

سنتز و بررسی خواص مکانیکی دینامیکی شبکه‌های پلیمری در هم نفوذ کرده پلی‌استایرن،

پلی‌متیل‌متاکریلات و پلی‌بوتیل‌آکریلات با ریخت‌شناسی هسته/پوسته

سیده مائده آزاده قهفرخی^۱، ایرج امیری امرایی^{۲*}

۱ دانشجوی دکترا، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۲ دانشیار، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۹/۰۹/۱۸

تاریخ پذیرش:

۹۹/۱۱/۱۸

مکاتبات

فرضیه: اساس میرایش توسط پلیمرها، جذب انرژی مکانیکی به شکل گرما است. وقتی پلیمری در دما و فرکانس مناسب در معرض ارتعاش قرار می‌گیرد، انرژی ارتعاشی مولکولی به گرما تبدیل می‌شود و یک پیک اتلاف در محدوده ناحیه انتقال شیشه‌ای آن ظاهر می‌شود. پلیمرها به علت ماهیت ویسکوالاستیک، خواص مکانیکی دینامیکی خوب و ظرفیت میرایی بالا به‌خصوص در محدوده انتقال شیشه‌ای دارند و پلیمری میراینده خوبی محسوب می‌گردد که دارای فاکتور اتلافی بزرگ‌تر از ۰/۳ و محدوده دمایی پیک اتلافی حداقل ۶۰ الی ۸۰ درجه سانتی‌گراد باشد. ساخت ذرات لاتکس هسته/پوسته با ریخت‌شناسی مشخص و استفاده از شبکه‌های پلیمری درهم نفوذ کرده در بخش‌های هسته و پوسته یکی از بهترین روش‌های گسترده نمودن محدوده میرایش است. هدف از این پژوهش، ساخت شبکه‌های پلیمری درهم نفوذ کرده با ریخت‌شناسی هسته/پوسته و بررسی خواص مکانیکی دینامیکی آن‌ها است.

روش‌ها: بدین منظور، ذرات هسته/پوسته چند لایه پلی‌استایرن-متیل‌متاکریلات-بوتیل‌آکریلات) به‌وسیله پلیمریزاسیون امولسیون نیمه پیوسته ساخته شدند و تشکیل ساختارها با FTIR مورد بررسی قرار گرفت. چیدمان لایه‌ها با تغییر نسبت وزنی مونومرها در هر لایه به‌گونه‌ای طراحی گردید که دمای انتقال شیشه‌ای به تدریج از هسته به پوسته کاهش یابد و بررسی اندازه ذرات به‌وسیله DLS، توزیع یکنواخت و در محدوده نانو ذرات را تأیید نمود. سپس، تاثیر کاهش دمای واکنش، عامل شبکه‌ای‌کننده و نسبت وزنی لایه‌ها بر خواص مکانیکی دینامیکی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، ذرات هسته/پوسته سه لایه در دمای ۷۵ °C با مقدار بهینه از عامل شبکه‌ای‌کننده و نسبت وزنی ۱:۲:۳ وسیع‌ترین منطقه موثر میرایش از ۲۶ °C تا ۱۴۶ °C را فراهم می‌نماید.

خواص مکانیکی دینامیکی، شبکه پلیمری درهم نفوذ کرده، لاتکس، میرایش، هسته/پوسته چند لایه

واژگان کلیدی

Synthesis and Investigation of Dynamic-Mechanical Properties of Polystyrene, Poly Methyl Methacrylate and Poly Butyl Acrylate IPNs with Core/Shell Morphology

S. M. Azadeh Ghahfarokhi¹, I. Amiri Amraei*²

1. Ph.D. Student, Composite Research Center, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
2. Associate Professor, Composite Research Center, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

Hypothesis: The basis of damping in polymers is the absorption of mechanical energy the form of heat. When a polymer is exposed to vibration at the right temperature and frequency, the molecular vibrational energy is converted to heat and a dissipation peak appears within its glass transition region. Polymers have good dynamic mechanical properties and high damping capacity due to their viscoelastic nature, especially in the glass transition range and are good damper that has a loss factor greater than 0.3 over a temperature range of at least 60-80 °C. Synthesis of core / shell latex particles with a specific morphology and using interpenetrating polymer networks in the core and shell sections is one of the best ways to expand the damping range. The aim of this study is to synthesize and investigate the dynamic-mechanical properties of interpenetrating polymer networks with core / shell morphology.

Methods: For this purpose, poly (styrene-methyl methacrylate-butyl acrylate) multilayer core/shell particles were fabricated by semi-continuous emulsion polymerization. The formation of the structures was examined by FTIR. The arrangement of the layers was designed by varying the weight ratio of the monomers in each layer so that the glass transition temperature gradually decreased from the core to the shell and investigation of the particle size by DLS confirmed the uniform distribution in the nano scale. The amount of cross linker, reduction of reaction temperature and the weight ratio of the layers on the dynamic-mechanical properties were investigated.

Finding: The results showed that the three-layer core/shell particles at 75°C with the optimal amount of crosslinking agent and weight ratio of 1:2:3 provide the widest effective damping range from -26°C to 147°C.

Keywords

Dynamic-mechanical properties, Interpenetrating polymer network, Latex, Damping, Multilayer core/shell

۱- مقدمه

پلیمرها به علت ماهیت ویسکوالاستیک، خواص مکانیکی دینامیکی خوب و ظرفیت میرایی بالا به‌خصوص در محدوده انتقال شیشه‌ای جایی که شروع حرکت‌های بخشی و هماهنگ زنجیره پلیمری است، نشان می‌دهند [۱]. برای افزایش محدوده میرایش از کوپلیمرشدن و آمیزه‌سازی پلیمرهایی با دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) در محدوده موردنظر، استفاده می‌شود. امروزه شبکه‌های پلیمری درهم نفوذ کرده (IPNs) به عنوان مواد میراکننده اهمیت زیادی پیدا کرده‌اند [۲]. IPNها نوعی آلیاژ پلیمری بوده که از دو یا چند شبکه پلیمری مجاور هم ساخته می‌شوند و دست کم یکی از شبکه‌ها در حضور دیگری پلیمر یا شبکه‌ای می‌شود. IPNها به دلیل اثر تقویتی ناشی از سازگاری هر یک از اجزای موجود که منجر به ساختار ناهمگون می‌شود، معمولاً خواص مهندسی خوبی نشان می‌دهند [۳ و ۴]. مفهوم IPN، ترکیب بهترین ویژگی از هر دو نوع پلیمر به منظور دستیابی به مواد جدید با بهینه خصوصیات فیزیکی و مکانیکی و گرمایی است. میزان اختلاط و سازگاری اجزا از نظر ترمودینامیکی و درجه به هم پیوستگی شبکه‌ها از نظر سینتیکی، درجه اختلاط و حرکت‌های هماهنگ زنجیره‌ها را که باعث گسترده شدن ناحیه انتقال شیشه‌ای است، تعیین می‌کند. بنابراین خواص مناسب IPNها با کنترل بیشتر بر ریخت‌شناسی، ثابت فازی عامل شبکه‌ای کننده و مناطق انتقال شیشه‌ای گسترده حاصل می‌شود. در میان انواع مختلف IPNها، لاتکس هسته/پوسته چند لایه IPNها که با پلیمرشدن امولسیون نیمه پوسته ساخته می‌شوند، اهمیت پیدا کرده‌اند. ذرات لاتکس هسته/پوسته با خواص فیزیکی و شیمیایی بهینه در زمینه‌های بسیار متنوعی مانند اصلاح‌کننده ضربه [۵-۷] و میرایش [۸ و ۹]، پوشش‌ها [۱۰ و ۱۱]، چسب‌ها [۱۲ و ۱۳]، رنگ‌ها [۱۴ و ۱۵] استفاده می‌شوند.

با کنترل تعداد، ضخامت و Tg لایه‌ها، روش تغذیه، دما و غیره، ریخت‌شناسی و خواص متفاوتی در ذرات هسته/پوسته می‌توان ایجاد کرد. تا کنون تحقیقات کمی برای بررسی خواص مکانیکی دینامیکی و میرایی ذرات هسته/پوسته چند لایه صورت گرفته است. زاهدی و همکاران [۱۶] ذرات هسته/پوسته چند لایه از IPNهای پلی استایرن و پلی بوتیل آکریلات تهیه کردند و اثر وزن مولکولی لایه آخر، تفاوت Tg لایه‌های مجاور و روش تغذیه مونومر را بر خواص میرایش بررسی کردند. Silverstain و همکاران [۱۷] ریخت‌شناسی ذرات هسته/پوسته ساخته شده از مونومرهای استایرن و آکرلیک و رابطه بین خواص مکانیکی دینامیکی و ریخت‌شناسی را مطالعه کردند. در مطالعات Hu و همکاران [۹] با مقایسه لاتکس‌های IPN هسته/پوسته هسته و پوسته جدا از هم، هسته/پوسته سه لایه، آمیزه‌ای از هسته و پوسته و در نهایت IPN هسته/پوسته نرمال و معکوس، IPNهای هسته/پوسته به صورت معکوس و نرمال نسبت به دیگر ساختارها به علت پیوستگی فازی خواص میرایش بهتری دارند. Wang و همکاران [۱۸] خواص میرایش لاتکس‌های IPN پلی استایرن/پلی آکرلیک

مطالعه شدند و به این نتیجه رسیدند که در محلول‌های آبی امولسیون می‌توان بیشتر پلیمر آب‌گریز در پوسته و میزان کمتر آن در هسته تاثیر قابل توجهی بر رفتار جدایی فازی و خواص میرایش دارد. Suresh و همکاران [۱۹] خواص ویسکوالاستیک لاتکس‌های IPN هسته/پوسته که از پلی(بوتیل آکریلات) شبکه‌ای شده به عنوان هسته و پلی(بوتیل متاکریلات) به عنوان پوسته ساخته شده‌اند، بررسی شدند و مشاهده شد در دماهای بالا، مدول ذخیره (E') برای فیلم‌هایی با میزان بالای عامل شبکه‌ای کننده در هسته، بیش تر است.

در پژوهش حاضر، IPNهایی با ریخت‌شناسی هسته/پوسته/پوسته با استفاده از مونومرهای استایرن، متیل متاکریلات و بوتیل آکریلات به‌وسیله پلیمرشدن امولسیون نیمه پوسته ساخته شدند و با توجه به نتایج به‌دست آمده از آنالیز تجزیه گرمایی-مکانیکی-دینامیکی (DMTA)، ذرات هسته/پوسته/پوسته در دماهای بالا با آغازگرهای گرمایی و میزان بهینه از عامل شبکه‌ای کننده در لایه‌های داخلی و نسبت وزنی بیش تر لایه‌های بیرونی، خواص میرایش بهتری ($\tan\delta > 0.3$) در محدوده دمایی 26°C تا 147°C نشان می‌دهند.

۲- تجزیه

۲-۱- مواد

از مونومرهای بوتیل آکریلات (BA)، متیل متاکریلات (MMA) و استیرن (St) ساخت شرکت Merck خالص سازی شده با محلول ده درصد وزنی NaOH، دی وینیل بنزن (DVB) ساخت شرکت مرک، فعال کننده سطحی سدیم دودسیل سولفات (SDS) و سوربیتان اولئات (Span80) به ترتیب ساخت شرکت Merck و Aldrich، آغازگرهای آمونیوم پرسولفات (APS)، سدیم بی سولفات (SBS)، تترا متیل اتیلن دی آمین (TMEDA) و بافر سدیم بی کربنات ساخت شرکت Merck استفاده شد. گفتنی است، کلیه محلول‌ها به‌وسیله آب یون زدایی شده تهیه شدند و از جریان گاز نیتروژن برای ایجاد محیط خشک و بدون رطوبت استفاده شد.

۲-۲- روش کار

برای تعیین اندازه ذرات و توزیع آن، دستگاه اندازه ذره Nano Brook Brookhaven 90Plus Particle Size Analyzer ساخت شرکت Instruments کشور آمریکا به کار گرفته شد. برای شناسایی و بررسی گروه‌های عاملی به‌دست آمده از سنتر پلی(استایرن-متیل متاکریلات-بوتیل آکریلات)، از طیف سنج زیر قرمز تبدیل فوریه مدل Nico-let 800 ساخت شرکت Thermo Electron کشور آمریکا استفاده شد. از دستگاه اندازه‌گیری خواص گرمایی-مکانیکی-دینامیکی مدل DMA8000 محصول شرکت PerkinElmer آمریکا برای بررسی فاکتور اتلافی نمونه‌های سننتزی، استفاده شد. نمونه‌های تهیه شده به شکل مکعب مستطیل با ابعاد $2 \times 10 \times 3$ mm تهیه شدند و در برابر تنش سینوسی با بسامد ۱ Hz و در محدوده دمایی 100°C تا

شیشه‌ای سه دهانه و ظرفیت ۵۰۰ mL برای ورود گاز نیتروژن و مواد واکنش‌دهنده، حمام روغن و دستگاه گرم‌کن صفحه داغ استفاده شد. ابتدا ۱۰۰ mL آب یون‌زدایی شده و سپس برای ساخت هسته، مقادیر معینی از فعال‌کننده‌های سطحی مطابق جدول ۱ و ۳/۰ گرم بافر به راکتور اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای ۵۰ °C و تحت گاز نیتروژن به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰ rpm هم‌زده شد. مقادیر اولیه مونومرها شامل St، MMA و BA و عامل شبکه‌ای کننده با نرخ ۱ g/min به راکتور اضافه شد. مخلوط واکنش با سرعت ۳۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. هم‌زمان با افزایش دمای مخلوط واکنش به ۷۵ °C محلول آغازگرها در آب مطابق جدول ۱ که به مدت ۱۵ دقیقه تحت جریان گاز نیتروژن اکسیژن زدایی شد، به راکتور اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۷۵ °C با سرعت ۳۵۰ rpm هم‌زده شد.

برای ساخت لایه دوم (پوسته ۱) مانند روش ساخت هسته، محلول فعال‌کننده سطحی، مونومرها و DVB و محلول آبی عاری از اکسیژن آغازگرها مطابق جدول ۱ به راکتور اضافه شد. در این مرحله سرعت هم‌زن rpm ۴۰۰، دمای واکنش ۷۵ °C و مدت زمان پلیمر شدن ۱۲۰

°C ۱۵۰+ زیر جو نیتروژن و نرخ گرمادهی °C/min ۱۰ مطابق با استاندارد ASTM D3418 قرار گرفتند.

هشت نمونه هسته/پوسته سه لایه با تغییر درصد وزنی لایه‌ها، عامل شبکه‌ای کننده و آغازگر مطابق جدول ۱ ساخته شد. طبق مطالب پیش‌گفته، ابتدا فرمول‌بندی مناسب لایه‌ها بر پایه مونومرهای استیرن، متیل متاکریلات و بوتیل آکریلات با استفاده از معادله FOX تهیه شد. سپس، از همین فرمول‌بندی به عنوان فرمول‌بندی پایه برای بررسی خواص مکانیکی دینامیکی استفاده شد. در شیمی پلیمر، معادله FOX (معادله (۱)) در سال ۱۹۵۰ توسط فلوری و فاکس [۲۰] ارائه گردید، یک فرمول تجربی ساده است که برای بررسی وابستگی Tg به ترکیب آمیزه یا کوپلیمر از آن استفاده می‌شود و با دقت خوبی جهت تخمین Tg آمیزه‌های پلیمری کاربرد دارد.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

W_i جزء وزنی هر پلیمر در آمیزه یا هر کومونومر در کوپلیمر و T_g دمای انتقال شیشه‌ای جزء i است.

برای تهیه ذرات هسته/پوسته به روش پلیمر شدن امولسیون از راکتور

جدول ۱: کد و مشخصات ذرات هسته/پوسته.

| شماره نمونه | کد نمونه | نسبت وزنی (g) (هسته: پوسته: پوسته) | حداکثر فاکتور اتلافی | منطقه دمایی مؤثر (°C) |
|-------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| ۱ | C/S/S-1 (الف) | ۱:۲:۳ | ۰/۱۹ و ۰/۵۹ | ۶۰ |
| ۲ | C/S/S-2 (ب) | ۱:۲:۳ | ۰/۲۳ و ۰/۶ | ۸۴ |
| ۳ | C/S/S-3 (پ) | ۱:۲:۳ | ۰/۶۵ و ۰/۴۱ | ۱۵۵ |
| ۴ | C/S/S-4 (ت) | ۱:۲:۳ | ۰/۴۷ و ۰/۷۶ | ۱۷۴ |
| ۵ | C/S/S-5 (ث) | ۱:۲:۳ | ۰/۵۴ و ۰/۲۸ | ۱۱۸ |
| ۶ | C/S/S-6 (ج) | ۱:۲:۲ | ۰/۲۱ و ۰/۶۴ | ۶۲ |
| ۷ | C/S/S-7 (ح) | ۱:۲:۳ | ۰/۵۸ و ۰/۳۹ | ۱۱۵ |
| ۸ | C/S/S-8 (ح) ^(۱) | ۱:۲:۳ | ۰/۹ و ۰/۱۹ | ۸۳ |

C: هسته و S: پوسته

الف: بدون DVB، ب: با ۵٪ DVB، پ: با ۱۲٪ DVB، ت: با ۱۴٪ DVB، ث: با ۲۰٪ DVB

(۱): دمای سنتز ۴۰ °C

جدول ۲: فرمول‌بندی ذرات هسته/پوسته/پوسته (نمونه ۴) در دمای ۷۵ °C.

| لایه | آب (g) | SDS (g) | Span80 (g) | Buffer (g) | BA (g) | MMA (g) | St (g) | DVB (g) | آب (g) | APS (g) | SBS (g) |
|---------|--------|---------|------------|------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|---------|
| هسته | ۱۰۰ | ۰/۳۷ | ۰/۳۷ | ۰/۳ | ۱ | ۱ | ۱۳ | ۲/۱ | ۲۵ | ۰/۰۵۲ | ۰/۰۲۴ |
| پوسته ۱ | ۱۰ | ۰/۶ | ۰/۶ | ۰ | ۱۳ | ۱۷ | ۰ | ۴/۲ | ۲۰ | ۰/۰۸۴ | ۰/۰۴ |
| پوسته ۲ | ۱۵ | ۰/۲ | ۰/۲ | ۰ | ۲۸ | ۱ | ۱ | ۰ | ۲۰ | ۰/۰۸۴ | ۰/۰۴ |

جدول ۳: فرمول‌بندی ذرات هسته/پوسته/پوسته (نمونه ۸) در دمای ۴۰ °C.

| لایه | آب (g) | SDS (g) | Span80 (g) | Buffer (g) | BA (g) | MMA (g) | St (g) | DVB (g) | آب (g) | APS (g) | TMEDA (g) |
|---------|--------|---------|------------|------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|-----------|
| هسته | ۱۰۰ | ۰/۴۸ | ۰/۴۸ | ۰/۲۵ | ۱ | ۱ | ۱۳ | ۲/۱ | ۲۵ | ۰/۰۶۴ | ۰/۰۶۴ |
| پوسته ۱ | ۱۰ | ۰/۷۵ | ۰/۷۵ | ۰ | ۱۳ | ۱۷ | ۰ | ۴/۲ | ۲۰ | ۰/۲۴۹ | ۰/۲۴۹ |
| پوسته ۲ | ۱۵ | ۰/۴ | ۰/۴ | ۰ | ۲۸ | ۱ | ۱ | ۰ | ۲۰ | ۰/۴۱۶ | ۰/۴۱۶ |

دقیقه قرار داده شد.

در نهایت برای ساخت لایه سوم (پوسته ۲)، کلیه مراحل قبل مطابق جدول ۱ با سرعت همزن ۴۵۰ rpm، دمای واکنش ۷۵ °C و مدت زمان پلیمر شدن ۸ ساعت انجام شد.

برای بررسی اثر دما، ذرات هسته/پوسته/پوسته در دمای ۴۰ °C و با استفاده از آغازگر اکسایش-کاهش (ردوکس) (TMEDA) به روش قبل مطابق جدول ۲ ساخته شدند.

برای تهیه فیلم ذرات هسته/پوسته/پوسته ساخته شده، نمونه‌های لاتکس در ظرف شیشه‌ای به ضخامت ۴ mm ریخته شد و ابتدا در دمای محیط به مدت ۴۸ ساعت و سپس در گرم‌خانه با دمای ۵۵ °C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی کیفی ذرات هسته/پوسته سنتز شده

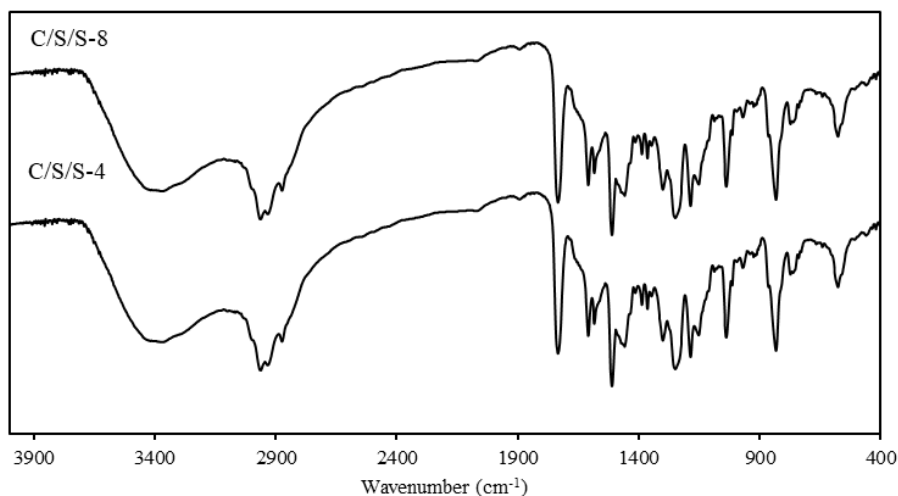
برای بررسی روند واکنش و نیز اطمینان از انجام کامل واکنش، طیف سنجی زیرقرمز به کار گرفته شد. در شکل ۱ طیف زیرقرمز نمونه تهیه شده در دمای ۷۵ °C (C/S/S-4) و ۴۰ °C (C/S/S-8) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، پیک‌های

مشخصه پلی‌متیل متاکریلات و پلی‌بوتیل آکریلات، از قبیل پیوند کووالانسی کربن-هیدروژن در عدد موجی $2800-2960\text{ cm}^{-1}$ ، پیوند کربن-اکسیژن در عدد موجی 1100 cm^{-1} و ارتعاش کششی گروه کربونیل در عدد موجی 1733 cm^{-1} برای هر دو نمونه ساخته شده در دو دمای ۷۵ °C و ۴۰ °C، ظاهر شدند. پیک کربن-کربن آروماتیک در عدد موجی 1580 cm^{-1} مربوط به حلقه بنزن در پلی استایرن است. پیک مشخصه DVB در عدد موجی 760 cm^{-1} است.

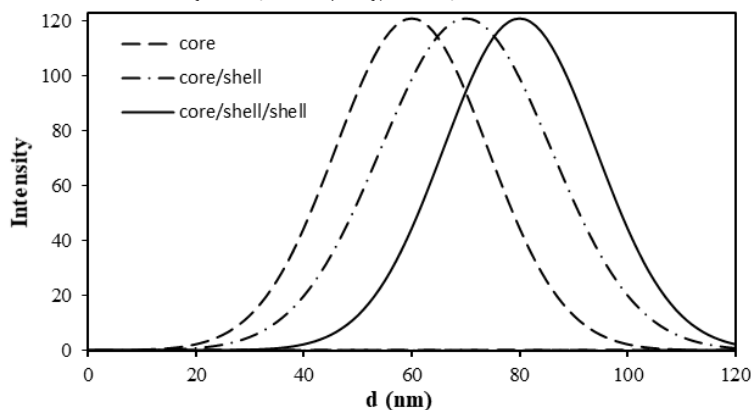
اندازه ذرات و توزیع آن به روش پراکندگی نور دینامیکی در شکل‌های ۲ و ۳ و نتایج در جدول ۴ مشاهده می‌شود. کلیه منحنی‌ها توزیع باریک با پراکندگی کمتر از ۰/۱۵ نشان می‌دهند. در سه منحنی افزایش مرحله به مرحله توزیع اندازه ذرات بیانگر این است که مونومرها به طور منظم بر روی هسته ساخته شده اند بدون این که هسته زایی جدید اتفاق افتاده باشد. قطر نهایی ذرات هسته/پوسته سنتز شده در دمای ۷۵ °C، ۸۰ نانومتر است.

۳-۲- اثر دما بر خواص مکانیکی دینامیکی

برای بررسی مکانیکی گرمایی هسته/پوسته‌های تهیه شده از آنالیز تجزیه گرمایی- مکانیکی- دینامیکی (DMTA) استفاده شده



شکل ۱: طیف FTIR ذرات هسته/پوسته تهیه شده در ۷۵ °C و ۴۰ °C

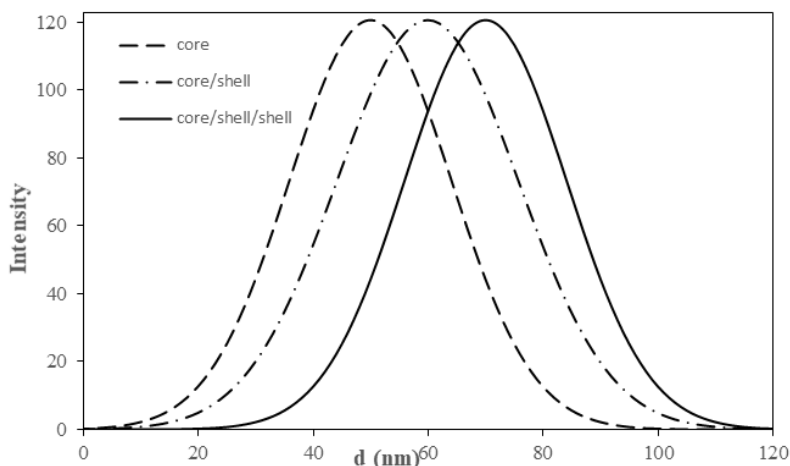


شکل ۲: توزیع اندازه ذرات نمونه ۴ تهیه شده در ۷۵ °C

اکسایش - کاهش (ردوکس) استفاده کرد زیرا آغازگرهای گرمایی، رادیکال کافی تولید نمی کنند. ساخت ذرات هسته/پوسته در دمای محیط با آغازگر ردوکس امکان پذیر نیست و کمترین دمایی که پلیمر شدن انجام می شود، دمای 40°C است.

نمونه ۴ در دمای 75°C و نمونه ۸ در دمای 40°C با تغییر آغازگر بررسی شدند. مطابق جدول ۱ و شکل ۴، نمونه با آغازگر ردوکس (نمونه ۸) یک قله تیز در منحنی $\tan\delta$ را در دمای 40°C با ارتفاع 0.94 نشان می دهد اما نمونه با آغازگر گرمایی (نمونه ۴) محدوده دمایی بیشتری را برای میرایش فراهم می کند. زیرا با کاهش دما، میزان پلیمر شدن بوتیل آکریلات (قطعه نرم) کاهش یافته

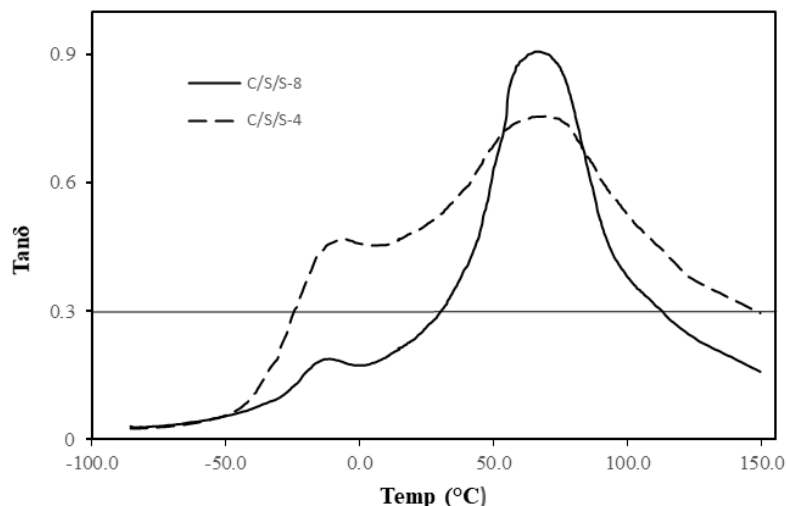
است. پدیده جدایی فاز قطعه‌های سخت و نرم در ذرات هسته/پوسته به ظهور دو ناحیه متفاوت در نمودار $\tan\delta$ بر حسب دما منجر می شود. در ذرات سه لایه ساخته شده، هسته و پوسته اول با دمای انتقال شیشه‌ای بالا که قطعه سخت هستند، اتلاف در دماهای زیاد و از طرف دیگر پوسته دوم (قطعه نرم) به دلیل تحرک زیاد و دمای انتقال شیشه‌ای کم، اتلاف در دماهای کم را نشان می دهند. با ساخت ذرات هسته/پوسته در دمای 75°C و این که نفوذ زنجیره های پلیمری لاستیکی از لایه آخر به لایه های دیگر افزایش می یابد، برای کاهش انتشار پلیمر بین لایه‌ها دمای واکنش کاهش داده شد. در دماهای پایین باید از آغازگرهای



شکل ۳: توزیع اندازه ذرات نمونه ۸ تهیه شده در 40°C

جدول ۴: قطر مؤثر و توزیع اندازه ذرات نمونه ۴ و ۸

| کد نمونه | لایه ها | قطر مؤثر (nm) | توزیع |
|----------|------------------|---------------|-------|
| C/S/S-4 | هسته | ۶۰/۲ | ۰/۱۲۲ |
| | هسته/پوسته | ۷۴/۸ | ۰/۱۱۲ |
| | هسته/پوسته/پوسته | ۸۴/۶ | ۰/۰۸۵ |
| C/S/S-8 | هسته | ۵۸/۹ | ۰/۱۴۵ |
| | هسته/پوسته | ۶۸/۱ | ۰/۱۲۵ |
| | هسته/پوسته/پوسته | ۷۵/۸ | ۰/۰۸۶ |



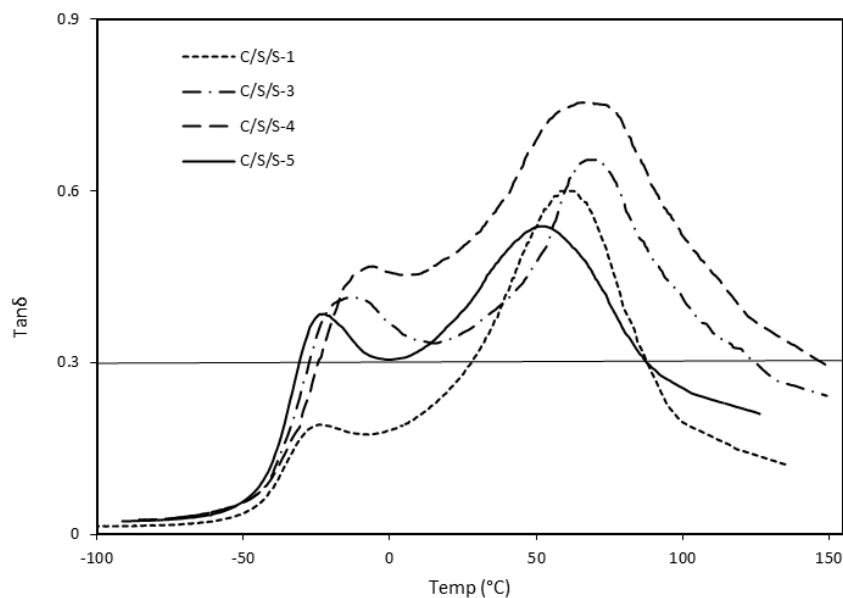
شکل ۴: $\tan\delta$ بر حسب دمای ذرات هسته/پوسته تهیه شده در دمای 40°C و 75°C

۱ مشاهده می شود به منظور دستیابی به خواص میرایش مطلوب میزان عامل شبکه ای کننده بهینه است. در منحنی $\tan\delta$ نمونه بدون DVB یک پیک بزرگ در 59°C با ارتفاع $0/59$ و یک پیک کوچک در 25°C با ارتفاع $0/19$ نشان داده است که بیانگر یک جدایی فاز گسترده است. از ظاهر شدن پیک تیز در ناحیه هسته می توان نتیجه گرفت بدون حضور DVB امتزاج پذیری هسته و پوسته زیاد است به طوری که جدایی فازی اتفاق نمی افتد و یک منحنی باریک ایجاد می شود. با افزودن 12% DVB ارتفاع پیکها به طور محسوسی بالاتر از نمونه بدون DVB است و پیک ناحیه هسته از $0/59$ به $0/66$ و پیک پوسته از $0/19$ به $0/41$ جابه جا شده است اما این ارتفاع

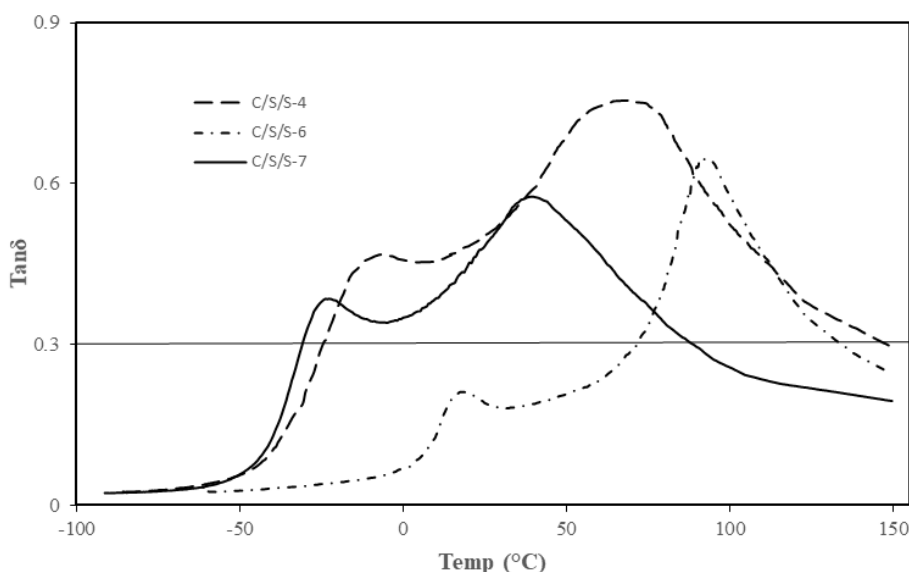
و زمان شروع واکنش افزایش می یابد [۲۱]. بنابراین با تأخیر در شروع واکنش پلیمر شدن بوتیل آکریلات، مونومر زمان کافی برای نفوذ به بخش های داخلی پیدا می کند و در نتیجه با کاهش میزان پلی بوتیل آکریلات در لایه آخر، دمای انتقال شیشه ای به دماهای بالاتر منتقل می شود.

۳-۳- اثر عامل شبکه ای کننده بر خواص مکانیکی دینامیکی

برای بررسی اثر عامل شبکه ای کننده بر خواص میرایش پنج نمونه (نمونه ۱ تا ۵ جدول ۱) با درصد وزنی عامل شبکه ای کننده ۰، ۱۲، ۱۴ و ۲۰ درصد انتخاب شدند. همانطور که در شکل ۵ و جدول



شکل ۵: اثر مقدار عامل شبکه ای کننده بر منحنی های $\tan\delta$ بر حسب دمای ذرات هسته/پوسته تهیه شده در دمای 75°C و با درصد وزنی (۱:۲:۳).



شکل ۶: اثر نسبت وزنی لایه ها بر منحنی های $\tan\delta$ بر حسب دمای نمونه های ۴، ۶ و ۷

مکانیکی دینامیکی است و در لایه های میانی به علت حضور عامل شبکه‌ای کننده و محدودیت جابه‌جایی زنجیره‌ها قابل ملاحظه نمی‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

خواص نامطلوب پلیمرهای خالص مورد استفاده در میرایش از جمله جذب انرژی مکانیکی در گستره باریک فرکانسی، مقاومت مکانیکی کم و مقاومت گرمایی ضعیف می‌تواند از طریق شبکه‌های پلیمری درهم نفوذ کرده IPN بهبود یابد. تهیه مواد میراکننده انرژی بر پایه ترکیبات پلیمری از PBA، PS و PMMA به صورت شبکه‌های پلیمری درهم نفوذ کرده با ریخت‌شناسی هسته/پوسته از طریق پلیمرشدن امولسیون نیمه پوسته تهیه و پارامترهای موثر بر خواص میرایش مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل خواص مکانیکی دینامیکی نشان می‌دهد که ذرات هسته/پوسته پلیمر شده با آغازگر ردوکس دارای دامنه میرایی کمتر نسبت به ذرات هسته/پوسته پلیمر شده با آغازگر گرمایی هستند. همچنین اثر میزان عامل شبکه‌ای کننده بر خواص میرایی بررسی و بهینه گردید. بدین منظور ذرات هسته/پوسته با درصدهای متفاوت ۰، ۵، ۱۲، ۱۴ و ۲۰ از DVB تهیه شد و خواص مکانیکی دینامیکی بررسی گردید. نمونه با ۱۴ درصد DVB به دلیل افزایش پیوستگی دو فازی بهترین خواص میرایش را داراست.

در بیشتر نمودارهای $Tan\delta$ ، دو منطقه انتقال شیشه‌ای مشاهده شد که یکی از آنها یک پیک بالا در هسته و پوسته اول و دیگری یک پیک کوچک در منطقه پوسته دوم است. از آنجا که هسته و پوسته اول برخلاف پوسته دوم شامل عامل شبکه‌ای کننده است، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که یک IPN کامل در هسته/پوسته ۱ و یک نیمه IPN در پوسته ۱/ پوسته ۲ تشکیل می‌شود. با در نظر گرفتن منحنی $\tan\delta$ نمونه ۱ (نمونه بدون عامل شبکه‌ای کننده)، جدایی فازی در هسته و پوسته اول رخ نداده است که می‌توان آن را به پارامتر حلالیت نزدیک لایه‌ها نسبت داد. اما از طرف دیگر، پوسته دوم با پارامتر حلالیت نزدیک به پوسته اول، در نمونه‌های شامل DVB، جدایی فاز نشان می‌دهد. بنابراین، جدایی فازی به میزان عامل شبکه‌ای کننده و پارامتر حلالیت ارتباطی ندارد اگرچه میزان بهینه دانسیته شبکه باعث کاهش جدایی فازی می‌شود.

تغییر نسبت وزنی لایه‌ها و میزان PBA در لایه آخر نتیجه موثری بر افزایش محدوده میرایش از دماهای پایین تا دماهای نسبتاً بالا دارد و برای میرایش در دمای پایین به راحتی از این هسته/پوسته می‌توان استفاده کرد.

در ناحیه پوسته به دلیل بهبود ساختارهای میانی و رشد مرز بین فازها، افزایش بیشتری داشته است. حضور عامل شبکه‌ای کننده در IPN، منجر به کاهش محدوده‌های فازی و افزایش شکل‌گیری ساختارهای ناهمگون و در ادامه توسعه ناحیه انتقال شیشه‌ای می‌شود.

با افزودن ۱۴% DVB، جدایی فازی به میزان قابل توجهی کاهش یافته و با افزایش پیوستگی دو فازی و مشارکتی، دو پیک کاملاً پهن ایجاد و محدوده میرایش گسترده می‌شود که ارتفاع پیک ناحیه هسته (هسته/پوسته ۱) ۷۶/۰ و ناحیه پوسته (پوسته ۱/ پوسته ۲) ۴۷/۰ و محدوده میرایش $174^{\circ}C$ است. به عبارت دیگر، افزایش میزان عامل شبکه‌ای کننده، میزان ژل شدن را قبل از جدایی فازی افزایش می‌دهد و در ادامه منجر به رشد شبکه و در هم تنیدگی مولکولی می‌شود.

با افزودن ۲۰% DVB، کاهش محسوس در ارتفاع پیک $Tan\delta$ و افزایش جدایی فازی بین ناحیه هسته و پوسته دیده می‌شود که بیان‌گر کاهش فضای مناسب جهت تحرک زنجیره‌ها است. با افزایش دانسیته شبکه (افزایش عامل شبکه‌ای کننده)، نفوذ قطعه‌های نرم از لایه آخر به لایه‌های داخلی و تحرک قطعه‌های نرم کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه قابلیت اتلاف قطعه‌ای نرم که با ارتفاع پیک $\tan\delta$ متناظر است، کاهش یافته است.

۳-۴- اثر نسبت وزنی لایه‌ها بر خواص مکانیکی دینامیکی

نتایج تجربی نشان می‌دهد که نسبت وزنی لایه‌های ذرات هسته/پوسته ۱/پوسته ۲ تأثیر زیادی بر خواص مکانیکی دینامیکی دارد. منحنی‌های $\tan\delta$ نمونه ۴ (با نسبت وزنی لایه‌ها ۲:۱)، نمونه ۶ (با نسبت وزنی لایه‌ها ۳:۱) و نمونه ۷ (با نسبت وزنی لایه‌ها: ۳:۱) در شکل ۶ نشان می‌دهد، با افزایش نسبت وزنی لایه خارجی از ۲:۱ به ۳:۱، پیک‌های منحنی $\tan\delta$ پهن‌تر و به دماهای پایین‌تر جابه‌جا می‌شوند همچنین، ارتفاع پیک‌های ناحیه پوسته به دلیل رشد پیوستگی دو فازی، توسعه ساختارهای میانی و کاهش جدایی فازی افزایش می‌یابد. با افزایش نسبت وزنی پوسته داخلی (پوسته ۱) (۳:۱) به دلیل تحرک بیشتر قطعات نرم PBA و گروه‌های جانبی بزرگتر آن، پیک‌ها به دماهای پایین‌تر جابه‌جا می‌شوند. علاوه بر این، قطعات نرم PBA به راحتی در قطعات سخت PMMA و PS نفوذ می‌کنند و باعث بهبود سازگاری می‌شود. بنابراین، به طور کلی افزایش مقدار PBA باعث افزایش دامنه موثر میرایی و تغییر اوج میرایی به دماهای پایین‌تر می‌شود اما افزایش آن در لایه آخر دارای اثر چشمگیر بر روی خواص

۵- مراجع

- [1] M.M. Mazidi, M.K.R. Aghjeh, H.A. Khonakdar, U. Reuter, Structure–property relationships in super-toughened polypropylene-based ternary blends of core–shell morphology, *Rsc Adv.* 6 (2016) 1508–1526.
- [2] D. Parker, H.-J. Sue, J. Huang, A.F. Yee, Toughening mechanisms in core-shell rubber modified polycarbonate, *Polymer*. 31 (1990) 2267–2277.
- [3] J.Y. Qian, R.A. Pearson, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, Synthesis and application of core–shell particles as toughening agents for epoxies, *J. Appl. Polym. Sci.* 58 (1995) 439–448.
- [4] F. Li, Y. Gao, Y. Zhang, W. Jiang, Design of high impact thermal plastic polymer composites with balanced toughness and rigidity: Toughening with core-shell rubber modifier, *Polymer* 191 (2020) 122237.
- [5] M. Sedki, A. Hefnawy, R.Y.A. Hassan, I.M. El-Sherbiny, Core-shell hyperbranched chitosan nanostructure as a novel electrode modifier, *Int. J. Biol. Macromol.* 93 (2016) 543–546.
- [6] A. Mayer, T. Pith, G. Hu, M. Lambla, Effect of the structure of latex particles on adhesion. Part I: Synthesis and characterization of structured latex particles of acrylic copolymers and their peel adhesion behavior, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 33 (1995) 1781–1791.
- [7] C. Xu, T. Qiu, J. Deng, Y. Meng, L. He, X. Li, Dynamic mechanical study on multilayer core–shell latex for damping applications, *Prog. Org. Coatings*. 74 (2012) 233–239.
- [8] A. Petukhova, A.S. Paton, Z. Wei, I. Gourevich, S. V Nair, H.E. Ruda, A. Shik, E. Kumacheva, Polymer multilayer microspheres loaded with semiconductor quantum dots, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1961–1968.
- [9] W. Chen, S. Bhaumik, S.A. Veldhuis, G. Xing, Q. Xu, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, N. Mathews, T.C. Sum, Giant five-photon absorption from multidimensional core-shell halide perovskite colloidal nanocrystals, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–9.
- [10] Y. Su, H. Guo, Z. Wang, Y. Long, W. Li, Y. Tu, Au@ Cu₂O core-shell structure for high sensitive non-enzymatic glucose sensor, *Sensors Actuators B Chem.* 255 (2018) 2510–2519.
- [11] D. Klemperner, *Advances in interpenetrating polymer networks*, CRC Press, 1994.
- [12] D. Klemperner, L.H. Sperling, L.A. Utracki, *Interpenetrating polymer networks*, American Chemical Society, Washington, DC (United States), 1994.
- [13] L.A. Utracki, B.D. Favis, *Polymer alloys and blends*, *Handb. Polym. Sci. Technol.* 4 (1989) 121–185.
- [14] L.H. Sperling, T. Chiu, D.A. Thomas, Glass transition behavior of latex interpenetrating polymer networks based on methacrylic/acrylic pairs, *J. Appl. Polym. Sci.* 17 (1973) 2443–2455.
- [15] J. Wang, R. Liu, W. Li, Y. Li, X. Tang, Studies on the damping performance of polystyrene/polyacrylate latex IPN, *Polym. Int.* 39 (1996) 101–104.
- [16] L.H. Sperling, J.J. Fay, Factors which affect the glass transition and damping capability of polymers, *Polym. Adv. Technol.* 2 (1991) 49–56.
- [17] J.A. Grates, D.A. Thomas, E.C. Hickey, L.H. Sperling, Noise and vibration damping with latex interpenetrating polymer networks, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 1731–1743.
- [18] L.H. Sperling, *Synthesis of IPNs and Related Materials*, in: *Interpenetrating Polymer Networks Relat. Mater.*, Springer, 1981: pp. 65–103.
- [19] F. Zahedi, I.A. Amraei, M.A. Fathizade, Investigation of dynamic-mechanical properties of multilayer latex IPNs (MLIPNs) with core/shell morphology: Synthesis and characterization, *Polymer* 83 (2016) 162–171.
- [20] N. Nemirovski, M.S. Silverstein, M. Narkis, Latex interpenetrating polymer networks: From structure to properties, *Polym. Adv. Technol.* 7 (1996) 247–256.
- [21] P.C. Hiemenz, T.P. Lodge, *Polymer chemistry*, CRC press, 2007.
- [22] L.-Y. Wan, L.-P. Chen, X.-L. Xie, Z.-P. Li, H.-Q. Fan, Damping properties of a novel soft core and hard shell PBA/PMMA composite hydrosol based on interpenetrating polymer networks, *Iran Polym J.* 20 (2011) 659–669.
- [23] E. Tang, M. Yao, P. Du, M. Yuan, S. Liu, Synthesis and dynamic mechanical study of core–shell structure epoxy/polyacrylate composite particle, *J. Polym.*

Res. 23 (2016) 204.

[24] G. Wu, C. Wang, Z. Tan, H. Zhang, Effect of temperature on emulsion polymerization of n-butyl acrylate, *Procedia Eng.* 18 (2011) 353–357.