



## واکنش‌های تراکمی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان - امید نشأت گرفته از سطح سیلیکا

الهه قره‌خانی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه شیمی، ساوه، ایران  
e.gharekhani@iau-saveh.ac.ir

### چکیده

افزایش پایداری گرمایی پلی‌یورتان‌ها (PUs) به خاطر خواص عالی مکانیکی و فیزیکی خوبی که دارند بر توسعه کاربردهایشان خواهد افزود. در این تحقیق اصلاح ساختار شیمیایی، با وارد کردن گروه ایمیدی در ساختار زنجیر افزاینده، و افزودن هم‌زمان برخی نانوذرات باعث ارتقاء مقاومت گرمایی ترکیب نانوکامپوزیت پلی‌یورتان سیلیکا حاصله می‌شود. در ابتدا، دی‌آل حاوی گروه امید به عنوان یک مونومر ساخته شد. پیش‌ساز نانو ذرات سیلیکا (TEOS) در روش سل-ژل برای شروع یک پلی‌مریزاسیون خاص که نشأت گرفته از سطح نانوذره باشند، مورد استفاده قرار گرفت. محلول دی‌ایزوسیانات، مایع یونی و  $\text{SiO}_2$  در یک بالن در حمام سونیک مخلوط شدند. پلی‌یورتان اطراف نانوذره سیلیکا در یک واکنش بسپارش بین مقادیر مختلف دی‌آل‌ها و دی‌ایزوسیانات‌ها به صورت هسته-پوسته تشکیل شدند. پایداری گرمایی کامپوزیت حاصله چندین برابر پلی‌یورتان‌های مربوطه می‌باشند بدون این که کاهش قابل ملاحظه‌ای در خواص مکانیکی آن‌ها ایجاد شود. طبیعت آلی - معدنی مایع یونی باعث توزیع مناسب نانوذرات در پلی‌یورتان می‌شود. نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان/سیلیکا مقاومت گرمایی قابل ملاحظه‌ای را از خود نشان دادند. خصوصیات آن‌ها توسط تکنیک‌های مرسوم SEM, TEM, TGA, و DSC مورد بررسی قرار گرفتند.

**کلیدواژه:** نانوکامپوزیت، پلی‌یورتان، هسته-پوسته، بسپارش تراکمی نشأت گرفته از سطح

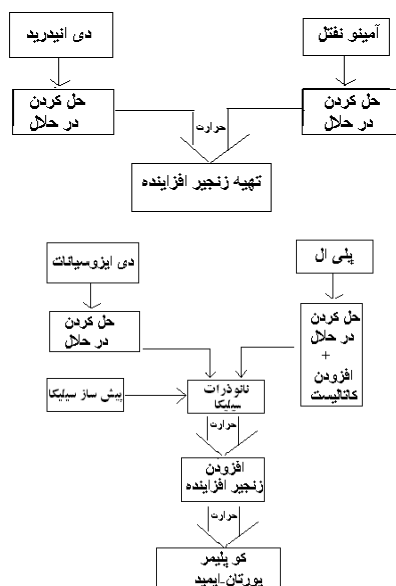
## مقدمه

پلی یورتان‌ها مجموعه نسبتاً جدیدی از پلی‌مرها را شامل می‌شوند که خواص بسیار متنوعی داشته و طیف وسیعی از کاربردهای تجاری را تشکیل می‌دهند. طی ۳۰ سال گذشته مصرف آن‌ها در تهیه اسفنج‌ها، الیاف مصنوعی، روکش‌ها، رنگ‌ها، چسب‌ها و الاستومرها به سرعت افزایش یافته است. تنها نقطه ضعف این پلی‌مرها عدم مقاومت گرمایی برای مدت زمان زیاد در دماهای بیش‌تر از  $90^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. خواص مطلوبی را که یک پلی‌مر باید در دماهای بالا داشته باشد به‌طور خلاصه حفظ خواص مکانیکی و داشتن نقطه ذوب و نرمی بالا، مقاومت زیاد در مقابل گسیختگی گرمایی، مقاومت زیاد در مقابل اثرات شیمیایی مثل اکسایش و هیدرولیز می‌باشند. ساده‌ترین روش افزایش پایداری گرمایی، شامل انتخاب گروهی از مواد است که پیوندهای قوی شیمیایی دارند و در نتیجه موادی که دارای ساختار متراکم و هم‌بست هستند در این گروه قرار می‌گیرند [۱ و ۳].

با تهیه نانوکامپوزیت پلی یورتان خاک رس برای اولین بار در سال ۱۹۹۸ تاکنون مطالعات زیادی توسط محققین انجام و روش‌های مختلفی جهت تهیه این نانوکامپوزیت‌ها ارائه شده است. باریکانی و همکاران [۲] الاستومر پایدار گرمایی و زیست تخریب‌پذیر پلی یورتان با درصدهای مختلف پلی‌مر طبیعی کیتین (به عنوان افزایش‌دهنده)، را سنتز کردند. نانوذرات سیلیکا، از بین کلیه نانوذرات موجود یکی از نانوذراتی است که از پایداری گرمایی بسیار مطلوبی برخوردار می‌باشد و در این تحقیق در تهیه ساخت نانوکامپوزیت پلی یورتان/سیلیکا از آن استفاده شده است.

## بخش تجربی

الف) تهیه زنجیرافزاینده  
 $0.2$  مول آمینو- نفتل در  $6\text{ ml}$  حلال DMF خشک کاملاً حل می‌گردد و در حمام آب سرد  $5^{\circ}\text{C}$  قرار می‌گیرد. سپس معادل  $0.1$  مول دی‌انیدرید (PMDA) خالص در  $10\text{ ml}$  حلال DMF خشک حل نموده داخل قیف چکاننده قطره قطره طی  $30$  دقیقه به محتویات بالن اضافه می‌گردد. سپس بعد از طی  $2$  ساعت،  $12\text{ ml}$  تولوئن به بالن افزوده و به مدت  $5$  ساعت در درون حمام روغن  $110^{\circ}\text{C}$  واکنش کامل می‌شود.



شکل ۱- طرح شماتیک تهیه زنجیر افزاینده و طرح شماتیک تهیه نانوکامپوزیت‌های سیلیکا / یورتان

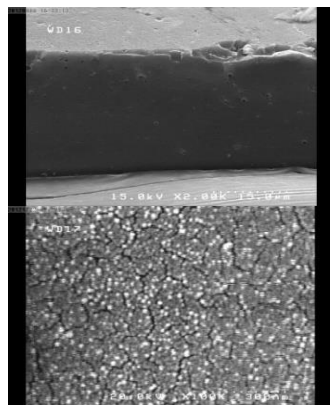
ب) تهیه نانوکامپوزیت‌های سیلیکا/ پلی یورتان-ایمیدی  
 در این مرحله پیش پلی‌مر با زنجیر افزاینده دی الی با وزن مولکولی کم جذب نانوذرات سیلیکا شده و پس از واکنش پلی یورتان نهایی با وزن مولکولی نسبتاً بالا تولید می‌شود. ابتدا یک مول پلی‌اترپلی‌ال عاری از رطوبت و مقدار مناسبی DMAC افزوده می‌شود به‌طوری که محلولی با  $25\%$  وزنی

پلی‌ال، حاصل گردد. نانوذرات سیلیکا با مقدار مشخصی در حالی که محلول هم‌زده شده و به مدت ۲ ساعت در حمام سونیک قرار داده می‌شود به خوبی در محلول پخش می‌گردد. سپس دمای آن توسط حمام روغن تا  $85^{\circ}\text{C}$  افزایش داده می‌شود و به سیستم ۴ قطره کاتالیزور دی‌بوتیل‌قلع‌دی‌لورات اضافه می‌گردد. آن‌گاه، یک محلول ۲۵٪ وزنی حاوی ۲ مول MDI خالص در حلال خشک DMAC تهیه نموده و به مخلوط اضافه می‌شود. پس از حدود ۱/۵ ساعت و رسیدن غلظت ایزوسیانات به ۵۰٪ مقدار اولیه‌اش، محلولی ۲۵-۱۵٪ وزنی از زنجیر افزایشنده در حلال خشک DMAC تهیه و به وسیله قیف چکاننده طی ۳۰ دقیقه، قطره قطره به سیستم افزوده می‌شود سپس حدود ۲۰ ساعت محتویات راکتور هم‌زده می‌شود تا واکنش رشد تکمیل گردد.

### یافته‌ها

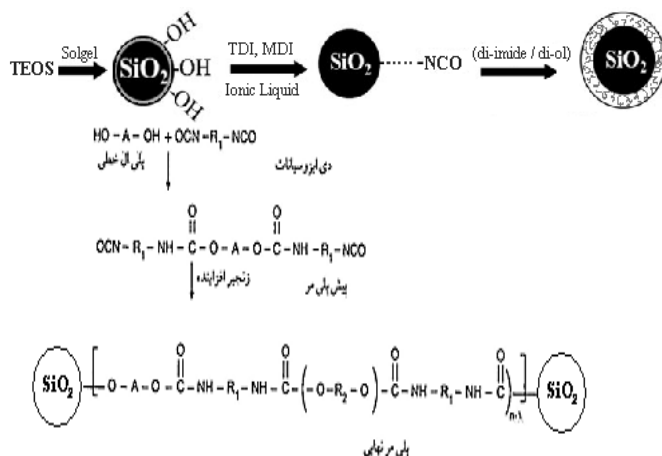
ساختمان نانوکامپوزیت‌ها با روش تفرق اشعه X در زاویه باز (WAXD) مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که قابل مشاهده می‌باشد، با افزایش ضخامت لایه پلی‌یورتان در اطراف هسته سیلیکا، پیک‌های تیزتری در نواحی  $2\theta = 20^{\circ}$  ظاهر می‌شوند.

از تکنیک‌های HNMR نیز برای شناسایی و بررسی ساختار ترکیبات آلی مواد حدواسط با بررسی میدان‌های شیمیایی هر پیک و شدت انتگرالی آن‌ها و از اسپکتروسکوپی FT-IR برای بررسی میزان کاهش شدت پیک‌های هر گروه عاملی با کاهش مقدار پلی‌مر در نانوکامپوزیت‌ها استفاده گردیدند. همین‌طور خواص فیزیکی و مورفولوژی نانوذرات توسط میکروسکوپ الکترونی SEM مورد توجه قرار گرفتند.



شکل ۳- عکس‌های SEM برش عرضی از پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیت سیلیکا / پلی یورتان

پایداری گرمایی پلی ایمید-یورتان/ سیلیکا با درصد وزنی‌های مختلف از سیلیکا و پلی یورتان مربوطه با هم‌دیگر مقایسه شدند. پلی یورتان در مقایسه با پلی یورتان-ایمید



شکل ۲- پلی مریزاسیون نشأت گرفته از سطح برای سنتز کامپوزیت‌های پلی(یورتان-ایمید)/ سیلیکا

پیش‌پلیمرهای مختلف، کوپلی‌مرهای یورتان-ایمید در اطراف نانوذرات سیلیکا تهیه شدند و مورد شناسایی قرار گرفتند. خواص آن‌ها از جمله مقاومت گرمایی مورد بررسی قرار گرفت و در مقایسه با پلی‌یورتان‌های معمول، افزایش مقاومت گرمایی قابل توجهی ملاحظه گردید.

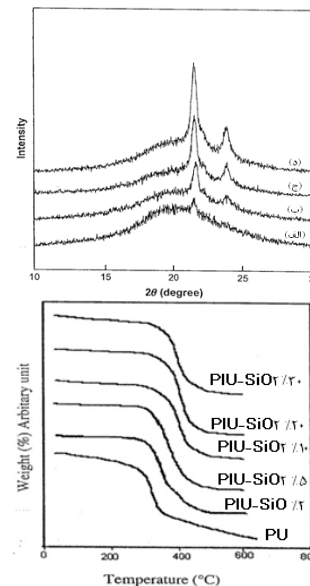
### تشکر و قدردانی

لازم است بدین وسیله از بخش پژوهش دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه که این کار تحقیقاتی مربوط به بخشی از طرح پژوهشی انجام شده در آن دانشگاه و مورد حمایت آن‌ها می‌باشد، تشکر نمایم و همین‌طور سپاس‌گزار آقای دکتر شهرام مهدی پور عطایی برای حمایت‌های بی‌دریغ‌شان هستیم.

### مراجع

- 1-Cassidy P. E, Thermally Stable Polymers. New York:Marcel Dekker,Ch,1. (1980).
- 2- Barikani M, Polyurethane chemistry property Application and ageing, Iran Polym and Petro (2005).
- 3- Bakhshi H, Yeganeh H, Mehdipour-Ataei S, Synthesis and evaluation of antibacterial polyurethane coatings made from soybean oil functionalized with dimethylphenylammonium iodide and hydroxyl groups, 2013, *J Biomed Mater Res A*. 101(6), 1599-611.

مربوطه از مقاومت گرمایی کم‌تری برخوردار بود. هرچه قدر که بر مقدار نانوذرات سیلیکا در کامپوزیت اضافه می‌شود، کلیه پارامترهای گرمایی نیز افزایش می‌یابند.



شکل ۴- نمودارهای SiO<sub>2</sub>-PUWAXD افزایش مقادیر مختلف پلی‌یورتان در اطراف هسته نانوذرات سیلیکا از نمودار (الف) تا نمودار (د) و نمودارهای TGA نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان / سیلیکا با درصد‌های مختلف سیلیکا

### بحث و نتیجه‌گیری

مهم‌ترین ضعف پلی‌یورتان‌ها پایین بودن مقاومت گرمایی در صنایع مورد کاربردشان است. از این رو، ساخت کوپلی‌مرهای یورتان-ایمیدی گرما مقاوم و بررسی میزان افزایش مقاومت گرمایی در مقایسه با پلی‌یورتان‌های مرسوم به منظور گسترش دامنه کاربرد پلی‌یورتان‌ها در صنایع مختلف، مدنظر قرار گرفته است. ابتدا زنجیر افزاینده جدیدی از واکنش دی‌انیدرید با یک ترکیب آمینی تهیه شد. پیش‌پلی‌مرهای پلی‌یورتانی مختلف از واکنش‌های پلی‌تراکمی دی‌ایزوسیانات با پلی‌اتر پلی‌ال تهیه شدند. سپس از واکنش زنجیر افزاینده با