

Nanoclay Dispersion and its Effect on Properties of Waterborne Polyurethanes

Hengameh Honarkar and Mehdi Barikani*

Polyurethane, Fibers and Nanopolymers Department, Faculty of Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received 20 February 2013, accepted 28 August 2013

ABSTRACT

In recent years, waterborne polyurethanes as in coatings and adhesives formulations have attracted considerable attention because they are non-toxic, non-flammable and friendly to environment. Besides environmental management, the flexibility, low temperature property, high tensile strength, good adhesion and improved rheological property are specific properties of waterborne polyurethanes. Also low production cost of waterborne polyurethanes over solvent-borne polyurethanes is also a reason for their applications. However, these materials have some defects such as weak water resistance and low adhesion in the moisture environment due to sensitivity of their hydrophilic ionic bonds, ether groups, urethane and ester groups to hydrolysis which need to be improved. Also, low heat resistance of these materials is due to a relatively low crystalline melting point or glass transition temperature of hard segments. One of the ways to solve this problem and improve its properties for different applications is the addition of inorganic fillers especially nano-sized layered silicates within polyurethane matrix. In this way water resistance, heat resistance, mechanical properties and modulus increase simultaneously. In this research, waterborne polyurethane nanocomposites with PTMG polyol, IPDI, DMPA (internal emulsifier), TEA (neutralizer) and 1, 3 and 5 weight % of Cloisite 30B as reinforcement were synthesized and characterized. Polarity of the samples was investigated by contact angle test and dispersion of nanoparticles in the samples was characterized by X-Ray and TEM, Thermal properties and dynamic mechanical properties were measured by TGA and DMTA, respectively. The results showed that incorporation of clay into polyurethanes did reduce water absorption and increased heat resistance, modulus, particle size and contact angle.

Keywords:

waterborne polyurethane,
nanoclay,
layer silicate,
thermal stability,
nanocomposite

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.barikani@ippi.ac.ir

ارزیابی پراکنش نانوخاکرس و اثر آن بر خواص پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی

هنگامه هنرکار، مهدی باریکانی *

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی‌یورتان، ایف و نانوپلیمرها، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۹۱/۱۲/۲، پذیرش: ۹۲/۶/۶

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و ششم، شماره ۵،
صفحه ۴۰۱-۳۹۳، ۱۳۹۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

در سال‌های اخیر، پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند و به‌طور گسترده در روکش و چسب استفاده می‌شوند. این ترکیبات به سبب سمی نبودن و اشتعال‌ناپذیری دوست‌دار محیط زیست به‌شمار می‌آیند. افزون بر ملاحظات زیست‌محیطی، انعطاف‌پذیری، رفتار خوب در دمای کم، استحکام زیاد، چسبندگی و خواص رئولوژیکی مناسب، از دیگر خواص پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی است. همچنین، در مقایسه با پراکنه‌های پایه‌حلالی قیمت پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی کمتر است. اما، این مواد نقاط ضعفی نیز دارند، از جمله مقاومت گرمایی و چسبندگی کم در محیط مرطوب و مقاومت کم نسبت به آب‌کافت که لازم است، برطرف شوند. از راه‌های حل این مشکل، افزودن مواد معدنی به‌ویژه سیلیکات‌های لایه‌ای در مقیاس نانو به ماتریس پلی‌یورتان است. با این روش مقاومت آن نسبت به آب، مقاومت گرمایی، خواص مکانیکی و مدول افزایش می‌یابد. در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی پایه‌آبی با استفاده از پلی‌ال‌ان‌پی (تترامتیلن گلیکول)، ایزوفورون دی‌ایزوسیانات، دی‌متیلول پروپیونیک اسید (امولسیون‌کننده داخلی) و تری‌اتیل آمین (خنثی‌کننده) و نیز کلویزیت 30B به عنوان فاز تقویت‌کننده در مقادیر ۱، ۳ و ۵ درصد سنتز و خواص نمونه‌ها بررسی شد. برای مطالعه قطبیت نمونه‌ها، آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس، مشاهده چگونگی پراکنش نانوذرات در نمونه‌ها، پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترونی عبوری، بررسی خواص گرمایی، گرماوزن‌سنجی (TGA) و بررسی خواص دینامیکی - مکانیکی، آزمون DMTA به‌ترتیب به‌کار گرفته شد. نتایج آزمون‌ها نشان داد، افزودن خاکرس به نمونه پلی‌یورتانی سبب کاهش جذب آب و افزایش پایداری گرمایی، مدول، اندازه ذرات و زاویه تماس می‌شود.

واژه‌های کلیدی

پلی‌یورتان پایه‌آبی،
نانوخاکرس،
سیلیکات لایه‌ای،
پایداری گرمایی،
نانوکامپوزیت

مقدمه

استفاده گسترده از پلیمرهای آلی مثل پلی‌اولفین‌ها، نایلون‌ها، پلی‌استرها و پلی‌یورتان‌ها ناشی از خواص کلیدی مثل وزن سبک، تولید آسان، فرایندپذیری، دوام و قیمت نسبتاً ارزان است. چالش بزرگ در علم پلیمر وسعت‌بخشیدن به کاربرد پلیمرها با توجه به ماندگاری خواص یاد شده و افزایش خواصی مانند مدول، استحکام و مقاومت گرمایی است. از راه‌های رسیدن به این هدف، اصلاح پلیمرهای آلی با اجزای معدنی است. ساده‌ترین و عمومی‌ترین راه، آلیاژسازی پلیمرها با پرکننده‌هایی چون CaCO_3 یا BaSO_4 است. این ذرات در مقیاس میکرون هستند و نسبت منظر کمی دارند. معمولاً مقدار ۱۰ تا ۶۰ درصد وزنی این ذرات برای دست‌یابی به خواص مطلوب مورد نیاز است که ممکن است خواص کلیدی و فرایندپذیری را به شدت کاهش دهند. کاهش اندازه همراه با افزایش نسبت منظر ذرات معدنی اصلاح‌کننده سبب افزایش کارایی ذرات پرکننده می‌شود. در این راستا، نانوکامپوزیت‌ها مطرح شده و پژوهش‌های زیادی در سال‌های اخیر روی آنها انجام شده است [۱،۲].

نانوکامپوزیت‌ها نوعی کامپوزیت‌اند که جزء پرکننده در آنها حداقل در یکی از ابعاد اندازه‌ای در محدوده ۱-۱۰۰ nm دارد. بنابراین، بر حسب اینکه چند بعد از ابعاد ذره نانو، در مقیاس نانومتر باشند، سه نوع نانوکامپوزیت وجود دارد. هنگامی که هر سه بعد ذرات در حد نانومتر باشد، ذرات نانوکروی و هم اندازه‌اند، مانند نانوذرات سیلیکای کروی یا خوشه‌های نیمه‌رسانای نانومتری که به روش سل-ژل به دست می‌آیند. هنگامی که دو بعد ذره در مقیاس نانومتر باشد، ساختاری با نسبت منظر زیاد شکل می‌گیرد، مثل نانولوله‌های کربن و الیاف ریزسلولوز و در نهایت نوع سوم نانوکامپوزیت‌ها فقط یک بعد نانومتری دارند. در این نوع، پرکننده به شکل ورقه یا صفحه دیده می‌شود که ضخامتی در حد نانومتر و طولی در حد چند هزار نانومتر دارد. این مواد به شکل نانوکامپوزیت‌های پلیمر-بلور لایه‌ای نام‌گذاری می‌شوند. نمونه‌ای از این نوع نانوکامپوزیت‌ها، نانوکامپوزیت‌های پلیمر - خاک‌رس هستند [۳،۴].

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمر - سیلیکات‌های لایه‌ای هم در صنعت و هم در پژوهش بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند، چون این مواد در مقایسه با پلیمر خالص خواص بهبود یافته‌ای دارند. این اصلاح خواص شامل مدول زیاد، افزایش استحکام و مقاومت گرمایی، کاهش نفوذپذیری گاز و اشتعال‌پذیری و افزایش زیست‌تخریب‌پذیری است. از طرف دیگر، تهیه این مواد هم از لحاظ نظری و هم مدل‌سازی مورد توجه قرار گرفته و به نظر می‌رسد که سامانه‌های منحصر به فردی برای مطالعه ساختار و دینامیک پلیمرها

در فضا‌های محدود باشند [۵].

عبارت سیلیکات لایه‌ای به خاک‌رس طبیعی مانند مونت‌موریلونیت (MMT) و نیز سیلیکات‌های لایه‌ای سنتزی مانند میکا، لاپونیت و هکتوریت گفته می‌شود. خاک‌رس از نظر فیزیکی جاذب و از نظر شیمیایی سطحی فعال دارد. انواع خاک‌رس مقداری بار منفی اضافی حمل می‌کنند و می‌توانند با کاتیون‌های با بار کمتر جانشینی داخلی انجام دهند. این عمل باعث می‌شود تا خاک‌رس کمی خاصیت اسیدی پیدا کند.

انواع خاک‌رس بر اساس ساختار بلوری، مقدار و موقعیت آنها در سلول پایه دسته‌بندی می‌شوند. این ذرات معمولاً به شکل صفحه‌ای و حداقل در یک بعد در مقیاس نانو هستند [۶]. مونت‌موریلونیت، سیلیکات لایه‌ای است که به‌طور گسترده در ساخت نانوکامپوزیت‌های خاک‌رس - پلیمر به کار می‌رود. این ترکیب دارای ساختار بلوری متشکل از دو صفحه چهاروجهی خارجی متصل به اتم‌های سیلیکون و یک صفحه میانی هشت‌وجهی آلومینا یا منیزیم هیدروکسید است. لایه‌ها با نسبت منظر زیاد (حدود ۱ nm قطر و ۱۰۰ nm عرض و طول) با نیروهای واندروالسی به هم متصل‌اند. چسبیدن لایه‌ها به هم منجر به تشکیل دالان یا فاصله بین‌لایه‌ای (inter layer or gallery) می‌شود که معمولاً با کاتیون‌هایی مثل Na^+ ، Ca^{2+} و Li^+ همراه هستند و به‌سادگی با کاتیون‌های آلی از راه واکنش تبادل یونی در آب جایگزین می‌شوند. از آنجا که MMT با مونومرهای آلی و ماتریس‌های پلیمری سازگاری ضعیفی دارد، لازم است MMT برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر - MMT کارآمد، اصلاح شود. راه مؤثر برای اصلاح ماهیت MMT جایگزین کردن کاتیون‌های بین‌لایه‌ای با مواد سطح‌فعال آلی کاتیونی است. اصلاح‌کننده‌های آلی آبگریزی را به MMT منتقل می‌کنند و بدین ترتیب سازگاری MMT با پلیمرها بهبود می‌یابد. از طرف دیگر، فاصله بین لایه‌های MMT اصلاح شده بیشتر از MMT اولیه می‌شود. ساختار MMT نقش مهمی در بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و نفوذ در نانوکامپوزیت‌های سیلیکات‌های لایه‌ای - پلیمر ایفا می‌کند [۷].

از اولین مثال‌های ساخت نانوکامپوزیت الاستومری پلی‌یورتان - خاک‌رس، می‌توان به کار پژوهشی Wang و Pinnavaia در سال ۱۹۹۸ اشاره کرد [۸]. میکروکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی متداول معمولاً به روش پیش‌اختلاط جزء معدنی با پلی‌ال و سپس پخت مخلوط با دی‌ایزوسیانات به دست می‌آیند. اما در کار پژوهشی Wang برای ساخت نانوکامپوزیت پلی‌یورتان، تأکید بر پراکنش نانوذرات خاک‌رس با پلی‌ال بود. جالب است که در این روش، مونت‌موریلونیت اصلاح و تبادل شده با یون‌های اونیوم بلندزنجیر (با تعداد کربن بیش از ۱۲) می‌تواند در پلی‌ال‌های مصرفی در شیمی پلی‌یورتان‌ها به راحتی حل

شده و نانوکامپوزیتی با کشسانی و مدول خوب به دست آید. در پژوهشی دیگر، نانوکامپوزیت پلی‌یورتان- خاکرس در مقیاس نانو ساخته شده است. نتایج نشان می‌دهد، ساختار پلی‌یورتان تحت تأثیر سیلیکات لایه‌ای قرار نمی‌گیرد، ولی افزایش قابل ملاحظه‌ای در استحکام کششی دیده می‌شود [۹]. همچنین، در این راستا پیوند هیدروژنی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان - خاکرس در نسبت‌های مختلف جزء سخت یورتانی بررسی شده است [۱۰]. مشاهدات نشان می‌دهد، پیوندهای هیدروژنی در اجزای سخت به دلیل وجود خاکرس کاهش می‌یابند و شکل‌شناسی نیز تغییر می‌کند. مقدار کاهش پیوندهای هیدروژنی بستگی به مقدار و پراکنندگی سیلیکات لایه‌ای دارد. خواص گرمایی، رئولوژیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان گرم‌نرم - سیلیکات‌های واکنش‌پذیر و واکنش‌ناپذیر نیز بررسی شده است [۱۱-۱۳]. نانوکامپوزیت کاملاً ورقه‌ای شده به وسیله اختلاط ذرات خاکرس و واکنش‌پذیر با زنجیرهای پلیمر و کامپوزیت‌های میان‌لایه‌ای با ذرات خاکرس و واکنش‌ناپذیر به دست آمده است. بهبود خواص مکانیکی هنگامی که ذرات خاکرس کاملاً ورقه‌ای شده بودند، حاصل شده است.

تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش، از پلی‌ال نوع اتری با نام تجاری Terathane ساخت کشور هلند، وزن مولکولی متوسط عددی $M_n=1000$ و عدد هیدروکسیل ۱۱۳/۹ استفاده شد. پلی‌ال مصرفی در دمای 60°C به مدت ۴ h در خلأ پویا و ۲۴ h در خلأ ایستا خشک شد. دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) محصول Aldrich و خاکرس اصلاح شده محصول شرکت Southern Clay آمریکا با نام تجاری کلویزیت 30B (Cloisite 30B، $90\text{ meq}/100\text{g}$) هر دو در گرم‌خانه خلأ در دمای 80°C به مدت ۴ h در خلأ پویا و یک شبانه‌روز در خلأ ایستا قرار گرفته و رطوبت‌گیری شدند. ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI) و تری‌اتیل آمین (TEA) محصول شرکت Merck آلمان بدون خالص‌سازی مصرف شدند. دی‌متیل فرمامید (DMF) محصول شرکت Merck ابتدا تقطیر و سپس استفاده شد. شایان ذکر است، حلال تقطیر شده در ظرف حاوی غربال مولکولی 4 \AA نگهداری و سپس استفاده شد.

در این پژوهش، برای تعیین پایداری گرمایی نمونه‌ها از دستگاه TGA-1500 ساخت شرکت Polymer Lab انگلستان، برای بررسی ساختار بین‌لایه‌ای نمونه‌ها، از پراش‌سنج XRD مدل D5000 ساخت شرکت Siemens آلمان با پرتو $\text{CuK}\alpha$ ، $\lambda = 1.54\text{ \AA}$ ، جریان 40 mA و ولتاژ 40 kV و برای اندازه‌گیری مدول از روش DMTA و دستگاه Triton Tritic 2000 با بسامد ۱ Hz استفاده شد. برای آزمون زاویه تماس دستگاه G10-Kruss ساخت آلمان و برای ارزیابی ساختار نانوکامپوزیت به دست آمده میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مدل EM 2085 با ولتاژ 100 kV ساخت شرکت Philips هلند به کار گرفته شد. همچنین، اندازه ذرات به وسیله دستگاه پراکنندگی نور لیزر (Laser Light Scattering) مدل Sema Tech، SEM-633، He-Ne در دمای محیط معین شد.

در پژوهشی دیگر، نانوکامپوزیت پلی‌یورتان- خاکرس در مقیاس نانو ساخته شده است. نتایج نشان می‌دهد، ساختار پلی‌یورتان تحت تأثیر سیلیکات لایه‌ای قرار نمی‌گیرد، ولی افزایش قابل ملاحظه‌ای در استحکام کششی دیده می‌شود [۹]. همچنین، در این راستا پیوند هیدروژنی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان - خاکرس در نسبت‌های مختلف جزء سخت یورتانی بررسی شده است [۱۰]. مشاهدات نشان می‌دهد، پیوندهای هیدروژنی در اجزای سخت به دلیل وجود خاکرس کاهش می‌یابند و شکل‌شناسی نیز تغییر می‌کند. مقدار کاهش پیوندهای هیدروژنی بستگی به مقدار و پراکنندگی سیلیکات لایه‌ای دارد. خواص گرمایی، رئولوژیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان گرم‌نرم - سیلیکات‌های واکنش‌پذیر و واکنش‌ناپذیر نیز بررسی شده است [۱۱-۱۳]. نانوکامپوزیت کاملاً ورقه‌ای شده به وسیله اختلاط ذرات خاکرس و واکنش‌پذیر با زنجیرهای پلیمر و کامپوزیت‌های میان‌لایه‌ای با ذرات خاکرس و واکنش‌ناپذیر به دست آمده است. بهبود خواص مکانیکی هنگامی که ذرات خاکرس کاملاً ورقه‌ای شده بودند، حاصل شده است.

در پژوهشی دیگر [۱۴] با فرایند تورم و استفاده از عامل تورم بهبود چشمگیری در خواص نانوکامپوزیت‌های ورقه‌ای شده پلی‌یورتان - خاکرس ملاحظه شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزودن ۷ درصد از خاکرس اصلاح شده، نانوکامپوزیت پلی‌یورتان خواص مکانیکی، گرمایی و ضدخوردگی چشمگیری نشان می‌دهد. در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان - خاکرس پژوهش‌های دیگری نیز انجام شده است [۱۵-۱۷]. اما، در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی پایه‌آبی کمتر کار شده است. پلی‌یورتان‌های پراکنده در آب در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پلیمرها، آب جایگزین حلال‌های آلی آلوده‌کننده محیط زیست شده است. محصولات به دست آمده از این پلیمرها افزون بر زیست‌سازگاری، دارای کاربردهای تجاری از جمله چسب و روکش، جوهر چاپ و رنگ‌های خودرو هستند و با کمترین مقدار حلال یا بدون وجود آن فرمول‌بندی می‌شوند و در دمای محیط تشکیل فیلم می‌دهند.

Subramani و همکاران نانوکامپوزیت خاکرس- پلی (یورتان- اوره) پایه‌آبی [۱۸] را با نانوکاکرس کلویزیت 25A و نانوکامپوزیت خاکرس - پلی (یورتان- آکرلیک) پایه‌آبی [۱۹] را نیز با نانوکاکرس کلویزیت 10A سنتز و شناسایی کردند. آنها دریافتند، با افزایش مقدار خاکرس پایداری گرمایی، مدول، سختی و استحکام کششی در نانوکامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد.

با توجه به مطالعات انجام شده در این پژوهش، می‌توان به این

روش ها

تهیه پلیمر

برای تهیه پیش پلیمر از راکتور چهاردهانه با حجم ۲۵۰ mL، مجهز به همزن مکانیکی و چگالنده، دماسنج، گاز نیتروژن و دکانتور استفاده شد. واکنش در دمای ثابت با استفاده از حمام روغن انجام شد. ابتدا راکتور با نیتروژن خشک (عبور داده شده از سیلیکاژل و غربال مولکولی)، به مدت ۱۵ min هوازایی شد. سپس، مقدار مناسبی پلی ال به درون راکتور منتقل شد. پس از کمی گرم کردن و ذوب شدن پلی ال، دما تا ۹۰°C افزایش یافت و IPDI به آرامی و قطره قطره به آن اضافه شد. برای تشکیل پیش پلیمر با گروه های انتهایی NCO به مدت ۳ h به مخلوط زمان داده شد. در این مدت، دما ۱۰۰°C و سرعت همزن ۲۰۰ rpm بود. پس از تشکیل پیش پلیمر، محلول DMPA در DMF به راکتور اضافه و ۱ h زمان داده شد. خاک کرس مورد نیاز که قبلاً در مقداری DMF (حداقل ممکن) ریخته و یک شبانه روز همزده شده بود، به راکتور اضافه شد و سرعت همزن افزایش یافت (۶۰۰ rpm) و ۳ h دیگر زمان داده شد.

پس از آن سامانه تا دمای محیط سرد و مقدار لازم تری اتیل آمین (TEA) به عنوان خنثی کننده اضافه شد. پس از گذشت ۴۵ min آب دوبار تقطیر با توجه به مقدار جامد محاسبه شده ۳۰٪ وارد راکتور شده و ۱ h دیگر همزدن با سرعت ۱۰۰۰ rpm ادامه یافت. سپس، نمونه در قالب تفلونی قالب گیری شد و برای پخت در گرم خانه با دمای ۱۰۰°C به مدت یک شبانه روز قرار گرفت.

در این آزمون ها مقادیر ۱، ۳ و ۵ درصد نانو خاک کرس در ماتریس پلی یورتان تهیه شده با نسبت پلی ال: دی ایزوسیانات: زنجیر افزا ۱:۳:۲ به کار گرفته شد. سپس، نمونه ها شناسایی شدند. فرمول بندی نمونه ها در جدول ۱ آمده است. شایان ذکر است که خاک کرس به کار رفته، مونت موریلونیت طبیعی اصلاح شده با نمک آمونیم چهارتایی است. این نوع خاک کرس فعال است و از راه گروه های $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ روی یون های آمونیم با گروه های ایزوسیانات واکنش می دهد. بنابراین،

جدول ۱- فرمول بندی نمونه ها با مقادیر مختلف نانو خاک کرس.

شماره نمونه	Terathane (g)	IPDI (g)	DMPA (g)	TEA (g)	Clay (g)
۱	۲۰	۱۳/۵۴	۵/۳۶	۴/۰۴	۰
۲	۲۰	۱۳/۶	۵/۳۶	۴/۰۴	۰/۴۳
۳	۲۰	۱۳/۶۷	۵/۳۶	۴/۰۴	۱/۲۹
۴	۲۰	۱۳/۷۵	۵/۳۶	۴/۰۴	۲/۱۴۷

در فرمول بندی ها برای حفظ استوکیومتری مواد، مقدار ایزوسیانات اضافی مورد نیاز محاسبه و استفاده شد.

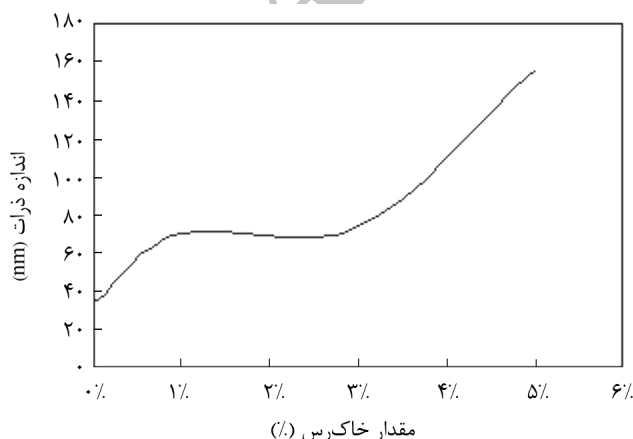
نتایج و بحث

تعیین اندازه ذرات امولسیون

برای بررسی اندازه ذرات، امولسیون های به دست آمده، با آب دوبار تقطیر تا ۰/۵٪ رقیق و سپس همگن شدند. همان طور که از شکل ۱ پیداست، اندازه ذرات امولسیونی با افزایش مقدار نانو خاک کرس بزرگ تر می شود، به طوری که تا مقدار ۱٪ اندازه ذرات روندی صعودی دارند، سپس تا حدودی ثابت مانده و پس از ۳٪ نانو خاک کرس دوباره اندازه ذرات افزایش می یابد. در کمتر از ۳٪ متوسط اندازه ذرات ۱۰۰ nm و بیشتر از آن ۱۴۰ nm است. این موضوع نشان می دهد، نانو خاک کرس به کار رفته در مقیاس نانو در ماتریس پلی یورتانی پخش شده است. در امولسیون های پلی یورتانی اندازه ذرات به وسیله آبدوستی یونومر PU کنترل می شود [۲۲].

بدین ترتیب که با افزایش آبریزی اندازه ذرات بزرگ می شود. بنابراین در پژوهش حاضر، به دلیل افزایش نانو ذرات خاک کرس آبریزی نمونه ها افزایش یافته است. به نظر می رسد، اندازه ذرات نیز باید بزرگ تر شود که این موضوع اتفاق افتاده است.

اندازه ذرات اثر مستقیم بر گرانیوی دارد و هر چه اندازه ذرات بزرگ تر شود، گرانیوی کمتر می شود. نتایج نشان داد، مقدار بهینه برای افزودن نانو خاک کرس ۳٪ است و پایداری امولسیون های به دست آمده پس از ۶ ماه مورد تأیید بود. بدین ترتیب که در فواصل زمانی مشخص اندازه ذرات معین شد و تغییر چندانی مشاهده نشد.



شکل ۱- تغییرات اندازه ذرات امولسیونی با مقدار نانو خاک کرس.

جدول ۲- افزایش دمای تخریب با مقادیر مختلف نانوخاک‌رس.

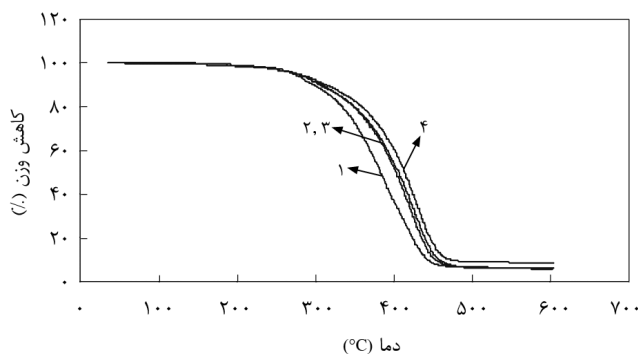
شماره نمونه	مقدار خاک رس (%)	دمای ۵۰٪ تخریب (°C)	دمای نهایی تخریب (°C)
۱	۰	۳۵۵/۰۱	۶۰۴/۵۷
۲	۱	۳۶۰/۰۸	۶۰۴/۲۳
۳	۳	۳۶۳/۳۹	۶۰۴/۳۹
۴	۵	۳۷۷/۰۱	۶۰۴/۲۶

تجزیه گرماوزنی

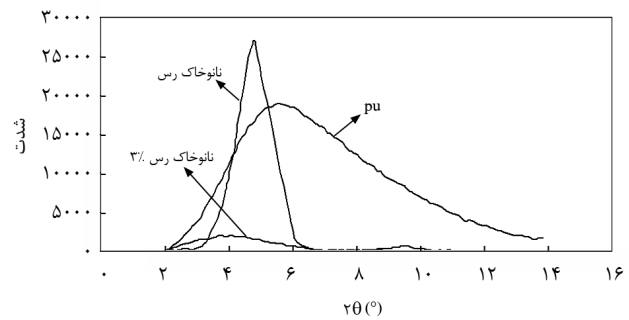
به‌طور کلی پلی‌یورتان‌ها جزء مواد با مقاومت گرمایی زیاد نیستند، چون Tg اجزای سخت آنها بین ۶۰°C تا ۸۰°C است. این اجزا در دمای بیشتر از دمای انتقال شیشه‌ای فعال می‌شوند. بنابراین، برای بهبود مقاومت گرمایی استفاده از اصلاح‌کننده لازم و ضروری است. در این پژوهش، از نانوخاک‌رس به همین منظور استفاده شده است. نمونه‌ها با درصدهای مختلف نانوخاک‌رس تهیه شدند و مورد آزمون تجزیه گرماوزنی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش مقدار نانوخاک‌رس، دمای تخریب گرمایی زیاد می‌شود. با قرارگرفتن لایه‌های سیلیکاتی بین زنجیرهای پلیمر پایداری گرمایی افزایش می‌یابد. در جدول ۲ افزایش دمای تخریب در ۵۰٪ تخریب و پیشینه دمای تخریب نشان داده شده است. همچنین، در شکل ۴ روند تغییرات کاهش وزن با دما نشان می‌دهد که افزودن خاک‌رس به نمونه‌ها دمای تخریب را ۲۲°C افزایش می‌دهد.

تجزیه گرمایی مکانیکی - دینامیکی (DMTA)

آزمون DMTA در دمای ۱۰۰°C- تا ۱۰۰°C و بسامد ۱ Hz انجام شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، افزایش خاک‌رس



شکل ۴- تغییرات درصد کاهش وزن با دما برای نمونه‌های دارای مقادیر مختلف نانوخاک‌رس (شماره نمونه‌های ۱ تا ۴ مطابق فرمول‌بندی جدول ۱ است).

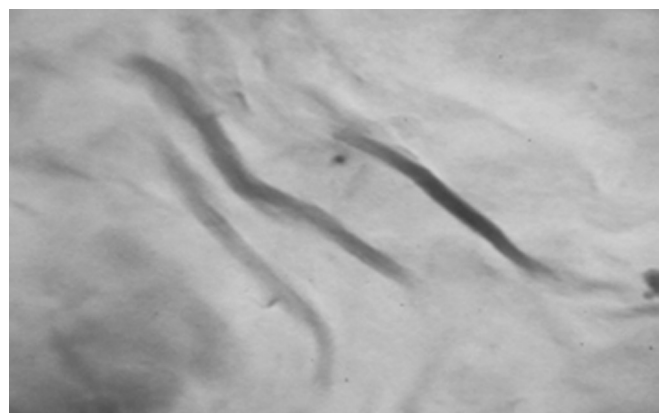


شکل ۲- الگوی پراش پرتو X برای نانوخاک‌رس، پلی‌یورتان بدون نانوخاک‌رس و با ۳٪ نانوخاک‌رس.

پراش پرتو X

پراش پرتو X بر اساس قانون براگ است ($d_{00n} = n\lambda/2\sin\theta$) و فاصله بین‌لایه‌ها نسبت عکس با زاویه دارد. بنابراین انتظار می‌رود، در نانوکامپوزیت‌های بین‌لایه‌ای یا ورقه‌ای فواصل بیشتر بین‌لایه‌ها در زاویه‌های کمتر دیده شود، چون انبساط لایه‌ها سبب ظاهر شدن پیک جدید با فاصله لایه‌ای بزرگ‌تر می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، هنگامی که پلی‌یورتان با ۳٪ خاک‌رس تهیه می‌شود، d_{001} در زاویه $3/96^\circ$ برابر $22/29$ nm است که هم نسبت به پلی‌یورتان تنها (زاویه $5/59^\circ$ و فاصله لایه‌ها $15/78$ nm) و هم نسبت به خاک‌رس تنها (زاویه $4/77^\circ$ و فاصله لایه‌ها $18/48$ nm) در زاویه کمتر و در نتیجه فاصله بین‌لایه‌ای بیشتر قرار دارد. این موضوع نشان‌دهنده بین‌لایه‌ای شدن لایه‌های خاک‌رس و قرارگرفتن پلی‌یورتان بین آنهاست.

در شکل ۳ تصویر TEM نمونه با ۳٪ خاک‌رس نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود تا حدودی ورقه‌ای شدن اتفاق افتاده است. منطقه سیاه و سفید به ترتیب فاز نانوخاک‌رس و ماتریس پلی‌یورتان را نشان می‌دهد.



شکل ۳- تصویر TEM نمونه پلی‌یورتان با ۳٪ نانوخاک‌رس.

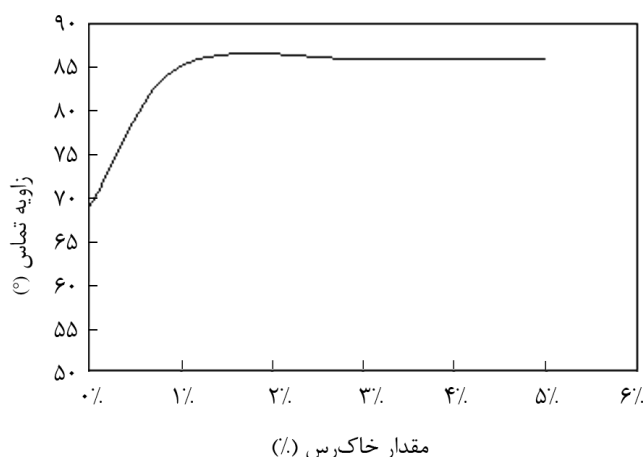
جدول ۴- مقادیر زاویه تماس نمونه‌ها.

شماره نمونه	مقدار خاک رس (%)	زاویه تماس (°)
۱	۰	۶۸/۷
۲	۱	۸۵/۱
۳	۳	۸۵/۹۵
۴	۵	۸۶

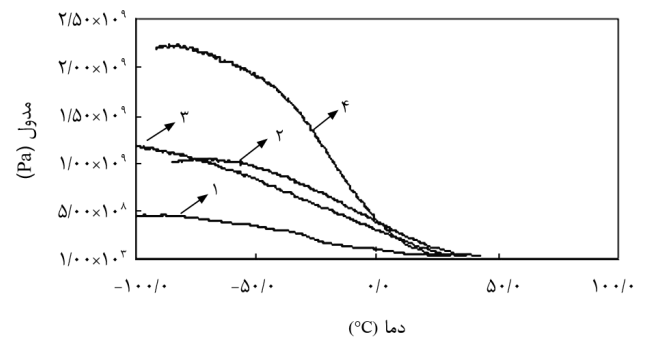
جذب آب آزمایش شدند. نتایج در جدول ۳ آمده است. نتایج در این جدول نشان می‌دهد، لایه‌های نفوذناپذیر سیلیکات در ماتریس پلی‌یورتان مقدار جذب آب را کاهش و مقاومت نسبت به آب را افزایش می‌دهد. به نظر می‌رسد، افزایش مسیر آزاد متوسط برای عبور مولکول‌های آب از ماتریس نانوکامپوزیت PU/clay هنگامی که لایه‌های خاک‌رس در ماتریس PU در مقیاس نانومتر پراکنده می‌شوند، دلیل اصلی کاهش تورم در اثر آب باشد [۹].

اندازه‌گیری زاویه تماس

آبدوستی نمونه‌ها با اندازه‌گیری زاویه تماس تشکیل شده بین قطره‌های آب و سطح نمونه‌ها سنجیده می‌شود. بدین منظور، قطره‌های آب روی پنج نقطه متفاوت از سطح با استفاده از میکروسرنج قرار داده شدند. نتایج در جدول ۴ آمده است. اعداد به دست آمده متوسط زاویه در پنج نقطه است. همان‌طور که دیده می‌شود، زاویه تماس فیلم پلی‌یورتان بدون خاک‌رس ۶۸/۷° است و با افزایش خاک‌رس در نمونه‌ها زاویه تماس افزایش و آبدوستی کاهش می‌یابد. چون نانوخاک‌رس آبریز است، با افزایش مقدار آن در نمونه‌ها آبریزی و در نتیجه زاویه تماس بیشتر می‌شود. در شکل ۶ روند صعودی زاویه



شکل ۶- تغییرات زاویه تماس با مقدار نانوخاک‌رس.



شکل ۵- تغییرات مدول با دما برای نمونه‌های مختلف.

سبب افزایش سختی و مدول نمونه‌ها می‌شود. دلیل این امر ناشی از پراکنش نانوخاک‌رس در ماتریس پلیمری و محصورشدن مولکول‌های پلیمر در داخل لایه‌های سیلیکاتی در تمام سطح نانوکامپوزیت است. بنابراین، زنجیرها مجالی برای حرکت نداشته و بدین ترتیب مدول افزایش می‌یابد.

آزمون جذب آب

نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM D570 تهیه و سپس، در دمای ۵۲°C به مدت ۲۴ h خشک و پس از سردشدن و رسیدن به دمای محیط، وزن آنها اندازه‌گیری شد. سپس، نمونه‌ها در آب مقطر به مدت ۲۴ h در دمای محیط (۲۰-۲۵°C) قرار داده شدند. پس از گذشت این زمان، نمونه‌ها از آب خارج شده، پس از خشک‌کردن سطح آنها با دستمال کاغذی، بلافاصله توزین شدند. نسبت اختلاف وزن به وزن اولیه بر حسب درصد یا میلی‌گرم، مقدار آب جذب شده به وسیله ماده را نشان می‌دهد که با معادله (۱) به دست می‌آید:

$$(1) \quad 100 \times \left[\frac{\text{وزن نمونه خشک}}{\text{وزن نمونه خشک} - \text{وزن نمونه تر}} \right] = \% \text{ جذب آب}$$

نمونه‌های با ۰، ۱، ۳ و ۵ درصد از نانوخاک‌رس برای تعیین مقدار

جدول ۳- مقدار جذب آب در نمونه‌ها با درصدهای مختلف نانوخاک‌رس.

نمونه	مقدار خاک رس (%)	جذب آب (%)		
		یک روز	دو روز	سه روز
۰	۰	۱۰/۲	۱۳/۶	۲۲/۵
۱	۱	۷/۳	۹/۲	۱۲/۳
۳	۳	۶/۸	۸/۱	۱۱/۵
۴	۵	۵/۳	۷/۲	۱۰/۱

۰، ۱، ۳ و ۵ درصد نانوخاک‌رس اصلاح شده تهیه و سپس شناسایی شدند. نتایج نشان داد، افزودن نانوخاک‌رس به نمونه پلی‌یورتانی، سبب کاهش جذب آب، افزایش پایداری گرمایی، افزایش مدول، افزایش اندازه ذرات و افزایش زاویه تماس می‌شود. بررسی‌ها نشان داد، پایداری پلی‌یورتان‌های پراکنده شده در آب حداقل به مدت ۶ ماه حفظ می‌شود.

تماس با مقدارخاک‌رس نشان داده شده است

نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی پراکنده در آب با مقادیر مختلف نانوخاک‌رس ساخته شد. نمونه‌ها به روش پیش‌پلیمر با مقادیر

مراجع

- Schmidt D., Shah D., and Giannelis E.P., New Advances in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6**, 205-212, 2002.
- Zanetti M., Lomakin S., and Camino G., Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, **279**, 1-9, 2000.
- Thostenson E.T., Ren Z., and Chou T.W., Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1899-1912, 2001.
- Zilg C., Dietche F., Hoffman B., Dietrich C., and Mulhaupt R., Nanofillers Based upon Organophilic Layered Silicates, *Macromol. Symp.*, **169**, 65-77, 2001.
- Ray S.S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
- Utracki L.A., *Clay-containing Polymeric Nanocomposites*, **1**, Rapra Technology, UK, 2004.
- Uhi F.M., Davuluri S.P., Wong S.C., and Webster D.C., Polymer Films Possessing Nanoreinforcements via Organically Modified Layered Silicate, *Chem. Mater.*, **16**, 1135-1142, 2004.
- Wang Z. and Pinnavaia T.J., Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane, *Chem. Mater.*, **10**, 3769-3771, 1998.
- Chen T.K., Tien Y.I., and Wei K.H., Synthesis and Characterization of Novel Segmented Polyurethane/Clay Nanocomposites, *Polymer*, **41**, 1345-1353, 2000.
- Tien Y.I. and Wei K.H., Hydrogen Bonding and Mechanical Properties in Segmented Montmorillonite/Polyurethane Nanocomposites of Different Hard Segment Ratios, *Polymer*, **42**, 3213-3221, 2001.
- Pattanayak A. and Jana S.C., Synthesis of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites of Reactive Nano clay by Bulk Polymerization Methods, *Polymer*, **46**, 3275-3288, 2005.
- Pattanayak A. and Jana S.C., Properties of Bulk- Polymerized Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites, *Polymer*, **46**, 3394-3406, 2005.
- Pattanayak A. and Jana S.C., Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites of Reactive Silicate Clays: Effects of Soft Segments on Properties, *Polymer*, **46**, 5183-5193, 2005.
- Chen-Yang Y.W., Lee Y.K., Chen Y.T., and Wu J.C., High Improvement in the Properties of Exfoliated PU/Clay Nanocomposites by the Alternative Swelling Process, *Polymer*, **48**, 2969-2979, 2007.
- Sadeghi M., Semsarzadeh M.A., Barikani M., and Pourafshari Chenar M., Gas Separation Properties of Polyether-based Polyurethane-Silica Nanocomposite Membranes, *J. Member. Sci.*, **376**, 188-195, 2011.
- Shafieizadegan Esfahani A.R., Katbab A.A., Dehkoda P., Karimi H.R., Barikani M., Sadeghi S.H.H., and Ghorbani A., Preparation and Characterization of Foamed Polyurethane/Silicone Rubber/Graphite Nanocomposite as Radio Frequency Wave Absorbing Material: The Role of Interfacial Compatibilization, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 382-389, 2012.
- Styan K.E., Martin D.J., Simmons A., and Poole-Warren L.A., In Vivo Biostability of Polyurethane-Organosilicate Nanocomposites, *Acta Biomater.*, **8**, 2243-2253, 2012.
- Subramani S., Lee J.Y., Kim J.H., and Cheong I.W., Crosslinked Aqueous Dispersion of Silylated Poly(urethane - urea)/Clay Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1561-1573, 2007.
- Subramani S., Choi S.W., Lee J.Y., and Kim J.H., Aqueous

- Dispersion of Novel Silylated (Polyurethane-Acrylic Hybrid/Clay) Nanocomposite, *Polymer*, **48**, 4691-4703, 2007.
20. Barikani M., Polyurethane (2), *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **1**, 28-41, 1989.
21. Barmar M., Barikani M., and Fereidoonnia M., Preparation Study of PU Nanocomposites via Two Different Methods, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **21**, 471-476, 2009.
22. Kim C.K., Kim B.K., and Jeong H.M., Aqueous Dispersion of Polyurethanes Ionomers from Hexamethylene Diisocyanate and Trimellitic Anhydride, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 895-900, 1991.

Archive of SID