

## بررسی رفتار ویسکوالاستیک در رزین‌ها، پوشش‌های آلی و نانو کامپوزیت‌ها

داود قنبری<sup>۱</sup>، بهزاد شیرکوند هداوند<sup>۲\*</sup>، ملیحه پیشوایی<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۱/۱۸ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۸/۰۳/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۳/۲۹ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۸/۰۴/۰۲

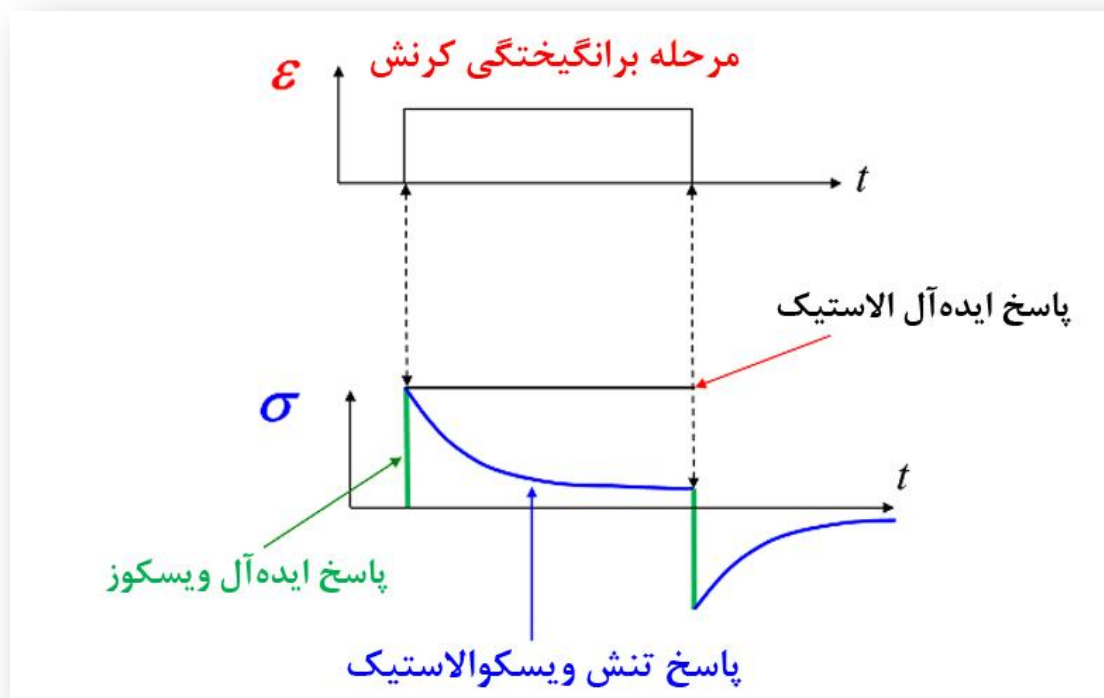
### چکیده

اغلب پوشش‌های آلی به دست آمده از تولید محصولات تجاری رنگ و پوشش، ویسکوالاستیک می‌باشند. مطالعه رفتار ویسکوالاستیک این پوشش‌ها بعد از پخت آنها یکی از آزمون‌های مهم است که اطلاعات مفیدی را در مورد عملکرد پوشش پخت شده در اختیار ما قرار می‌دهد. در این مقاله رفتار ویسکوالاستیک رزین‌ها، پوشش‌ها و نانو کامپوزیت‌های آنها با استفاده از دستگاه آنالیز دینامیکی، مکانیکی حرارتی (DMTA) بررسی شده است. به کمک DMTA مقادیر مدول ذخیره، مدول اتلاف و همچنین ترم اتلاف به عنوان تابعی از دما یا بسامد بدست می‌آیند. DMTA یک روش مفید برای بررسی ساختار پلیمر مانند متوسط وزن ملکولی بین زنجیرهای شبکه‌ای شده، چگالی شبکه‌ای شدن، میزان همگن یا ناهمگن بودن رزین‌های شبکه‌ای شده، میزان امتزاج پذیری در ترکیب رزین‌ها، میزان نسبی پراکنش نانوذرات در بستر رزین می‌باشد. همچنین کمیت‌های فیزیکی مختلفی مانند نقطه ژل شدن، دمای انتقال شیشه‌ای، چگالی شبکه‌ای شدن، درصد تبدیل پخت، گرانشی کمینه در حین فرآیند پخت، انرژی فعال سازی دمای انتقال شیشه‌ای، ضریب شکنندگی، ضریب جابجایی در رابطه ویلیام-لاندل-فری (WLF) و بررسی انتقال‌های  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  به کمک DMTA مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### واژه‌های کلیدی

خواص ویسکوالاستیک، دستگاه آنالیز دینامیکی، مکانیکی حرارتی، پوشش آلی، رزین، نانو کامپوزیت.

### چکیده تصویری





## Investigating Viscoelastic Behavior of Resins, Organic Coatings and Nanocomposites

Davood Ghanbari, Behzad Shirkavand Hadavand\*, Malihe Pishvaei

Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

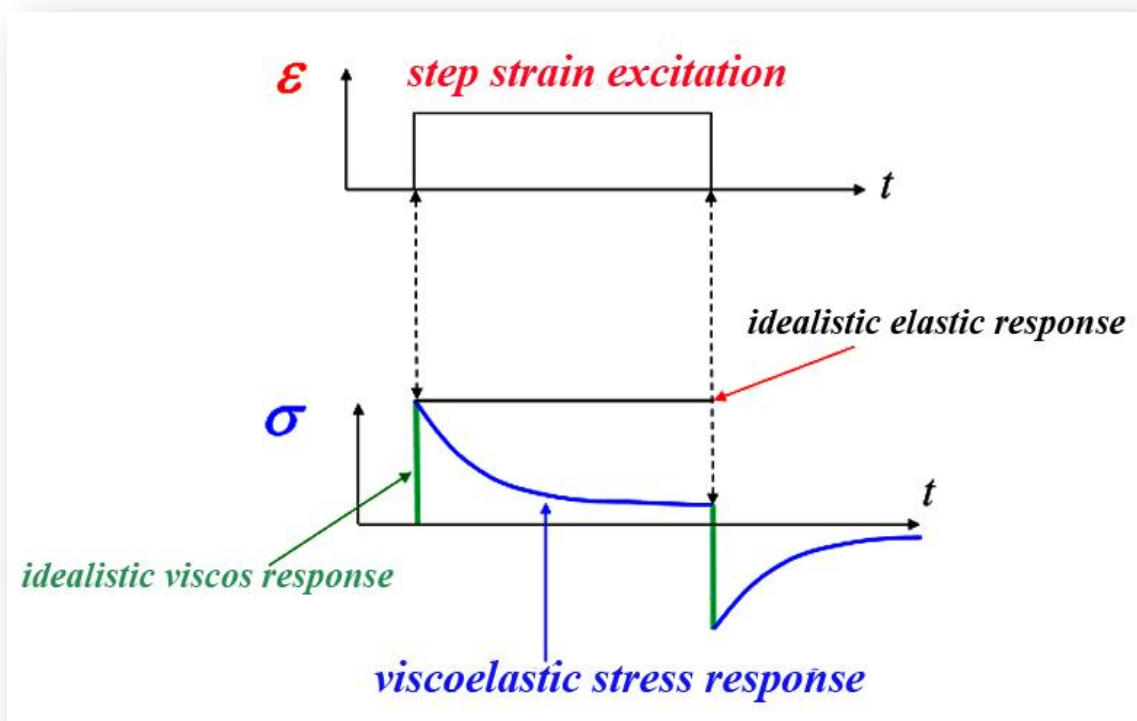
### Abstract

Most organic coatings obtained from commercial paint and coating products are viscoelastic. The study of the viscoelastic behavior of these coatings after curing is one of the important tests that provide useful information on the performance of the cured coating. In this paper the viscoelastic properties of resins, coatings and their nanocomposites using the dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) is investigated. With DMTA, the values of storage modulus, loss modulus and also the loss term as a function of temperature or frequency are obtained. DMTA is a useful method for investigating the polymer structure, such as the average molecular weight of the cross-linked chains, cross-link density, the homogeneity or heterogeneity of the cross-linked resins, the degree of incompatibility in the resin composition, the distribution of nanoparticles in the resin matrix. Also different physical quantities such as gelatinization point, glass transition temperature, cross-link density, curing conversion percentage, minimum viscosity during curing process, energy of activation of glass transition temperature, brittleness coefficient, displacement coefficient in the William-Lundley-Fry (WLF) relation and investigation of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  transitions are investigated using DMTA.

### Keywords

Viscoelastic properties, DMTA, Organic coating, Resin, Nanocomposite.

### Graphical abstract



۱- مقدمه

برای مواد الاستیک جامد، هرگاه تنش به جسم وارد شود، جواب کرنش آنی می‌باشد. اما این موضوع برای مواد ویسکوز وابسته به زمان می‌باشد. در حقیقت بار اعمال شده به فنر به طور مستقیم متناسب با کشش و مستقل از زمان می‌باشد. با حذف تنش، انرژی الاستیک ذخیره شده برای بازگشت فنر به حالت اولیه خود استفاده می‌شود. نکته قابل تامل در اجسام الاستیک پاسخ آنی این مواد می‌باشد [۲]. قانون نیوتن برای مواد ویسکوز به صورت رابطه ۱ می‌باشد. رفتار های الاستیک و ویسکوز به وسیله فنر در شکل ۱ نشان داده شده است.

مطالعه رفتار ویسکوالاستیک در پوشش‌های آلی توسط دستگاه آنالیز دینامیکی، مکانیکی حرارتی<sup>۲</sup> (DMTA) شامل اعمال تنش یا کرنش سینوسی به نمونه و اندازه‌گیری جواب‌های دینامیکی به عنوان تابعی از بسامد و دما انجام می‌گیرد. با استفاده از تنش‌ها و یا کرنش‌های کوچک به مواد جامد هوکی<sup>۳</sup>، یک رابطه خطی بین تنش و کرنش مشاهده می‌شود که هر دو در یک فاز هستند [۳]. رفتاری دقیقاً مخالف برای سیال‌های نیوتنی ایده‌آل انتظار می‌رود و اختلاف فاز بین تنش و کرنش ۹۰ درجه است. این اختلاف فاز برای مواد ویسکوالاستیک بین ۰ تا ۹۰ درجه می‌باشد. رفتار مواد الاستیک، ویسکوالاستیک و ویسکوز در شکل ۲ و ۳ نشان داده شده است.

زمانی که یک ماده جامد الاستیک با اعمال تنش تغییر شکل می‌دهد، به محض حذف تنش اعمالی، جسم به حالت اولیه خود بر می‌گردد. یک رابطه خطی ایده‌آل برای اجسام الاستیک قانون هوک است. در این قانون تنش با کرنش متناسب است. قانون هوک برای اجسام الاستیک به وسیله یک فنر توضیح داده می‌شود. همچنین در سیالات نیوتنی تنش برشی<sup>۱</sup> متناسب با نرخ برشی است که این رفتار را ویسکوز نیز می‌گویند. قانون نیوتن بیانگر رفتار سیالات ویسکوز ایده‌آل می‌باشد (رابطه ۱). در این قانون تنش متناسب است با نرخ تغییرات کرنش با زمان. بسیاری از مواد تحت شرایط مناسب هر دو رفتار ویسکوز و الاستیک را با هم از خود نشان می‌دهند، به این گونه مواد ویسکوالاستیک می‌گویند. تغییر شکل الاستیک کامل و جریان ویسکوز کامل در واقع دو حد نهایی برای موادی با رفتار ویسکوالاستیک هستند. در جامدات ویسکوالاستیک بخش ویسکوز انرژی را هدر می‌دهد اما بخش الاستیک ماده، انرژی را در خود ذخیره می‌کند و به محض حذف تنش به تدریج آن را آزاد می‌کند (رابطه ۲) [۱].

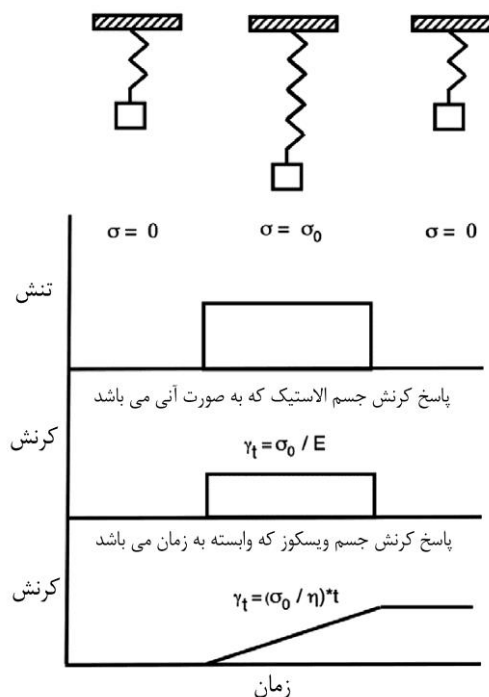
$$\eta(\text{Newtonian Viscosity}) = \frac{\text{Stress}}{\text{Shear rate}} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

$$E(\text{Young's Modulus}) = \frac{\text{Stress}}{\text{Strain}} = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (2)$$

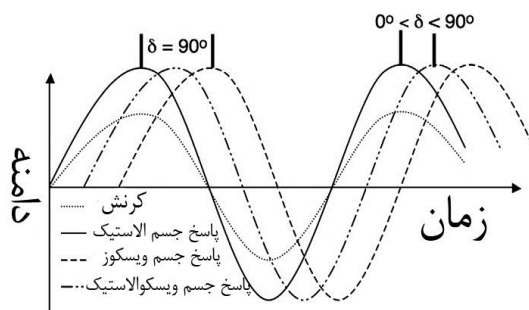
<sup>2</sup> Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

<sup>3</sup> Hookean

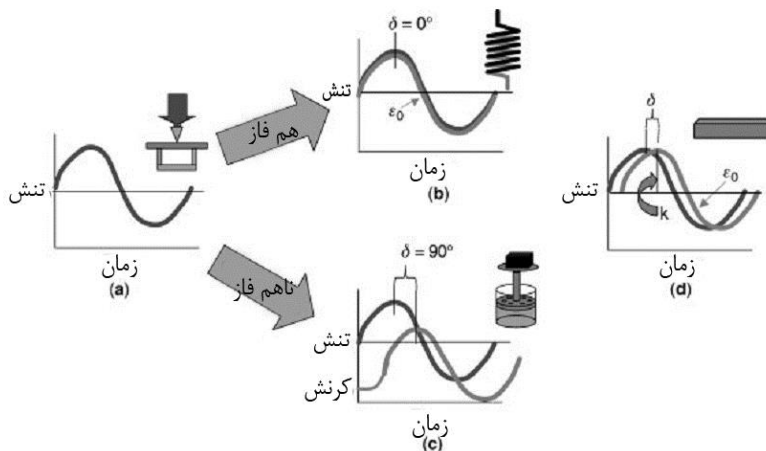
<sup>1</sup> Shear stress



شکل ۱- پاسخ کرنش به عنوان تابعی از زمان در جسم جامد الاستیک و سیال ویسکوز در تنش ثابت [۱].



شکل ۲- پاسخ تنش جسم الاستیک، ویسکوز و ویسکوالاستیک در یک کرنش سینوسی [۴].



شکل ۳- شکل a بیان‌گر اعمال تنش سینوسی به نمونه است، شکل b بیان‌گر رفتار الاستیک و هم فاز بودن تنش و کرنش است، شکل c بیان‌گر رفتار ویسکوز که اختلاف فاز ۹۰ درجه را نشان می‌دهد، شکل d بیان‌گر رفتار ویسکوالاستیک پلیمرها می‌باشد که اختلاف فازی بین ۰ تا ۹۰ درجه دارند. هر چقدر این اختلاف فاز به ۰ نزدیک‌تر نمونه رفتار الاستیک‌تر و هر چقدر به ۹۰ نزدیک‌تر نمونه رفتار ویسکوزتری از خود نشان می‌دهد [۵].

ویسکوز طبق رابطه‌های ۶ و ۷ به دست آورد.

$$\sigma \propto \frac{\partial(\gamma_0 \sin(\omega.t))}{\partial t} \quad (۶)$$

$$\sigma \propto \omega \cdot \gamma_0 \sin\left(\omega.t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (۷)$$

براساس رابطه ۶ و ۷، تنش و کرنش ۹۰ درجه یا  $\frac{\pi}{2}$  رادیان با هم اختلاف فاز دارند. رابطه ۷ با اضافه شدن گرانیوی دینامیکی به شکل رابطه ۸ کامل می‌شود.

$$\sigma = \eta' \omega \cdot \gamma_0 \sin\left(\omega.t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (۸)$$

گرانیوی دینامیکی ( $\eta'$ ) اغلب با مدول ویسکوز ( $G''$ ) جایگزین می‌شود. مدول ویسکوز به بخش ویسکوز ماده و به مدول اتلافی مشهور است (رابطه ۹).

$$\sigma = G'' \cdot \gamma_0 \sin\left(\omega.t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (۹)$$

همانطور که قبلاً اشاره شد، پوشش‌های آلی استفاده شده در تولید محصولات

میزان کرنش در هر زمان دلخواه ( $\gamma$ ) در یک چرخه نوسانی می‌تواند به کرنش اولیه وارد شده و بسامد  $\omega$  به وسیله رابطه ۳ ارتباط داده و محاسبه شود [۱].

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega.t) \quad (۳)$$

برای مواد جامد الاستیک ایده‌آل  $\sigma$  (تنش) در هر زمان مستقیماً متناسب است با کرنش وارد شده که رابطه ۴ به دست می‌آید.

$$\sigma \propto \gamma_0 \sin(\omega.t) \quad (۴)$$

رابطه ۴ با اضافه کردن مدول الاستیک کامل می‌شود. مدول الاستیک مقدار انرژی ذخیره شده در هر چرخه می‌باشد و به عنوان مدول ذخیره‌ای نشان داده می‌شود (رابطه ۵) [۱].

$$\sigma = G' \gamma_0 \sin(\omega.t) \quad (۵)$$

از رابطه ۵ می‌توان فهمید که تنش و کرنش هم فاز می‌باشند. همان‌طور که قبلاً بحث شد یک سیال ایده‌آل رفتاری نیوتنی داشته و تنش اعمالی در این مواد متناسب با نرخ کرنش است. با استفاده از رابطه‌های ۳ و ۴ می‌توان ارتباط بین تنش و کرنش در هر زمان دلخواه را در اجسام

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (20)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (21)$$

$$E' = \frac{\sigma_0 \cos(\delta)}{\varepsilon_0} \quad \text{Elastic modulus (storage modulus)} \quad (22)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0 \sin(\delta)}{\varepsilon_0} \quad \text{Viscous modulus (loss modulus)} \quad (23)$$

در این رابطه‌ها  $\varepsilon_0$  کرنش در بیشینه تنش می‌باشد. همانگونه که گفته شد آزمون آنالیز دینامیکی، مکانیکی گرمایی (DMTA)، روشی برای مطالعه رفتار ویسکوالاستیک پوشش‌های آلی است. با استفاده از رابطه‌های ارائه شده در بالا و حالت‌های مختلف دستگاه DMTA می‌توان ثابت‌های ذکر شده را محاسبه کرد. آزمون‌هایی که در دستگاه DMTA انجام می‌شود شامل: آزمون‌های کششی، فشاری، برشی، خمش سه نقطه‌ای<sup>۲</sup> تک تکیه‌گاهی<sup>۳</sup> و دو تکیه‌گاهی<sup>۴</sup> می‌باشد [۷، ۸].

ابعاد نمونه و نرخ افزایش دما در آزمون‌های DMTA بسیار مهم می‌باشد. جدول ۲ ابعاد نمونه و نرخ افزایش دما را در نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد [۱].

همان‌طور که گفته شد علاوه بر بررسی خواص ویسکوالاستیک پوشش‌های آلی و نانوکامپوزیت‌های آنها با استفاده از دستگاه آنالیز دینامیکی، مکانیکی حرارتی می‌توان انتقال‌های  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$ ، نقطه ژل شدن، نقطه شیشه‌ای شدن، درصد تبدیل پخت، گرانروی کمینه در حین فرآیند پخت، تعیین وزن ملکولی بین زنجیرهای شبکه‌ای شده در حین فرآیند پخت، میزان امتزاج‌پذیری در ترکیب پلیمرها، چگالی شبکه‌ای شدن، میزان نسبی پراکنش نانوذرات در بستر پلیمری، همگن یا ناهمگن بودن پوشش‌های آلی یا پوشش‌های نانوکامپوزیتی، انرژی فعال‌سازی دمای انتقال شیشه‌ای، ضریب شکنندگی، ضریب جابجایی در رابطه WLF، و اثرات نانوذرات بر روی گروه‌های جانبی را نیز بررسی کرد که در ادامه به آن‌ها پرداخته می‌شود.

<sup>2</sup> Point bending  
<sup>3</sup> Single cantilever  
<sup>4</sup> Dual cantilever

تجاری رنگ و پوشش، ویسکوالاستیک می‌باشند و رفتاری بین جامد هوکی<sup>۱</sup> و سیال نیوتنی دارند. این رابطه‌ها برای قسمت‌های ویسکوز و الاستیک مواد می‌توانند با هم تلفیق شده و رابطه ۱۰ را بوجود می‌آورند.

$$\sigma = (G' \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)) + (G'' \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t)) \quad (10)$$

میزان کل جواب تنش در هر زمان ترکیبی از جواب قسمت ویسکوز و قسمت الاستیک است و بنابراین تنش با کرنش اختلاف فازی دارد و به وسیله رابطه‌های ۱۱ و ۱۲ نشان داده می‌شود [۱].

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (11)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos(\delta) + \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot \sin(\delta) \quad (12)$$

با استفاده از رابطه‌های ۱۱ و ۱۲ می‌توان استنباط کرد که مدول ذخیره و مدول اتلاف برابر هستند با:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (13)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (14)$$

$$G' = 2\pi f \eta'' \quad (15)$$

$$G'' = 2\pi f \eta' \quad (16)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''} \quad (17)$$

که  $\eta'$  و  $\eta''$  به ترتیب بخش اتلاف انرژی و بخش ذخیره‌سازی انرژی گرانروی است. جدول ۱ نگاه کلی از روابط برای مواد الاستیک، ویسکوز و ویسکوالاستیک می‌باشد. همچنین روابط موجود برای مدول ذخیره و اتلاف در رابطه‌های ۲۳-۱۸ آمده است [۶].

$$\sigma(t) = E \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (18)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (19)$$

<sup>1</sup> Hookean

جدول ۱- روابط کلی برای مواد الاستیک، ویسکوز و ویسکوالاستیک [۶].

جسم ویسکوالاستیک	جسم ویسکوز	جسم الاستیک
$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega \cdot t)$	$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega \cdot t)$	$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega \cdot t)$
$\sigma = (G' \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)) + (G'' \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t))$	$\sigma \propto \frac{\partial(\gamma_0 \sin(\omega \cdot t))}{\partial t}$	$\sigma \propto \gamma_0 \sin(\omega \cdot t)$
$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$	$\sigma \propto \omega \gamma_0 \sin(\omega \cdot t - \frac{\pi}{2})$	
$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos(\delta) + \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot \sin(\delta)$	$\sigma = \eta' \omega \cdot \gamma_0 \sin(\omega \cdot t - \frac{\pi}{2})$	$\sigma = G' \gamma_0 \sin(\omega \cdot t)$
	$\sigma = G'' \gamma_0 \sin(\omega \cdot t - \frac{\pi}{2})$	

جدول ۲- ابعاد نمونه و نرخ افزایش دما در آزمون‌های DMTA برای دستگاه TA Q800 [۱].

نرخ افزایش یا کاهش دما (°C/min)	طول نمونه (mm)	ضخامت نمونه (mm)	نوع آزمون	نمونه
۱ تا ۵	۲۰ تا ۵	۱ تا ۰/۱	کششی	فیلم، میله نازک، فیبر
۱ تا ۵	۲۰ تا ۷۰	۵ تا ۱	تک تکیه‌گاهی دو تکیه‌گاهی	میله ضخیم، میله یا لوله، پودر
۱ تا ۵	۲۰ تا ۷۰	۵ تا ۱	خمش سه نقطه‌ای	میله ضخیم، لوله، دیگ اشکال بی‌قاعده
۱ تا ۵	۱۰ تا ۵	۱۰ تا ۰/۵	فشاری	

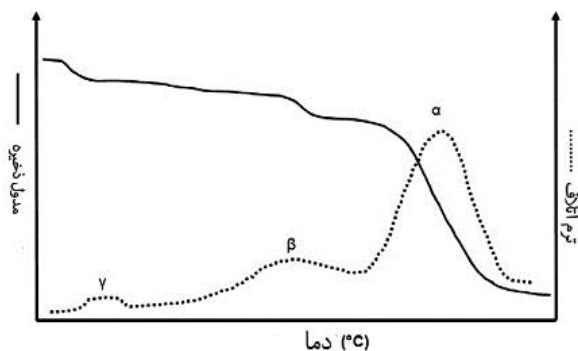
شروع نقطه ژل شدن موقعیتی است که در آن  $G' = G''$  (برابر شدن مدول ذخیره و اتلاف یا در حقیقت نقطه‌ای که میزان  $\tan \delta$  برابر عدد یک می‌باشد). شکل ۶ زمان رسیدن به نقطه ژل در یک نمونه رزین را نشان می‌دهد.

### ۲-۲- ناحیه شیشه‌ای شدن در رزین‌های پخت شونده

ناحیه شیشه‌ای شدن در حقیقت تبدیل از حالت مایع یا لاستیکی به شیشه‌ای است که در اثر افزایش وزن ملکولی در حین پخت اتفاق می‌افتد [۹]. برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای با استفاده از نمودار  $\tan \delta$  بر حسب زمان و بر اساس موقعیت دومین مقدار بیشینه در نمودار  $\tan \delta$  می‌توان دمای انتقال شیشه‌ای را بدست آورد. در این ناحیه مدول اتلاف افزایش قابل توجهی می‌یابد.

زمان رسیدن به دمای شیشه‌ای و ژل شدن در یک نمونه پخت رزین وینیل استر در شکل ۷ نشان داده شده‌است. همان‌طور که از شکل ۷ پیداست با رسم نمودار  $\tan \delta$  بر حسب زمان در یک دمای ثابت می‌توان از روی دومین مقدار بیشینه، ناحیه شیشه‌ای شدن را تعیین کرد [۹].

در همین تحقیق بررسی پخت رزین وینیل استر به همراه پراکساید متیل اتیل کتون (MEKP) با استفاده از دستگاه DMTA انجام شد [۹]. زمان رسیدن به دمای شیشه‌ای رزین وینیل استر در بسامدهای مختلف و در درصد‌های مختلف آغازکننده (MEKP) و هگزانات کبالت<sup>۶</sup> (HxCo) محاسبه شد که در جدول ۳ نشان داده شده است. براساس اطلاعات جدول ۳، زمان شیشه‌ای شدن با افزایش غلظت آغازکننده کاهش می‌یابد.



شکل ۴- نمودار ترم اتلاف بر حسب دما و تعیین انتقال‌های  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  در پلیمرهای بی‌شکل [۱].

### ۲- تعیین انتقال‌های $\alpha$ و $\beta$ و $\gamma$ با استفاده از دستگاه DMTA

دستگاه DMTA قادر به تعیین انتقال‌های  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  (شکل‌های ۴ و ۵) خواهد بود. در هر کدام از این انتقال‌ها در بخش رزین حرکات مولکولی رخ خواهد داد که به توضیح آن پرداخته خواهد شد. در انتقال  $\alpha$  حرکات سگمندی<sup>۱</sup> زنجیرهای پلیمری اتفاق می‌افتد. غالباً این محدوده را دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر می‌دانند که در آن رزین یا پلیمر موجود در پوشش، از حالت شیشه‌ای به حالت لاستیکی تغییر وضعیت می‌دهد و در این حالت سختی رزین مقدار زیادی کاهش می‌یابد. اولین افت مدول ذخیره و اولین پیک مدول اتلاف بر حسب دما متعلق به انتقال  $\gamma$  و دومین افت مدول ذخیره و دومین پیک مدول اتلاف متعلق به انتقال  $\beta$  و سومین افت مدول ذخیره و سومین پیک مدول اتلاف متعلق به انتقال  $\alpha$  می‌باشد. در انتقال  $\beta$  که در دماهای کمتر از انتقال  $\alpha$  رخ می‌دهد، حرکات‌های گروه‌های جانبی<sup>۲</sup> پلیمر اتفاق می‌افتد و در نهایت در انتقال  $\gamma$  حرکات‌های موضعی<sup>۳</sup> روی می‌دهد. در حقیقت می‌توان گفت رزین در دمای بین انتقال  $\beta$  و  $\gamma$  حرکات‌های خمشی و کششی و در دماهای کمتر از  $\gamma$  فقط حرکات‌های موضعی ملکولی دارد. با استفاده از رسم نمودار مدول ذخیره بر حسب دما (در تمامی مواد پلیمری) و یا رسم نمودار ترم اتلاف بر حسب دما (در پلیمرهای بی‌شکل) می‌توان این انتقال‌ها را تعیین کرد (شکل ۴ و ۵) [۱، ۵].

### ۲-۱- نقطه ژل شدن<sup>۴</sup>

زمان یا دمای رسیدن به نقطه ژل یک عامل بسیار مهم در فرآیندهای پخت رزین می‌باشد. این زمان/ دما با استفاده از دستگاه DMTA قابل اندازه‌گیری می‌باشد [۹، ۵]. دستگاه DMTA خواص و ساختار جامدات و سیالات ویسکوالاستیک را از طریق آزمون‌های دینامیکی و شناسایی ترم اتلاف<sup>۵</sup> (نسبت مدول اتلاف و ذخیره) ارزیابی می‌کند. این روش بر اساس حساسیت به حرکات ملکول‌های رزین در پوشش آلی می‌باشد [۱۰]. دستگاه DMTA مقادیر  $G'$ ،  $G''$  و  $\tan \delta$  را به صورت تابعی از دما یا زمان نشان می‌دهد. ژل در واقع یک شبکه رزینی شبکه‌ای شده نامتناهی است و پخت عامل تغییر فاز نمونه از مایع به جامد می‌باشد. زمان/ دما رسیدن به

<sup>1</sup> Gradual main chain

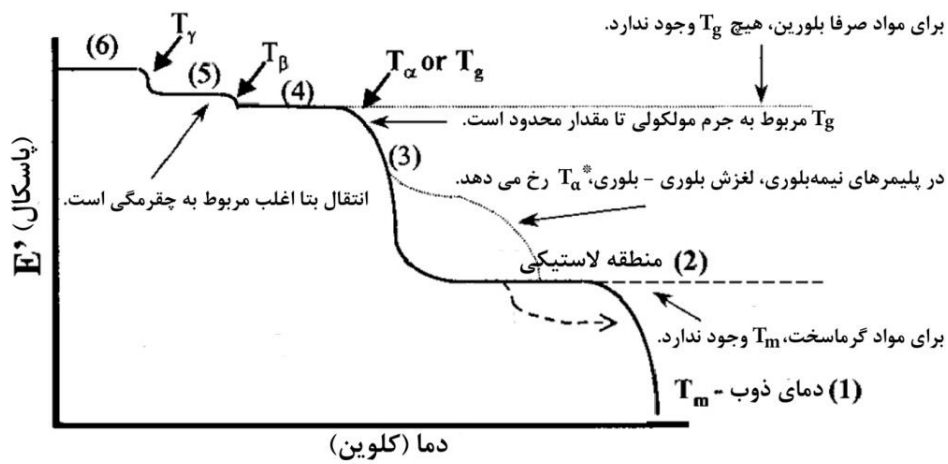
<sup>2</sup> Side groups

<sup>3</sup> Local motions

<sup>4</sup> Gelling point

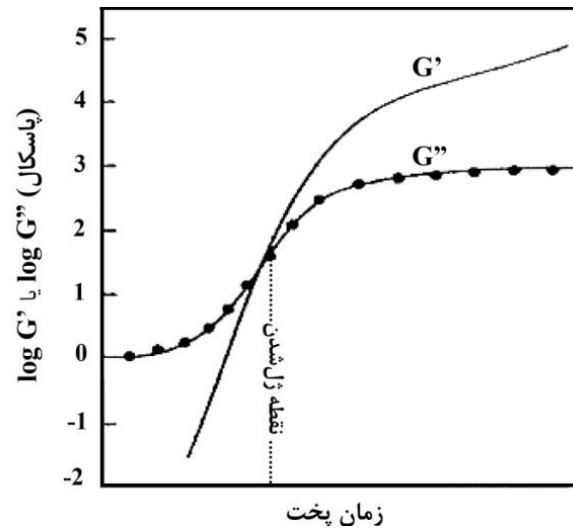
<sup>5</sup> Damping

<sup>6</sup> Cobalt hexanoate

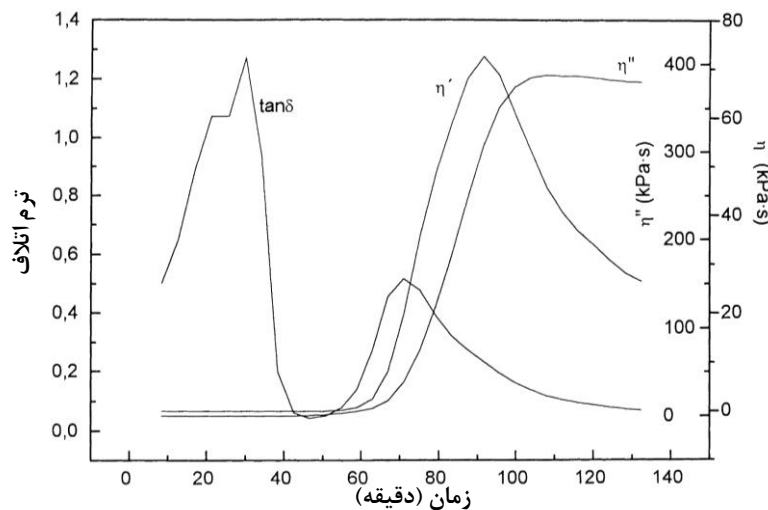


۱) لغزش زنجیره‌ای، ۲) زنجیره در مقیاس بزرگ، ۳) زنجیره اصلی تدریجی، ۴) گروه‌های جانبی، ۵) خم شدن و کشش، ۶) حرکت موضعی.

شکل ۵- رسم نمودار مدول ذخیره‌ای بر حسب دما و تعیین انتقال‌های  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  [۵].



شکل ۶- نمودار لگاریتم مدول ذخیره و اتلافی بر حسب میزان زمان پخت [۱۱].



شکل ۷- مدول ذخیره‌ای و اتلافی و  $\tan \delta$  برای سیستم رزین وینیل استر با استفاده از DMTA (پیک اول نمایانگر زمان رسیدن به نقطه انتقال شیشه‌ای و پیک دوم بیانگر نقطه شیشه‌ای شدن می‌باشد) [۹].

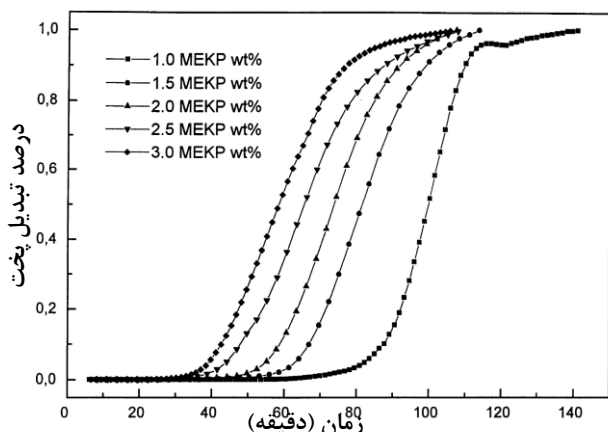
جدول ۳- زمان رسیدن به نقطه ژل شدن در رزین وینیل استر در بسامدهای مختلف ۲، ۳، ۵، ۱۰ و ۲۰ هرتز (Hz) [۹].

MEKP wt%	HxCo wt%	۲ Hz	۳ Hz	۵ Hz	۱۰ Hz	۲۰ Hz
۱	۰/۱۵	۱۱۲	۱۱۱	۱۰۹	۱۰۶	۱۰۳
۱	۰/۳۰	۱۰۲	۱۰۱	۱۰۰	۹۷/۴	-
۱	۰/۵	۹۲/۶	-	-	۸۷/۸	-
۱	۱/۲	۷	-	-	۹۰/۹	-
۱/۵	۰/۱۵	۸۴/۵	۸۳/۷	۸۲/۹	۸۲	۷۷/۲
۱/۵	۰/۳۰	۷۲/۷	۷۱/۹	۷۱/۱	۷۰/۲	۶۹/۴
۱/۵	۰/۵	۶۴/۲	۶۳/۵	۶۲/۸	۶۲/۱	-
۱/۵	۰/۲	۵۴/۴	-	-	۵۲/۲	-
۲	۰/۱۵	۶۴/۷	۶۴	۶۳/۳	۶۲/۶	۵۸/۶
۲	۰/۳۰	۵۵/۳	۵۴/۵	۵۳/۷	۵۲/۹	۵۲
۲	۰/۵	۵۵/۲	۵۴/۵	۵۳/۹	۵۳/۲	-
۲	۰/۲	۴۹/۸	-	-	۴۶/۳	-
۲/۵	۰/۱۵	۵۸/۴	۵۷/۵	۵۶/۵	۵۳/۵	۴۹/۹
۲/۵	۰/۳۰	۴۷/۲	۴۶/۴	۴۵/۵	۴۴/۷	۴۳/۹
۲/۵	۰/۵	۴۳/۳	۴۳/۶	۴۲/۹	۴۲/۲	-
۲/۵	۱/۲	۴۳	-	-	۴۰/۲	-
۳	۰/۱۵	۴۹/۸	۴۸/۹	۴۷/۹	۴۷	۴۳/۱
۳	۰/۳۰	۴۹/۷	۴۸/۷	۴۷/۸	۴۶/۸	۴۶/۱
۳	۰/۵	۴۰/۶	-	-	۳۸/۳	-
۳	۰/۲	۳۳/۲	-	-	۳۲/۳	-

در گرانی کمی، نقطه شروع پخت، نقطه ژل شدن و زمانی که مواد از حالت مایع به جامد ویسکوالاستیک تغییر رفتار می‌دهند، استفاده کرد [۵]. در شکل ۹ در یک بازه زمانی و دمایی مشخص، گرانی به کمترین میزان خود رسیده و پس از آن دوباره شروع به افزایش می‌کند.

### ۲-۵- تعیین وزن ملکولی بین زنجیرهای شبکه‌ای شده در حین فرآیند پخت پوشش

در دمایی بالای نقطه ژل شدن، برخی از محققان به بررسی تعیین میزان وزن ملکولی بین زنجیرهای شبکه‌ای شده رزین پرداختند.



شکل ۸- نمودار درصد تبدیل پخت بر حسب زمان از DMTA برای درصدهای مختلف MEKP (در ۰/۵ درصد وزنی HxCo) [۹].

۲-۳- اندازه‌گیری درصد تبدیل پخت پوشش با استفاده از DMTA  
میزان پیشرفت واکنش پخت پوشش را تا انتهای مرحله ژل شدن می‌توان با رابطه ۲۴ نشان داد.

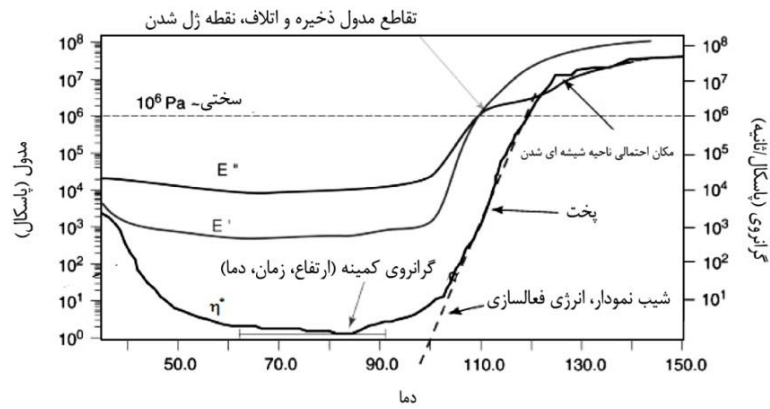
$$\alpha = \frac{G_t^* - G_0^*}{G_{\infty}^* - G_0^*} \quad (24)$$

در این رابطه  $G_t^*$  و  $G_0^*$  و  $G_{\infty}^*$  به ترتیب میزان مدول در زمان  $t=0$  (رزین پخت نشده) و در پایان ژل شدن می‌باشد. این موضوع قابل مشاهده است که در آغاز فرآیند پخت، به علت پایین بودن تعداد مراکز فعال درصد تبدیل پخت و چگالی شبکه‌ای شدن کم می‌باشد. در ادامه درصد تبدیل، بسیار سریع رشد می‌کند و در پایان چگالی شبکه‌ای شدن زیاد و درصد تبدیل متوقف می‌شود. شکل ۸ نشان دهنده تاثیرات میزان درصد MEKP (عامل پخت رزین وینیل استر) بر روی درصد تبدیل پخت رزین می‌باشد. همان‌طور که قابل مشاهده است برای مقادیر اندک عامل پخت، درصد تبدیل مدت زمان زیادی در حداقل است. همچنین با افزایش مقدار آغازگر از ۱ تا ۳ درصد وزنی، در یک زمان ثابت درصد تبدیل پخت بالا رفته است [۹].

### ۲-۴- استفاده از DMTA برای محاسبه گرانی کمی

شکل ۹ روند پخت رزین اپوکسی با دما را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۹ پیداست می‌توان با استفاده از دستگاه DMTA برای اندازه‌گیری مقدار گرانی کمی، زمان رسیدن به گرانی کمی، مدت زمان ماندن





شکل ۹- نمودار مدول و گرانروی کمپلکس بر حسب دما، تعیین نقطه گرانروی کمینه [۵].

$$V_e = \frac{E_r}{3RT_r} \quad (26)$$

که در این رابطه  $V_e$  چگالی شبکه‌ای،  $E_r$  مدول یانگ در ناحیه لاستیکی،  $R$  ثابت گازها و  $T_r$  دمای مرجع (غالباً ۳۰ یا ۵ درجه سانتی‌گراد بالاتر از دمای  $T_g$ ) بر حسب کلوین می‌باشد [۱۴، ۱۳]. در تحقیق ژو و شی [۱۲] میزان چگالی شبکه‌ای در درصد‌های مختلف متاکریلات فسفات و اپوکسی اکریلات (جدول ۴) گزارش شدند.

#### ۲-۸- تعیین میزان نسبی پراکنش نانوذرات در پوشش آلی با

##### استفاده از DMTA

بر اساس بررسی تحقیقات مختلف در زمینه خواص ویسکوالاستیک نانو کامپوزیت‌ها، چهار مورد تغییرات مدول ذخیره، تغییرات چگالی شبکه‌ای، تغییرات مدول اتلاف و تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای را می‌توان به میزان پراکنش نانوذره درون بستر پلیمری ربط داد [۲۱-۱۵]. با افزایش نانوذرات به رزین پخت شونده سه فاکتور موثر بر خواص رقابت می‌کنند. از یک دیدگاه نانوذرات درون بستر رزین مانند یک پرکننده می‌تواند مدول را در ناحیه لاستیکی افزایش دهد. از نگاه دیگر کاهش چگالی شبکه‌ای بر واحد حجم به علت حضور نانوذره درون بستر رزین، کاهش مدول ذخیره را به همراه خواهد داشت. همچنین با افزایش اندازه تجمع‌های ذرات، حرکات ملکولی و جنبش زنجیرها در رزین راحت‌تر شده و منجر به کاهش مدول ذخیره می‌شود.

جدول ۴- میزان چگالی شبکه‌ای درصد‌های مختلف متاکریلات فسفات در

اپوکسی اکریلات [۱۲].

نمونه	$V_e$ (mmol/cm <sup>3</sup> )
EB600*	۸/۹
EB600-0.17 MAPs	۸/۲
EB600-0.33 MAPs	۵/۷
EB600-0.67 MAPs	۴/۶
MAPs**	۲

\* اپوکسی اکریلات، \*\* متاکریلات فسفات

آن‌ها با استفاده از رابطه ۲۵ وزن ملکولی بین زنجیرهای شبکه‌ای شده را در حین پخت محاسبه کردند.

$$G' = \frac{RT\rho}{M_e} \quad (25)$$

در این رابطه  $G'$  مدول در ناحیه پلاتو در دمای مشخص،  $R$  ثابت گازها،  $\rho$  چگالی پلیمر و  $M_e$  وزن ملکولی بین زنجیرهای محصور شده می‌باشد [۵].

#### ۲-۶- میزان امتزاج‌پذیری ترکیب رزین‌ها در پوشش‌های آلی

ترکیب رزین‌ها در فرمول‌بندی پوشش غالباً برای بهبود خواص مکانیکی، ایجاد خواص جدید و بسیاری از موارد دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. DMTA می‌تواند به عنوان یک ابزار موثر در تعیین میزان امتزاج‌پذیری بین ترکیب رزین و پلیمرها باشد. اگر اختلاط بین دو جزء صورت پذیرفته و دو رزین یا پلیمر قابل امتزاج در یکدیگر باشند، تنها یک پیک  $\tan\delta$  مشاهده خواهد شد در حالی که اگر در نمونه‌ای که جدایی فازی اتفاق بیافتد هر فاز به عنوان یک جزء مستقل یک زمان آسودگی خواهد داشت و در دو موقعیت دمای انتقال شیشه‌ای و یا دو پیک ترم اتلاف وجود خواهد داشت که هر یک برای یک جزء می‌باشد [۱]. در تحقیق ژو و شی [۱۲] ترکیب دو رزین متاکریلات فسفات و اپوکسی اکریلات مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق هدف اضافه شدن متاکریلات فسفات در درصد‌های مختلف به اپوکسی اکریلات برای بهبود تاخیردهندگی در اشتعال بود. نتایج به دست آمده در این تحقیق حکایت از آن داشت که در ۱۷ درصد وزنی از متاکریلات فسفات بهترین عملکرد مشاهده شد اما نکته قابل تامل در این تحقیق وجود یک پیک در نمودار ترم اتلاف بر حسب دما بود که نشان‌دهنده امتزاج‌پذیری این دو رزین در یکدیگر می‌باشد.

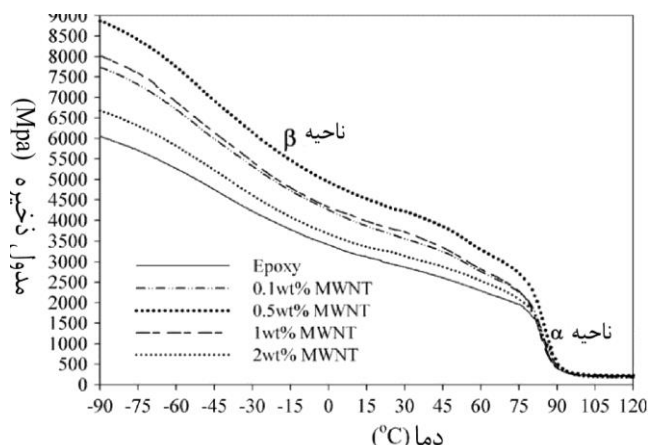
#### ۲-۷- تعیین میزان چگالی شبکه‌ای<sup>۱</sup> پوشش‌های آلی

چگالی شبکه‌ای شدن با استفاده از رابطه ۲۶ محاسبه می‌شود.

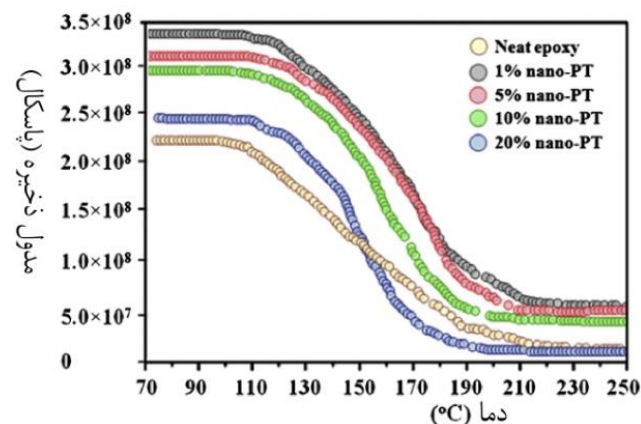
<sup>1</sup> Crosslink density

## مقاله

میزان انرژی اتلاف و یا مدول اتلافی می‌شوند. منتظری [۲۲] اثر نانو لوله‌های کربنی بر روی خواص ویسکوالاستیک رزین اپوکسی را مورد بررسی قرار داد. در این تحقیق با رسم نمودار مدول اتلاف بر حسب دما، اثر نانو لوله بر روی خواص ویسکوالاستیک نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفته شد (شکل ۱۲). همان‌طور که از شکل ۱۲ مشخص است با افزایش میزان نانو لوله بعد از ۰/۵ درصد وزنی مدول اتلافی شروع به کاهش می‌کند و دلیل آن افزایش تجمعات نانو لوله و کاهش پراکنش می‌باشد.



شکل ۱۰- اثر میزان نانولوله بر مدول ذخیره‌ای رزین اپوکسی در بازه ۹۰- تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد [۲۲].



شکل ۱۱- اثر میزان پلی تیوفن به عنوان نانوذره بر روی مدول ذخیره‌ای درون بستر اپوکسی [۲۳].

جدول ۵- اثر پلی تیوفن بر روی چگالی شبکه‌ای در رزین اپوکسی [۲۳].

نمونه	$T_r$ (°C)	$E_r$ (Pa)	$v_c$ (mol m <sup>-3</sup> )
اپوکسی خالص	۱۶۳	$۱/۰۱ \times ۱۰^8$	۹۲۸۷
EPOXY/1 nano-PT	۱۷۵	$۱/۵۱ \times ۱۰^8$	۱۳۵۳۱
EPOXY/5 nano-PT	۱۷۳	$۱/۴۷ \times ۱۰^8$	۱۳۲۱۴
EPOXY/10 nano-PT	۱۷۰	$۱/۰۲ \times ۱۰^8$	۹۲۳۱
EPOXY/20 nano-PT	۱۶۶	$۵/۲۳ \times ۱۰^7$	۴۷۷۶

در اکثر تحقیقات انجام شده مدول ذخیره با افزایش درصد نانو ذرات ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. پس با یک نگاه کلی، کاهش مدول ذخیره پس از افزایش مقدار بهینه نانو ذرات را می‌توان به پراکنش نامناسب آنها درون بستر رزین یا پلیمری ربط داد [۲۱-۱۵].

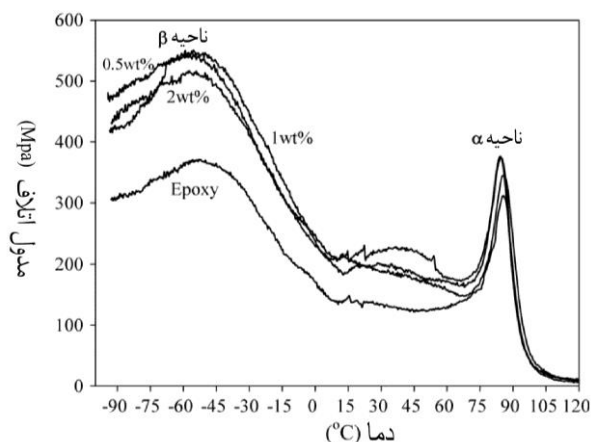
در تحقیق دیگری [۲۲] اثر نانو لوله‌های کربنی بر روی خواص ویسکوالاستیک رزین اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها با بررسی نمودار مدول ذخیره بر حسب دما در درصدهای مختلف نانو لوله‌ها به این نتیجه رسیدند که با افزایش میزان نانو لوله تا ۰/۵ درصد وزنی مدول ذخیره افزایش و پس از آن به دلیل افزایش اندازه تجمعات، حرکات ملکولی و جنبش زنجیرها راحت‌تر و منجر به کاهش مدول ذخیره می‌شود (شکل ۱۰).

ذبیحی و همکارانش [۲۳] اثر نانوذرات پلی تیوفن<sup>۱</sup> به عنوان یک نانو ذره رسانا در رزین اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق با رسم نمودار مدول ذخیره بر حسب دما برای مقادیر مختلف نانو ذرات پلی تیوفن اثر این نانو ذره بر روی خواص ویسکوالاستیک رزین مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق با افزایش میزان نانو ذرات پلی تیوفن تا یک درصد وزنی مدول ذخیره افزایش و پس از آن شروع به کاهش کرد (شکل ۱۱). همان‌طور که از شکل ۱۱ پیداست حضور نانوذره با یک درصد وزنی باعث افزایش مدول ذخیره در ناحیه پلاتو لاستیکی و ناحیه شیشه‌ای شده است و پس از آن با افزایش میزان نانو ذره به علت پراکنش نامناسب درون بستر اپوکسی منجر به کاهش آن می‌شود.

همچنین در این تحقیق اثر نانوذرات پلی تیوفن بر روی چگالی شبکه‌ای رزین اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۵ اثر ذرات پلی تیوفن را بر روی میزان چگالی شبکه‌ای در رزین اپوکسی نشان می‌دهد. محققین یادآور شده‌اند که افزایش چگالی شبکه‌ای در نمونه حاوی یک درصد نانو ذرات نسبت به دیگر مقادیر، حاکی از اثرات متقابل نانوذرات با رزین می‌باشد [۲۳].

مدول اتلاف بیانگر انرژی تبدیل شده به گرما است و بنابراین می‌تواند به عنوان پارامتری در جهت اندازه‌گیری جزء ویسکوز ماده یا انرژی نوسانی غیرقابل برگشت در هر چرخه مورد استفاده قرار گیرد. مدول اتلاف با افزایش درصد نانوذره افزایش و پس از رسیدن به یک مقدار بهینه با افزایش بیشتر مقدار نانوذره کاهش می‌یابد. نانوذرات پراکنده شده به علت مقاومت در برابر تغییر شکل ویسکوالاستیک بستر رزینی اطرافش، انرژی را تلف می‌کند. کاهش  $E''$  در درصدهای بالای نانوذرات به علت افزایش تجمعات نانوذرات و در نتیجه کاهش انرژی تلف شده در سیستم تحت تغییر شکل ویسکوالاستیک می‌باشد [۱۴، ۱۳]. پس می‌توان افزایش مدول اتلافی در حضور نانوذرات تا یک مقدار مشخص و سپس کاهش آن را با افزایش بیشتر مقدار نانوذره به میزان پراکنش نانوذرات درون بستر پلیمری ربط داد. زیرا بعد از مقداری مشخص از نانوذرات درون سیستم پلیمری، این نانوذرات شروع به تجمع کرده و باعث کاهش

<sup>۱</sup> Polythiophene



شکل ۱۲- اثر نانو لوله در درصد های مختلف بر روی مدول اتلافی در بستر اپوکسی [۲۲].

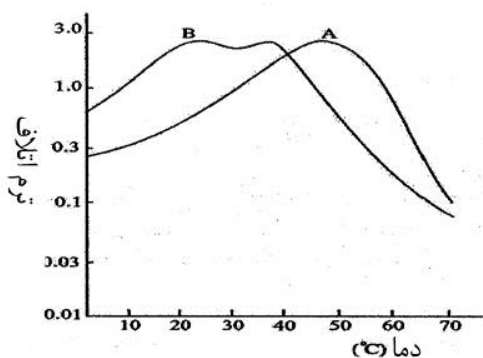
است که یک سیستم دو فازی ایجاد می‌شود. این سیستم‌های دوفازی به علت وجود ساختارهای میکرو ژل و اتصال آن‌ها به ساختار بستر پلیمری می‌باشد. شکل ۱۳ منحنی ترم اتلاف رزین اپوکسی همگن و سیستم دوفازی ناهمگن آن را که دارای میکرو ژل است، نشان می‌دهد [۱۱].

ب- استفاده از نسبت  $T_g/T_s$

دومین روش در تعیین میزان ناهمگنی پلیمر یا نانوکامپوزیت استفاده از نسبت دمای نرم‌شوندگی ( $T_s$ ) به دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) می‌باشد که تعیین این مقادیر برای پلی استایرن در شکل ۱۴ نشان داده شده است [۲۷]. در این روش با افزایش میزان  $T_g/T_s$  میزان ناهمگنی نمونه کاهش می‌یابد [۱۶، ۱۲].

جدول ۶- اثر نانوذره پلی تیوفن بر روی دمای انتقال شیشه‌ای در رزین اپوکسی [۲۳].

دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	نمونه
۱۳۳	اپوکسی خالص
۱۴۵	EPOXY/1 nano-PT
۱۴۳	EPOXY/5 nano-PT
۱۴۰	EPOXY/10 nano-PT
۱۳۶	EPOXY/20 nano-PT



شکل ۱۳- مقایسه منحنی های ترم اتلاف، (A) رزین اپوکسی همگن (B) رزین اپوکسی ناهمگن دو فازی حاوی میکرو ژل [۱۱].

در مورد افزودن نانو ذرات معدنی و اثر آن بر دمای انتقال شیشه‌ای بستر پلیمری می‌توان اضافه‌شدن مواد معدنی به یک ماده آلی حرکت‌های زنجیره پلیمری را محدود خواهد کرد و انرژی گرمایی بیشتری برای به وقوع پیوستن دمای انتقال شیشه‌ای نیاز است. در نتیجه دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد. وقتی درصد نانوذرات بیشتر از مقداری مشخص می‌شود کاهش در چگالی شبکه‌ای غالب شده و در نتیجه  $T_g$  کاهش می‌یابد. کاهش دمای  $T_g$  بعد از یک مقدار بهینه ذرات، به این دلیل می‌باشد که کاهش چگالی شبکه‌ای بخاطر حضور زیاد نانو ذرات در تماس با بخش‌های مختلف زنجیره‌های بستر پلیمر، غالب شده است [۲۱-۱۵]. در تحقیق ذبیهی و همکارانش در مورد خواص ویسکوالاستیک رزین اپوکسی حاوی نانو ذرات پلی تیوفن [۲۳] اثر این نانوذره بر روی دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت نیز مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۶ این مقادیر را نشان می‌دهد. همان‌طور که از جدول ۶ مشخص است با افزایش میزان نانو ذرات پلی تیوفن بعد از یک درصد وزنی پراکنش نانوذرات درون بستر اپوکسی نامنظم شده و باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود.

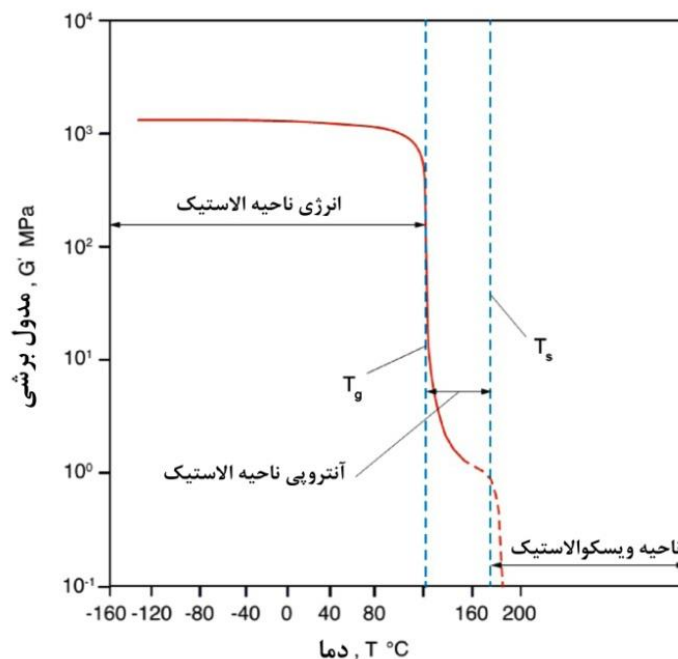
## ۲-۹- میزان ناهمگنی شبکه‌ای

در کل می‌توان گفت چهار روش اصلی برای تعیین میزان ناهمگنی نانوکامپوزیت یا پلیمر شبکه‌ای شده وجود دارد که به توضیح آن‌ها در زیر پرداخته می‌شود.

الف- پهنای پیک نمودار ترم اتلاف بر حسب دما

پهنای پیک نمودار ترم اتلاف بر حسب دما برای مشخص کردن درجه ناهمگنی پلیمر یا نانوکامپوزیت شبکه‌ای شده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۴، ۲۵]. اثبات این موضوع بسیار آسان است. ناهمگنی منجر به موادی با طیف وسیعی از زمان‌های آسودگی (مثلاً انتقال شیشه‌ای) می‌شود. از آنجاکه پیک نمودار ترم اتلاف بر حسب دما بیان‌گر دمای انتقال شیشه‌ای می‌باشد، گسترده‌تر شدن این پیک یا به عبارتی افزایش پهنای پیک نمودار بیان‌گر زنجیره‌های پلیمری با طیف وسیعی از زمان‌های آسودگی است و در نتیجه میزان ناهمگنی پلیمر یا نانوکامپوزیت بیشتر می‌شود [۲۶].

در بعضی سیستم‌های ترموست شبکه اتصال‌های عرضی آن قدر ناهمگن



شکل ۱۴- مدول برشی پلی استایرن به عنوان عملکردی از درجه حرارت [۲۷].

$$\ln \left( \ln \left( \frac{E'_\infty - E'_0}{E' - E'_0} \right) \right) = -\beta \ln \omega - \beta \ln \tau \quad (28)$$

بنابراین شیب قسمت خطی نمودار  $\ln \left( \ln \frac{E'_\infty - E'_0}{E' - E'_0} \right)$  بر حسب  $-\ln w$  برابر با مقدار توزیعی  $\beta$  می‌باشد.

همان‌طور که گفته شد پهنای ناحیه انتقال شیشه‌ای در نمودار ترم اتلاف بر حسب دما بیان‌گر ناهمگنی پلیمر و یا نانوکامپوزیت است. این پهنای زمانی بر حسب دما بررسی شود تابع توزیعی از زمان‌های آسودگی و انرژی فعال‌سازی حرکت‌های ملکولی زنجیرهای درگیر در رهایی می‌باشد. هنگامی که این انتقال در قلمرو بسامد (رسم نمودار بر حسب بسامد) تجزیه و تحلیل شود، اثر انرژی فعال‌سازی حرکت‌های ملکولی از بین خواهد رفت. این قضیه توسط محققان مختلفی گزارش شده است [۳۰-۳۴]. آن‌ها از رابطه KWW به منظور رسم نمودار جامع  $E'$  بر حسب بسامد و محاسبه میزان شکلی  $\beta$  استفاده کردند. در حقیقت اگر مقدار  $\beta$ ، معیاری از میزان همگن یا ناهمگن بودن پلیمر یا نانوکامپوزیت در نظر گرفته شود، می‌توان گفت که کمترین مقدار  $\beta$  نشان‌دهنده افزایش در پهنای انتقال می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت که کمترین مقدار  $\beta$  (که منسوب به پهن‌ترین انتقال است) ناهمگن‌ترین نمونه می‌باشد.

در یک تحقیق دیگری [۲۶] اثر درصد استایرن بر روی میزان ناهمگن بودن فیلم در رزین وینیل استر بررسی شد. محققان با استفاده از نمودار لگاریتمی مدول ذخیره بر حسب بسامد و قرار دادن داده‌های حاصل از این نمودار در رابطه KWW، مقدار  $\beta$  را محاسبه کردند. شکل ۱۵ بیانگر رسم نمودار لگاریتمی مدول ذخیره و مقدار اتلاف بر حسب بسامد در درصدهای مختلف استایرن می‌باشد. همانگونه که از شکل ۱۵ پیداست با افزایش میزان استایرن مقدار  $\beta$  افزایش می‌یابد که همگن‌ترین نمونه می‌باشد.

در یک تحقیق [۱۶] اثر نانوذرات ZnO بر روی رزین یورتان اکریلات پرشاخه بررسی شد. در این تحقیق، بیشترین مقدار  $T_s/T_g$  برای پلیمر بدون نانوذره و کمترین مقدار آن برای نانوکامپوزیت با ۵ درصد وزنی از ZnO محاسبه شد. نتایج نشان داد که با افزایش میزان نانوذره میزان ناهمگنی نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد [۱۶]. قابل ذکر است که دمای نرم‌شوندگی از برون یابی نقطه عطف منحنی مدول ذخیره با محور دما قابل محاسبه می‌باشد [۱۶].

ج- استفاده از مدل KWW<sup>۱</sup> در این روش نیازی به مدل‌سازی نیست و تنها محاسبه مقدار  $\beta$  در تعیین میزان ناهمگنی نمونه نقش دارد. از این رو در ابتدا به اختصار مدل KWW توضیح داده می‌شود. رابطه KWW [۲۸، ۲۹] به شکل رابطه ۲۷ می‌باشد و همچون مدل کلوین-ویت<sup>۲</sup> و ماکسول<sup>۳</sup> مدلی برای مدل‌سازی پلیمرها یا نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد.

$$E' = (E'_\infty - E'_0) \exp \left( -\left( \frac{t}{\tau_0} \right)^\beta \right) + E'_0 \quad (27)$$

در این رابطه  $E'$  مدول ذخیره و  $E'_\infty$  مدول غیرآسوده (مدول در بسامد-های بالا) و  $E'_0$  مدول آسوده<sup>۵</sup> (مدول در بسامدهای پایین)،  $w$  بسامد و  $\tau$  زمان آسودگی و  $\beta$  میزان شکلی (معرف پهنای تابع) است. این رابطه می‌تواند به شکل رابطه ۲۸ نوشته شود.

<sup>1</sup> Kolrausch-Williams-Watts

<sup>2</sup> Kelvin-Voit

<sup>3</sup> Maxwell

<sup>4</sup> Unrelaxed modulus

<sup>5</sup> Relaxed modulus

شیکه در این ناحیه می باشد [۳۶] اما اکثریت [۳۷-۴۰] موافق با این واقعیت هستند که رابطه WLF (رابطه ۳۰) برای محاسبه تغییر ضریب جابجایی ( $a_T$ ) با دما مناسب تر می باشد [۴۱].

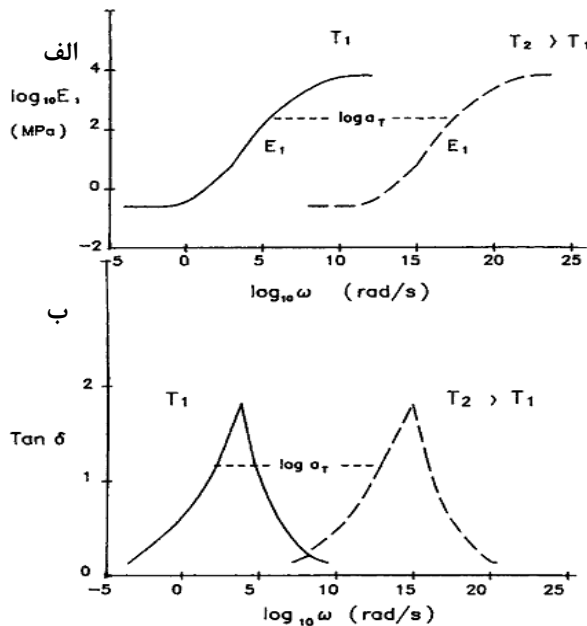
$$\log a_T = \log \frac{f}{f_r} = \frac{-C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} \quad (30)$$

برای بیشتر پلیمرهای رایج خطی  $C_1$  و  $C_2$  تفاوت زیادی با مقادیر ثابت  $C_1=17$  و  $C_2=54$  ندارند [۴۲]. اما برای شبکه‌های چگال  $C_1$  و  $C_2$  می توانند اختلاف قابل توجهی از این مقادیر داشته باشند. این موضوع اثرات قابل توجه شبکه‌ای شدن را روی این ثابت نشان می‌دهد. یکی از روش‌های تعیین پارامتر ضریب جابجایی در رابطه WLF استفاده از دستگاه DMTA بوده که با استفاده از آن می توان نمودار لگاریتمی مدول ذخیره و اتلاف را بر حسب بسامد در دو دمای متفاوت رسم و ضریب جابجایی رابطه WLF را محاسبه کرد (شکل ۱۶).

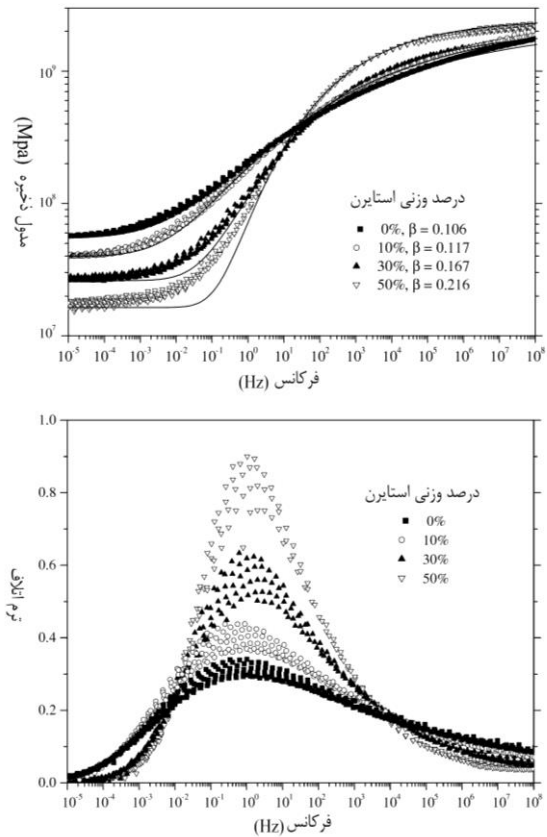
رابطه WLF در محدوده  $T_g$  یا  $T_g+10K$  تا حدود  $100K$  بالای  $T_g$  برقرار است. با استفاده از دستگاه DMTA می توان مقادیر  $C_1$  و  $C_2$  رابطه WLF را به کمک رابطه ۳۱ نیز محاسبه نمود.

$$\frac{1}{\log \frac{f}{f_r}} = \frac{C_2}{C_1} \left( \frac{1}{T_g - T_{gr}} \right) + \frac{1}{C_1} \quad (31)$$

در این رابطه  $f_r$  بسامد مرجع یا ۱ هرتز،  $f$  بسامد،  $T_g$  دمای انتقال شیشه‌ای و  $T_{gr}$  دمای انتقال شیشه‌ای در بسامد مرجع می‌باشد. در یک مقاله [۶] اثر درصدهای مختلف نانولوله‌های کربن در بستر اپوکسی بررسی شد. آن‌ها دمای انتقال شیشه‌ای را در بسامدهای مختلف با رسم نمودار ترم اتلاف بر حسب بسامد و در درصدهای مختلف نانولوله به دست آوردند. جدول ۷ این مقادیر را نشان می‌دهد.



شکل ۱۶- اندازه‌گیری  $\log a_T$  (الف) با استفاده از نمودار  $\log E'$  بر حسب  $\log \omega$  و (ب) با استفاده از  $\tan \delta$  بر حسب  $\log \omega$  [۴۳].



شکل ۱۵- رسم نمودار لگاریتمی مدول ذخیره و ترم اتلاف بر حسب بسامد در درصدهای مختلف استایرن [۳۶].

د- استفاده از مدل WLF<sup>۱</sup> و تعیین مقادیر  $C_1$  و  $C_2$  در ابتدا به صورت اختصار توضیحی از مدل WLF و سپس چگونگی استفاده از دستگاه DMTA در تعیین مقدار  $a_T$  (ضریب جابجایی در رابطه WLF) و تعیین مقادیر  $C_1$  و  $C_2$  را ارائه می‌شود. محاسبه تغییرات کرنش در زمان‌های بسیار طولانی بسیار مشکل است. به کمک اصل انطباق‌پذیری زمان-دما به جای انجام آزمایش در زمان‌های طولانی، آزمایش در دماهای مختلف انجام می‌شود. سپس با جابجایی منحنی‌ها نسبت به یک منحنی مرجع تغییرات کرنش در زمان‌های طولانی بدست می‌آید. به این ترتیب بر اساس این اصل اثر زمان بر رفتار پلیمر به کمک اثر دما شبیه‌سازی می‌شود [۳۵]. برای انتقال منحنی‌ها یک عامل یا ضریب انتقال  $a_T$  تعریف می‌شود که برابر نسبت زمان آسودگی  $\tau$  در دمای  $T$  (دمای آزمایش) به زمان آسودگی در دمای مرجع  $T_0$  می‌باشد (رابطه ۲۹).

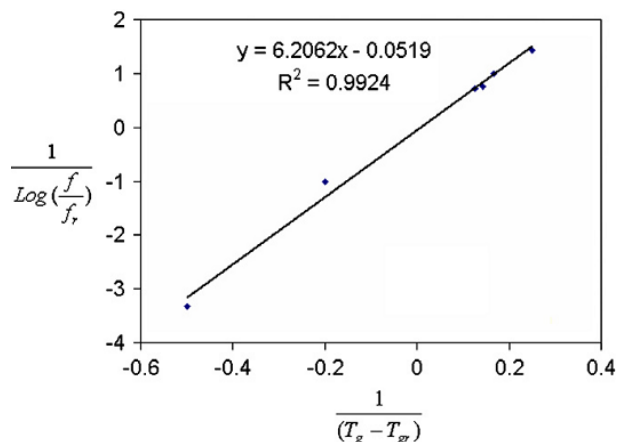
$$a_T = \frac{\tau_i}{\tau_{10}} \quad (29)$$

مطالعات زیادی در مورد اثرات بسامد و اصل تطابق‌پذیری زمان-دما در ناحیه انتقال شیشه‌ای گرماسخت‌ها انجام شده است [۳۶-۴۰]. بعضی از محققین پیشنهاد داده‌اند که قانون آرنیوس بهترین معرف برای رفتار

<sup>1</sup> William-Landel-Ferry

جدول ۷- دمای انتقال شیشه‌ای (بر حسب درجه سانتی‌گراد) در بسامدهای مختلف و در درصد‌های مختلف نانولوله [۶].

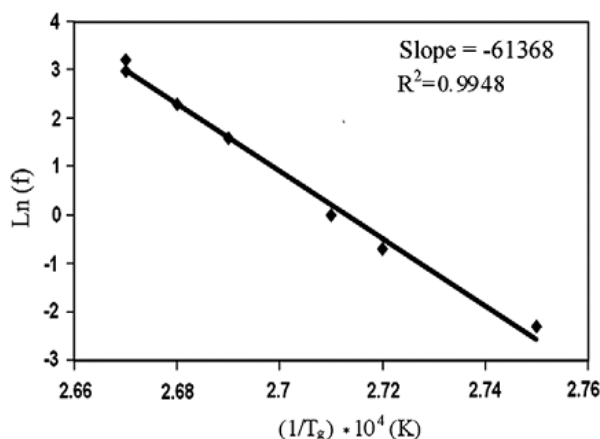
اپوکسی - ۱/۵ درصد وزنی MWNT	اپوکسی - ۱ درصد وزنی MWNT	اپوکسی - ۰/۵ درصد وزنی MWNT	اپوکسی - ۰/۱ درصد وزنی MWNT	اپوکسی	بسامد (HZ)
۹۶	۹۸/۲	۹۹/۴	۹۷	۹۳/۵	۰/۳
۹۷	۹۹/۳	۱۰۲/۶	۹۹	۹۸/۱	۱
۹۸	۱۰۳	۱۰۴/۲	۱۰۳	۹۹	۳/۳۳
۱۰۰	۱۰۵/۳	۱۰۷/۷	۱۰۶	۱۰۰/۵	۱۰
۱۰۰/۵	۱۰۵/۷	۱۰۸	۱۰۸	۱۰۲/۵	۲۰
۱۰۱/۲	۱۰۶	۱۰۸/۸	۱۰۹	۱۰۴	۲۵
۱۰۲/۲	۱۰۶/۵	۱۱۲/۲	۱۱۰/۵	۱۰۵	۵۰



شکل ۱۷- نمودار  $\frac{1}{\log \frac{f}{f_r}}$  بر حسب  $\frac{1}{T_g - T_{gr}}$  را در ۰/۵ درصد وزنی نانولوله [۶].

جدول ۸- ثابت‌های رابطه WLF را در درصد‌های مختلف نانولوله [۶].

C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub>	نمونه
۱۴۹	۲۳/۷۶	۶/۲۷	اپوکسی
۱۵۶/۵	۲۴/۸	۶/۳۰	۰/۱ درصد وزنی MWNT
۱۵۰	۲۴/۱	۶/۲۱	۰/۵ درصد وزنی MWNT
۱۳۰	۳۰/۵	۴/۲۹	۱ درصد وزنی MWNT
۱۱۴/۸	۳۵/۷	۳/۲۱	۱/۵ درصد وزنی MWNT



شکل ۱۸- نمودار  $\ln f$  بر حسب  $1/T_g$ : شیب خط: تعیین میزان انرژی فعال‌سازی [۴۴].

با رسم نمودار  $\frac{1}{\log \frac{f}{f_r}}$  بر حسب  $\frac{1}{T_g - T_{gr}}$  و تعیین شیب نمودار می‌توان نسبت  $C_2/C_1$  را محاسبه نمود. شکل ۱۷ نمودار  $\frac{1}{\log \frac{f}{f_r}}$  بر حسب  $\frac{1}{T_g - T_{gr}}$  را در ۰/۵ درصد وزنی نانولوله نشان می‌دهد. جدول ۸ ثابت‌های رابطه WLF را در درصد‌های مختلف نانولوله، نشان می‌دهد. اما نکته قابل تامل در پیش‌بینی همگن یا ناهمگن بودن نانوکامپوزیت‌ها این است که از آنجا که  $C_1 * C_2$  با ضریب انبساطی حجم آزاد نسبت عکس داشته و کاهش ضریب انبساط حجم آزاد به معنای افزایش چگالی شبکه‌ای می‌باشد، مقدار  $C_1 * C_2$  با افزایش چگالی شبکه‌ای افزایش می‌یابد و در نتیجه پلیمر یا نانوکامپوزیت همگن‌تر می‌شود [۲۶].

## ۱۰-۲- انرژی فعال‌سازی دمای انتقال شیشه‌ای

انرژی فعال‌سازی دمای انتقال شیشه‌ای متناسب است با شیب نمودار لگاریتمی بسامد بر حسب معکوس دمای  $T_g$ . بر طبق رابطه ۳۲ افزایش در بسامد باعث افزایش  $T_g$  می‌شود.

$$\Delta H = -R \frac{d(\ln f)}{d\left(\frac{1}{T_g}\right)} \quad (32)$$

در این راستا، در یک تحقیق برای بررسی اثر ذرات نانو تیوب بر خواص رزین اپوکسی [۴۳] شکل ۱۸ نمودار  $\ln f$  بر حسب  $1/T_g$  رسم شد. از شیب این خط در شکل ۱۸ برای تعیین میزان انرژی فعال‌سازی استفاده شده است.

## ۱۱-۲- پارامتر شکنندگی

مقدار شکنندگی (m) از رابطه ۳۳ محاسبه می‌شود.

$$m = \frac{-E_a}{2.303 RT_g} \quad (33)$$

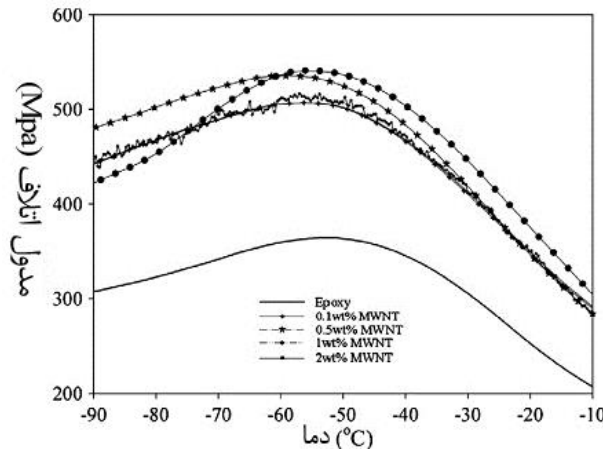
این مقدار می‌تواند به عنوان پیش‌بینی خواص ماده در شکنندگی یا استحکام آن به کار رود [۱]. در این رابطه  $E_a$  انرژی فعال‌سازی،  $R$  ثابت گازها و  $T_g$  دمای انتقال شیشه‌ای می‌باشند.

## ۱۲-۲- بررسی اثر نانوذرات بر روی انتقال بتا با استفاده از DMTA

انتقال آلفا به حرکات کنفورماسیونی زنجیرهای اصلی و انتقال  $\beta$  به حرکات‌های گروه‌های جانبی وابسته است.

جدول ۹- نتایج پیک انتقال  $\beta$  در درصد‌های مختلف نانوذره POSS در بستر پلی آمید ۶ [۴۵].

درصد نانوذره POSS	$T_p$ (°C)
۰	-۷۳/۳
۰/۵	-۷۰/۲
۲	-۶۵/۷
۴	-۶۶/۱



شکل ۲۰- نمودار مدول اتلافی بر حسب دما، تعیین اثر نانوذرات بر روی حرکت‌های گروه‌های جانبی [۲۲].

### ۳- نتیجه‌گیری

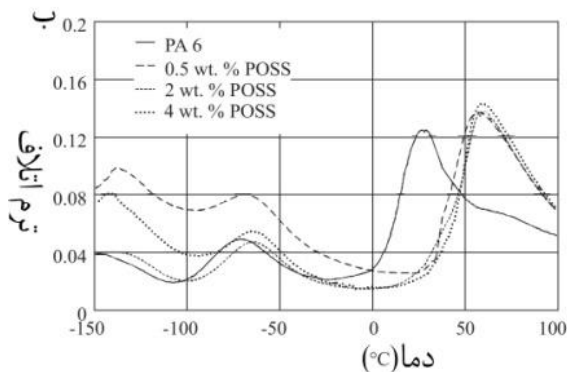
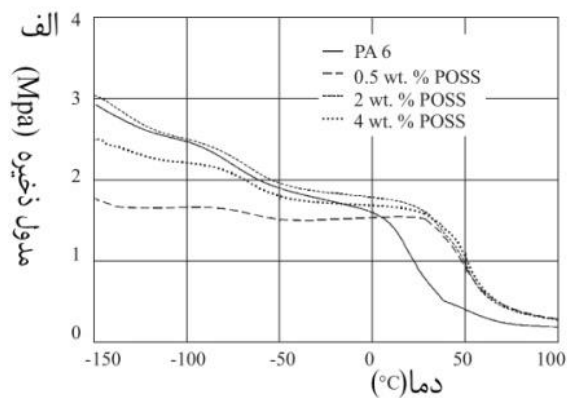
در این مقاله در ابتدا توضیحی از مفهوم خواص ویسکوالاستیک در پلیمرها ارائه شد. در اجسام الاستیک به محض حذف تنش اعمالی نمونه به حالت اولیه خود بر می‌گردد و هیچگونه اختلاف فازی با کرنش ندارند اما در اجسام ویسکوز تنش متناسب با نرخ کرنش است. در این اجسام اختلاف فاز ۹۰ درجه بین تنش و نرخ کرنش مشاهده می‌شود. پلیمرها رفتاری بین یک جسم جامد الاستیک و یک سیال ایده‌آل نیوتونی دارند که باعث وجود اختلاف فازی بین صفر تا ۹۰ درجه در این مواد می‌شود. هرچقدر این اختلاف فاز به صفر نزدیک‌تر، رفتار نمونه الاستیک‌تر و هرچقدر به ۹۰ نزدیک‌تر، نمونه ویسکوزتر خواهد بود. دستگاه آنالیز دینامیکی، مکانیکی حرارتی دستگاهی موثر در تعیین خواص ویسکوالاستیک نمونه‌های پلیمری می‌باشد که بر دو اساس بسامد و دما کار می‌کند و در تعیین مقادیری مانند دمای انتقال شیشه‌ای صدها مرتبه حساس‌تر از دستگاه‌های دیگری مثل DSC است. با استفاده از دستگاه DMTA می‌توان نمودارهای مدول ذخیره و اتلاف و همچنین ترم اتلاف را بر حسب دما و بسامد رسم کرد و از این نمودارها اطلاعاتی پیرامون خواص ویسکوالاستیک پلیمرها به دست آورد. با استفاده از دستگاه DMTA علاوه بر خواص ویسکوالاستیک در نانوکامپوزیت‌ها و پلیمرها می‌توان انتقال‌های  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$ ، نقطه ژل شدن، نقطه شیشه‌ای شدن، درصد تبدیل پخت، گرانروی کمین در حین فرآیند پخت، تعیین وزن ملکولی بین زنجیرهای شبکه‌ای شده در حین فرآیند پخت، میزان امتزاج پذیری در ترکیب پلیمرها، چگالی شبکه‌ای شدن، میزان نسبی پراکنش نانوذرات در بستر پلیمری، همگن یا ناهمگن بودن پلیمرها یا نانوکامپوزیت‌ها، انرژی فعال‌سازی، ضریب شکنندگی، ضریب جابجایی در رابطه WLF و اثرات نانوذرات بر روی گروه‌های جانبی را نیز بررسی کرد.

با استفاده از دستگاه DMTA با رسم نمودار مدول اتلافی بر حسب دما در درصد‌های متفاوت از نانوذرات و مقایسه دما در پیک  $\beta$  می‌توان اثر نانوذرات را بر روی حرکت‌های گروه‌های جانبی بررسی کرد.

در یک تحقیق انجام شده [۴۵] اثر نانوذرات POSS<sup>۱</sup> بر روی پلی آمید ۶ بررسی شد. محققان با رسم نمودار مدول ذخیره و ترم اتلاف بر حسب دما در درصد‌های مختلف نانوذره وابستگی انتقال بتا را به درصد‌های مختلف نانوذره مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱۹). جدول ۹ نتایج پیک انتقال بتا را در درصد‌های مختلف نانوذره POSS در بستر پلی آمید ۶ نشان می‌دهد.

همانگونه که از شکل ۱۹ و جدول ۸ مشخص است با افزایش میزان نانوذره POSS تا ۲ درصد وزنی حرکت‌های گروه‌های جانبی در پلی آمید ۶ بیشتر می‌شود و پس از آن کاهش می‌یابد.

در یک تحقیق [۲۲] اثر میزان نانولوله کربن بر روی انتقال  $\beta$  در رزین اپوکسی بررسی شد. در این تحقیق مشاهده شد (شکل ۲۰) که با افزایش میزان نانولوله کربن به عنوان نانوذره از نیم درصد وزنی تا ۲ درصد وزنی تفاوت چشمگیری در دمای انتقال  $\beta$  به وجود نمی‌آید. در نتیجه می‌توان گفت نانولوله اثری روی حرکت‌های گروه‌های جانبی در نانوکامپوزیت ندارد [۲۲].



شکل ۱۹- الف) مدول ذخیره بر حسب دما در درصد‌های مختلف نانوذره POSS در بستر پلی آمید ۶ و ب) ترم اتلاف بر حسب دما در درصد‌های مختلف نانوذره POSS در بستر پلی آمید ۶ [۴۵].

<sup>1</sup> Polyhedral oligomeric silsesquioxanes

1. D. S. Jones, Y. Tian, O. Abu-Diak, G. P. Andrews, "Pharmaceutical applications of dynamic mechanical thermal analysis", *Adv. Drug Delivery Rev.* 64, 440-448, **2012**.
2. G. Patfoort, "*Polymers: An introduction to their physical, mechanical and rheological behavior*", Story-Scientia, Gent, **1974**.
3. H. Barnes, J. Hutton, K. Walters, "*An introduction to rheology*", Elsevier, Amsterdam, **1996**.
4. J. Goodwin, R. Hughes, "*Rheology for Chemists: An introduction*", Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2000**.
5. K. Menard, "*Dynamic mechanical analysis*", CRC Press, Vol. 9, **1999**.
6. A. Montazeri, K. Pourshamsian, M. Riazian, "Viscoelastic properties and determination of free volume fraction of multi-walled carbon nanotube/epoxy composite using dynamic mechanical thermal analysis", *Mater. Des.* 36, 408-414, **2012**.
7. K. Menard, "*Dynamic mechanical thermal analysis: A practical introduction*", CRC Press, Florida, **1999**.
8. S. Bandi, D. Schiraldi, "*Glass transition behavior of clay aerogel/poly(vinyl alcohol) composites*", *Macromol.* 39, 6537-6545, **2006**.
9. J. S. Martin, J. M. Laza, M. L. Morra's, M. Rodri'guez, L. M. Leon, "Study of the curing process of a vinyl ester resin by means of TSR and DMTA", *Polym.* 41, 4203-4211, **2000**.
10. PL-DMTA operator's manual, Polymer Laboratories, UK, **2014**.
11. A. N. Gent, "*Engineering with rubber, How to design rubber components*", 3<sup>rd</sup> Edition, Munich, Hanser Publisher, **2012**.
12. S. Zhu, W. Shi, "Combustion behaviour and thermal properties of UV cured methacrylated phosphate/epoxy acrylate blends", *Polym. Degrad. Stab.* 81, 233-237, **2003**.
13. F. H. Gojny, K. Schulte, "Functionalization effect on the thermo-mechanical behavior of multiwall carbon nanotube/epoxy composite", *Compos. Sci. Technol.* 64, 2303-2308, **2004**.
14. A. T. Seyhan, F. H. Gojny, M. Tanoglu, K. Schulte, "Rheological and dynamic-mechanical behavior of carbon nanotube/vinyl ester-polyester suspensions and their nanocomposites", *Eur. Polym. J.* 43, 2836-2847, **2007**.
15. L. Hu, W. Shi, "UV-cured organic-inorganic hybrid nanocomposite initiated by trimethoxysilane-modified fragmental photoinitiator", *Composites Part A*, 42, 631-638, **2011**.
16. R. S. Mishra, A. K. Mishra, K. V. S. N. Raju, "Synthesis and property study of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate/ZnO hybrid coatings", *Eur. Polym. J.* 45, 960-966, **2009**.
17. Y. Yuan, W. Shi, "A novel LDH nano filler intercalated by silsesquioxane for preparing organic/inorganic hybrid composites", *Appl. Clay Sci.* 67, 83-90, **2012**.
18. S. Subramani, J. Y. Lee, J. H. Kim, I. W. Cheong, "Crosslinked aqueous dispersion of silylated poly (urethane-urea)/clay nanocomposites", *Compos. Sci. Technol.* 67, 1561-1573, **2007**.
19. X. E. Cheng, S. Liu, W. Shi, "Synthesis and properties of silsesquioxane-based hybrid urethane acrylate applied to UV-curable flame-retardant coatings", *Prog. Org. Coat.* 65, 1-9, **2009**.
20. L. Hu, Y. Yuan, W. Shi, "Preparation of polymer/LDH nanocomposite by UV-initiated photopolymerization of acrylate through photoinitiator-modified LDH precursor", *Mate. Res. Bull.* 46, 244-251, **2001**.
21. Y. Yuan, W. Shi, "Preparation and properties of exfoliated nanocomposites through intercalated a photoinitiator into LDH interlayer used for UV curing coatings", *Prog. Org. Coat.* 69, 92-99, **2010**.
22. A. Montazeri, N. Montazeri, "Viscoelastic and mechanical properties of multi walled carbon nanotube/epoxy composites with different nanotube content", *Mater. Des.* 32, 2301-2307, **2011**.
23. O. Zabihi, A. Khodabandeh, S. M. Mostafavi, "Preparation, optimization and thermal characterization of a novel conductive thermoset nanocomposite containing polythiophene nanoparticles using dynamic thermal analysis", *Polym. Degrad. Stab.* 97, 3-13, **2012**.
24. A. R. Kannurpatti, K. J. Anderson, J. W. Anseth, C. N. Bowman. "Use of Living radical polymerizations to study the structural evolution and properties of highly crosslinked polymer networks", *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 35, 2297-307, **1997**.
25. A. R. Kannurpatti, J. W. Anseth, C. N. Bowman, "A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer networks formed by photopolymerizations of multifunctional (meth)acrylates" *Polym.* 39, 2507-2513, **1998**.
26. T. F. Scott, W. D. Cook, J. S. Forsythe, "Effect of the degree of cure on the viscoelastic properties of vinyl ester resins", *Eur. Polym. J.* 44, 3200-3212, **2008**.
27. H. Shahrajabian, "polymer structure", viewed 14 June **2019**, [http://research.iaun.ac.ir/pd/shahrajabian/pdfs/UploadFile\\_2506.pdf](http://research.iaun.ac.ir/pd/shahrajabian/pdfs/UploadFile_2506.pdf).
28. J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, "*Thermosetting polymers*", New York, Marcel Dekker, **2002**.
29. G. Williams, D. C. Watts, "Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function", *Trans. Faraday Soc.* 66, 80-85, **1970**.
30. A. R. Kannurpatti, K. J. Anderson, J. W. Anseth, C. N. Bowman, "Use of Living radical polymerizations to study the structural evolution and properties of highly crosslinked polymer networks" *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 35, 2297-307, **1997**.
31. A. R. Kannurpatti, J. W. Anseth, C. N. Bowman, "A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer networks formed by photopolymerizations of multifunctional (meth)acrylates", *Polym.* 39, 2507-2513, **1998**.
32. W. D. Cook, J. S. Forsythe, N. Irawati, T. F. Scott, W. Z. Xia, "Cure kinetics and thermomechanical properties of thermally stable photopolymerized dimethacrylates", *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 3753-3766, **2003**.
33. W. D. Cook, T. F. Scott, S. Quay-Thevenon, J. S. Forsythe, "Dynamic mechanical thermal analysis of thermally stable and thermally reactive network polymers" *J. Appl. Polym. Sci.* 93, 1348-1359, **1993**.
34. J. S. Young, A. R. Kannurpatti, C. N. Bowman, "Effect of comonomer concentration and functionality on photopolymerization rates, mechanical properties and heterogeneity of the polymer", *Macromol. Chem. Phys.* 199, 1043-1049, **1998**.
35. L. Nielsen, "*Mechanical properties of polymers and composites*", Second Edition, CRC Press, New York, **1993**.
36. D. J. O'Brien, N. R. Sottos, S. R. White, "Cure-dependent viscoelastic poison's ratio of epoxy", *Experim. Mech.* 46, 237-249, **2007**.
37. K. Shibayama, Y. Suzuki. "Effect of cross linking density on the viscoelastic properties unsaturated polyesters", *J. Polym.*



- Sci. 3, 2637-2651, **1965**.
38. J. P. Pascault, J. Verdu, R. Williams. "*Thermosetting polymers*", Basel (Switzerland): Eastern Hemisphere Distribution, **2002**.
39. A. Montazeri, A. Khavandi, J. Javadpour, A. Tcharkhtchi, "The effect of curing cycle on the mechanical properties of MWNT/epoxy nanocomposite", *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 15, 182-190, **2010**.
40. A. Tcharkhtchi, A. S. Lucas, J. P. Trotignon, J. Verdu. "Viscoelastic properties of epoxy networks in the glass transition region", *Polym.* 39, 1223-1235, **1998**.
41. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids", *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3701-3707, **1955**.
42. J. D. Ferry, "*Viscoelastic properties of polymers*" Second Edition, New York, John Wiley, **1970**.
43. C. G. Robertson, "*Dynamic mechanical properties*", *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **2014**.
44. A. Montazeri, A. Khavandi, J. Javadpour, A. Tcharkhtchi, "Viscoelastic properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using two different curing cycles", *Mater. Des.* 31, 3383-3388, **2010**.
45. R. Jeziorska, B. Cewierz-Motysia, A. Szadkowska, B. Marciniak, H. Maciejewski, M. Dutkiewicz, I. Leszczynska, "Effect of POSS on morphology, thermal and mechanical properties of polyamide 6", *Polimery*, 56, 809-816, **2011**.