

## سنتز نانو کامپوزیت های فوم نرم پلی یورتان مغناطیسی

میر محمد علوی نیکجه\*، راضیه قویدل کلیشمی، راحله اکبر و مریم وکیلی

دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، قزوین، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۴/۲۲

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۳/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۰۵

### چکیده:

در این تحقیق نحوه سنتز نانو کامپوزیت های فوم نرم پلی یورتان مغناطیسی گزارش شده است. نانو کامپوزیت های پلی یورتانی مغناطیسی در مواردی نظیر تهیه فوم های قابل اتصال به فلزات، بدون به کارگیری چسب در ساخت دکوراسیون منازل، مراکز تجاری و نیز در تولید قطعات صنعتی مورد استفاده قرار می گیرد. فوم های نرم معمولاً خواص حرارتی ضعیفی دارند. هدف این پژوهش تهیه نانو کامپوزیت مگنتیک بر پایه پلی یورتان و بهبود خواص مورفولوژی و حرارتی آن می باشد. در این مطالعه نانو ذرات اکسید آهن به روش هم رسوبی سنتز شد و سپس برای بهبود عملکرد نانو ذرات و افزایش واکنش پذیری بین نانو ذرات مغناطیسی و ماتریس پلیمری، اصلاح سطح آنها با دای پدال سیلان انجام شد. در مرحله دوم به منظور تهیه نانو کامپوزیت فوم نرم به روش درجا، نانوذرات هسته پوسته تا ۳٪ وزنی به فوم های نرم پلی یورتان افزوده شد. خواص حرارتی، مغناطیسی و مورفولوژی فوم های نرم پلی یورتان مغناطیس شده و فوم های نرم خالص به منظور بررسی اثر افزودن نانوذرات در ساختار فوم بررسی شدند. اصلاح سطحی نانوذرات اکسید آهن به وسیله تصاویر گرفته شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری تأیید شد و نتایج نشان داد که اصلاح سطح نانوذرات منجر به افزایش چگالی سلول و کاهش اندازه سلول می شود. محصولات بدست آمده توسط طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد آنالیز قرار گرفتند. تجزیه وزن سنجی گرمایی نمونه ها بهبود خواص حرارتی فوم های نرم پلی یورتان را تأیید کردند.

واژگان کلیدی: نانو کامپوزیت، فوم نرم پلی یورتان، اکسید آهن، اصلاح سطحی نانو ذرات، دای پدال سیلان

### ۱- مقدمه

پلی یورتان ها کاربرد گسترده ای در صنایع مختلف به خصوص خودرو سازی دارند [۱، ۲]. در بررسی کلی مواد اولیه تولید فوم پلی یورتان، میتوان از اجزای مختلف پلی ال، ایزوسیانات، عامل پف زا، عامل کاهش دهنده کشش سطحی، کاتالیزور و افزایشنده زنجیرها و ترکیبات آلی فلزی، سایر افزودنی ها نام برد. فوم های پلی یورتانی را می توان به وسیله ساخت همزمان یک پلی یورتان و یک گاز به دست آورد. اگر این فرایند ها به طور صحیحی با یکدیگر هماهنگ شوند در هنگام تشکیل پلیمر حباب های گاز به درون آن وارد می شوند و باعث اسفنجی شدن آن می گردند. پلی یورتان های اسفنجی به صورت های انعطاف پذیر و سخت می باشند. معمولاً از نظر ساختاری فوم های نرم پلی اورتان فوم هایی با سلول باز هستند که هوا به راحتی از داخل آن ها عبور می کند و فوم های سخت سلول بسته اند [۳]. در ساخت پلی یورتان های اسفنجی انعطاف پذیر دو

واکنش اصلی بطور همزمان انجام می گیرد. واکنش اول واکنش ژلی شدن<sup>۱</sup> نام دارد [۴] و واکنش دوم که واکنش دمیدن<sup>۲</sup> نام دارد باعث به وجود آمدن عامل مولد کف می گردد که این عامل دی اکسید کربن است [۵]. وقتی که اجزای فرمولاسیون فوم با یکدیگر اختلاط یافتند، واکنش های شیمیایی به طور همزمان شروع می شود. پس از گذشت زمان اندکی، رنگ سیستم در حال واکنش کدر می شود. در این مرحله تشکیل حباب های گاز با چشم قابل مشاهده است. به این فاصله زمانی که از شروع اختلاط آغاز می گردد، زمان کرم شدن<sup>۳</sup> گفته می شود. در این مرحله سطح مایع تغییر رنگ می دهد و معمولاً به خاطر اشباع شدن محلول با حباب های گازی، رنگ روشن تری به خود می گیرد. در این شرایط، ابتدا گازهای تولید شده در سیستم مایع حل شده، وقتی که به حد اشباع رسیدند، هسته های اولیه را تشکیل می دهند [۴].

پرکننده های با ابعاد نانو را به سه گروه طبقه بندی می کنیم الف) الیاف یا پرکننده های لوله ای شکل که قطر آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر و حداقل طول به عرض آنها ۱۰۰ است. ب) نانوپرکننده های صفحه ای شکل مانند نانو ذرات خاک رس، مواد لایه ای هستند که اغلب ضخامتی حدود ۱ نانومتر دارند ولی نسبت شکلی آنها در دو بعد دیگر حداقل ۲۵ است. ج) نانو پرکننده های سه بعدی مانند نانو ذرات نقره که ذرات تقریباً هم محور هستند که بزرگ ترین آنها کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر است [۵].

به گزارش علوی و همکاران، به کار گیری نانو ذرات سه بعدی و کروی  $Fe_3O_4@SiO_2$  در فوم های سخت پلی یورتانی موجب بهبود مقاومت حرارتی و مدول ذخیره شده است [۶]. در پژوهشی دیگر جهانمردی و همکاران نانو رس اصلاح شده به روش شیمیایی در فوم های نرم پلی یورتانی را جهت بهبود استحکام کششی و مورفولوژی سلولی به کار برده اند [۷]. لاتوینو و همکاران، اثر دو نوع پرکننده  $CaCO_3$  و دولومیت را در دو اندازه میکرو و نانو در فوم های نرم پلی یورتان بررسی و خواص مکانیکی فوم ها را مقایسه کرده اند [۸].

اثر ارگانو کلی<sup>۴</sup> های مختلف در سایز نانو خواص ترمومکانیکی و مورفولوژی فوم های پلی یورتان توسط چنگ و آن بررسی شده است. افزایش میزان کافی از ارگانو کلی و پخش همگن آن پایداری حرارتی و خواص مکانیکی فوم را بهبود بخشید [۹]. در مطالعه ای دیگر که توسط جاونی و همکاران انجام شد از نانو سیلیکا به عنوان پرکننده در فوم های نرم پلی یورتان استفاده

<sup>1</sup> Gelling reaction

<sup>2</sup> Blowing reaction

<sup>3</sup> Cream time

<sup>4</sup> Organo clays

شد. به دلیل اینکه نانو ذرات سیلیکا به عنوان اتصال دهنده عرضی مدول بخش نرم در ماتریس پلی یورتان را افزایش داده و موجب افزایش سختی و مقاومت فشاری<sup>۱</sup> و کاهش انعطاف پذیری برگشتی<sup>۲</sup> می شود [۱۰].

## ۲- روش تجربی:

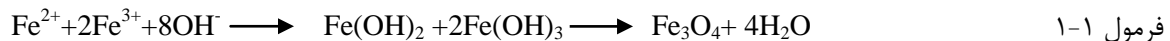
### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه های مورد استفاده:

نمک (99%)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  و نمک (99.7%)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ، دی متیل سولفوکسید، استیک اسید و اتانول ساخت شرکت Merck و آب دو بار تقطیر برای تهیه نانوذرات اکسید آهن مورد نظر مورد استفاده قرار گرفتند. پلی اتر پلی ال (Daltoflex EC 20240)، دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI, Suprasec 2027)، حاوی افزودنی های مورد نیاز و آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) و گاما گلايسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTS) ساخت شرکت Merck برای ساخت دای پدال سیلان به کار رفتند.

اندازه ذرات و مورفولوژی نانو ذرات اکسید آهن به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)<sup>۳</sup> با مشخصات (Zeiss EM10C - 80 KV, Germany) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تایید ساختار نمونه ها به وسیله دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)<sup>۴</sup> با مشخصات (BRUKER, Tensor 27, Germany) به دست آمد. نمونه ها تحت اتمسفر نیتروژن - اکسیژن در محدوده دمایی ۳۵ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت حرارت دهی ۷/۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه مورد آنالیز تجزیه وزن سنجی حرارتی (TGA)<sup>۵</sup> با مشخصات (Perkin Elmer Pyris Diamond, Japan) قرار گرفتند.

### ۲-۲- سنتز نانو ذرات اکسید آهن به روش هم رسوبی

یکی از ساده ترین و سبز ترین روش های آماده سازی نانو ذرات اکسید آهن، روش هم رسوبی می باشد. که ناشی از رسوب همزمان یون های فرو و فریک در حضور یون هیدروکسید مطابق واکنش زیر می باشد.



۵/۲ گرم  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (۰/۰۹ مول) و ۲/۵۱ گرم  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (۰/۰۴۵ مول) وزن شده و در بالون سه دهانه ریخته

شد.

<sup>1</sup> Compression Strength

<sup>2</sup> rebound resilience

<sup>3</sup> TEM

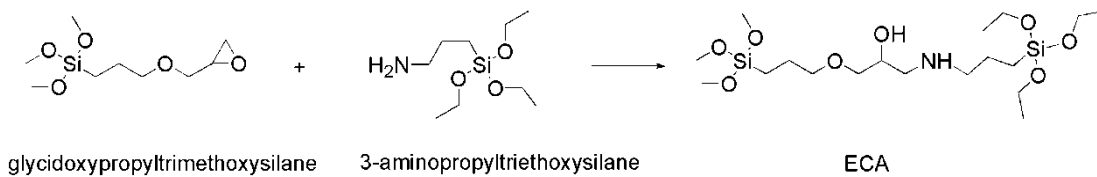
<sup>4</sup> FT-IR

<sup>5</sup> Thermogravimetric analysis

۰/۸۵ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ به آن اضافه شد. ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۱/۵ مولار NaOH، قطره قطره به محلول قبلی اضافه شد. محلول ساخته شده به مدت دو ساعت در دستگاه اولتراسونیک، در دمای ۸۰ درجه با همزن مغناطیسی هم زده شد. نانو ذرات مغناطیسی حاصل شده به وسیله آهنربا جداسازی شده و پس از شستشو و سانتریفیوژ کردن، در آن خلأ در دمای ۶۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند [۱۱].

### ۳-۲- سنتز دای پدال سیلان (ECA)

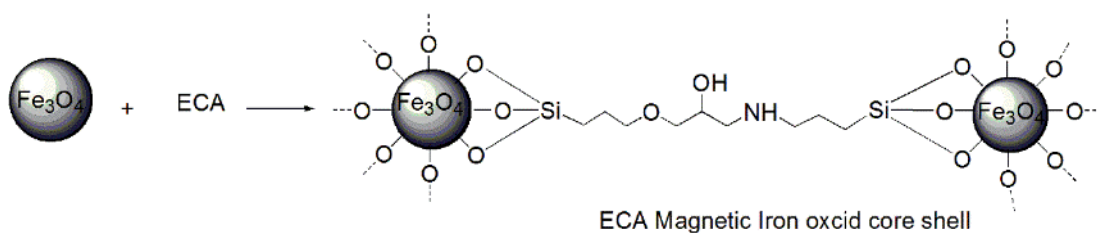
در ابتدا گاما - گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTS) و آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) در نسبت مولی ۱ به ۱ در حلال دی متیل سولفوکسید (DMSO) با هم مخلوط شده و تحت شرایط رفلکس در دمای ۶۰ °C به مدت ۱۰ ساعت قرار گرفتند. در شرایط رفلکس به دلیل وجود کندانسور، از خروج حلال در طول واکنش جلوگیری می شود. در طی انجام این واکنش، حلقه اپوکسی GPTS تحت حمله گروه آمین APTS قرار گرفته و دای پدال سیلان با ساختار زیر (شکل ۱) حاصل می شود. تشکیل این ساختار توسط طیف <sup>1</sup>H-NMR تأیید می شود [۱۲].



شکل ۱. واکنش تشکیل دای پدال سیلان سنتزی

### ۴-۲- اصلاح شیمیایی سطح نانو ذرات اکسید آهن با دای پدال سیلان سنتزی ( $Fe_3O_4@ECA$ )

به دلیل فعال شدن سطح نانو ذرات اکسید آهن، ۲۰۰ میلی گرم نانو ذرات تهیه شده، در ۲۴۰ میلی لیتر مخلوط آب دو بار تقطیر و اتانول (با نسبت ۱ به ۵) در حمام اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد پخش شدند. با افزودن ۴ میلی لیتر استیک اسید به این مخلوط pH به ۴ رسید. سپس ۴ میلی لیتر دای پدال سنتزی به صورت قطره ای به آن اضافه شد. مخلوط به مدت ۴ ساعت با همزن مکانیکی هم زده شد. پس از جداسازی حلال و دو مرتبه شستشو با آب دو بار تقطیر، محصول در آن در دمای ۴۵ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [۶]. در شکل ۲ ساختار شماتیکی اصلاح سطحی نانو ذرات اکسید آهن نشان داده شده است.



شکل ۲. ساختار شماتیکی اصلاح سطحی نانو ذرات اکسید آهن

## ۲-۵- تهیه نانوکامپوزیت های فوم نرم پلی یورتانی حاوی نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با دای پدال

### سیلان

ابتدا نانو ذرات هسته - پوسته اکسید آهن سنتز شده در مرحله قبل با درصد های وزنی ( ۰/۵ ، ۱ ، ۱/۵ ، ۲ ، ۲/۵ ، ۳ ) در ماتریس پلی ال که به مقدار ۱۰ گرم وزن شده بودند پخش شده و ۳ دقیقه با همزن مکانیکی به سرعت هم زده شدند و سپس ۴ دقیقه تحت امواج التراسونیک قرار گرفت. دی فنیل متان دی ایزو سیانات به مقدار ۶ گرم به مخلوط اضافه شد [۱۱]. اولین مرحله اختلاط گرمی شدن می باشد که رنگ مخلوط کدر شده و با ادامه هم زدن، حباب هایی در ظرف واکنش ایجاد می شود. بعد از خروج حباب ها که حاصل آزاد شدن گاز دی اکسید کربن می باشد هم زدن را متوقف کرده و اجازه می دهیم واکنش بالا آمدن فوم اتفاق بیافتد. جهت کامل شدن مراحل پخت، قالب ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت. فوم شاهد هم به همین صورت ولی بدون حضور نانو ذرات تهیه شد. با استفاده از تکنیک <sup>1</sup>ATR برهم کنش قوی نانو ذرات با ماتریس پلیمری و ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه های عاملی یورتان و گروه آمینی پوسته سیلیکای نانو ذره نشان داده شد.

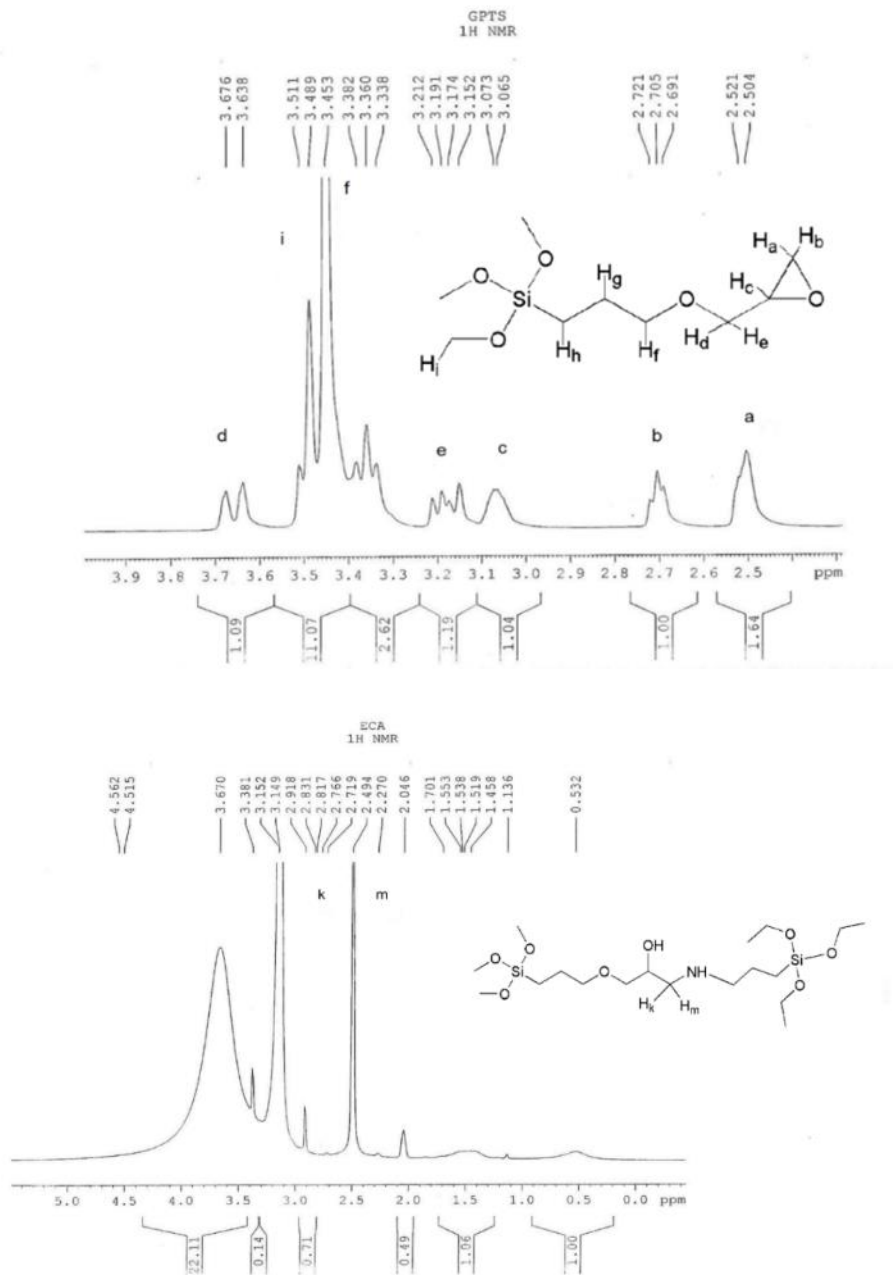
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی ماهیت دای پدال سیلان

#### ۳-۱-۱- بررسی طیف <sup>1</sup>HNMR دای پدال سیلان

شکل ۳ طیف های <sup>1</sup>HNMR گاما گلاسیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و دای پدال سیلان سنتزی را در حلال دی متیل سولفوکسید نشان می دهد. حلقه اپوکسی در سه ناحیه ۲/۵ ppm (t) و ۲/۷ ppm (m) و ۳/۰۵ ppm می باشد. در ساختار ECA که حلقه اپوکسی توسط گروه آمین باز شده است پروتون ها پیام هایی را ۲ ppm و ۲/۵ ppm و ۲/۸ ppm و ۳/۲۵ ppm نشان می دهند که مربوط به پروتون های دیاستروپیک M و K می باشد [۱۲].

<sup>1</sup> Attenuated total reflectance



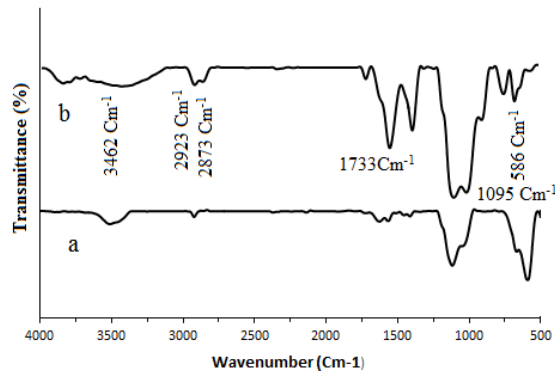
شکل ۳. طیف <sup>1</sup>H NMR دای پدال سیلان

### ۳-۲- بررسی ساختار اکسید آهن و اکسید آهن اصلاح شده با دای پدال سیلان

#### ۳-۲-۱- بررسی طیف FTIR نانوذرات اکسید آهن و اکسید آهن اصلاح شده با دای پدال سیلان:

همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود مد های ارتعاشی در  $450$  و  $586$   $cm^{-1}$  مربوط به باند خمشی Fe-O در نانوذرات  $Fe_3O_4$  می باشد. همچنین پیوند Fe-O-Si در طیف نانو ذره  $Fe_3O_4@ECA$  با ارتعاش پیوند Fe-O در  $586$   $cm^{-1}$

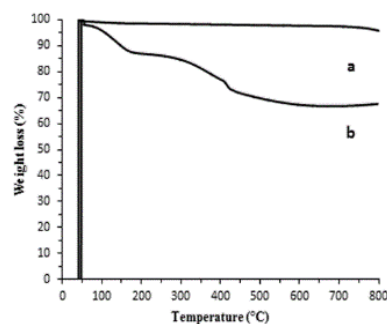
همپوشانی دارد. مد ارتعاشی نسبتاً پهن در  $1095\text{ cm}^{-1}$  در طیف  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ECA}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Si-O می باشد. دو باند ارتعاشی در  $1733\text{ cm}^{-1}$  و  $3462\text{ cm}^{-1}$  در طیف نانو ذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ECA}$  مربوط به ارتعاشات خمشی پیوند  $\text{NH}_2$  و کششی پیوند NH ساختار یورتان می باشد. مد های ارتعاشی مربوط به ارتعاشات کششی پیوند CH در ناحیه  $2873\text{ cm}^{-1}$  و  $2923\text{ cm}^{-1}$  دلیل بر اصلاح شیمیایی سطح نانوذرات اکسید آهن با دای پدال سیلان است.



شکل ۴. طیف FT-IR نانوذرات (a) اکسید آهن و (b) اکسید آهن اصلاح شده

### ۳-۲-۲- بررسی طیف آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA):

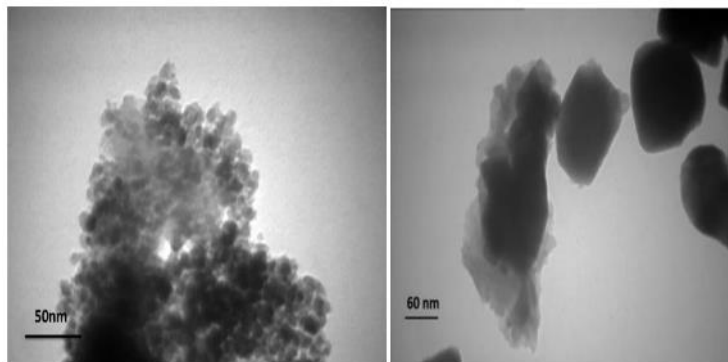
شکل ۵ ترموگرام درصد تخریب نانوذرات را بر حسب دما نشان می دهد. اندازه گیری در محدوده دمای ۳۵ درجه تا ۷۰۰ درجه سلسیوس تحت اتمسفر  $\text{N}_2$  و  $\text{O}_2$  با نرخ حرارت دهی  $5/7$  درجه سلسیوس بر دقیقه انجام شد. برطبق نمودار در طیف نانوذره آهن، ۳٪ افت وزنی در دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس مربوط به تبخیر رطوبت بوده است. کاهش وزنی مشابه در طیف نانوذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ECA}$  هم دیده می شود. در طیف نانوذره اکسید آهن، به دلیل عدم وجود مواد آلی دیگر کاهش وزنی مشاهده نمی شود. در طیف اکسید آهن اصلاح شده هم کاهش وزن دیده می شود که به تجزیه پوشش آلی اطراف نانو ذرات اکسید آهن نسبت داده می شود. به عبارت دیگر افت وزنی ۲۸٪ درصد مربوط به تخریب متوالی دای پدال سیلان می باشد.



شکل ۵. طیف TGA نانوذرات (a) اکسید آهن و (b) اکسید آهن اصلاح شده

### ۳-۲-۳- ریخت شناسی نانوذرات اصلاح شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

سایز و ریخت شناسی نانوذرات اصلاح شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با ولتاژ شتاب دهنده ۸۰ کیلو ولت به دست آمد. با توجه به تصاویر TEM، اندازه میانگین ذرات اکسید آهن در بازه بین ۶۰ nm تخمین زده شد. تجمع میان ذرات اکسید آهن قبل و در حین فرایند پوشش دهی سبب به دام افتادن دو یا چند هسته در یک پوشش می شود. پخش بهتر ذرات قبل از پوشش دهی با تراسونیک می تواند شمار ساختار های چند هسته ای را کاهش دهد. پوشش که اطراف نانوذرات اکسید آهن را می پوشانند از جنس سیلیکا است و نانوذرات اکسید آهن بدون هیچ واسطی به سیلیکا می چسبند. ذرات هسته پوسته شده که به دلیل اصلاح سطحی، کمتر کلوخه می شوند و توزیع و پراکنش بهتری در فوم های نرم مغناطیسی خواهند داشت [۱۳].



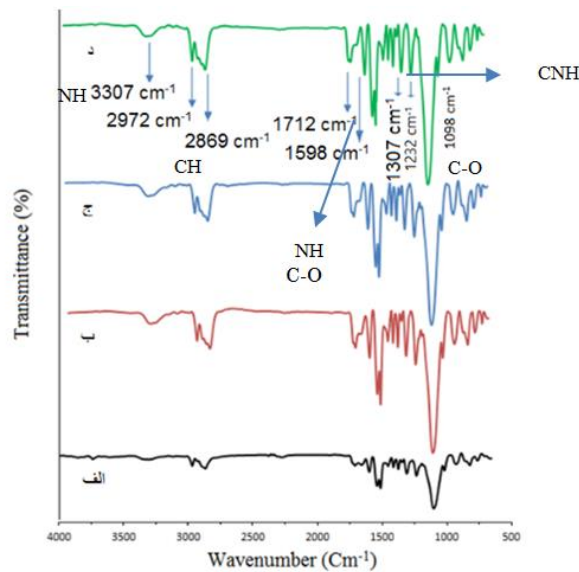
شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از هسته پوسته  $Fe_3O_4@ECA$

### ۳-۳- بررسی نانوکامپوزیت های فوم نرم پلی یورتان حاوی نانوذرات $Fe_3O_4@ECA$ :

#### ۳-۳-۱- بررسی طیف ATR نانوکامپوزیت های فوم نرم پلی یورتانی

شکل ۷ بررسی نتایج طیف انعکاس کلی ضعیف شده (ATR) حاصل از اختلاط درصد های وزنی مختلف الف) ۰ ب) ۰/۵ ج) ۱/۵ د) ۳ از نانوذره  $Fe_3O_4@ECA$  در فوم نرم پلی یورتان را نشان می دهد. مطابق شکل ۷ مد ارتعاشی تیز در  $cm^{-1}$  ۱۰۹۸ مربوط به گروه عاملی C-O می باشد. مد ارتعاشی در  $cm^{-1}$  ۱۲۳۲ به پیوند CNH یورتان بر می گردد. مدهای ارتعاشی در ۱۵۹۸ و  $cm^{-1}$  ۱۷۰۸ مربوط به ارتعاش خمشی پیوند NH، ارتعاش کششی پیوند C-O مربوط به ساختار یورتانی و کربونیل آزاد است. پیک موجود در  $cm^{-1}$  ۲۸۶۹ و ۲۹۷۲ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند CH هیدروژن متیلنی پلی اتر است. در همه نمونه ها پیک هایی در ۳۳۰۷ مشاهده می شود که مربوط به ارتعاش کششی پیوند هیدروژنی NH یورتان است [۱۴].





شکل ۷. طیف ATR نانوکامپوزیت های فوم نرم پلی یورتانی حاوی نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ECA$  (۰، ۰/۵، ۱، ۵، ۳ درصد)

### ۳-۳-۲- بررسی مقاومت گرمایی نانو کامپوزیت های فوم نرم پلی یورتانی

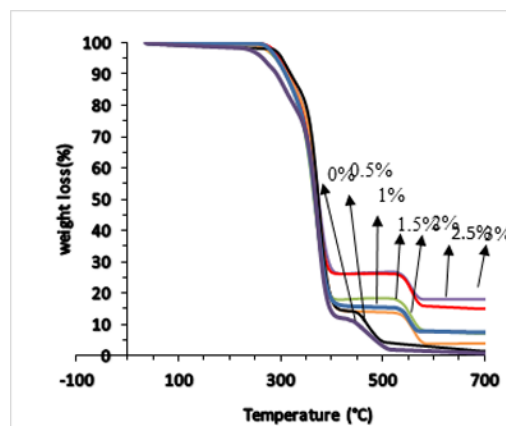
شکل شماره ۸ تخریب فوم های نرم مغناطیسی با درصد های وزنی مختلف بر حسب دما را نشان میدهد. با توجه به تموگرام، با افزایش مقدار نانو ذره مقاومت حرارتی نانو کامپوزیت ها افزایش یافته و به همان میزان باقی مانده کربن آنها روند صعودی نشان می دهد. بهبود پایداری حرارتی نمونه ها به دلیل ممانعت مواد معدنی از گسترش سریع حرارت و در نتیجه کاهش در میزان تخریب می باشد. افزایش مقاومت حرارتی با افزایش مقدار نانو ذره به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروههای هیدروکسیل  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ECA$  و هیدروکسیل پلی ال می باشد که گرم شدن ظرف در حین پخش نانوذرات هسته-پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ECA$  در پیش ماده پلی الی دلیلی بر این مدعاست. پیوند های عرضی که از طریق برقراری پیوند بین گروه های آمینی سطح نانو ذرات و زنجیره پلی یورتان صورت گرفته منجر به حفظ ساختار شبکه فوم در برابر حرارت و افزایش مقاومت حرارتی شبکه پلی یورتانی می گردد. همان طور که در شکل شماره ۸ دیده می شود با افزایش مقدار نانو ذرات مقدار ماده قیری<sup>۱</sup> شکل که محصول نهایی تخریب حرارتی می باشد افزایش یافته است. علت این پدیده را می توان ظرفیت گرمایی خوب نانوذرات و عملکرد خوب آن ها به عنوان عایق حرارتی که مانع از انتقال جرم مواد فرار تشکیل شده در حین تخریب می شود توضیح داد. برخی بی نظمی های دیده شده در نتایج، ناشی از افزودن مقادیر زیاد نانو ذرات اکسید آهن در فوم به دلیل

<sup>۱</sup> Char

کلوخه شدن ذرات و عدم توزیع مناسب نانو ذرات در ماتریس پلیمری و در نتیجه عدم برقراری پیوند مناسب بین گروه های آمینی و ماتریس پلی یورتانی می باشد.

بررسی های ترموگراویمتری نشان می دهد که تخریب ماتریس پلیمری در دو مرحله صورت می گیرد. مرحله اول مربوط به تخریب بخش سخت و مرحله دوم مربوط به تجزیه بخش نرم می باشد [۱۵،۱۱].

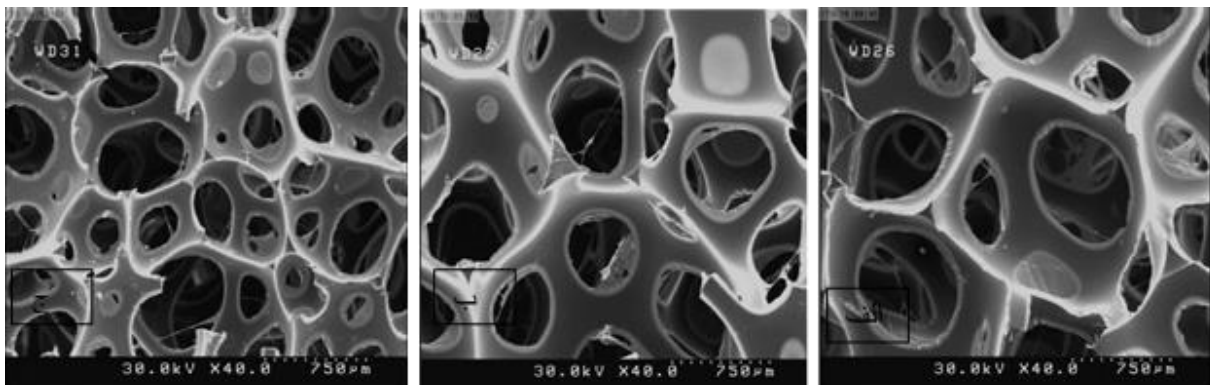
علاوه بر این، قرار گرفتن پوشش حول نانو ذرات اکسید آهن می تواند موجب ماندگاری ساختار بلوری اکسید آهن و مقاومت آن در دماهای بالا شود [۱۳].



شکل ۸. ترموگرام وزن سنجی حرارتی مربوط به فوم نرم پلی یورتانی حاوی درصد های وزنی ۰ تا ۳

### ۳-۳-۳- بررسی مورفولوژی نانو ذرات $Fe_3O_4@ECA-PU$ پخش شده در ماتریس فوم نرم

میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۹ نمونه ها را با بزرگنمایی ۳۰ و ۴۰ و ۶۰ نشان می دهد. تصاویر نشان می دهد که حفره ها کروی و سلول باز می باشد. با افزایش مقدار نانوذرات مورفولوژی سلول ها تغییر می کند. بر تعداد حفره ها افزوده شده و سایز حفره ها کوچک شده است.



شکل ۹. تصاویر FE-SEM نانو کامپوزیت های فوم نرم پلی یورتانی حاوی الف) ۰/۵ درصد  $Fe_3O_4@ECA$  ب) ۱/۵

ج) ۳ درصد  $Fe_3O_4@ECA$  با بزرگنمایی ۴۰۰۰۰

## ۳-۳-۴- محاسبه چگالی نانوکامپوزیتی های فوم های نرم پلی یورتانی

برای محاسبه چگالی فوم ها از فرمول زیر استفاده شده است.

$$D = M/V \quad 1-3$$

که در این فوم  $M$  وزن فوم بر حسب گرم و  $V$  حجم فوم بر حسب سانتی متر مکعب می باشد. با توجه به داده های جدول ۱ دانسیته فوم ها با افزایش مقدار نانو ذرات زیاد شده است در نتیجه اندازه سلول ها کاهش یافته است. این افزایش چگالی به دلیل پدیده هسته زایی و رشد در طی فرایند فوم شدن نمونه ها می باشد. پخش نانو ذرات در ماتریس پلیمری مکان های هسته گذاری بیشتری تشکیل می دهد [۱۱].

جدول ۱. چگالی فوم های نرم مغناطیسی

نمونه ها (%)	۰	۰/۵	۱	۱/۵	۲	۲/۵	۳
چگالی ( $\text{gr/cm}^3$ )	۰/۰۹۱	۰/۱۰۵	۰/۱۱۶	۰/۱۳۹	۰/۱۴۴	۰/۱۴۶	۰/۱۵۲

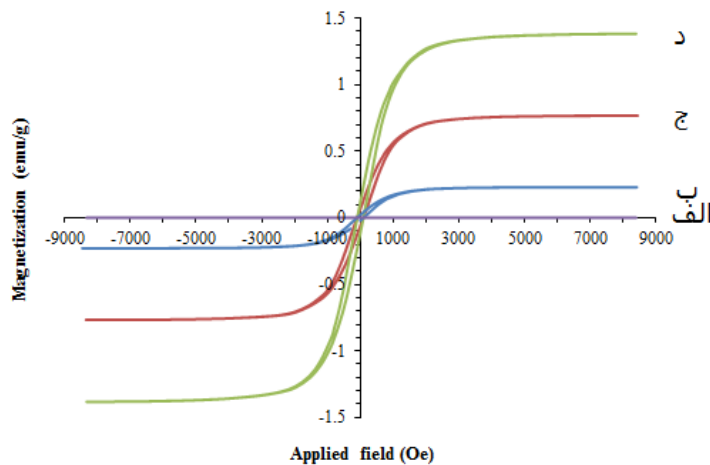
۳-۳-۵- بررسی آنالیز مغناطیس سنجی (VSM)<sup>۱</sup>

تغییرات مغناطیسی نانو کامپوزیت ها در دمای اتاق در شکل ذیل آورده شده است. وقتی به یک ماده مغناطیسی میدان مغناطیسی اعمال می شود مغناطیس محیط سریعاً افزایش می یابد و با افزایش میزان میدان اعمالی، شتاب افزایش میدان مغناطیسی به مرور کاهش می یابد تا در نهایت مغناطیس محیط به مقدار اشباع خود برسد. خاصیت مغناطیسی اشباع ( $M_s$ )<sup>۲</sup> در جدول آورده شده است. در شکل ۱۰ منحنی های مغناطیسی نشان می دهد که نانو کامپوزیت ها دارای خاصیت سوپر پارا مغناطیسی و نیز به دلیل وجود حلقه هیستریزیس<sup>۳</sup> باریک دارای اندکی خاصیت فرو مغناطیسی می باشند. میزان خاصیت مغناطیسی اشباع در نمونه نانو کامپوزیت حاوی ۰/۵ درصد  $0.22 \text{ emu/g}$ ، در نمونه ۱/۵ در صد  $0.77 \text{ emu/g}$  و در نمونه حاوی ۳ درصد  $1.38 \text{ emu/g}$  می باشد. در نتیجه با افزایش میزان نانو ذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ECA$  میزان خاصیت مغناطیسی اشباع افزایش یافته است و می تواند توسط میدان خارجی جذب شود [۶].

<sup>1</sup> Vibration sample magnetometer

<sup>2</sup> Saturation magnetization

<sup>3</sup> Hysteresis loop



شکل ۱۰. منحنی VSM فوم نرم پلی یورتان حاوی (الف) ۰ درصد  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ECA}$  (ب) ۰/۵ درصد  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ECA}$ ، (ج) ۱/۵ درصد  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ECA}$  (د) ۳ درصد  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ECA}$

#### ۴- نتیجه گیری

هدف این پژوهش تهیه نانو کامپوزیت مگنتیک بر پایه پلی یورتان و بهبود خواص آن بوده است. نانوذرات سوپر پارامغناطیس اکسید آهن با دای پدال سیلان (ECA) حاصل از واکنش شیمیایی بین آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) و گاما گلایسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTS) به عنوان عامل اتصال دهنده سیلانی، اصلاح سطحی شدند و نانوکامپوزیت هایی با درصدهای وزنی مختلف از نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده تهیه شدند. بعد از تهیه این نانو کامپوزیت ها خواص حرارتی آنها با آنالیز وزن سنجی حرارتی بررسی شده و نتایج بررسی ها نشان دادند که با افزایش مقدار نانو ذرات (از ۰ تا ۳ درصد) در ماتریس پلی یورتان مقاومت حرارتی فوم ها بهبود یافتند. توزیع یکنواخت نانو ذرات و برهم کنش قوی آنها با ماتریس پلیمری موجب بهبود این خواص می شود. افزودن مقادیر زیاد نانو ذرات اکسید آهن در فوم به دلیل کلوخه شدن ذرات و عدم پخش و عدم پراکنش مناسب، منجر به افت خواص فوق می شود.

#### ۵- مراجع

- [1] M. A. Usman, S. O. Adeosun, G. O. Osifeso, *J Miner Mater Charact Eng*, **11** (2012) 311.
- [2] L. Zhang, H. K. Jeon, J. Malsam, R. Herrington, C. W. Macosko, *Polymer*, **48** (2007) 6656.
- [3] Z. S. Petrovic, Y. J. Cho, I. Javni, S. Magonov, N. Yerina, D. W. Schaefer, J. I. A. Waddon, *Polymer*, **45** (2004) 4285.
- [4] E. Esmaeilnezhad, M. Rezaei, M. K. Razavi, *Iran Polym J*, **18** (2009) 569.
- [5] T. K. Indira, P. K. Lakshmi, *Int J Pharm Sci Nanotechnol*, **3** (2010) 1035.

- [6] M. M. Alavi Nikje, M. Farahmand Nejad, K. Shabani, M. Haghshenas, *Colloid Polym Sci*, **291** (2013) 903.
- [7] R. Jahanmardi, B. Kangarlou, A. Ranjbarzadeh Dibazar, *J Nanostruct Chem*, **3** (2013) 82.
- [8] G. K. Latinwo, D. S. Aribike, L. O. Oyekunle, A. A. Susu, S. A. Kareem, *Nat Sci*, **8** (2010) 92.
- [9] J. H. Chang, Y. U. An, *Journal of Polymer Science: Part B*, (2002) 670.
- [10] I. javni, W. Zhang, V. Karajkov. *Journal of Cellular Plastics*, **38** (2002) 229.
- [11] M. M. Alavi Nikje, S. Tamaddoni Moghaddam, M. Noruzian, M. A. Farahmand Nejad, K. Shabani, M. Haghshenas, S. Shakhesi, *Colloid Polym Sci*, **292** (2014) 627.
- [12] M. M. Alavi Nikje, Z. Mazaheri Tehrani, *Des Monomers Polym*, **13** (2010) 249.
- [13] C. H. Alma, B. B. Dario, S. R. F. Oliverio, F. Z. Ronald, *Mat, Sci, Forma*, **644** (2010) 29.
- [14] A. Wolska, M. Goz´dzikiewicz, J. Ryszkowska, *J Mater Sci*, **47** (2012) 5627.
- [15] R. Moradi, H. Arabi, H. Karimi-Maleh, *Journal of Applied Chemistry*, **31** (2014) 101.

