

# مطالعه رفتار (مکانیکی - گرمایی دینامیکی) یک نانو کامپوزیت هیبریدی سیلیکونی تهیه شده به روش (سُل - ژل) با هدف کاربری در حوزه نوری ناخطی

یاسمن عقیلی، محسن محسنی\*، سیامک مرادیان، علیرضا خسروی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

پیام نگار: mmohseni@aut.ac.ir

## چکیده

در تحقیق حاضر، یک شبکه نانوکامپوزیتی هیبریدی سیلیکونی حاوی ماده رنگزای آلی "دیسپرس قرمز ۱" (با ویژگی نوری ناخطی)، ابتدا با استفاده از همبستپارش مونومرهای MPTMS (۳- متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان) <sup>۱</sup> و HEMA (۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات) <sup>۲</sup> و سپس بهره‌گیری از روش سُل - ژل، سنتز گردید. به منظور به دست آوردن اطلاعات جزئی‌تری در ارتباط با ساختار نانوکامپوزیتی سیلیکونی سنتز شده در راستای کاربری آن در حوزه نوری ناخطی، از آزمون‌های شناسایی DMTA (آنالیز مکانیکی - گرمایی دینامیکی) بهره گرفته شد. نتایج به دست آمده بیانگر ظاهر شدن ویژگی‌های گرمایی و مکانیکی مناسب برای سیستم، طراحی شده بودند. به ویژه آنکه نمونه حاوی ماده رنگزا خواص بهتری را در مقایسه با نمونه بدون ماده رنگزا از خود نشان داد، به طوری که یکپارچگی مکانیکی این نمونه در محدوده دمایی ۲۵۰-۳۰۰°C، به میزان بسیار بیشتری حفظ گردید. به علاوه، در ترکیب هیبریدی سنتز شده محدوده نسبتاً پهنی از دمای گذار شیشه‌ای (با میانگین متوسط دمایی ۱۳۰°C) مشاهده شد که این پدیده به عنوان مزیتی به صورت بروز تغییرات کمتر در میزان پایداری مکانیکی نمونه، در محدوده نوار عرضی پهن تری از دماهای کاربری، به شمار می‌رود.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، شبکه هیبریدی، آنالیز (مکانیکی - گرمایی دینامیکی)، (سُل - ژل)، نوری ناخطی

## ۱- مقدمه

گرمایی مناسب به عنوان میزبان‌های قابل اعتمادی برای مواد رنگزای کاربردی مطرح شوند. مواد هیبریدی (آلی- معدنی) با داشتن همزمان مزایای فاز آلی (انعطاف پذیری، وزن سبک، ضربه پذیری بالا و فرایندپذیری ساده) و فاز معدنی (مقاومت مکانیکی بالا، پایداری شیمیایی، پایداری گرمایی و خواص نوری خوب) بسیار مورد توجه می‌باشند. فرایند (سُل - ژل) در تهیه مواد هیبریدی (آلی - معدنی) به دلیل شرایط متوسطی که بر آن حاکم است، مانند دما و

در سال‌های اخیر ترکیبات هیبریدی (آلی - معدنی) تهیه شده با استفاده از روش (سُل - ژل)، به دلیل تأثیرات همزمان ناشی از حضور اجزای موجود، توانسته‌اند در غالب ساختارهای نانوکامپوزیتی با درجه بالای شفافیت و همچنین سایر ویژگی‌های مکانیکی و

1. 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane
2. 2-hydroxyethylmethacrylate

به عنوان یک ماده رنگزای آلی با ویژگی نوری ناخطی، سنتز گردید. البته لازم به ذکر است که نانوکامپوزیت مذکور برای اولین بار، در نتیجه انجام یک پروژه به عنوان اولین قدم از این مسیر تحقیقاتی، سنتز شد و همچنین خواص مختلف ترکیب هیبریدی حاصل نیز، از نقطه نظر ویژگی‌های ریخت‌شناسی، فیزیکی و مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت [۷]. علاوه بر آن، ترکیب هیبریدی سنتز شده در ادامه مسیر و پس از کسب نتایج جالب توجه و مناسب در آزمایش‌ها و بررسی‌های انجام گرفته، به عنوان میزبانی برای مواد رنگزای لیزری مورد استفاده قرار گرفت و مطالعاتی نیز در این زمینه انجام شد. ویژگی‌های متعدد و گاه منحصر به فرد به دست آمده برای ترکیب نانوکامپوزیتی سنتز شده و بخصوص مشخصه بارز آن از لحاظ برخورداری از شفافیت نوری بالا (عبور بیش از ۷۳ درصد کل طیف مرئی عبوری) و همچنین با توجه به این نکته مهم که ذرات معدنی تشکیل شده در نمونه‌های هیبریدی در بزرگترین حالت خود در حدود ۱۲۰ نانومتر بوده‌اند، گروه تحقیقاتی را بر آن داشت تا در ادامه روند آغاز شده بررسی‌هایی را نیز در زمینه کاربری‌های ترکیب مذکور در حوزه علوم وابسته به پدیده نوری ناخطی (NLO) و برخی مباحث مرتبط، آغاز نماید. بنابراین، می‌توان فعالیت حاضر را به عنوان اولین قدم برای معرفی و بررسی نانوکامپوزیت هیبریدی (آلی - معدنی) سنتز شده، در حوزه نوری ناخطی به شمار آورد.

## ۲- روش آزمایش

مونومر HEMA از شرکت دگوسا<sup>۲</sup>، مونومر MPTMS از شرکت واکرسیلیکونز<sup>۳</sup>، اتانول و استون به عنوان حلال‌های گرید مخصوص سنتز از شرکت مرک و آغازگر گرمایی AIBN نیز از شرکت Akzo Nobel تهیه شدند. تمامی مواد به جز آغازگر گرمایی، بدون تخلیص اضافی مصرف شدند. آغازگر نیز بعد از کریستالیزه کردن مجدد با استفاده از اتانول تخلیص و سپس مورد استفاده قرار گرفت. فرایند سنتز در این تحقیق به دو قسمت اصلی تقسیم می‌شود. قسمت اول، شامل تشکیل شبکه آلی با استفاده از فرایند بسپارش رادیکالی و قسمت دوم نیز شامل تشکیل شبکه معدنی به کمک فرایند کلاسیک (سُل - ژل) صورت گرفت. شرح کامل روش سنتز در فعالیت قبلی انجام شده توسط گروه تحقیقاتی [۷] آورده شده

فشار پایین، مورد توجه پژوهشگران می‌باشد. این فرایند، یک راه ساده برای تهیه مواد یکنواخت و همگن را فراهم می‌کند. بسیاری از محققان نشان داده‌اند که با کنترل واکنش‌های هیدرولیز (آبکافت) و متراکم شدن در فرایند (سُل - ژل) می‌توان قطعات شفاف‌تری تهیه کرد که در ابعاد میکرونی جدایش فازی ندارند [۱].

از سوی دیگر، دانش نور ناخطی در سال ۱۸۷۵ میلادی، با انتشار مشاهدات صورت گرفته توسط دانشمندی به نام کر<sup>۱</sup> متولد شد. در حقیقت این دانش، دربرگیرنده اثرات متقابل میدان‌های الکترومغناطیسی (امواج نوری) با محیط‌های واسط مختلفی است که در نتیجه این برهم‌کنش‌ها، میدان‌های جدیدی تولید می‌شوند که از نظر فاز، فرکانس، دامنه و یا سایر ویژگی‌های نوری با میدان‌های الکترومغناطیسی اولیه متفاوت خواهند بود [۲].

در حقیقت می‌توان گفت که ترکیبات دارای ویژگی نوری ناخطی جزء یکی از اولین سیستم‌هایی هستند که از روند رو به رشد ساختارهای هیبریدی سود می‌برند. در حقیقت، یکی از فاکتورهای مؤثر مربوط به این ساختارها به منظور پیشرفت در زمینه ساخت ابزار، قطعات و سیستم‌های قابل استفاده در حوزه دانش نور ناخطی شامل بهینه‌سازی محیط واسط یا ماتریس به کار رفته از نظر خواص فیزیکی، مکانیکی، شفافیت، هدایت گرمایی، اتلاف ویژگی‌های نوری به حداقل میزان ممکن و سایر بهینه‌سازی‌ها می‌باشد. بنابراین، قابل ذکر است که پیدایش چنین ترکیبات پیشرفته‌ای توانسته است پتانسیل بالایی را در جهت تأمین بخش عظیمی از نیازمندی‌های موجود در زمینه‌هایی مانند مخابرات و نقل و انتقالات نوری، حسگرهای شیمیایی نوری و ذخیره‌کننده‌های اطلاعات، فراهم آورد. با وجود این، آینده این علوم به طور محسوس و وابسته به گسترش مطالعات، تحقیقات و همچنین پیشرفت در زمینه ساخت ساختارهای جدید هیبریدی و توسعه راهبردهای موجود برای سنتز آنها خواهد بود. در واقع به طور کلی، ساختارهای هیبریدی با ویژگی‌های نوری ماحصل تحقیقات چند بُعدی و بسیار منظم در حوزه‌های مختلفی از علوم شیمی و فیزیک می‌باشند [۳-۶]. در تحقیق حاضر، با استفاده از فرایند بسپارش رادیکالی و سپس تکنیک (سُل - ژل)، یک ماتریس نانوکامپوزیتی به عنوان شبکه میزبان برای جزء میهمان ماده رنگزای "دیسپرس قرمز ۱" (DR1)

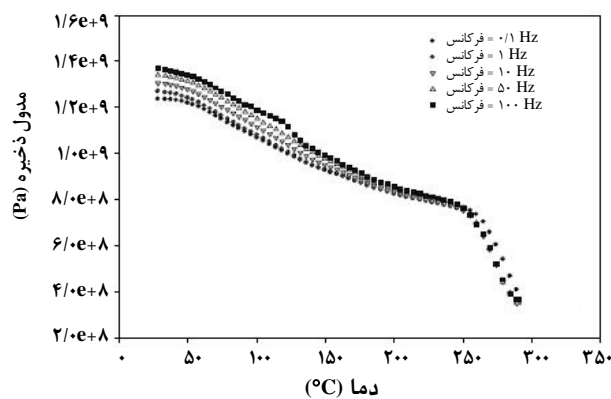
2. Degussa  
3. WACKER Silicones

1. Kerr

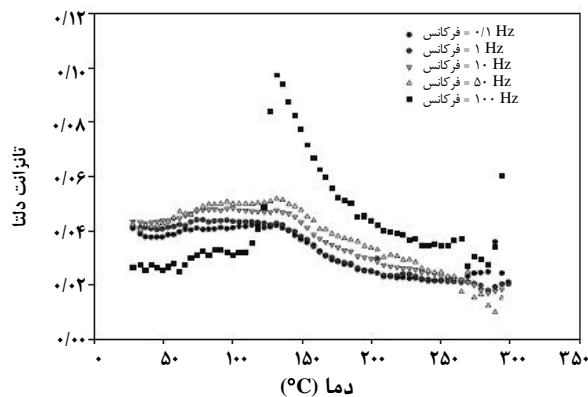
در ادامه و به منظور امکان بهره‌گیری از روش آنالیز (مکانیکی - گرمایی دینامیکی) موجود، نمونه‌ها با توجه به استاندارد آماده‌سازی مربوطه به صورت پودر یکنواخت تهیه شدند. آنالیز (مکانیکی - گرمایی دینامیکی) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Tritec 2000 DMA-TRITON و مطابق روش استاندارد ASTM E1640-04 و در محدوده دمایی  $300^{\circ}\text{C}$  -  $25^{\circ}\text{C}$ ، با نرخ گرمایی  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و در پنج فرکانس  $0.1$ ،  $1$ ،  $10$ ،  $50$  و  $100$  هرتز انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

شکل (۲)، نمودارهای مربوط به تغییرات پارامتر مدول ذخیره و تانژانت دلتا را نسبت به دما برای نمونه BHS (نمونه هیبریدی بدون ماده رنگزا)، در پنج فرکانس مختلف نشان می‌دهد.



(الف)



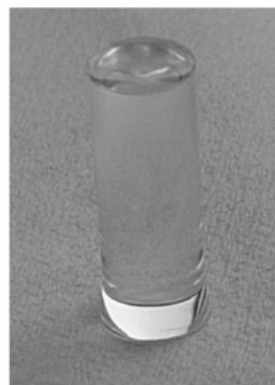
(ب)

شکل ۲- نمودارهای مربوط به تغییرات پارامترهای (الف) مدول ذخیره و (ب) تانژانت دلتا در مقابل دما برای نمونه BHS (نمونه هیبریدی بدون ماده رنگزا) در پنج فرکانس مختلف

است. به علاوه لازم به ذکر است که به دلیل آنکه در ادامه بررسی‌های صورت گرفته در تحقیق مذکور، بهینه خواص در نسبت مولی ۱:۱ از دو مونومر آلی و (آلی - معدنی) مشاهده شده بود، در نتیجه در تهیه نمونه‌های مورد آزمایش در تحقیق حاضر همین ترکیب درصد مولی در نظر گرفته شد.

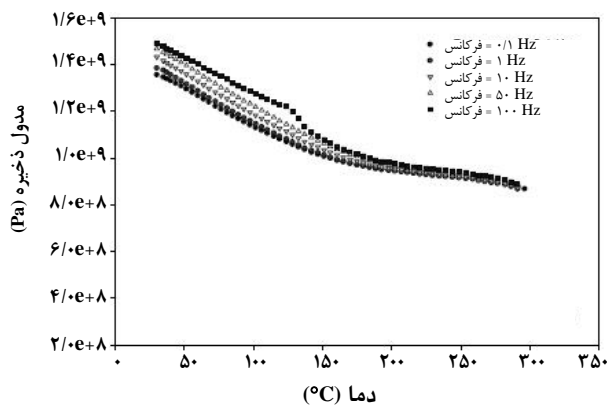
در مطالعه حاضر، با توجه به اهمیت چگونگی تأثیر حضور ماده رنگزا در رفتارهای (مکانیکی - گرمایی) حاصل در نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده و همچنین با توجه به اهداف آتی موجود به منظور کاربرد نانوکامپوزیت سنتز شده به عنوان میزبانی برای جزء میهمان ماده رنگزای NLO در کاربری‌های مرتبط با حوزه نوری ناخطی؛ یک نمونه هیبریدی بدون ماده رنگزا و نمونه دیگر حاوی ۳ درصد وزنی ماده رنگزای "دیسپرس قرمز ۱" آماده شدند که در متن مقاله، به ترتیب، با عناوین اختصاری BHS<sup>۱</sup> و DHS<sup>۲</sup> نامگذاری شده‌اند.

به علاوه لازم به ذکر است که به منظور تهیه نمونه‌ها، از قالب‌های استوانه‌ای از جنس پلی‌اتیلن با قطر تقریبی ۱ سانتی‌متر و طول حدود ۵ سانتی‌متر استفاده گردید. به این صورت که محلول‌های آماده شده در قالب‌های مذکور ریخته شده و سپس این قالب‌ها با استفاده از درپوش‌های مناسب کاملاً بسته می‌شوند تا فرایند هیدرولیز و متراکم شدن و در نهایت تشکیل ژل اتفاق بیفتد. این عمل با استفاده از فرایند گرمادهی طی یک پروفیل با شیب گرمایی بسیار کم که توسط یک آون آزمایشگاهی فراهم می‌شود، انجام می‌گردد. شکل (۱)، یک نمونه BHS نهایی تهیه شده را نشان می‌دهد.

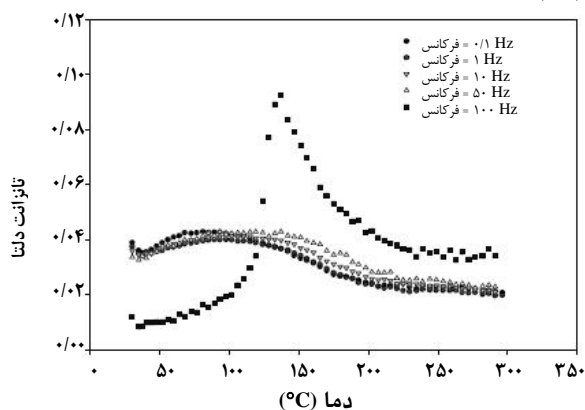


شکل ۱- نمونه BHS (نمونه هیبریدی بدون ماده رنگزا) تهیه شده نهایی

1. Blank Hybrid Sample
2. Dye-Doped Hybrid Sample

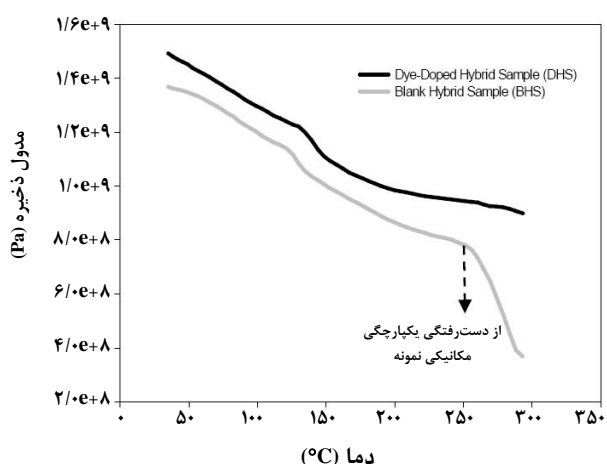


(الف)



(ب)

شکل ۳- نمودارهای مربوط به تغییرات پارامترهای (الف) مدول ذخیره و (ب) تانژانت دلتا در مقابل دما برای نمونه DHS (نمونه هیبریدی حاوی ماده رنگزا) در پنج فرکانس مختلف



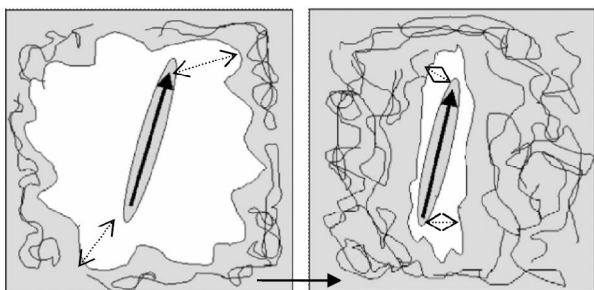
شکل ۴- نمودار مربوط به مقایسه تغییرات پارامتر مدول ذخیره در مقابل دما برای دو نمونه DHS و BHS در فرکانس ۱۰۰ هرتز

مطابق شکل، با افزایش فرکانس، میزان مدول ذخیره در این نمونه افزایش جزئی را به دنبال داشته است. علت این افزایش، آن است که به دلیل رفتار (گرانرو - کشسان) ذاتی نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده، همواره بخشی از انرژی داده شده به نمونه توسط سهم کشسان آن ذخیره می‌گردد. اما در مقابل، با افزایش فرکانس قابلیت جریان پذیری و به دنبال آن اثر اتلاف انرژی در نمونه نیز بیشتر می‌شود و بنابراین فاکتور اتلاف یا همان عدد تانژانت، افزایش محسوسی داشته است.

طبق تعریف، زاویه دلتا ( $\delta$ ) بسته به درصد سهم رفتار کشسان (ویژگی ذخیره‌کنندگی انرژی توسط ماده) و رفتار گرانرو (ویژگی اتلاف انرژی توسط ماده) بین دو مقدار حداقل صفر درجه و حداکثر نود درجه قابل تغییر بوده و لذا تانژانت مذکور نیز بین صفر (در حالت وجود صد در صد رفتار کشسان در ترکیب) تا بی‌نهایت (در حالت وجود صد در صد رفتار گرانرو در ترکیب) قرار خواهد گرفت. در اینجا و با توجه به اعداد به دست آمده برای فاکتور اتلاف (تانژانت دلتا) در اندازه‌گیری‌های انجام شده، می‌بایستی اشاره شود که حتی در حد بالای فرکانس اعمال شده نیز (معادل ۱۰۰ هرتز) با وجود مشاهده افزایش یکباره فاکتور مذکور، باز هم مقدار آن در بیشترین حالت از عدد ۰/۱ (برابر با دلتا یا اختلاف فازی در حدود ۶ درجه) تجاوز نکرده است که این خود دلیل مهمی بر تأیید وجود سهم بالای جزء کشسان در ساختار (گرانرو - کشسان) نانوکامپوزیت سنتز شده و در نتیجه وجود چگالی شبکه‌ای شدن بالا و میزان اتلاف انرژی پایین از سوی نمونه می‌باشد. شکل (۳)، نمودارهای مربوط به تغییرات پارامتر مدول ذخیره و تانژانت دلتا در مقابل دما را برای نمونه DHS (نمونه هیبریدی حاوی ماده رنگزا) در همان پنج فرکانس اندازه‌گیری مربوط به نمونه قبلی نشان می‌دهد.

همانطور که مشاهده می‌شود در مورد این نمونه نیز با افزایش فرکانس، دو پارامتر مدول ذخیره و تانژانت دلتا روندی تقریباً مشابه نمونه BHS طی می‌کنند، با این تفاوت که نگاه دقیق‌تری به نمودارهای نمونه رنگی، حاکی از عدم آفت محسوس مدول ذخیره در این نمونه نسبت به نمونه بی‌رنگ و تفاوت قابل توجه رفتار مکانیکی آن در حد بالایی دمای اعمال شده به سیستم (حدود ۲۵۰°C) در راستای حفظ یکپارچگی مکانیکی این ترکیب در مقایسه با نمونه قبلی و همچنین کاهش مشخص فاکتور اتلاف انرژی (تانژانت دلتا) در آن، بوده است. این مسئله در شکل (۴) نشان داده شده است.

ماده رنگزای "دیسپرس قرمز ۱" (DR1) به کار رفته در سیستم حاضر به عنوان جزء میهمان و همچنین گروه‌های عاملی انتهایی موجود در ساختار مونومرهای پلیمریزه شده در زمان انجام واکنش‌های شرح داده شده (سل - ژل) با هدف تشکیل شبکه هیبریدی میزبان، لازم به نظر می‌رسد. مطابق شکل (۶- الف)، حضور گروه‌های انتهایی نیترو ( $\text{NO}_2^-$ ) و هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) و همچنین گروه آزو ( $\text{N}=\text{N}^-$ ) موجود در ساختار شیمیایی ماده رنگزا، همواره به عنوان عوامل مؤثری در برقراری پیوندهای شیمیایی و همچنین تقویت نیروهای ضعیف واندروالسی بین اجزای میزبان و میهمان سیستم شناخته می‌شوند.



**شکل ۵- طرح اجمالی اثر همزمان کاهش فضاهای خالی و حجم‌های آزاد میزبان و در نتیجه افزایش اثرات متقابل بر همکنش‌های میان مولکول‌های ماده رنگزا و ماتریس میزبان بر روی افزایش رفتار کشسان ماده.**

به بیان دیگر، حضور گروه‌های ذکر شده در ساختار ماده رنگزا و در مقابل گروه‌های انتهایی هیدروکسیل موجود بر روی ساختار پلیمری ترکیب پیش‌ساز قبل از تکمیل واکنش‌های پخت شبکه (طبق شکل (۶- ب)) و به دنبال آن امکان برقراری پیوندهای هیدروژنی مؤثر و همچنین تقویت نیروهای ضعیف واندروالسی موجود بین اجزاء در زمان انجام این واکنش‌ها می‌تواند باعث شود تا در نهایت رنگسازهای ماده رنگزا از طریق تأثیر شیمیایی مذکور منجر به نزدیک‌تر کردن هرچه بیشتر عوامل واکنش‌دهنده موجود بر روی زنجیره‌های پیش‌ساز پلیمری به یکدیگر و به دنبال آن افزایش احتمال رشد واکنش‌های شبکه‌ای شدن در میزبان هیبریدی حاصل شوند. بنابراین، از این نقطه‌نظر می‌توان افزایش میزان چگالی شبکه‌ای شدن ماتریس هیبریدی در نمونه DHS نسبت به نمونه BHS و در نتیجه سخت‌تر شدن شبکه حاصل را به عنوان یکی از عوامل مؤثر در افزایش ایجاد شده در پارامتر مدول در نظر گرفت.

همان‌طور که در شکل نیز مشاهده می‌شود، میزان مدول حاصل شده در نمونه حاوی ماده رنگزا (DHS) همواره از نمونه بدون ماده رنگزا (BHS) اندکی بیشتر بوده است. البته همان‌طور که پیش از این نیز اشاره شد، روند تغییر پارامتر مدول در تمامی نواحی دمایی بررسی شده، برای هر دو نمونه تقریباً مشابه بوده و البته مطابق شکل، تفاوت محسوس بین رفتار مکانیکی دو نمونه در دمای تقریبی  $250^\circ\text{C}$  حاصل شده است. مطابق توضیحات قبل، در حقیقت ماده در این نقطه مقدار زیادی از یکپارچگی مکانیکی خود را از دست می‌دهد. اما نکته قابل ذکر در اینجا آن است که این اتفاق (کاهش محسوس مدول ذخیره) در مورد نمونه حاوی ماده رنگزا حتی تا دمای  $300^\circ\text{C}$  نیز دیده نشده است.

در واقع به عنوان تحلیلی از پدیده‌های مشاهده شده، می‌توان وقوع رفتارهای مذکور را به حضور مولکول‌های ماده رنگزا در سیستم در زمان تشکیل شبکه هیبریدی، با دو تأثیر فیزیکی و شیمیایی آنها بر روی ساختار شبکه حاصل نسبت داد. به نظر می‌رسد که از نقطه‌نظر تأثیر فیزیکی، رنگسازهای حاضر در شبکه با قرار گرفتن در فضاهای خالی<sup>۱</sup> بین شبکه‌ای و در اصطلاح با پرکردن بخشی از حجم‌های آزاد<sup>۲</sup> موجود در ساختار ماده باعث می‌شوند که از میزان تمایل و همچنین قابلیت کل سیستم برای تحرک، تنش آن آزاد شده و در نتیجه اتلاف انرژی در مقایسه با نمونه بدون ماده رنگزا تا حدی کاسته شود. در نتیجه، وجود شبکه‌ای با نواحی حجمی آزاد کمتر و یا کوچکتر موجب بروز درصد بیشتری از رفتار کشسان از سوی ماده نسبت به حالت داشتن فضاهای خالی بیشتر و اشغال نشده توسط مولکول‌های ماده رنگزا خواهد شد. طرح پدیده مذکور به طور اجمالی در شکل (۵) نشان داده شده است. به علاوه، می‌توان حضور حلقه‌های آروماتیک با ویژگی انعطاف‌پذیری پایین موجود در ساختمان شیمیایی مولکول‌های ماده رنگزای به کار رفته را به عنوان عامل مؤثری در متراکم‌تر کردن ساختار کلی ترکیب و در نتیجه تأثیر در مشکل‌تر شدن تحرکات مولکولی در زمان وقوع گذارهای شیشه‌ای مطرح کرد.

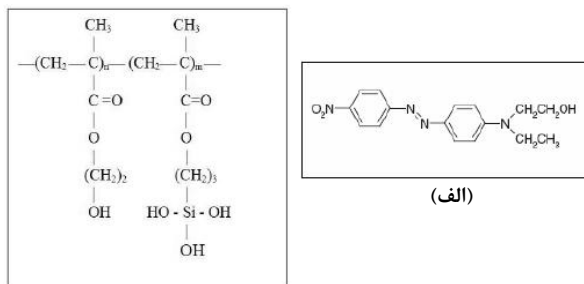
به منظور ارائه نظریه دوم و در بیان احتمال تأثیر شیمیایی رنگسازهای ماده رنگزا بر روی افزایش چگالی شبکه‌ای شدن ساختار میزبان هیبریدی حاصل، نگاه مجددی به ساختار شیمیایی مولکول

1. Cavity  
2. Free Volume

میزبان هیبریدی را مطرح کرد. قطعیت بیشتر، زمانی حاصل می شود که در هر یک از فرکانسها با عبور از محدوده دمای انتقال شیشه‌ای (انتقال نوع  $\alpha$ ) مربوط به ترکیب، مشاهده شود که اختلاف عدد تانژانت دلتا بین دو نمونه کمتر شده است. به عبارت دیگر، ضریب چنین تأثیراتی از سوی مولکول‌های ماده رنگزا، در دماهای پایین تر، فرکانس‌های کمتر و به خصوص بر روی نواحی با اتصالات عرضی با فواصل بین گره‌های کوتاهتر و در نتیجه کنترل تحرکات و ارتعاشاتی در مقیاس‌های کوچکتر، عدد بزرگتری را خواهد داشت [۸].

به علاوه پیک‌های کوچکتر مشاهده شده در نمودار شکل (۷) مربوط به نمونه بدون ماده رنگزا، نشان دهنده انتقالات نوع  $\beta$  و  $\gamma$  صورت گرفته در ساختار این ماده می‌باشد. در حقیقت، گذارهای مذکور را می‌توان به حرکت‌های محلی<sup>۱</sup> و یا به عبارت دیگر حرکت‌های میل‌لنگی<sup>۲</sup> زنجیره‌های کوچکتر و یا گروه‌های انتهایی آویزان<sup>۳</sup> واکنش نداده (در اینجا شامل گروه‌های متوکسی (-OCH<sub>2</sub>) هیدرولیز نشده و یا گروه‌های سیلانول (-SiOH) متراکم نشده) در سیستم نسبت داد. بنابراین، با توجه به عدم حضور چنین گذارهایی در نمونه حاوی ماده رنگزا، می‌توان به شکل مشخص تری به تأثیر حضور جزء میهمان در افزایش دانسیته شبکه‌ای شدن جزء هیبریدی میزبان و یکنواخت‌تر شدن شبکه نهایی تشکیل شده و همچنین توانایی مؤثر این مولکول‌ها در کنترل حرکت‌ها و ارتعاشات محلی صورت گیرنده در مقیاس‌های کوچکتر اشاره کرد [۹،۱۰].

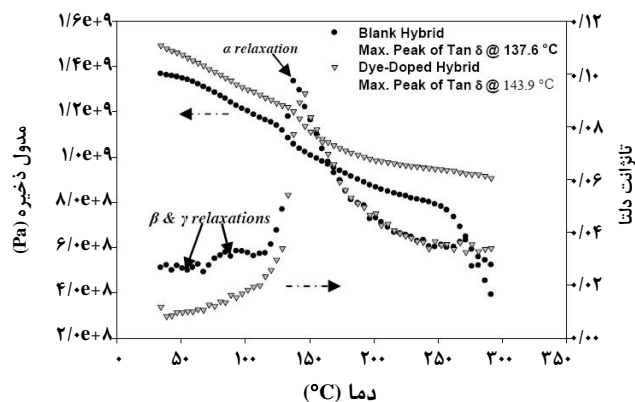
در پایان، به عنوان جمع‌بندی در مورد نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده، مناسب‌تر است که با توجه به مقادیر متفاوت دمای گذار شیشه‌ای (T<sub>g</sub>) به دست آمده برای هر دو نمونه حاوی ماده رنگزا و بدون ماده رنگزا در فرکانس‌های مختلف، به جای گزارش یک عدد به عنوان دمای گذار شیشه‌ای از مفهوم دقیق‌تر موجود به صورت یک محدوده دمایی شامل انتقالات نوع  $\alpha$ ؛ شامل یک نقطه شروع، یک نقطه میانی (نقطه T<sub>g</sub>) و یک پهنای انتقال استفاده کرد. در حقیقت در این محدوده دمایی، تغییرات دمایی جزئی اعمال شونده به سیستم می‌تواند منجر به ایجاد تغییرات زیادی در میزان سختی نمونه و نوع رفتار مکانیکی آن گردد. بنابراین در اینجا محدوده دمایی ۱۱۰-۱۵۰°C به عنوان محدوده دمایی گذارهای شیشه‌ای



(ب)

شکل ۶- (الف) ساختار مولکولی ماده رنگزای دسپرس قرمز ۱ (DR1) و (ب) ساختار شیمیایی پیش‌ساز پلیمری هیدرولیز شده در زمان اضافه کردن محلول ماده رنگزا و پیش از تشکیل شبکه هیبریدی نهایی

بنابراین، در ادامه و با توجه به تفاوت‌های حاصل شده در مورد نمودارهای مشابه به دست آمده برای دو نمونه نانوکامپوزیتی هیبریدی در دو حالت بدون ماده رنگزا و حاوی ماده رنگزا، هر یک از نمودارها به طور مقایسه‌ای نیز رسم شده‌اند تا امکان انجام تحلیل دقیق تری بر روی نتایج به دست آمده فراهم شود. نمودارهای حاصل در شکل (۷)، نمایش داده شده‌اند.



شکل ۷- نمودارهای مربوط به مقایسه تغییرات مدول ذخیره و تانژانت دلتا در مقابل دما برای دو نمونه DHS و BHS

با توجه به توضیحات ارائه شده، می‌توان گفت که در حالت حضور مولکول‌های ماده رنگزا در سیستم، ماده رفتار کشسان تری از خود نشان داده و به دنبال آن، کاهش قدرت آزاد سازی تنش سیستم و بنابراین کمتر شدن میزان اتلاف انرژی در این نمونه حاصل شده است. بنابراین می‌توان با احتمال بیشتری امکان حضور تعاملات و برهم‌کنش‌های مؤثر ایجاد شده بین مولکول‌های ماده رنگزا و شبکه

1. Local Motions  
2. Crankshaft Motions  
3. Dangling

## مراجع

- [1] Ging-Ho Hsiue et al., "Microstructural and morphological characteristics of PS-SiO<sub>2</sub> nanocomposites", *Polymer*, 41, 2813-2825, (2000).
- [2] C. Sanchez et al., "Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, 11-23, (1999).
- [3] N. Prasad and J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical effects in Molecular and Polymers*, Wiley Interscience, Chapter 1, (1991).
- [4] C. Sanchez et al., "Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites", *Adv. Mater.*, 23, 1969-1994, (2003).
- [5] E. Cariati et al., "Coordination and organometallic compounds and inorganic-organic hybrid crystalline materials for second-order non-linear optics", *Coordination Chem. Review*, 250, 1210-1233, (2006).
- [6] Sandhya K. Yesodha et al., "Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems", *Progress in Polymer Sci.*, 29, 45-74, (2004).
- [7] M. Ganjaee et al., "Preparation of organically modified hybrid nanocomposites for optical applications", *J. Opt. & Adv. Mater.*, 10, 575-588, (2008).
- [8] I. Marino et al., "All sol-gel organic-inorganic nonlinear optical materials based on melamines and an alkoxysilane dye", *Polymer*, 40, 6417-6428, (1999).
- [9] M. Xiong et al., "Study on acrylic resin/titania organic-inorganic hybrid materials prepared by the sol-gel process", *Polymer*, 45, 2967-2976, (2004).
- [10] Y. Zhao et al., "Thermal and mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/ polycarbonate composites", *Polymer*, 46, 11640-11647, (2005).

نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده با نقطه میانی (Tg) متوسط برابر با ۱۳۰ °C گزارش می‌گردد.

## ۴- نتیجه گیری

بنابراین، به عنوان نتیجه‌گیری می‌توان بیان کرد که طبق نمودارهای حاصل از انجام آزمون آنالیز (مکانیکی - گرمایی دینامیکی) (DMTA)، بروز تغییرات نسبتاً پایدار در رفتار (گرمایی - مکانیکی) نمونه در محدوده دمایی گزارش شده به عنوان دمای گذار شیشه‌ای (Tg)، در برابر تغییرات دما (به ویژه در فرکانس‌های کمتر از صد هرتز) و به ویژه عدم از دست رفتگی یکپارچگی مکانیکی ساختار سنتز شده در محدوده دماهای بالا، پایداری‌های مناسب گرمایی و مکانیکی نانوکامپوزیت هیبریدی سیلیکونی را تأیید می‌کند. به ویژه آنکه عملکرد مناسب تری در ارتباط با ویژگی‌های مذکور، در نمونه حاوی ماده رنگزا مشاهده شد که به نظر می‌رسد هر دو نوع تأثیرات فیزیکی و شیمیایی حاصل از حضور این جزء منجر به افزایش رفتار کشسان در ترکیب حاصل و به دنبال آن، افزایش میانگین دمای گذار شیشه‌ای و همچنین حفظ یکپارچگی مکانیکی سیستم تا دماهای بالاتر از ۲۵۰ °C شده است. لازم به ذکر است که در حوزه‌های مختلف مربوط به کاربری‌های (نوری - الکترونیکی) و به ویژه نوری ناخطی، دو فاکتور پایداری مکانیکی و گرمایی در کنار شناخت چگونگی تأثیر محدوده دمایی کاربری بر روی میزان پایداری‌های گرمایی و همچنین ویژگی‌های مکانیکی ترکیب به کار رفته، از اهمیت زیادی برخوردار است.