

Dipodal Silane-modified Nano Fe₃O₄/Polyurethane Elastomer Magnetic Nanocomposites: Preparation and Characterization

Mir Mohammad Alavi Nikje^{1*}, Maryam Vakili¹, Reihaneh Farajollah¹, Raheleh Akbar¹, and Moslem Haghshenas²

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University,
P.O. Box: 228, Qazvin, Iran

2. Space Transportation Research Institute, Iranian Space Research Center, Tehran, Iran

Received: 14 December 2014, accepted: 4 August 2015

ABSTRACT

Magnetic nanocomposites were prepared by incorporation of pure Fe₃O₄ and surface-modified Fe₃O₄ nanoparticles (dipodal silane-modified Fe₃O₄) into a polyurethane elastomer matrix by in situ polymerization method. In preparation of these magnetic nanocomposites, polycaprolactone (PCL) was used as a polyester polyol. Because of dipole-dipole interactions between nanoparticles and a large surface area to volume ratio, the magnetic iron oxide nanoparticles tended to agglomerate. Furthermore, the most important challenge was to coat the surface of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles in order to prepare well dispersed and stabilized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. It was observed that surface modification of Fe₃O₄ nanoparticles enhanced the dispersion of the nanoparticles in polyurethane matrices and allowed magnetic nanocomposites to be prepared with better properties. Surface modification of Fe₃O₄ was performed by dipodal silane synthesized based on 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS) and γ -glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTS). Dipodal silane-coated magnetic nanoparticles (DScMNPs) were synthesized and incorporated into the polyurethane elastomer matrix as reinforcing agents. The formation of dipodal silane was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR) and transmission electron microscopy (TEM). Characterization and study on the magnetic polyurethane elastomer nanocomposites were performed by FTIR, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), vibrating sample magnetometry (VSM) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The VSM results showed that the synthesized polyurethane elastomer nanocomposites had a superparamagnetic behavior. The TGA results showed that the thermal stability of dipodal silane-modified Fe₃O₄/PU nanocomposite was higher than that of Fe₃O₄/PU nanocomposite. This could be attributed to better dispersion and compatibility of dipodal silane-modified Fe₃O₄ nanoparticles in the polyurethane matrix compared to pure Fe₃O₄ nanoparticles.

Keywords:

magnetic nanocomposite,
polyurethane elastomer,
Fe₃O₄ nanoparticles,
surface modification,
dipodal silane

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: drmm.alavi@gmail.com

تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت‌های الاستومر پلی‌یورتان مغناطیسی تقویت شده با نانوذرات آهن اکسید اصلاح شده با دی‌پدال سیلان

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هشتم، شماره ۶،
صفحه ۴۵۳-۴۴۳، ۱۳۹۴
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

میرمحمد علوی نیکجه^{۱*}، مریم وکیلی^۱، ریحانه فرج‌الله^۱، راحله اکبر^۱، مسلم حق‌شناس^۲

۱- قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، صندوق پستی ۲۸۸

۲- تهران، سامانه‌های حمل و نقل فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران

دریافت: ۱۳۹۳/۹/۲۳، پذیرش: ۱۳۹۴/۵/۱۳

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های الاستومر پلی‌یورتان مغناطیسی با استفاده از نانوذرات ابرپارامغناطیس آهن اکسید (Fe_3O_4) اصلاح نشده و اصلاح سطحی شده با دی‌پدال سیلان (dipodalsilane) به روش پلیمرشدن درجا سنتز شدند. در تهیه این نانوکامپوزیت مغناطیسی از پلی‌ال استری پلی‌کاپرولاکتون (PCL) استفاده شد. نانوذرات اصلاح نشده به سبب نسبت سطح به حجم زیاد و برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی، تمایل به کلوخه‌شدن دارند. به همین دلیل، نمی‌توانند به خوبی در ماتریس پلیمری توزیع شده و باعث تضعیف خواص مکانیکی و مغناطیسی می‌شوند. اصلاح سطحی نانوذرات، افزون بر کاهش مقدار تجمع‌یافتگی نانوذرات باعث برهم‌کنش بهتر نانوذرات با ماتریس پلی‌یورتانی می‌شوند. برای رفع این مشکل نانوذرات Fe_3O_4 با دی‌پدال سیلان (DS) اصلاح سطحی شد. اصلاح سطح نانوذرات به وسیله دی‌پدال سیلان سنتز شده برپایه آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان و گاما-گلیسیدوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان انجام شد. تشکیل و شناسایی ترکیب دی‌پدال سیلان (ترکیب سیلانی دودندانه‌ای) با روش‌های طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (1H NMR)، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری (FTIR) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) بررسی و تأیید شد. شناسایی و مطالعه خواص نانوکامپوزیت‌های الاستومر پلی‌یورتان مغناطیسی تهیه شده نیز با VSM، SEM، TGA، FTIR و DMTA انجام شد. نتایج به دست آمده از آزمون TGA بهبود خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانوذرات اصلاح شده ($Fe_3O_4@DS$) را تأیید کرد. آزمون SEM پراکنش بهتر نانوذرات اصلاح شده را نشان داد. همچنین آزمون VSM نشان داد، نانوکامپوزیت‌های الاستومر پلی‌یورتان سنتز شده ابرپارامغناطیس هستند.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت مغناطیسی،
الاستومر پلی‌یورتان،
نانوذرات آهن اکسید،
اصلاح سطح،
دی‌پدال سیلان

مقدمه

پلی یورتان‌ها، پلیمرهای حاوی پیوندهای یورتانی بوده و از پلیمرشدن افزایشی میان دی‌ایزوسیانات‌ها یا پلی‌ایزوسیانات‌ها و پلی‌ال‌ها حاصل می‌شوند. استحکام زیاد در برابر پارگی، فرایندپذیری ساده و مقاومت در برابر هوا و مواد شیمیایی از جمله خواص منحصر به فرد پلی یورتان‌هاست [۱، ۲].

الاستومرها، سامانه‌های کولپیمری هستند که از توالی قطعه‌های سخت و نرم تشکیل می‌شوند. قطعه‌های نرم با توجه به پارامترهایی نظیر وزن مولکولی پلی‌ال، نوع و مقدار عاملیت و ساختار گروه‌های موجود در زنجیر پلی‌ال، اثر زیادی بر خواص الاستومرهای پلی یورتان دارند. برای بهبود خواص مکانیکی و گرمایی پلی یورتان‌ها، معمولاً از زنجیرافزا استفاده می‌شود. زنجیرافزاها، ترکیبات دی‌الی یا دی‌آمینی با وزن مولکولی کم هستند که موجب افزایش وزن مولکولی پلی یورتان‌ها و بهبود خواص مکانیکی و گرمایی آن‌ها می‌شوند [۳]. پلی یورتان‌ها معایبی مانند پایداری گرمایی و استحکام مکانیکی کم دارند. از میان پرکننده‌های معدنی، نانوذرات مغناطیسی (Fe_3O_4) با خواص گرمایی، مغناطیسی و مکانیکی زیاد، گزینه خوبی برای تهیه نانوکامپوزیت پلی یورتان هستند. پراکنش نانوذرات مغناطیسی در ماتریس پلی یورتانی به تقویت خواص مکانیکی و گرمایی و ایجاد مواد مغناطیسی جدیدی با نام نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان مغناطیسی منجر می‌شود. در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی در این زمینه انجام شده است. نانوذرات اصلاح نشده، به سبب نسبت سطح به حجم زیاد و برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی، به تجمع‌یافتگی و کلوخه‌شدن تمایل دارند. به همین دلیل، نمی‌توانند به خوبی در ماتریس پلیمری توزیع شوند و باعث تضعیف خواص مکانیکی و مغناطیسی می‌شوند. برای ایجاد برهم‌کنش‌های قوی میان نانوذرات و ماتریس پلی یورتان، از عوامل اتصال‌دهنده سیلانی به‌عنوان اصلاح‌کننده می‌توان استفاده کرد [۴، ۵]. عوامل اتصال‌دهنده سیلانی قابلیت تشکیل پیوندی پایدار را میان مواد آلی و معدنی دارند. در حقیقت، عوامل اتصال‌دهنده سیلانی به‌عنوان حدواسطی عمل می‌کنند که مواد آلی را به مواد معدنی متصل می‌کند. اکثر عوامل اتصال سیلانی دارای سه گروه آلکوکسی روی اتم سیلیکون هستند که می‌توانند به‌طور یکسان با ماتریس معدنی اتصال برقرار کنند. عوامل اتصال سیلانی می‌توانند همانند پلی میان پلیمرهای آلی و مواد معدنی عمل کرده و مواد معدنی را با فاز آلی سازگارتر کنند و آثار تقویت‌کنندگی پرکننده‌ها و مواد معدنی اصلاح‌شده را ضمن پراکنش مناسب به ماتریس پلیمری انتقال دهند.

به‌تازگی باریکانی و همکاران [۶، ۷]، اثر اصلاح سطح نانوذرات آهن

اکسید (Fe_3O_4) را بر خواص گرمایی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های الاستومر پلی یورتان مغناطیسی بررسی کرده‌اند. آنها دریافتند، نانوذرات اصلاح شده پراکنش بهتر و مقدار تجمع‌یافتگی کمتری نشان می‌دهند که به دلیل سازگاری بهتر نانوذرات اصلاح شده با ماتریس پلی یورتانی است. اصلاح سطحی نانوذرات، افزون بر کاهش مقدار تجمع‌یافتگی نانوذرات باعث برهم‌کنش بهتر آن‌ها با ماتریس پلی یورتانی از راه برقراری پیوند شیمیایی می‌شود که در مقایسه با نانوذرات اصلاح نشده، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت کمترافت می‌کند. اشجاری و همکاران [۸]، پخش نانوذرات (Fe_3O_4) اصلاح شده با اولئیک اسید را در ماتریس پلی یورتان و خواص نانوکامپوزیت‌های حاصل بررسی کردند.

در این کار، نانوکامپوزیت‌های الاستومر پلی یورتان مغناطیسی با استفاده از نانوذرات ابرپارامغناطیس آهن اکسید (Fe_3O_4) اصلاح نشده و اصلاح سطحی شده با دی‌پدال سیلان (DS) به روش پلیمرشدن درجا سنتز شدند. دی‌پدال سیلان برپایه دو عامل اتصال‌دهنده سیلانی (GPTS و APTS) سنتز و به‌عنوان اصلاح‌کننده سطح نانوذرات آهن اکسید استفاده شد. به بیان دیگر، نانوذرات مغناطیسی دوقطبی سیلانی (DS-MNPs)، از راه اصلاح سطح Fe_3O_4 با محصول واکنش ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان و گاما-گلیسیدوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان به روش سل-ژل سنتز شدند. اصلاح سطح نانوذرات Fe_3O_4 با DS برای بهبود سازگاری و توزیع نانوذرات در ماتریس پلی یورتان انجام شد که موجب تقویت خواص گرمایی، مکانیکی و مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی شد. همچنین نتایج نشان داد، نانوذرات اصلاح شده مقدار تجمع‌یافتگی کمتری دارند. آثار نانوذرات اصلاح شده روی خواص گرمایی، مغناطیسی، مکانیکی و شکل‌شناسی الاستومر پلی یورتان با استفاده از FTIR، SEM، TGA و DMTA بررسی شد [۹-۱۱].

تجربی

مواد

آهن (II) کلرید چهارآبه ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$, ۹۹٪)، آهن (III) کلریدشش‌آبه ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, ۹۹/۰٪)، محلول آمونیاک (۲۸-۲۵٪، $NH_3 \cdot H_2O$)، اتانول (۹۹٪، C_2H_5OH)، سبتریک اسید و استیک اسید، ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI)، ۴،۱-بوتان دی‌ال (1,4-BDO)، همگی از شرکت Merck تهیه و استفاده شدند. پلی‌کاپرولاکتون (PCL) با وزن مولکولی ۲۰۰۰ از شرکت Aldrich تهیه شد. پلی‌کاپرولاکتون و

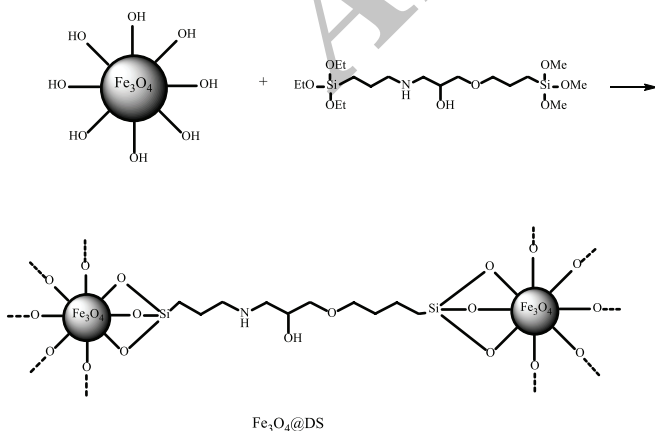
واکنش، حلقه اپوکسی (در ترکیب GPTS)، تحت حمله گروه آمین ترکیب APTS قرار گرفته و یک دی پدال سیلان با دو گروه عاملی (OH- و NH-) حاصل می شود [۱۰]. طرح ۱، ساختار کلی دی پدال سنتزی را نشان می دهد.

تهیه نانوذرات

نانوذرات Fe_3O_4 از روش هم رسوبی به وسیله واکنش پیش سازهای فرو و فریک (نسبت مولی ۱ به ۲) طبق روش های گزارش شده سنتز شدند [۱۲]. برای سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@DS$ ابتدا نانوذرات آهن اکسید (Fe_3O_4) در ۶۰۰ mL محلول اتانول-آب (۱:۵) در حمام فراصوت پخش و پراکنده شدند (در معرض امواج فراصوت قرار گرفتند). pH محلول مزبور بین ۴ تا ۵ با استیک اسید تنظیم شد. دما به تدریج تا $65^{\circ}C$ افزایش یافته و مخلوط حاصل به مدت ۲۰ min در فرایند فراصوت دهی قرار گرفت. در این حین، دی پدال سیلان سنتزی اضافه شد و واکنش ۴ h دیگر در همین دما ادامه یافت. پس از جداسازی رسوب و شست و شو با اتانول و آب دوبار تقطیر، محصول درون گرم خانه در دمای $40^{\circ}C$ به مدت ۲۴ h قرار گرفت تا خشک شود. ساختار DS $CMNPs$ (نانوذرات مغناطیسی جفت شده با دی پدال سیلان) در طرح ۲ آمده است.

سنتز الاستومر پلی یورتان خالص

الستومر پلی یورتان خالص به روش پیش پلیمر سنتز شد. نسبت مولی پلی ال- ایزوسیانات-زنجیرافزا برابر با ۲:۳:۱ بود [۶،۱۳،۱۴]. واکنش یک اکی والان PCL با سه اکی والان IPDI به پیش پلیمر پلی یورتان با گروه انتهایی NCO منجر شد که این پیش پلیمر با دو اکی والان از زنجیرافزا واکنش می دهد.



نانوکامپوزیت مغناطیسی پوشش یافته با دی پدال سیلان (DS $CMNPs$)

طرح ۲- ساختار نانوذرات آهن اکسید اصلاح شده با دی پدال سیلان.

۱، ۴-بوتان دی ال پیش از استفاده، برای حذف حباب های هوا و بخار آب که ممکن است، با واکنش های ایزوسیانات تداخل کند در گرم خانه خلا به مدت ۲۴ h خشک شدند.

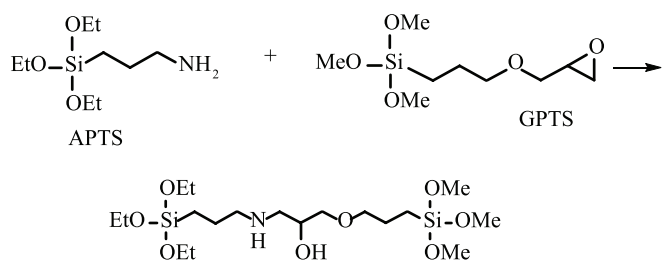
دستگاه ها

اندازه و شکل شناسی نانوذرات مغناطیسی با میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل SE4160 ساخت Hitachi و اندازه و شکل شناسی نانوذرات $Fe_3O_4@DS$ با دستگاه میکروسکوپی الکترونی عبوری مدل CM120 ساخت شرکت Philips بررسی شد. برای شناسایی ساختار طیف سنج زیرقرمز Bruker Tensor 27 و برای پراکنش نانوذرات $Fe_3O_4@DS$ از همگن ساز فراصوت Hielscher, Up 200S ساخت آلمان استفاده شد. تجزیه گرما وزن سنجی با دستگاه Perkin-Elmer, Pyris Diamond TG/DTA در جو نیتروژن و در محدوده دمای محیط تا دمای $700^{\circ}C$ با سرعت افزایش دمای $10^{\circ}C/min$ انجام شد. اثر نانوذرات بر رفتار گرانبوکشان نمونه های تهیه شده با استفاده از تجزیه گرمایی دینامیکی-مکانیکی (DMTA) مدل MK-II بررسی و مطالعه شد. بررسی خواص مغناطیسی با دستگاه VSM (دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش، ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر کاشان) به دست آمد. طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، برای بررسی دقیق شکل شناسی و شیمی سطح ریزساختار و دینامیک زنجیرهای پلیمری در نانوکامپوزیت به کار گرفته شد.

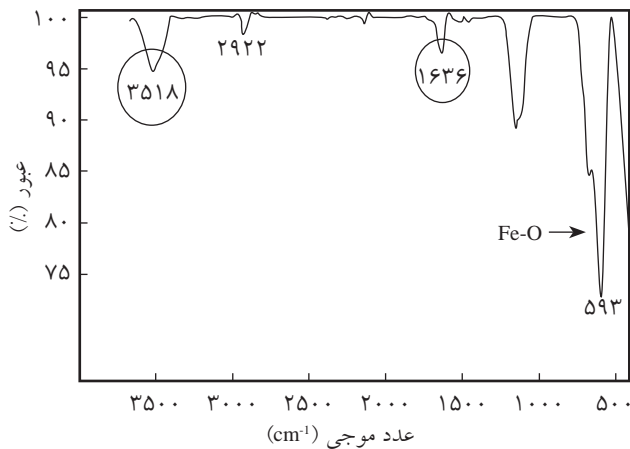
روش ها

سنتز دی پدال سیلان

ابتدا، گاما-گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTS) و آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) در نسبت مولی ۱:۱ در حلال دی متیل سولفوکسید (DMSO) با هم مخلوط شده و تحت بازروانی در دمای $60^{\circ}C$ به مدت ۴۸ h قرار گرفتند. طی انجام این



طرح ۱- ساختار دی پدال سنتزی.

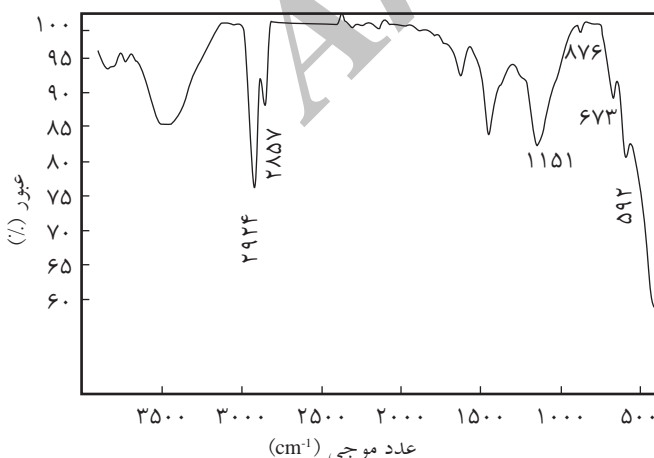


شکل ۲- طیف FTIR نانوذرات آهن اکسید.

در اطراف ذرات آهن اکسید می شود، فرایندی که باعث تشکیل ساختار هسته-پوسته می شود. سطح آهن اکسید دارای تمایل شدیدی به سیلیس است [۱۲].

شناسایی نانوساختارهای $Fe_3O_4@DS$ با FT-IR

برای مطالعه ساختار نانوذرات مغناطیسی تهیه شده به روش هسته-پوسته، از طیف سنجی زیرقرمز استفاده شد. طیف FTIR مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 و نانوساختارهای $Fe_3O_4@DS$ به ترتیب در شکل های ۲ و ۳ آمده است. در شکل ۲، جذب های ۳۵۱۸ و 1636 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشی کششی و خمشی H-O-H آب جذب سطحی شده روی نمونه است. در طیف FTIR مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 ، ارتعاش خمشی Fe-O در 593 cm^{-1} و ارتعاش کششی O-H در 2922 cm^{-1} ظاهر شده اند. در طیف FTIR مربوط به $Fe_3O_4@DS$ ارتعاش خمشی Fe-O ضعیف شده است. همچنین



شکل ۳- طیف FTIR نانوذرات آهن اکسید اصلاح شده با دی پدال سیلان.

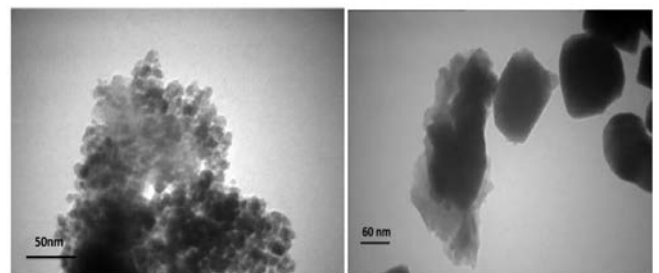
سنتر نانوکامپوزیت های الاستومر پلی یورتان مغناطیسی

نانوکامپوزیت های الاستومر پلی یورتان مغناطیسی به وسیله وارد شدن نانوذرات $Fe_3O_4@DS$ با روش پلیمر شدن درجا سنتز شدند. دی ال و دی ایزوسیانات در مجاورت نانوذرات در مرحله پیش پلیمر، پلیمر شدند. ابتدا مقدار مناسبی از نانوذرات $Fe_3O_4@DS$ (۰/۵٪ وزنی)، در حلال تتراهیدروفوران با همگن ساز فراصوت (برای پراکنش همگن نانوذرات) به مدت ۲۰ min در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. درون راکتور شیشه ای چهاردهانه مجهز به همزن مکانیکی، ورودی نیتروژن، چگالنده، پلی کاپرولاکتون ریخته و دمای حمام روغن روی 60°C تنظیم شد. سپس، نانوذرات پراکنده شده (تحت همزدن شدید و جو نیتروژن) به آن اضافه و دمای حمام روغن روی 90°C تنظیم شد. واکنش پلیمر شدن با اضافه کردن IPDI به مخلوط پلی ال-نانوذرات، زیر جو نیتروژن در 90°C به مدت ۲ h برای تشکیل پیش پلیمر اتفاق افتاد. سپس، بوتان دی ال اضافه شد و واکنش به مدت ۳۰ min ادامه یافت. پلیمر مایع حاصل در قالب تفلون ریخته شد و درون گرم خانه خلأ در دمای 100°C به مدت ۲۴ h قرار گرفت [۶،۷،۱۵].

نتایج و بحث

بررسی شکل شناسی نانوذرات $Fe_3O_4@DS$ با TEM

در شکل ۱، تصویر TEM نانوساختارهای هسته-پوسته $Fe_3O_4@DS$ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشخص است، میانگین اندازه نانوذرات آهن اکسید ۱۰ nm تخمین زده می شود. در حالی که با تشکیل پوسته سیلانی پیرامون هسته مرکزی اندازه ذرات حدود ۲۰ nm برآورد می شود که نمایانگر تشکیل این لایه سیلانی اطراف کره مرکزی است. تضاد نقاط روشن و تاریک نیز مؤید تشکیل نانوساختارهای هسته-پوسته است. همچنین، نانوساختارها هیچ گونه تجمعی ندارند. نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید به طور مستقیم با سیلیکا اتصال دارند و این پیوند باعث تشکیل پوسته سیلیسیم اکسید



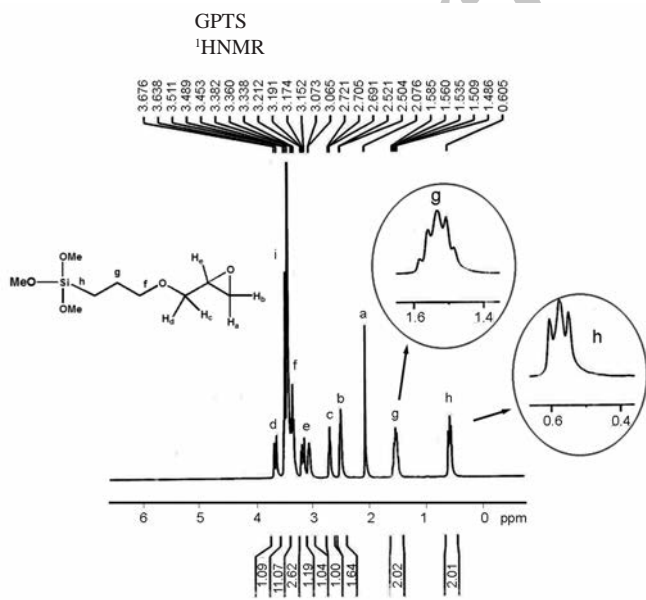
شکل ۱- تصویر SEM نانوساختارهای $Fe_3O_4@DS$

قوی در 3374 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های کششی N-H گروه یورتان است. ارتعاش کششی C-H گروه های CH_2 در 2947 و 2866 cm^{-1} مشاهده می شود. سایر پیک ها شامل 1731 (پیوند C=O گروه یورتان)، 1529 (ارتعاش خمشی N-H)، 1461 (ارتعاش خمشی H-C-H)، 1369 و 1237 (ارتعاش کششی نامتقارن و تقارن C-O پلی ال)، 1102 و 1048 cm^{-1} (ارتعاش کششی نامتقارن و تقارن C-O گروه یورتان) هستند. طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PU}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{DS}/\text{PU}$ پیک های جذبی مشابهی را نشان می دهند که مؤید تشکیل نانوکامپوزیت هاست [7].

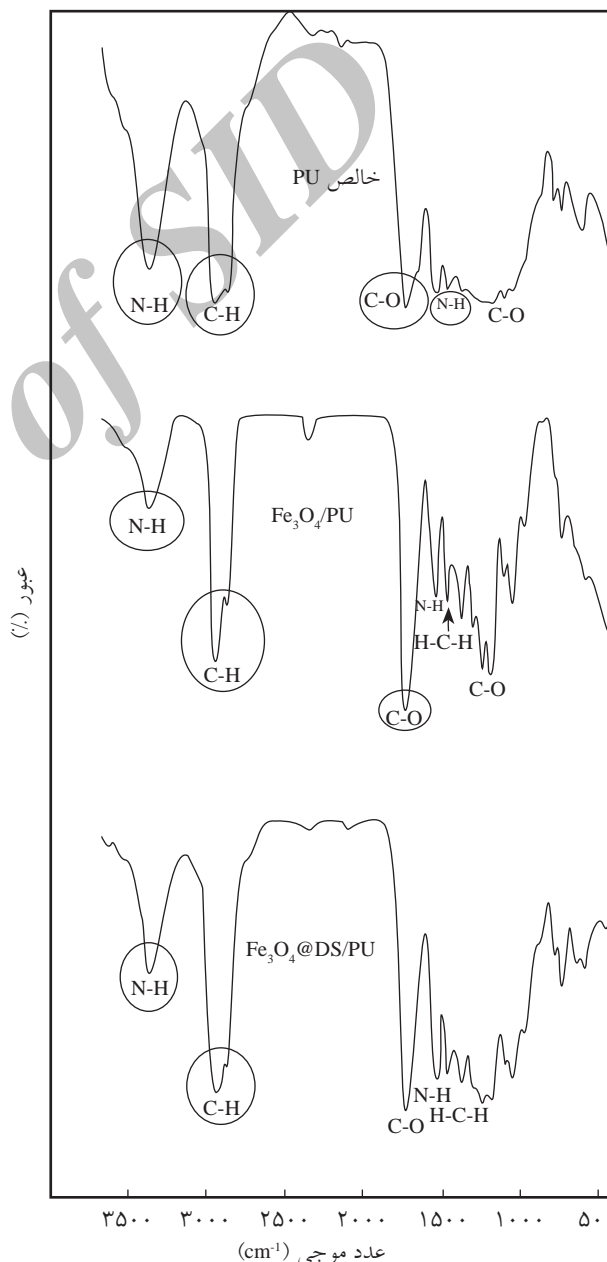
در این طیف، جذب ارتعاشی مربوط به پیوند CH- در ناحیه زیر 3000 cm^{-1} ظاهر شده که نشان دهنده پوشش یافتن سطح نانوذرات با دی پدال سیلان سنتزی است. همچنین در این طیف، ارتعاش کششی نامتقارن و کششی تقارن Si-O-Si در 1151 و 876 cm^{-1} ظاهر شده اند. پیک پهن در ناحیه 3500 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه NH- است. طیف FTIR مربوط به الاستومر پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PU}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{DS}/\text{PU}$ در شکل ۴ نشان داده شده است. در طیف FTIR مربوط به پلی یورتان خالص، پیک جذبی

بررسی طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته دی پدال سیلان

تشکیل پیوند میان APTS و GPTS با طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته بررسی شد. در شکل های ۵ و ۶، طیف های $^1\text{H NMR}$ مربوط به گاما-گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و دی پدال سیلان در حلال دی متیل سولفوکسید (DMSO) نشان داده شده است. پروتون های a، b و c مربوط به پروتون های حلقه اپوکسی است که به ترتیب در نواحی ۲/۵ ppm (d,d) (شایان ذکر است، در این ناحیه پیک مربوط به پروتون a گروه اپوکسی با سیگنال حلال هم پوشانی کرده است)، ۲/۷ ppm (t) (البته در این باره نیز سیگنال ها به شکل d,d است که سه تایی دیده می شود) و ۳/۰۶ ppm (m) ظاهر می شوند. پروتون های d، به یک سه تایی شکافته می شوند (۰/۶ ppm). پروتون های g به یک پنج تایی (۱/۵ ppm) و پروتون های f به یک سه تایی شکافته می شود (۳/۴ ppm). پروتون های c به یک چندتایی



شکل ۵- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط به GPTS.

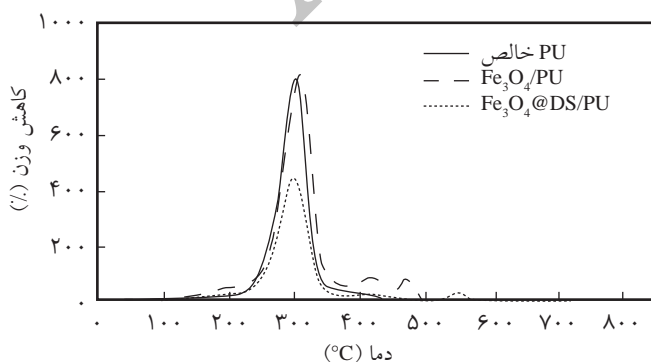


شکل ۴- طیف FTIR الاستومر پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت های مغناطیسی.

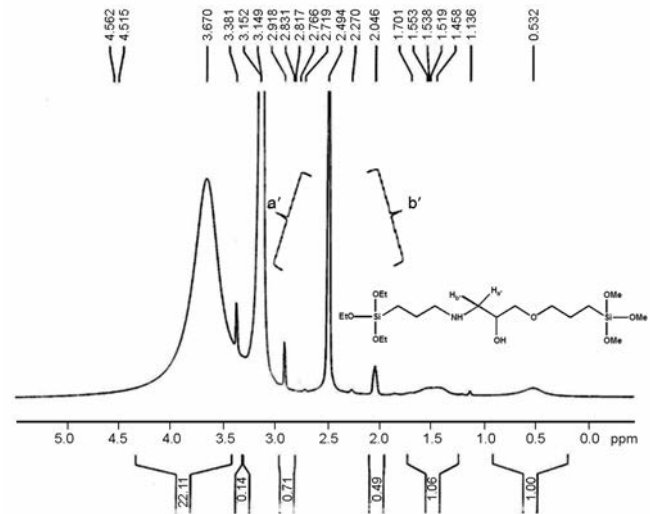
جدول ۱- خواص گرمایی الاستومر پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های آن [۶].

نمونه	$T_{d,50\%}$ (°C)	$T_{d,10\%}$ (°C)	$T_{d,onset}$ (°C)
PU خالص	۲۹۲/۸	۲۵۸/۱	۲۴۵/۳۴
Fe_3O_4/PU	۲۹۹/۵۵	۲۵۵/۷۴	۲۲۲/۳۸
$Fe_3O_4@DS/PU$	۲۹۴/۱۶	۲۵۳/۶۵	۲۳۲/۲۷

است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، کاهش در دمای تخریب اولیه (دمایی که پلیمر شروع به تخریب می‌کند) وجود دارد که معیاری از پایداری گرمایی است. دمای شروع تخریب (T_{onset})، از هنگام تخریب ۵٪ وزنی نمونه فرض می‌شود. برای نانوکامپوزیت Fe_3O_4/PU ، دمای تخریب اولیه از $245/34^{\circ}C$ به $222/38^{\circ}C$ کاهش یافته است، ولی برای نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@DS/PU$ ، از $245/34^{\circ}C$ به $232/27^{\circ}C$ کاهش یافته است که این می‌تواند به دلیل اصلاح سطحی نانوذرات به وسیله دی‌پدال سیلان باشد. کاهش دمای تخریب اولیه، به شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی میان زنجیر پلی یورتان و نانوذرات نسبت داده شد [۸]. دمای تخریب اولیه نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@DS/PU$ بیشتر از نانوکامپوزیت Fe_3O_4/PU است که مربوط به پراکنش و سازگاری بهتر نانوذرات اصلاح سطحی شده ($Fe_3O_4@DS$) با ماتریس پلی یورتان در مقایسه با نانوذرات خالص Fe_3O_4 است [۶]. شکل ۸، منحنی DTG پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی را نشان می‌دهد. در دمای $700^{\circ}C$ (T_{max})، مقدار باقی مانده کربن برای الاستومر پلی یورتان خالص برابر با ۰/۷۲۳٪، برای نانوکامپوزیت Fe_3O_4/PU و $Fe_3O_4@DS/PU$ به ترتیب برابر با ۳/۳۴۴٪ و ۱۱/۲۲۶٪ است. همان‌طور که مشخص است، درصد باقی مانده کربن برای نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@DS/PU$ بیشتر از الاستومر پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت Fe_3O_4/PU بیشتر



شکل ۸- دمانگاشت DTG پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی.

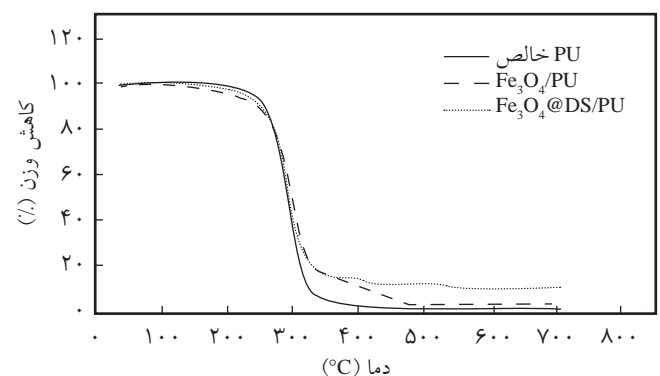


شکل ۶- طیف 1H NMR مربوط به دی‌پدال سیلان.

شکافته شده که به دلیل قدرت تفکیک کم دستگاه به شکل پیکی پهن ظاهر می‌شود. پروتون‌های متوکسی (i) حدود ۳/۵ ppm ظاهر می‌شوند. این پیک‌ها در طیف دی‌پدال سیلان حذف شده و پیک‌های جدیدی در نواحی ۲/۱، ۲/۳، ۲/۷ و ۲/۹ ppm ظاهر می‌شوند که مربوط به پروتون‌های a' و b' هستند. پیک‌های درونی نسبت به پیک‌های بیرونی ضعیف‌ترند (قدرت تفکیک دستگاه کم است).

بررسی مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت‌ها

شکل ۷، دمانگاشت DSC نانوکامپوزیت‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، نانوذرات اصلاح شده $Fe_3O_4@DS$ مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت را افزایش می‌دهند. این افزایش مقاومت گرمایی به دلیل ایجاد پیوندها میان گروه‌های هیدروکسیل $Fe_3O_4@DS$ و گروه هیدروکسیل پلی ال است. خواص گرمایی نمونه‌ها در جدول ۱ آمده



شکل ۷- دمانگاشت DSC پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی.

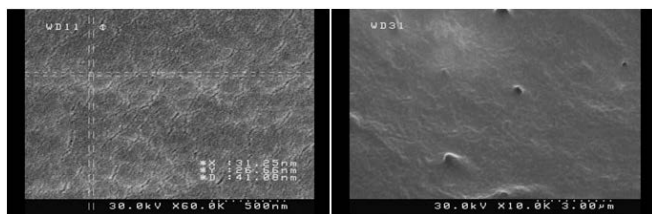
جدول ۲- پارامترهای مغناطیسی برای نانوکامپوزیت های Fe_3O_4/PU و $Fe_3O_4@DS/PU$

Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)	نمونه
۱/۳۴۵۹۱	۰/۱۴	۹۳/۸۳	Fe_3O_4/PU
۱/۵۶۷۵۹	۰/۱	۸۷	$Fe_3O_4@DS/PU$

مغناطیس پذیری اشباع (Ms)، با به کار بردن نانوذرات $Fe_3O_4@DS$ درون ماتریس پلی یورتان نسبت به نانوذرات Fe_3O_4 افزایش یافته و ظاهر منحنی های مغناطیسی نشان می دهد، آن ها دارای خواص ابرپارامغناطیسی هستند (مقادیر Mr و Hc برای نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@DS/PU$ نسبت به نانوکامپوزیت Fe_3O_4/PU کمتر است). مقدار خاصیت مغناطیسی اشباع برای نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@DS/PU$ برابر با ۱/۵۶۷۵۹ و برای نانوکامپوزیت Fe_3O_4/PU برابر با ۱/۳۴۵۹۱ است. به طور کلی، قرار گرفتن پوشش سیلیکایی در اطراف نانوذرات Fe_3O_4 سبب کاهش خواص مغناطیسی می شود، ولی همان طور که گفته شد، مقدار خاصیت مغناطیسی اشباع برای $Fe_3O_4@DS/PU$ افزایش یافته است و این افزایش به اصلاح نانوذرات به وسیله دی پدال سیلان نسبت داده شد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

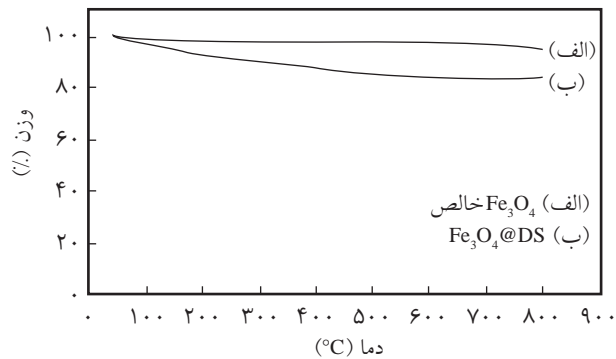
میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، برای بررسی شکل شناسی و اندازه نانوذرات در ماتریس پلی یورتان استفاده می شود. ریزنگارهای SEM، از برش مقطع عرضی نمونه ها در نیتروژن مایع به دست آمد (شکل ۱۱). تصاویر SEM نشان می دهد، نانوذرات $Fe_3O_4@DS$ در نانوکامپوزیت های $Fe_3O_4@DS/PU$ پراکندگی بهتری در مقایسه با نانوذرات خالص Fe_3O_4 در نانوکامپوزیت Fe_3O_4/PU دارند. به طور کلی تصاویر این آزمون نشان داد، نانوذرات اصلاح شده پراکنش بهتر و مقدار تجمع یافتگی کمتری دارند که می توان به سازگاری بهتر نانوذرات اصلاح شده با ماتریس پلی یورتانی پی برد.



(ب)

(الف)

شکل ۱۱- تصاویر SEM نانوکامپوزیت ها: (الف) Fe_3O_4/PU و (ب) $Fe_3O_4@DS/PU$

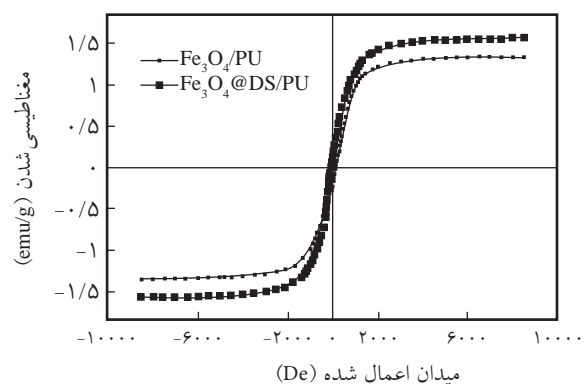


شکل ۹- مقایسه دمانگاشت تجزیه گرماوزن سنجی نانوذرات آهن اکسید خالص و نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با دی پدال سیلان. این موضوع نشان دهنده این است که پایداری گرمایی الاستومر افزایش یافته است.

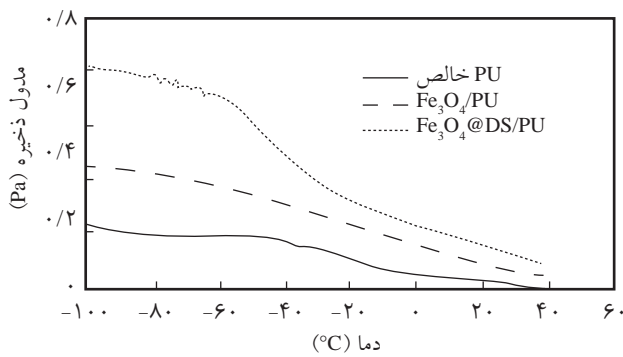
شکل ۹، دمانگاشت تجزیه گرماوزن سنجی نانوذرات آهن اکسید خالص و نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با دی پدال سیلان را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، کاهش وزن نانوذرات خالص در دمای $800^{\circ}C$ حدود ۵٪ است و مقدار وزن باقی مانده برای ترکیب $Fe_3O_4@DS$ برابر ۸۴٪ است. بدین ترتیب، با احتساب کاهش وزن ۵٪ برای نانوذرات خالص آهن اکسید، مقدار گروه آلی پوشش یافته روی سطح نانوذرات حدود ۱۱٪ برآورد شده است.

بررسی مغناطیس سنجی

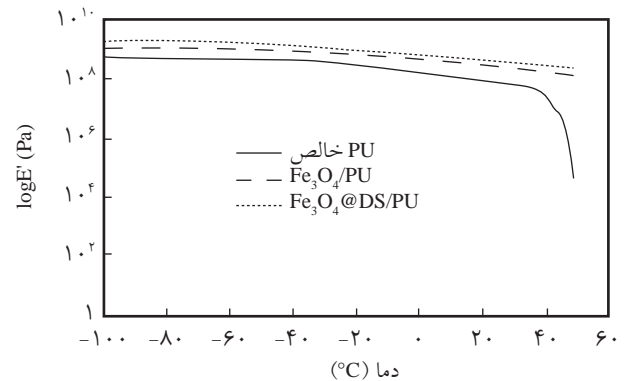
تغییرات خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت های $Fe_3O_4@DS/PU$ و Fe_3O_4/PU با تغییر میدان مغناطیسی اعمال شده در دمای محیط در شکل ۱۰ نشان داده شده است. پارامترهای مغناطیسی استخراج شده از منحنی ها، از جمله خاصیت مغناطیسی اشباع (Ms)، مقدار پسماند یا پایداری مغناطیسی (Mr) و نیروی خنثی کننده یا برگشت دهنده قهری (Hc) در جدول ۲ آمده است. با توجه به منحنی، خاصیت



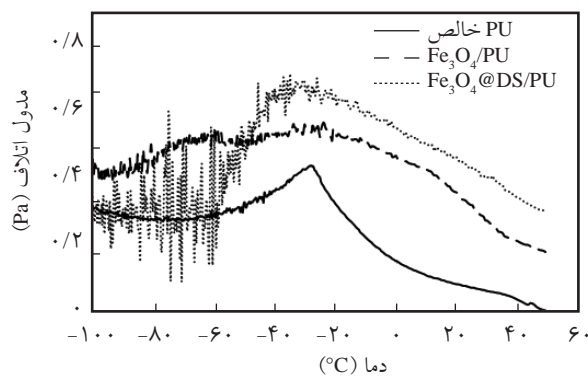
شکل ۱۰- تغییرات خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت های Fe_3O_4/PU و $Fe_3O_4@DS/PU$ با تغییر میدان مغناطیسی اعمال شده در دمای محیط.



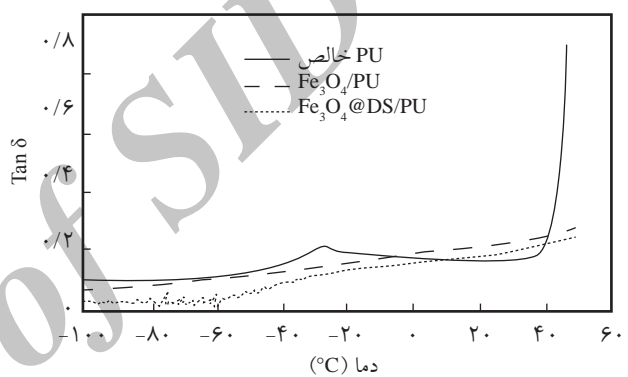
شکل ۱۴- تغییر مدول ذخیره با دما در پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی.



شکل ۱۲- منحنی $\log E'$ پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی.



شکل ۱۵- تغییر مدول اتلاف با دما در پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی.



شکل ۱۳- تغییر $\tan \delta$ با دما در پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی.

تحرك پذیری زنجیرهای پلیمری افزایش می‌یابد. بنابراین، مدول ذخیره کاهش می‌یابد. با پراکنش بهتر نانوذرات، ذرات سخت نانو مانع از تحرک تعداد بیشتری از زنجیرها می‌شود و مدول (مقاومت در برابر تغییر شکل) افزایش می‌یابد. با پراکنش نانوذرات اصلاح شده در ماتریس پلیمری و محصور شدن مولکول‌های پلیمر، زنجیرها مجال برای حرکت نداشته و بدین ترتیب مدول افزایش می‌یابد. افزایش تعداد برهم‌کنش‌های هیدروژنی میان نانوذرات اصلاح شده و پلیمر موجب این رفتار می‌شود. همان‌طور که در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ دیده می‌شود، مدول ذخیره نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@DS/PU$ بیشتر از مدول اتلاف آن است. نتایج نشان می‌دهد، با به‌کاربردن نانوذرات اصلاح شده در ماتریس الاستومر پلی یورتان، مدول ذخیره و مدول اتلاف افزایش یافته، در حالی که ضریب اتلاف کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های الاستومر پلی یورتان مغناطیسی

تجزیه گرمایی دینامیکی- مکانیکی (DMTA)

اثر نانوذرات بر رفتار گرانشان نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آزمون گرمایی دینامیکی- مکانیکی (DMTA) بررسی و مطالعه شد. آزمون‌ها در دمای 100°C تا 100°C در شیوه کششی انجام شد. تغییرات لگاریتم مدول ذخیره ($\log E'$) و $\tan \delta$ به‌عنوان تابعی از دما در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، لگاریتم مدول ذخیره برای نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@DS/PU$ از نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@DS$ و نیز الاستومر پلی یورتان خالص بیشتر است [۱۶]. این مشاهدات به کاهش تحرک زنجیر پلی یورتان به وسیله نانوذرات مربوط است که در نتیجه به دمای بیشتری برای افزایش تحرک زنجیر نیاز است [۶]. شکل‌های ۱۴ و ۱۵، به ترتیب منحنی مدول‌های ذخیره و اتلاف الاستومر پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های حاصل را برحسب دما نشان می‌دهد. مدول ذخیره مربوط به خواص کشسانی سامانه است. به بیان دیگر، مدول‌های ذخیره و اتلاف به ترتیب به خاصیت کشسانی و گرانش نمونه‌ها مربوط است. مدول اتلاف کمیتی است که نشان‌دهنده اتلاف انرژی به شکل گرما هنگام تغییر شکل یافتن ماده است. با افزایش دما

نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@DS/PU$ از نانوکامپوزیت Fe_3O_4/PU و نیز الاستومر پلی یورتان خالص بیشتر است. طبق نتایج، با به کار بردن نانوذرات اصلاح شده در ماتریس الاستومر پلی یورتان، مدول ذخیره افزایش می یابد که مربوط به پراکنش بهتر نانوذرات اصلاح سطحی شده ($Fe_3O_4@DS$)، با ماتریس پلی یورتان است. بررسی خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت ها خاصیت ابرپارامغناطیسی نمونه ها را تأیید کرد. به طور کلی می توان نتیجه گرفت، با به کار بردن نانوذرات اصلاح شده با دی پدال سیلان در ماتریس پلی یورتان، خواص مغناطیسی، گرمایی و مکانیکی الاستومر پلی یورتان بهبود یافت و نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@DS/PU$ نسبت به نانوکامپوزیت Fe_3O_4/PU ، بیشترین مقادیر پایداری گرمایی، $LogE'$ و Ms را دارد.

مراجع

- Zia K.M., Barikani M., Bhatti I., Zuber M., and Bhatti H.N., Synthesis and Thermomechanical Characterization of Polyurethane Elastomers Extended with α,ω -Alkane Diols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1840-1849, 2008.
- Daemi H. and Barikani M., Future Progresses of Polyacetylene Based Conductive Polyurethanes, *Iran. Chem. Eng. J.*, **12**, 63-73, 2014.
- Waletzko R.S., Korley L.T.J., Pate B.D., Thomas E.L., and Hammond P.T., Role of Increased Crystallinity in Deformation-induced Structure of Segmented Thermoplastic Polyurethane Elastomers with PEO and PEO-PPO-PEO Soft Segments and HDI Hard Segments, *Macromolecules*, **42**, 2041-2053, 2009.
- Zhou L., Li G., An T., and Li Y., Synthesis and Characterization of Novel Magnetic Fe_3O_4 /Polyurethane Foam Composite Applied to the Carrier of Immobilized Microorganisms for Wastewater Treatment, *Res. Chem. Intermed.*, **36**, 277-288, 2010.
- Kim D.K., Zhang Y., Voit W., Rao K.V., and Muhammed M., Synthesis and Characterization of Surfactant-Coated Superparamagnetic Monodispersed Iron Oxide Nanoparticles, *J. Magn. Mater.*, **225**, 30-36, 2001.
- Mohammadi A., Barikani M., and Barmar M., Effect of Surface Modification of Fe_3O_4 Nanoparticles on Thermal and Mechanical Properties of Magnetic Polyurethane Elastomer Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **48**, 7493-7502, 2013.
- Mohammadi A., Barikani M., and Barmar M., Effect of Poly-
ol Structure on the Properties of the Resultant Magnetic Polyurethane Elastomer Nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 978-985, 2013.
- Ashjari M., Mahdavian A.R., Ebrahimi N.G., and Mosleh Y., Efficient Dispersion of Magnetite Nanoparticles in the Polyurethane Matrix Through Solution Mixing and Investigation of the Nanocomposite Properties, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **20**, 213-219, 2010.
- Alavi Nikje M.M., Mazaheri Tehrani Z., Bagheri Garmarudi A., and Haghshenas M., Chemical Treatment of Silica Nanoparticles by Diethanolamine and γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane and Application of Modified Nanoparticles in Epoxy-Based Composites, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **48**, 891-896, 2009.
- Alavi Nikje M.M. and Mazaheri Tehrani Z., Novel Modified Nanosilica-based on Synthesized Dipodal Silane and Its Effects on the Physical Properties of Rigid Polyurethane Foams, *Des. Monom. Polym.*, **13**, 249-260, 2010.
- Alavi Nikje M.M. and Bagheri Garmarudi A., Application of SiO_2 Nanoparticles for Thermophysical Improvement of Integral Skin Polyurethane Elastomers, *Adv. Compos. Mater.*, **20**, 79-89, 2011.
- Alavi Nikje M.M., Farahmand Nejad M.A., Shabani K., and Haghshenas M., Preparation of Magnetic Polyurethane Rigid Foam Nanocomposites, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 903-909, 2013.
- Barmar M., Barikani M., and Fereidoonnia M., Comparison be-

- tween Properties of Polyurethane Nanocomposites Prepared by Two Different Methods, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **21**, 471-476, 2009.
14. Honarkar H. and Barikani M., Nanoclay Dispersion and Its Effect on Properties of Waterborne Polyurethanes., *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 393-401, 2014.
15. Barikani M. and Hepburn C., Isocyanurate Crosslinking as a Means of Producing Thermally Stable Polyurethane Elastomers, *Cell. Polym.*, **5**, 169-185, 1986.
16. Menard K.P., *Dynamic Mechanical Analysis*, CRC, Boca Raton, 1999.

Archive of SID