°C با دور هم زن ۱۵۰ rpm به مدت ۶ h انجام شد.

#### پلیمر شدن پراکنشی استیرن

پلیمر شدن پراکنشی بر مبنای فرمولبندی جدول ۱ در راکتور غلتشی (tumbling) انجام شد [۲۳]. در این فرایند ابتدا PVP در متانول حل شده، سپس Triton X-۳۰۵ به محلول اضافه شد. سامانه تهیه شده در ظروف شیشه ای ویژه با حجم ۱۰۰ cm<sup>۳</sup> با مونومر استیرن حاوی AIBN مخلوط و در راکتور غلتشی جای گذاری شد. پلیمر شدن در دمای ۷۰°C به مدت ۲۴ h و دور هم زن ۴۵ rpm انجام شد.

#### پلیمر شدن تعلیقی استیرن

این روش پلیمر شدن نیز بر مبنای فرمولبندی جدول ۱ و با انحلال PVP در آب و دمای ۷۰°C آغاز شد. سپس، سدیم لوریل سولفات (SLS) و سدیم کلرید به ترتیب به مخلوط اضافه و حل شدند. محلول حاصل به جدول ۱- فرمولبندی تهیه ذرات پلی استیرن تک اندازه با ابعاد مختلف.

امولسیون		پراکنشی		تعلیقی	
مقدار (g)	اجزا	مقدار (g)	اجزا	مقدار (g)	اجزا
۳۷۵	استیرن	۱۷۷۵	استیرن	۲۵۰	استیرن
۶۷۵	آب	۵۶/۲۵	متانول	۱۰۰۰	آب
۷۸۷۵	KPS	۳	PVP	۷۷۵	PVP
۵/۶۳	SLS	۷۰۵	Triton X-۳۰۵	۰/۵	SLS
۰/۶	KOH	-	AIBN	۰/۲۵	NaCl
-	-	-	-	۰/۳۷۵	BPO
-	-	-	-	۰/۱۲۵	TDM

## آزمون‌های میرایی امواج مکانیکی

### رفتار دینامیکی - مکانیکی

نمونه‌ها به وسیله بسامد ۱ Hz در محدوده دمایی ۱۰۰- تا ۵۰°C با سرعت گرمادهی ۵°C/min بررسی شدند.

### ضریب جذب صوت نرمال

نمونه‌ها بر مبنای استاندارد ASTM E-۱۰۵۰ با دستگاه شرکت B&K شناسایی شدند. این دستگاه شامل لوله صوتی (مدل ۴۲۰۶)، دو میکروفون داخلی و دستگاه تحلیل بسامد است. به منظور پوشش گستره بسامد مورد نظر، نمونه‌های دایره‌ای شکل به قطر ۳ cm تهیه و ضریب میرایی آنها در محدوده ۶۳۰-۵۰۰ Hz معین شد.

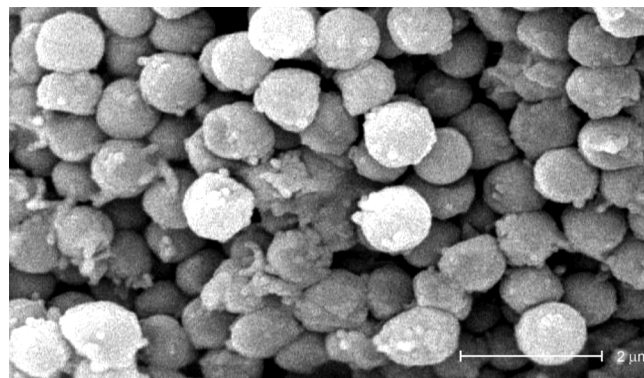
### ضریب تقلیل امواج فراصوت

به دلیل ضخامت کم نمونه‌ها ضریب تقلیل امواج صوت با روش قرار دادن فرستنده و گیرنده در دو طرف هر نمونه معین شد. فرستنده‌ها از شرکت Karl Deutsch مدل TS10wb4، با قابلیت غوطه‌وری در آب در بسامد ۳/۸ MHz و دستگاه نقص‌یاب فراصوت به کار گرفته شد. فرستنده‌ها در دو طرف دیواره‌های تانک آبی با ابعاد ۳۰×۲۰×۲۰ cm روبه روی هم، به وسیله دو نگهدارنده با امکان آب‌بندی جاسازی شده و نمونه داخل آب بین آنها قرار گرفت. قطر فرستنده ۱۲ mm و نمونه‌ها به فاصله ۱۰ cm از فرستنده و گیرنده قرار گرفتند.

## نتایج و بحث

شکل ۳ نمودار تجزیه گرماوزن‌سنجی پلی‌استیرن انبساطی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه تا دمای حدود ۱۰۰°C فاقد کاهش وزن است. اما، با رسیدن به این دما حدود ۲۵ درصد وزن نمونه کاهش می‌یابد. این امر دست‌یابی به دمای انتقال شیشه‌ای پوسته پلی‌استیرنی ذرات و تبخیر عامل پف‌زا نسبت داده می‌شود. این مطالعه کمی و اندازه‌گیری ابعاد ذرات EPS برای محاسبه ضخامت پوسته با فرض یکنواختی مورد استفاده قرار گرفته است.

شکل ۴ نمودار تغییر مدول اتلاف را بر حسب دما برای لاستیک SBR و سامانه‌های پر شده آن با ۱۰ درصد وزنی ذرات PS نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ارتفاع قله منحنی مربوط به SBR بیشینه است، اما با اضافه کردن ذرات PS با اندازه‌های مختلف ارتفاع قله کاهش و تغییر مکان یافته یا تقریباً بدون جابه‌جایی باقی می‌ماند. آریقی و همکاران [۱۷] نیز کاهش ارتفاع "E" زمینه پلیمری حاوی ذرات را

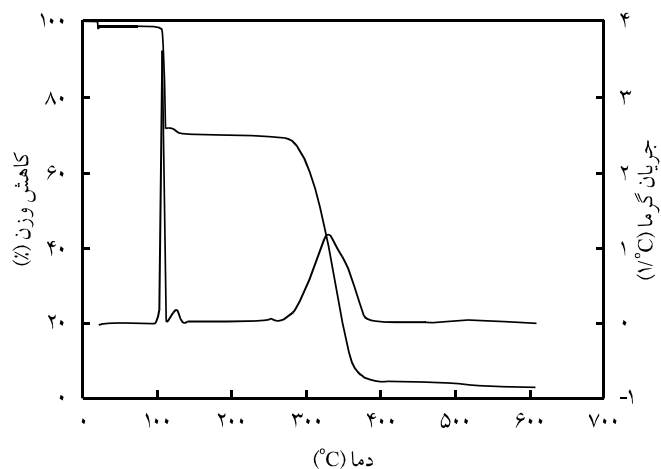


شکل ۲- تصویر SEM از ذرات پلی استیرن پراکنشی با بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰.

انبساطی به وسیله آزمون TGA معین شد (شکل ۳). با محاسبات انجام شده بر مبنای وزن و ابعاد هر ذره EPS، ضخامت پوسته پلی استیرن در دو نوع ذرات EPS به ترتیب ۷۶ (EPS ۲۰۰) و ۱۴۸ μ (EPS ۳۰۰) معین شد.

### تهیه نمونه‌های SBR پر شده با پلی استیرن

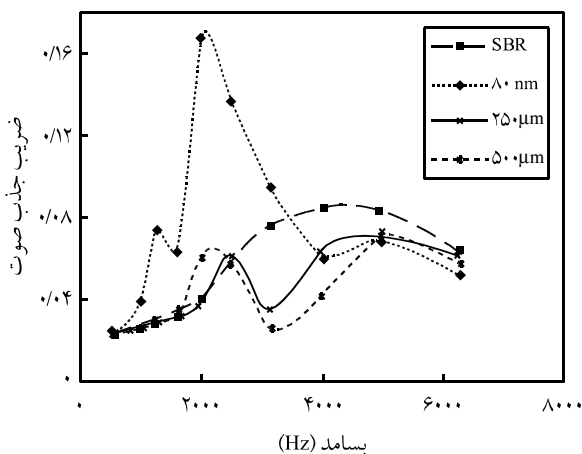
پودر پلی استیرن به مقدار ۱۰ درصد وزنی نسبت به وزن لاستیک SBR خشک به وسیله هم‌زن مغناطیسی با دور ۲۵۰ rpm با لاتکس SBR مخلوط شد. پس از ۲ min، دو درصد وزنی کربوکسی متیل سلولوز (CMC) نسبت به لاتکس SBR خشک به آمیزه اضافه شد و اختلاط به مدت ۱۰ min با دور ۵۰۰ rpm ادامه یافت. مخلوط حاصل در ظروف تفلونی به قطر ۱۴ cm ریخته‌گری و به مدت ۱ روز در دمای محیط (برای تبخیر آب و حذف حباب‌های احتمالی) و ۳ روز در گرمخانه ۵۰°C به منظور تبخیر کامل آب نگهداری شد. ضخامت نمونه‌های حاصل پس از جدا شدن از ظروف تفلونی، بین ۲ تا ۳ mm بود.



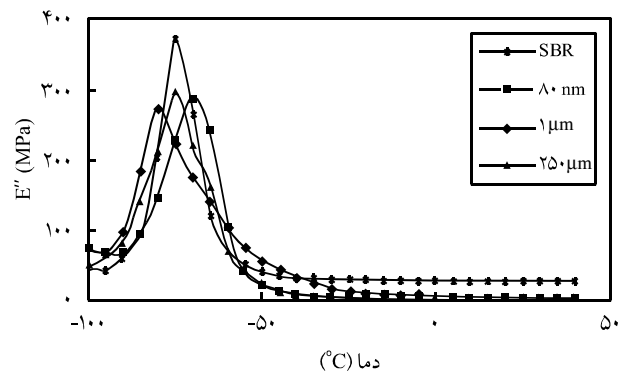
شکل ۳- نمودار تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA) ذرات EPS ۲۰۰.

$T_g$  ثانویه در دماهای بیشتر نسبت داده می شود. ساگاروپولوس و آیزنبرگ [۱۴،۱۵] ظهور قله ثانویه را به زنجیرهای ناحیه دوم بین توده پلیمر و ناحیه چسبیده به سطح ذرات با محدودیت حرکتی و  $T_g$  بیشتر نسبت داده اند. کسر حجمی این زنجیرها در نمونه حاوی نانوذرات از سایر نمونه ها به مراتب بیشتر است، اما به علت کسر وزنی کمتر ذرات پرکننده استفاده شده، امکان تشکیل شبکه به هم پیوسته از نواحی یاد شده نیز کم است. نکته قابل توجه دیگر، مهاجرت نسبی زنجیرهای غنی از بخش های استیرنی لاستیک SBR به فصل مشترک ذرات پلی استیرن به هنگام تهیه نمونه است [۲۴]. این عامل بر ضخامت لایه دوم افزوده و موجب کاهش ظاهری  $T_g$  زمینه می شود.

شکل ۵ ضریب میرایی صوت نمونه های SBR پر شده را با اندازه های مختلف از ذرات پلی استیرن نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، با افزودن ذرات صلب به الاستومر SBR، تک منحنی نسبتاً پهن به منحنی های دو و سه قله ای تبدیل می شود. شایان ذکر است که علل پیدایش قله های متعدد در طیف ضریب میرایی صوت پلیمرها، بندرت به طور دقیق و تحلیلی بررسی شده است. به عبارت دیگر، مطالعه در این زمینه اغلب جنبه مقایسه ای داشته و روی نمونه های مشابه انجام می شود. با این وجود، در ناحیه انتقال شیشه ای پلیمرها، میرایی افزایش قابل توجه نشان می دهد [۲۵]. میرایی مشاهده شده در نمونه ها به آثار گرانیو - گرمایی و وقوع فرایندهای آسودگی فرعی نسبت داده شده است. سمیر و همکاران [۱۱] تنوع چگالی و مدول نمونه را دلیل مشاهده قله های مختلف در طیف میرایی صوت قلمداد کرده اند. به طوری که، چگالی بیشتر به عنوان عامل تشدید در بسامدهای کمتر و حال آن که مدول زیاد عامل تشدید در بسامدهای بیشتر و کاهش ارتفاع قله منحنی



شکل ۵- ضریب میرایی صوت در نمونه های SBR پر شده با اندازه های مختلف ذرات پلی استیرن بر حسب بسامد در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۴- نمودار مدول اتلاف - دمای SBR خالص و سامانه های پر شده با ۱۰ درصد وزنی ذرات PS با اندازه های مختلف در بسامد ۱ Hz.

گزارش کرده اند. کاهش قله منحنی اتلاف در نمونه حاوی ذرات با اندازه ۸۰ nm بیشینه است، حال آن که با افزایش اندازه ذرات ارتفاع منحنی قدری افزایش می یابد. این پدیده با استفاده از مدل ساگاروپولوس و آیزنبرگ [۱۴] قابل توجیه است. برطبق این نظریه با افزودن ذرات فاز پراکنده به پلیمر زنجیرهای پلیمری زمینه به سه ناحیه با دینامیک متفاوت تقسیم می شوند. ناحیه اول به بخش فاقد حرکت زنجیر در اثر چسبیدن به سطح پرکننده اطلاق می شود. در ناحیه دوم زنجیرهای پلیمری با حرکت محدودتر (بالاتر) نسبت به توده پلیمر و در نهایت در ناحیه سوم زنجیرهای توده قرار می گیرند. در پلیمرهای مختلف ضخامت ناحیه اول بین ۰/۵ تا ۲ nm و ناحیه دوم بین ۲/۵ تا ۹ nm گزارش شده اند [۱۴]. کاهش ارتفاع قله میرایی زمینه SBR به دو عامل کاهش سهم ناشی از جایگزینی بخشی از آن با ذرات PS و تغییر ماهیتی ناشی از برهم کنش آن با ذرات نسبت داده می شود. به عبارت دیگر، با افزودن ۱۰ درصد حجمی از ذرات PS به زمینه SBR، به طور عملی ۱۰ درصد حجمی از زنجیرهای SBR با دینامیک واقع بین دماهای ۸۰- تا  $70^{\circ}\text{C}$  جایگزین خواهند شد. از سوی دیگر، بخش دیگری از زنجیرهای SBR زمینه با ماهیت یاد شده به دلیل برهم کنش با ذرات PS از قابلیت مشاهده در این محدوده دمایی خارج می شود. اما، با افزایش ابعاد ذرات کاهش نقش زنجیرهای ناحیه فصل مشترک، نادیده گرفته شده (کاهش شدید سطح مشترک) تنها جایگزینی زنجیرهای توده با ذرات صلب به عنوان علت کاهش ارتفاع قله لحاظ و به ارتفاع بیشتر منحنی (غیر ملاموس) منجر می شود. همچنین، پهنای منحنی اتلاف نمونه حاوی نانوذرات از دیگر نمونه ها بیشتر است. با این وجود، سطح زیر نمودار دما - مدول اتلاف زمینه خالص با نمونه دارای نانوذرات تفاوت چندانی ندارد. اما، سطح زیر نمودار سایر نمونه های پر شده کاهش می یابد. افزایش سطح زیر منحنی اتلاف با افزودن نانوذرات به پیدایش

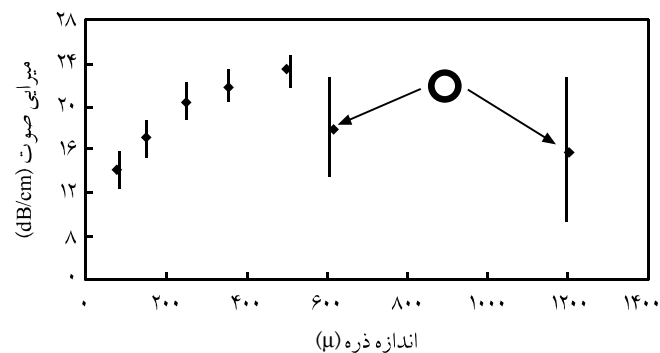
معرفی شده اند. در کسر حجمی ثابت از پرکننده، با افزایش اندازه ذره، به طور طبیعی اثر لایه حاوی زنجیرهای بی تحرک چسبیده به پرکننده کاهش یافته و در نتیجه گرادیان تیزتری از چگالی و مدول در فصل مشترک ذره - زمینه مشاهده خواهد شد. در نتیجه فواصل بین قتل متفاوت میرایی نیز افزایش خواهد یافت. اما، SBR پر شده با ذرات ۸۰ nm پلی استیرن، قله ای مرتفع نیز نشان می دهد. این قله را می توان به سطح مشترک زیاد نانوذرات با زمینه و قرار گرفتن بخش قابل توجهی از زنجیرها در ناحیه دوم ساگاروپولوس نسبت داد. سطح مشترک نانوذرات پلی استیرن با قطر  $D_1$  با زمینه حدود ۱۱ برابر سطح مشترک ذرات یک میکرونی،  $D_2$ ، متناسب با  $D_2/D_1$  است. این امر جذب سطحی زنجیرهای SBR غنی از استیرن به ذرات PS و تشکیل جزیی با دمای انتقال شیشه ای منطبق بر دمای محیط را در محدوده بسامد صوت و مشاهده قله میانی مرتفع توجیه می کند. یادآور می شود که معیار شناسایی میرایی ارتعاش در این کار پژوهشی اعمال بار دینامیکی با بسامد ۱ Hz و تغییر دمای نمونه است. در حالی که میرایی صوت بر حسب تغییر بسامد موج اعمالی در دمای محیط شناسایی شده است. اگر چه این دو منحنی در نگاه اول غیرقابل مقایسه اند، اما، با توجه به اصل تطابق زمان و دما بر مبنای نظریه های موجود همچون نظریه ویلیامز - لندل و فری (WLF) می توان عکس العمل مواد را به مقیاس های یکسان منتقل کرد. به عبارت دیگر، میرایی موج مکانیکی در پلیمرها در محدوده انتقال شیشه ای آنها بیشینه است. افزون بر این، محدوده متاثر از بسامد بارگذاری و دمای کاربری است که با تغییر هر یک می توان به محدوده بیشینه میرایی نزدیک یا از آن دور شد.

شکل ۶ ضریب تقلیل امواج فراصوت در لاستیک SBR حاوی ذرات PS را بر حسب اندازه ذرات نشان می دهد. میرایی زمینه SBR در حدود

۶ dB/cm از ضخامت نمونه است. این میرایی با افزودن ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات PS تغییر نمی کند. اما، افزودن ذرات میکرونی موجب افزایش میرایی امواج فراصوت شده و با افزودن ذرات ۵۰۰ μm به بیشینه ۲۴ dB/cm می رسد. در ادامه با وجود افزایش اندازه ذرات، به دلیل توخالی بودن آنها جذب فراصوت مجددا کاهش می یابد. ساز و کار فرایند میرایی فراصوت را می توان تلفیقی از تحرک ویسکوالاستیک زمینه و انعکاس از مرز ناهمگونی ها دانست [۲۶]. میرایی ویسکوالاستیک در زمینه با افزودن نانوذرات و افزایش بسیار زیاد سطح تماس به طور قابل توجه تغییر می کند. این امر به تشکیل لایه های جذبی اول و دوم و در نتیجه تنوع دینامیکی زنجیرهای پلیمری زمینه قابل استناد است. اما، به طور هم زمان انتقال دمای شیشه ای نواحی مختلف به دلیل افزایش بسامد بارگذاری به محدوده مگاهرتز نیز انجام می شود. به عبارت دیگر، انتقال دمای شیشه ای به اندازه تخمینی ۷°C به ازای هر مرتبه ده دهی افزایش بسامد پیشنهاد شده است [۲۷]. بنابراین، افزایش قوام دمای انتقال شیشه ای ناشی از افزایش بسامد بارگذاری و جذب سطحی به ذرات، خارج شدن لایه از محدوده جذب امواج را در دمای محیط محتمل می کند. اما، با توجه به تشابه میرایی فراصوت در زمینه و نمونه حاوی نانوذرات، از اثر تحرک ویسکوالاستیک صرف نظر شده و ساز و کار انعکاس از مرز ذرات در توجیه نتایج میرایی فراصوت مورد استفاده قرار گرفته است.

## نتیجه گیری

با در نظر گرفتن سرعت صوت در نمونه ها (۱۶۳۷ m/s) و بسامد مورد استفاده طول موج فراصوت حدود ۴۳۰ μm محاسبه شد ( $\lambda = Vf^{-1}$ ). بنابراین، با افزایش اندازه ذرات PS در سامانه مرکب به حدود طول موج فراصوت (۵۰۰ μm)، انعکاس کامل و اتلاف بیشینه مشاهده شده است. با این حال، افزایش اندازه ذرات پلی استیرنی همراه با ایجاد حفره در آنها (استفاده از ذرات پلی استیرن انبساطی) موجب کاهش مجدد میرایی فراصوت شده است. با توجه به ضخامت کافی پوسته برای انعکاس امواج فراصوت، به نظر می رسد کاهش مشاهده شده از شفاف شدن بخشی از ذره نسبت به موج فراصوت ناشی شود.



شکل ۶- میرایی امواج فراصوت بر حسب اندازه ذرات PS در زمینه SBR در بسامد ۳/۸ MHz و دمای ۲۵°C (اطلاعات مربوط به دو نمونه حاوی ذرات انبساطی پلی استیرن نیز برای مقایسه اضافه شده است).

این که، بیشینه میرایی در محدوده فراصوت با افزایش ذرات با اندازه تقریباً مساوی طول موج امواج مکانیکی در این ناحیه مشاهده می شود.

می یابد. اما، با افزایش بسامد موج به محدوده جذب صوت در دمای محیط، افزایش نانوذرات با بیشینه میرایی و تنوع آن همراه است. در نهایت

## مراجع

1. Wade G., Human Uses of Ultrasound: Ancient and Modern, *Ultrasonics*, **38**, 1-5, 2000.
2. Namorato M.V., A Concise History of Acoustics in Warfare *Appl. Acous.*, **59**, 101-135, 2000.
3. Benchekchou B.M., Coni H.V., Howarth C. and White R.G., Some Aspects of Vibration Damping Improvement in Composite Materials, *Composites, Part B*, **29**, 809-816, 1998.
4. Wood K.B., Microperforated Polymeric Film for Sound Absorption and Sound Absorber Using Same, *US Pat. 6,997,109*, December 20, 2005.
5. Corsaro R.D. and Sperling L.H., *Sound and Vibration Damping with Polymers*, ACS, USA, Chap. 12, 1990.
6. Dreyer H.B. and Gunderson W.F., Boom System and its Use to Attenuate Underwater Sound or Shock Wave Transmission, *US Pat. 6,567,341*, May 20, 2003.
7. Corsaro R.D. and Sperling L.H., *Sound and Vibration Damping with Polymers*, ACS, USA, Chap. 2, 1990.
8. Hosten B. and Castaings M., Surface Impedance Matrices to Model the Propagation in Multilayered Media, *Ultrasonics*, **41**, 501-507, 2003.
9. Croce R., Calmon P. and Paradis L., Modeling of Propagation and Echo Formation in a Multilayered Structure, *Ultrasonics*, **38**, 537-541, 2000.
10. Lin J., Nien M.H. and Yu F.M., Morphological Structure, Processing and Properties of Propylene Polymer Matrix Nanocomposites, *Compos. Struct.*, **71**, 78-82, 2005.
11. Samir N.Y., Alessandro G. and Balvedi M., Numerical Simulation and Experimental Tests of Multilayer Systems with Porous Materials, *Appl. Acous.*, **58**, 403-418, 1999.
12. Corsaro R.D. and Sperling L.H., *Sound and Vibration Damping with Polymers*, ACS, USA, Chap. 4, 1990.
13. Kohls D.J. and Beaucage, G., Rational Design of Reinforced Rubber, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **6**, 183-194, 2002.
14. Tsagaropoulos G. and Eisenberg A., Direct Observation of Two Glass Transitions in Silica-filled Polymers, Implications for the Morphology of Random Ionomers, *Macromolecules*, **28**, 396-398, 1995.
15. Tsagaropoulos G. and Eisenberg A., Dynamic Mechanical Study of the Factors Affecting the Two Glass Transition Behavior of Filled Polymers. Similarities and Differences with Random Ionomers, *Macromolecules*, **28**, 6067-6077, 1995.
16. Yi T. and Wei K., The Effect of Nano-sized Silicate Layers from Montmorillonite on Glass Transition, Dynamic Mechanical, and Thermal Degradation Properties of Segmented Polyurethane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1741-1748, 2002.
17. Arrighi V., McEwen V., Qian H. and Prieto M.B., The Glass Transition and Interfacial Layer in Styrene-butadiene Rubber Containing Silica Nanofiller, *Polymer*, **44**, 6259-6266, 2003.
18. Vieweg S., Unger R., Hempel E. and Donth, E., Kinetic Structure of Glass Transition in Polymer Interfaces between Filler and SBR Matrix, *J. Non-Crys. Sol.*, **235**, 470-475, 1998.
19. Swift M.J., Bris P. and Horoshenkov K.V., Acoustic Absorption in Recycled Rubber Granulate, *Appl. Acous.*, **57**, 203-212, 1999.
20. Challis R.E., Cocker R.P. and Holmes A.K., The Effects of Fillers on Wide Bandwidth Ultrasonic Pulse Propagation in Adhesives, *Ultrasonics*, **34**, 355-361, 1996.
21. Liang K., Kunkel H., Oakley C. and Huebner, W., Acoustic Characterization of Ultrasonic Transducer Materials II. The Effect of Curing Agent in Binary Epoxy Blends on Acoustic Properties, *Ultrasonics*, **36**, 979, 1998.
22. Alderson K.L., Webber R.S., Mohammed U.F., Murphy E. and Evans K.E., An Experimental Study of Ultrasonic Attenuation in Microporous Polyethylene, *Appl. Acous.*, **50**, 23-33, 1997.
23. Song J.S., Winnik M.A., Cross-linked, Monodisperse, Micron-sized Polystyrene Particles by Two-stage Dispersion Polymerization, *Macromolecules*, **38**, 8300-8307, 2005.
24. Braun D., Kramer I. and Pasch H., Phase Separation in Random Copolymers from High Conversion Free Radical Copolymerization, 4 Chemical Heterogeneity Analysis of Poly[(methyl methacrylate)-co-(butyl acrylate)] and Poly[(methyl methacrylate)-co-(ethyl acrylate)] by Gradient HPLC and the Effect on Glass Transition, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1048-1057, 2000.

25. Monkman G.J., Advances in Shape Memory Polymer Actuation, *Mechatronics*, **10**, 489-498, 2000.
26. Nguyen N.T., Lethiecq M. and Gerard J.F., Glass Transition Characterization of Homogeneous and Heterogeneous Polymers by Ultrasonic Method, *Ultrasonics*, **33**, 323, 1995.
27. Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed., Wiley, New York, 381, 2006.

Archive of SID