



## ارزیابی اثر پراکنش ذرات رس آلی بر رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت پلی یورتان - رس مونت موریلونیت

شبنم اشهری<sup>۱</sup>، علی اصغر سراپی<sup>۲\*</sup>، سید محمود کتیریه<sup>۱</sup>، داود زارعی<sup>۵</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۹۱۴

۳- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۹۱۴

۴- مربی، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۹۱۴

۵- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۹۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۲/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۵/۱۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۶/۲۰

### چکیده

نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان- رس آلی با اعمال نیروی شدید فراصوت در نمونه‌هایی حاوی درصد‌های مختلف ذرات نانو رس مونت موریلونیت تهیه شدند. آزمون‌های رئولوژیکی به همراه اندازه‌گیری‌های کدورت سنجی، تفرق اشعه ایکس، میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی عبوری بر روی نمونه‌ها انجام گرفت که نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس بیانگر افزایش فاصله صفحات سیلیکاتی از ۱۸ آنگستروم به ۴۱ آنگستروم در داخل زمینه پلیمری بود. نتایج رئومتری نشان داد که نانوکامپوزیت‌های حاوی ذرات نانو رس آلی در مقایسه با پلی‌یورتان خالص، مدول دینامیکی بیشتر و رفتار شبه جامدتری از خود نشان می‌دهند. افزایش شدید در مقادیر مدول‌های نانوکامپوزیت به علت پخش شدن و لایه لایه شدن ذرات سیلیکات داخل محیط پلیمری می‌باشد. در عین حال، با افزایش درصد نانو رس آلی، نرخ افزایش مقادیر مدول ذخیره این نانوکامپوزیت‌ها کمتر شده است و به حالت غیر خطی در آمدند. همچنین در نمونه‌ای که حاوی ۵٪ رس آلی بود در فرکانس‌های پایین، خواص رئولوژیکی به صورت رقیق شونده با تنش برشی بود. با کنار هم قراردادن نتایج تفرق اشعه ایکس، میکروسکوپ نوری و رفتارهای رئولوژیکی که نانوکامپوزیت‌ها از خود نشان دادند معیاری برای ارزیابی میزان پراکنش ذرات نانو داخل زمینه پلیمری به دست آمد و نهایتاً درصد بهینه افزایش ذرات نانو رس داخل نانو کامپوزیت‌ها استخراج گردید.

واژه‌های کلیدی: رئولوژی، نانوکامپوزیت، نانورس، پلی‌یورتان، مونت موریلونیت.

## Investigation of Rheological Behavior to the State of Dispersion in Polyurethane-Montmorillonite Nanocomposites

S. Ashhari<sup>1,2</sup>, A. A. Sarabi<sup>2\*</sup>, S. M. Kassirha<sup>2</sup>, D. Zaarei<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of surface coating and corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Polymer Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-413, Tehran, Iran

### Abstract

Polyurethane-clay nanocomposites were prepared by applying high-intensity ultrasound during the synthesis of clay-urethane nanocomposites. In this article, rheological measurements along with turbidimetry, optical microscopy, X ray diffraction (XRD) and Transmission electron microscope (TEM) analyses were carried out. The results of XRD showed that the distances between silicate layers of clay reached to 41 Å in the polymeric matrix. Results showed that nanocomposites had higher dynamic moduli, and solid like behavior in comparison to that of neat polyurethane. The strong increase in modulus of nanocomposites was due to the intercalated and dispersed silicate platelets. The increase rate in storage modulus of these composites decreased at higher organoclay loadings and was not linear. Also, the sample that contained 5% organic clay showed a shear thinning behavior at low frequencies. By using the results of XRD, optical microscopy and rheometry analysis, the state of dispersion and optimum percent of clay that has the best dispersion state were obtained. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 89-96. © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Rheology, Nanocomposite, Nanoclay, Polyurethane, Montmorillonite.

## ۱- مقدمه

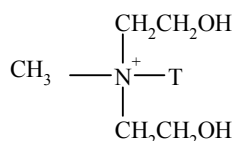
شفافیت نانو کامپوزیت حاصله و ارتباط خواص رئولوژیکی با میزان دیسپرسیون تاکنون مشاهده نشده است. هدف اصلی این تحقیق، استفاده از روش‌های مختلف مانند کدورت‌سنجی، XRD، میکروسکوپ نوری برای ارزیابی میزان پراکنش و هم‌چنین پایداری پراکنش ذرات نانو رس داخل ماتریس پلی‌یورتان و صحنه‌گذاری این مشاهدات با رفتارهای رئولوژیکی این ترکیبات غیرنیوتنی می‌باشد و در این راستا میزان بهینه درصد رس آلی جهت کاربرد در پوشش‌ها با در نظر گرفتن پراکنش و سیلان استخراج شده است.

## ۲- بخش تجربی

## ۱-۲- مواد و وسایل

نانو رس آلی مورد استفاده در این مقاله مونت موریلونیت اصلاح شده با گرید تجاری CLOISITE 30 B می‌باشد که از شرکت Southern Clay Products تهیه گردید. ظرفیت تبادل یونی این ماده ۹۵ گرم بر اکی والان و عامل بهینه‌سازی سطح آن MT2EtOT<sup>۱</sup> با شرایط شکل ۱ می‌باشد.

هم‌چنین مشخصات ابعادی و فیزیکی رس مذکور در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۱: مشخصات عامل بهینه‌کننده سطح رس آلی CLOISITE 30 B

که در آن:

T = Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14). Anion: Chloride

آکرلیک پلی‌ال از شرکت های تک و هگزامتیلن ایزوسیانات نیز از شرکت بایر خریداری شدند.

پس از نگهداری نمونه‌ها در ۵۰ °C میزان کدورت نمونه‌ها در زمان‌های مختلف و بر طبق استاندارد ASTM D 5180-93 و با استفاده از دستگاه کدورت‌سنج HACH 2100 AV Turbidimeter بر حسب واحد NTU در ساعات مختلف و در دمای محیط اندازه‌گیری شدند.

تصاویر میکروسکوپ نوری از نانو کامپوزیت‌های حاوی درصد‌های مختلف رس آلی توسط دستگاه میکروسکوپ Leica DMR دارای دوربین ویدئویی نوری با قابیت بزرگنمایی تا ۱۰۰۰ برابر تهیه شدند.

پلی‌یورتان یکی از پلیمرهای متداول در مقیاس تجاری می‌باشد. پس از توسعه فناوری نانو، مصرف این پلیمر نیز گسترده‌تر شده است. نانو کامپوزیت‌های بر پایه پلی‌یورتان به علت خواص ویژه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند که نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتان - رس آلی از جمله آنها می‌باشند. نانو کامپوزیت پلی‌یورتان - رس آلی حتی با وجود مقادیر بسیار کم از ذرات رس آلی، دارای خواص مکانیکی و حرارتی بسیار خوب [۱]، خواص ممانعتی [۱،۲] و اشتعال‌پذیری پایین [۳] می‌باشند. رایج‌ترین نوع رس آلی مورد استفاده در این گونه نانو کامپوزیت رس مونت موریلونیت (MMT) می‌باشد زیرا این ذره منشا طبیعی دارد و از لحاظ قیمتی نیز دارای قیمت مناسبی می‌باشد که محاسن مذکور باعث افزایش مصرف این نوع ذره گردیده‌اند [۴]. ساختار بلوری MMT از یک لایه هشت وجهی هیدروکسید آلومینیوم قرار گرفته بین دو لایه اکسید سیلیکون چهاروجهی ساخته شده است [۵].

برای سنتز نانو کامپوزیت‌های پلیمر - رس آلی سه روش اصلی وجود دارد: ۱- پلیمریزاسیون در جا ۲- روش حلالی ۳- روش مذاب، به طور کلی روشی برای سنتز نانو کامپوزیت‌ها مناسب می‌باشد که باعث هر چه بیشتر پخش شدن ذرات نانو داخل ماتریس پلیمری شود. خواص نانو کامپوزیت‌ها به شدت وابسته به چگونگی پراکنش پرکننده‌ها در ماتریس می‌باشد [۶]. در نتیجه در تهیه نانو کامپوزیت‌هایی مانند نانو کامپوزیت پلی‌یورتان - رس آلی بررسی ریخت‌شناسی و نحوه دیسپرسیون بسیار مهم می‌باشد.

مطالعه خواص سیالیت و رئولوژی این گونه نانو کامپوزیت‌ها اهمیت زیادی در شناخت مورفولوژی و نهایتاً کاربرد این مواد دارد. از این رو اخیراً مطالعاتی بر روی رئولوژی این مواد انجام گرفته است و تعدادی از این مطالعات خواص دینامیکی و ساختاری و رئولوژیکی این نانو کامپوزیت‌ها را تشریح نموده‌اند [۷-۲۰]. در تحقیقی، اثر عوامل اختلاط و نوع رس مورد استفاده بر خواص رئولوژیکی نانو کامپوزیت اپوکسی - رس بررسی شده است [۱۸]. تحقیق دیگری، فرمولاسیون، خواص مکانیکی و رئولوژیکی یک نوع چسب پلی‌یورتان حاوی ذرات مونت موریلونیت در درصد‌های مختلف را بررسی نموده است [۱۰]. خواص رئولوژیکی یک فیلم پلی‌یورتان پر شده با ذرات نانو رس که به طریقه پلیمریزاسیون حلالی به دست آمده بود مورد مطالعه قرار گرفته است [۷،۱۴]. اثر بهبود دهنده‌های رس آلی بر خواص ریخت‌شناسی، فیزیکی و رئولوژیکی نانو کامپوزیت ترموپلاست پلی‌یورتان - رس نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است [۲۰].

مرور منابع نشان دادند ارزیابی اثرات متقابل افزایش میزان نانو رس آلی بر خواص رئولوژیکی علی‌الخصوص با نگاه کاربردی در پوشش‌های آلی و هم‌چنین اثر همزمان افزایش این ذرات بر کدورت و

1- Methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium

جدول ۱: مشخصات ابعادی و فیزیکی رس CLOISITE 30 B

اصلاح کننده آلی	غلظت اصلاح کننده	رطوبت	میزان کاهش وزن در حالت احتراق	میزان ذرات با اندازه کمتر از ۲ میکرون	میزان ذرات با اندازه کمتر از ۶ میکرون	میزان ذرات با اندازه کمتر از ۱۳ میکرون	فام	چگالی بالک $g/cm^3$
MT2EiOT	90 meq/100g clay	< ۲٪	۳۰٪	۱۰٪	۵۰٪	۹۰٪	سفید	۰,۳۶۴

تهیه شده را بررسی نمود. به این صورت که اگر کدورت نمونه‌ها در زمان‌های مختلف اندازه گرفته شود و مقادیر آنها با گذشت زمان خیلی کمتر شود نمونه‌های ساخته شده پایدار نمی‌باشند و ذرات پراکنده شده در زمینه پلیمری ته‌نشین شده‌اند. شکل ۲ تصاویر سل‌های مختلف حاوی رزین خالص و نانوکامپوزیت‌های دارای ۱، ۳، ۵ و ۷٪ وزنی از نانو رس آلی داخل رزین آکریلیک را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از انجام آزمون کدورت‌سنجی بر روی نمونه‌های تهیه شده از پخش کردن ذرات نانورس آلی در درصدهای وزنی مختلف در رزین پلی‌ال آکریلیک در شکل ۳ ارائه شده‌اند.

همان گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با گذشت زمان تغییرات بسیار کم و ناچیزی در میزان کدورت بر حسب NTU در کلیه نمونه‌ها اتفاق افتاده است و شیب منحنی‌های مربوط به افت کدورت که نشانگر سرعت ته‌نشینی می‌باشند، بسیار کم است و این بیانگر پایداری بالای نمونه‌ها در مقابل ته‌نشینی ذرات می‌باشد. بنابراین، نتایج حاصل از این آزمون می‌تواند بیانگر پایداری بالا این نمونه‌ها با گذشت زمان باشد. از طرف دیگر، میزان کدورت نشان داده شده در شکل ۲ بیانگر افزایش تصاعدی کدورت ترکیبات حاوی مقادیر زیاد نانو رس آلی می‌باشد که این امر در خصوص استفاده از چنین

تفرق اشعه ایکس توسط دستگاه PHILIPS X'PERT صورت پذیرفت. الگوهای پراش اشعه X با تابش  $CuK\alpha$  در 40kV و جریان 40mA در محدوده ۵-۱۰، درجه و نرخ روبش  $2^\circ$  بر دقیقه تهیه شدند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM از نمونه‌های پخت شده نانو کامپوزیت تهیه شد. برای اینکار ابتدا آماده‌سازی و برش قطعات با ابزار برش اولترامیکروتومی (OMU3 (Reichert, Austria) مجهز به یک چاقوی الماس در ضخامت‌های ۷۰ تا ۱۰۰ نانومتر صورت گرفت و نمونه‌ها بر روی توری مسی ۳۰۰ مش قرار داده شدند. سپس تصاویر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی PHILIPS-CM200 با ولتاژ شتاب‌دهی ۲۰۰ کیلو ولت تهیه شدند.

رئومتری با دستگاه مدل Paar Physica در حالت نوسانی، با دو صفحه موازی، در دمای محیط و در فرکانس‌های مختلف انجام شد و پارامترهای گرانروی مختلط، مدول اتلاف و مدول کشسان حاوی در صدهای مختلف از رس آلی به دست آمد.

## ۲-۲- روش کار

در این تحقیق درصدهای مختلف ۱، ۳، ۵ و ۷٪ از ذرات نانورس آلی MMT به کمک روش حلالی و با استفاده از دستگاه فراصوت تهیه شدند به این صورت که ابتدا ذرات نانورس آلی داخل حلال زایلن دیسپرس و کمی حلال زایلن نیز به جزء پلی‌ال اضافه گردید. بعد از گذشت مدتی این دو محلول به هم اضافه شدند و به کمک دستگاه فراصوت عمل پراکنش ذرات داخل ماتریس پلیمری انجام گرفت. کدگذاری نمونه‌های آماده شده برای ترکیبات حاوی ۱، ۳، ۵ و ۷٪ از ذرات نانورس آلی MMT به ترتیب MMT1%، MMT3%، MMT5% و MMT7% صورت پذیرفت. هم چنین نمونه رزین خالص عاری از رس به صورت PU کدگذاری گردید.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- نتایج آزمون کدورت سنجی

با اندازه‌گیری میزان کدورت نمونه‌ها می‌توان میزان پایداری نمونه‌های



شکل ۲: سل‌های مخصوص دستگاه کدورت‌سنج ۱- پلیمر PU  
 ۲- نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ رس آلی ۳- نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ رس آلی  
 ۴- نانوکامپوزیت حاوی ۵٪ رس آلی  
 ۵- نانوکامپوزیت حاوی ۷٪ رس آلی.

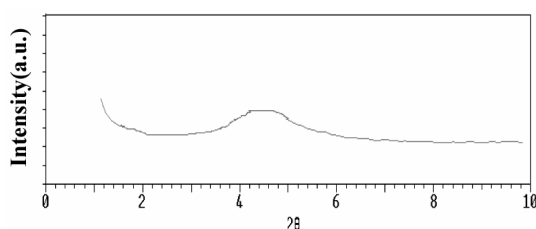
### ۳-۲- نتایج میکروسکوپ نوری

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری از نانو کامپوزیت‌های حاوی درصد‌های مختلف رس آلی را نشان می‌دهد. با استفاده از این تصاویر می‌توان پیش‌بینی اولیه‌ای در مورد پراکنش مناسب نانو ذرات در محیط رزینی را نشان داد. علاوه بر این، این تصاویر مناسب بودن روش فراصوت جهت تهیه نانو کامپوزیت را به خوبی نشان می‌دهند زیرا همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود در تمامی نمونه‌ها هیچ ذره‌ای در داخل زمینه مشاهده نمی‌شود.

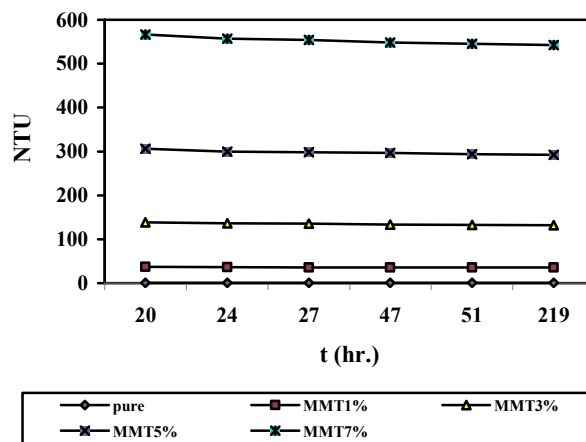
### ۳-۳- نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ

#### الکترونی عبوری

نتایج XRD برای بررسی فاصله صفحات سیلیکاتی مربوط به ذرات نانو رس آلی در حالت‌های قبل از پخش شدن در ماتریس پلیمری و بعد از پخش شدن در ماتریس پلیمری می‌باشد [۲۴-۲۱]. نمودار XRD مربوط به نانو ذره Cloisite 30B (MMT) در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۵ مشخص است پیک پهنی که مربوط به مونت موریلونیت می‌باشد در حدود  $2\theta = 4.764^\circ$  مشاهده می‌شود.

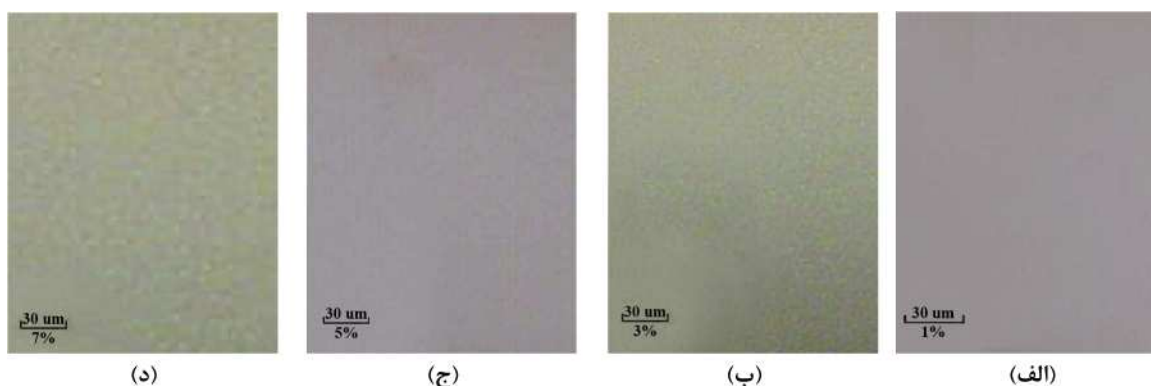


شکل ۵: نمودار XRD مربوط به پودر نانو رس آلی MMT.



شکل ۳: نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های کدورت برای نمونه‌های مختلف نانو کامپوزیت.

ترکیباتی بالاخص در پوشش‌ها می‌بایستی مد نظر قرار گیرند. از آنجا که رزین‌های پلی‌یورتان به دلیل مقاومت جوی بسیار عالی خود معمولاً به عنوان روکش‌های نهایی پوشش‌های سطوح به ویژه خودروبی و تزئینی مورد استفاده قرار می‌گیرند، بنابراین، کدورت احتمالی ناشی از وجود ذرات نانو رس آلی در پوشش‌های نانو کامپوزیتی حاصله اثر قابل توجهی بر ظاهر این گونه پوشش‌ها خواهد گذاشت. با توجه به نتایج شکل ۲ واضح است که حضور حداکثر میزان ۵٪ از رس آلی در ترکیب پوشش به لحاظ کدورت قابل قبول است و مقادیر بالاتر به دلیل عدم امکان پراکنش کامل، صرف نظر از سایر موارد، ایجاد کدورت غیرقابل قبول در پوشش‌های آلی مورد استفاده به عنوان روکش نهایی می‌نمایند. این امر در خصوص استفاده از چنین ترکیباتی به ویژه در پوشش‌ها می‌بایستی مد نظر قرار گیرند.



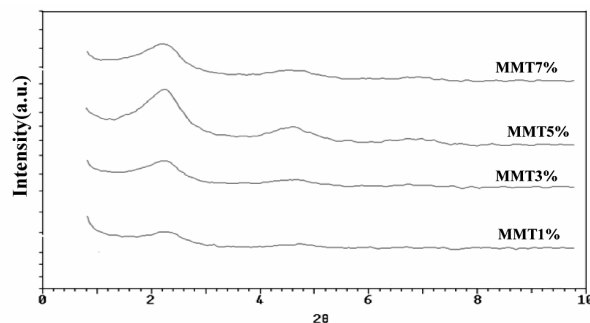
شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ نوری نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتان - رس آلی. (الف) پلی‌یورتان - رس آلی ۱٪، (ب) پلی‌یورتان - رس آلی ۳٪، (ج) پلی‌یورتان - رس آلی ۵٪، (د) پلی‌یورتان - رس آلی ۷٪.

است می‌توان این گونه ادعا نمود که پخش و پراکنش ذرات رس در ماتریس، با توجه به شرایط یکسان اختلاط تابع میزان درصد ذرات نانورس وارد شده به سیستم می‌باشد و شرایط اختلاط به کار رفته در این تحقیق، با توجه به نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای نمونه‌ها حداقل منجر به ریخت‌شناسی جای‌دهی شده است و تحت شرایط پخت در نمونه‌های حاوی مقادیر بهینه از ذرات نانو رس تا حدودی نیز منجر به ریخت‌شناسی ورقه‌ورقه شدن گردیده است.

### ۳-۴- بررسی های رئولوژیکی

بررسی‌های رئولوژیکی انجام شده بر روی کامپوزیت‌های حاوی درصد‌های مختلف رس آلی به منظور یافتن رابطه‌ای بین رفتارهای رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌ها و میزان پراکنش ذرات نانو داخل زمینه پلیمری می‌باشد [۲۰-۷]. جهت جلوگیری از انجام واکنش پلیمریزاسیون در طول مدت انجام آزمون‌ها، تمامی اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی در غیاب جزء سخت کننده انجام شدند.

گرانروی مختلط ترکیبات پلی یورتان، پلی یورتان - رس آلی ۱٪، پلی‌یورتان - رس آلی ۳٪، پلی یورتان - رس آلی ۵٪ و پلی یورتان - رس آلی ۷٪ در فرکانس‌های پایین در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل ۸ با افزایش میزان درصد وزنی ذرات رس آلی داخل زمینه پلیمری، گرانروی کامپوزیت‌ها نیز بیشتر می‌شوند و رفتار نمونه‌ها نیز از حالت نیوتنی خارج شده و از خود رفتار شبه پلاستیک نشان می‌دهند. همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود هنگام استفاده از مقادیر بالای ذرات رس آلی در داخل زمینه پلیمری (نظیر ترکیبات حاوی ۵ و ۷ درصد وزنی از رس آلی)، روند تغییرات گرانروی از حالت خطی خارج شده است. از طرفی تفاوت بین گرانروی نانوکامپوزیت‌های حاوی ۵٪ و ۷٪ رس آلی بسیار کم می‌باشد

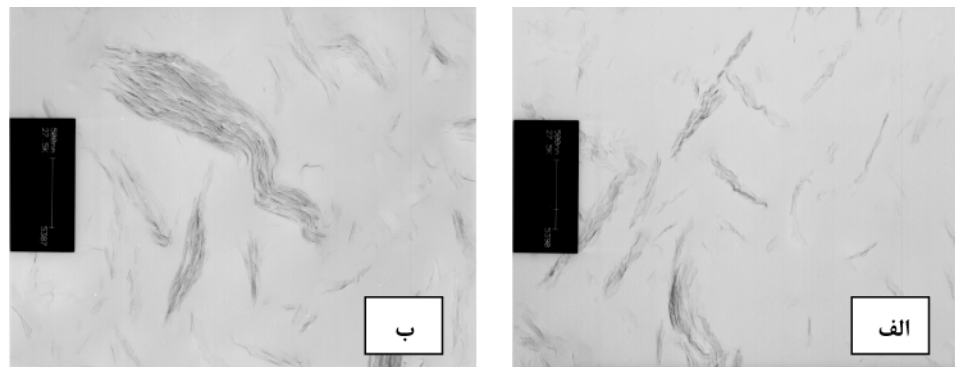


شکل ۶: نمودارهای XRD مربوط به نمونه‌های نانو کامپوزیت پخت شده حاوی پلی یورتان - رس آلی.

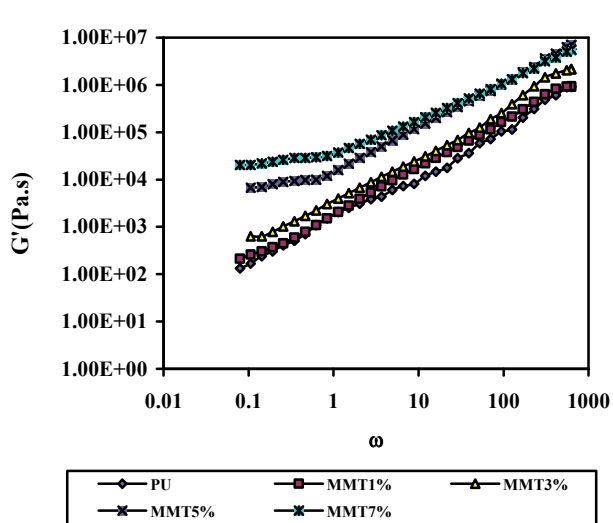
نمودارهای حاصل از انجام آزمون XRD بر روی نمونه‌های نانوکامپوزیت پلی یورتان - رس آلی تهیه شده به روش حلالی و با کمک دستگاه فراسوت در شکل ۶ ارائه شده‌اند. همان‌گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است در تمامی نمودارها پیک پهنی در نواحی حدود  $2\theta = 20, 18, 4^\circ$  مشاهده می‌شود. از مقایسه اعداد به دست آمده برای فاصله لایه‌های سیلیکاتی ذرات مونت موریلونیت، از تحلیل XRD در حالت‌های قبل و بعد از پخش شدن ذرات رس آلی داخل ماتریس پلیمری می‌توان نتیجه‌گیری نمود که لایه‌های رس آلی توسط زنجیرهای پلی یورتان از هم فاصله گرفته‌اند. از طرف دیگر میزان شدت پیک‌های حاوی ۱ و ۳٪ نانو رس آلی کمتر می‌باشد که نشان‌دهنده پراکنش بهتر و حتی جای‌دهی بالاتر رزین درون لایه‌ها برای ترکیبات ۱٪ MMT و ۳٪ MMT می‌باشد.

شکل ۷ نشان‌دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به نمونه‌های پخت شده ۳٪ MMT و ۵٪ MMT می‌باشد. در این شکل، با توجه به میزان بزرگنمایی یکسان هر دو نمونه در تصویر برداری TEM میکروسکوپ الکترونی عبوری واضح است که میزان پراکنش در نمونه ۳٪ MMT بیشتر است و حتی می‌توان ادعا نمود که بخشی از لایه‌های رس به صورت ورقه ورقه<sup>۱</sup> در آمده‌اند در حالی که در نمونه ۵٪ MMT ریخت‌شناسی جای‌دهی<sup>۲</sup> جاری و حاکم است. صرف نظر از عامل پخت که شرایط آن برای هر دو نمونه یکسان بوده

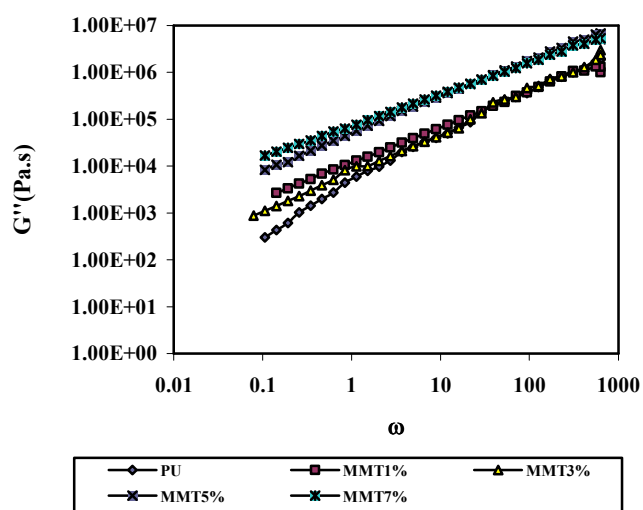
- 1- Partial exfoliation
- 2- Intercalation



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به: الف) نمونه ۳٪ MMT و ب) نمونه ۵٪ MMT.

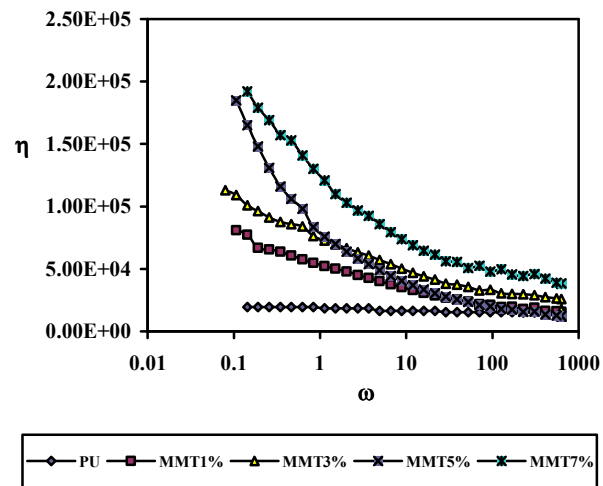


شکل ۹: نمودارهای مدول ذخیره مربوط به پلی یورتان و نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان رس آلی حاوی ۱، ۳، ۵ و ۷٪ رس آلی.



شکل ۱۰: نمودارهای مدول اتلاف مربوط به پلی یورتان و نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان رس آلی حاوی ۱، ۳، ۵ و ۷٪ رس آلی.

درصدهای بالاتر از رس آلی یک رفتار غیر خطی شدید مشاهده می‌شود. زیرا زنجیرهای پلی یورتان به راحتی در میان لایه‌های سیلیکاتی نفوذ کرده و در نتیجه علاوه بر ایجاد برهمکنش ضعیف ناشی از نیروهای واندروالسی، گروه‌های هیدروکسیل زنجیر پلیمری با عوامل فعالی مانند اکسیژن و هیدروکسید، که روی سطح ذرات رس آلی وجود دارند واکنش داده و ایجاد برهمکنش قوی می‌نمایند، در نتیجه مناطق هموار مشاهده شده در نمودارهای مربوط به منحنی‌های مدول الاستیک به علت وجود این برهمکنش‌های قوی می‌باشد. علاوه بر این از نتایج به دست آمده از آزمون XRD نیز



شکل ۸: نمودار مقایسه گرانیوی مختلط نانوکامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف نانو رس آلی با پلی یورتان خالص.

در نتیجه می‌توان گفت که نانوکامپوزیت حاوی ۵٪ رس آلی حداکثر نرخ مقدار گرانیوی بر حسب میزان درصد رس آلی را در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش حلالی و به کمک دستگاه فراصوت از خود نشان داده است. گرانیوی بالای نانوکامپوزیت‌های حاوی ۵ و ۷٪ رس آلی در فرکانس‌های پایین باعث ایجاد مقاومت بالایی در برابر جریان‌پذیری هنگام استفاده از آنها می‌شود که در نتیجه هنگام اعمال این نانوکامپوزیت‌ها می‌توان ضخامت‌های مورد نظر را حتی اگر بالا باشند به راحتی و بدون احتمال شرگی بر روی زیرآیندهای مختلف اعمال کرد.

مدول‌های ذخیره و اتلاف نانوکامپوزیت‌های حاوی درصدهای مختلف رس آلی که در معرض آزمون‌های تنش برشی نوسانی قرار گرفته‌اند، در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده‌اند. در کلیه ترکیبات مورد بررسی، با کاهش فرکانس، مدول‌های ذخیره و اتلاف نیز کاهش یافته‌اند. لیکن به صورت مقایسه‌ای، همان گونه که انتظار می‌رفت، در تمامی فرکانس‌ها با افزایش درصد رس آلی مقدار مدول‌ها نیز افزایش می‌یابد. در فرکانس‌های بالا، رفتار کیفی مدول اتلاف و کشسان تقریباً مشابه می‌باشد. اما در فرکانس‌های پایین با افزایش درصد رس آلی میزان تغییرات مدول کشسان  $G'$  به صورت یکنواخت و نمودار آن به حالت هموار می‌باشد. از طرف دیگر، در فرکانس‌های پایین پاسخ‌های ویسکوالاستیکی (مخصوصاً  $G'$ ) در تمامی نانوکامپوزیت‌های حاوی رس آلی، با کاهش فرکانس کاهش می‌یابد و رفتارهای رئولوژیکی آنها شبه جامد می‌شود. در حقیقت این گونه به نظر می‌رسد که در تمامی کامپوزیت‌های حاوی درصدهای کم از رس آلی، در نمونه‌های حاوی

مورد ارزیابی قرار گرفت. خواص رئولوژیکی این نانوکامپوزیت‌ها رابطه مستقیمی با نتایج حاصل از میکروسکوپ نوری و XRD و میکروسکوپ الکترونی عبوری دارد. پراکنش کامل ذرات نانو داخل زمینه پلی‌یورتانی وابسته به روش پراکنده‌سازی و میزان سازگاری رزین با ذرات رس آلی می‌باشد. در این تحقیق استفاده از دستگاه فراصوت در تهیه نانوکامپوزیت پلی‌یورتان - رس آلی به عنوان روش مناسب شناخته شد زیرا با استفاده از این روش ذرات نانو به خوبی داخل زمینه پلیمری به علت برهم کنش بین رزین و زنجیرهای آلی با ذرات رس آلی، پراکنده می‌شوند. در بررسی‌های رئولوژیکی مشاهده شد که در نمونه‌های حاوی رس آلی رفتار نیوتنی رزین پلی‌یورتان به رفتار غیرنیوتنی شبه پلاستیک تبدیل شد که این به معنی برهمکنش بین زنجیرهای پلیمری و ذرات نانو رس آلی و در نتیجه پراکنش این ذرات می‌باشد. نانوکامپوزیت‌های حاوی ذرات نانو رس آلی در فرکانس‌های پایین گرانروی بسیار بالایی نسبت به رزین خالی از خود نشان دادند که این منجر به اعمال راحت‌تر پوشش‌های حاصله از این نانوکامپوزیت‌ها در ضخامت‌های بالا می‌شود. همچنین مدول ذخیره بالای این نانوکامپوزیت‌ها مانع از ته‌نشینی ذرات آنها می‌شود. نانوکامپوزیت‌های حاوی درصد‌های رس آلی تا ۳٪ رفتار تیکسوتروپ از خود نشان دادند ولی با افزایش بیشتر درصد رس آلی در این نانوکامپوزیت‌ها علاوه بر رفتار تیکسوتروپ رفتار شبه جامد نیز مشاهده شد.

مشاهده گردید که فاصله صفحات کلی در حضور زنجیرهای پلیمری زیاد شده است و ذرات سیلیکات لایه‌ای به خوبی پخش و از هم فاصله گرفته‌اند که این مسأله باعث برهمکنش هرچه بیشتر زنجیرهای پلیمری و سیلیکات‌های لایه‌ای نیز می‌گردد.

رفتار شبه جامدی که پوشش‌های نانوکامپوزیتی در فرکانس‌های پایین از خود نشان می‌دهند کاملاً وابسته به سه علت می‌باشد: ۱- ساختار و قطبیت ذرات رس آلی ۲- مقدار درصد رس آلی موجود در کامپوزیت ۳- استفاده از دستگاه فراصوت در فرایند پراکنده‌سازی. با ارزیابی مشاهدات رئولوژیکی و حالت‌های مختلف دیسپرسیون در مقیاس نانومتری می‌توان به این نتیجه رسید که سونیکاسیون هنگام تهیه نانو کامپوزیت پلی‌یورتان - رس آلی موجب پخش و پراکنده‌گی بهتر ذرات و افزایش گرانروی و مدول ذخیره این نانوکامپوزیت‌ها می‌شود و تنها ایجاد تنش برشی در هنگام استفاده از نانوکامپوزیت‌های حاوی رس آلی منجر به سیلان این مواد می‌شود که این عمل مانع شرگی این مواد در هنگام اعمال پوشش‌های آنها در سطوح عمودی می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان - رس آلی توسط فراصوت کردن و استفاده از روش حلالی تهیه شدند. سپس اثر ذرات نانورس آلی بر روی چگونگی ریخت‌شناسی و رفتار رئولوژیکی این نانوکامپوزیت‌ها

#### ۵- مراجع

1. Y. W. C. Yang, H. C. Yang, G. J. Li, Y. K. Li, Thermal and anticorrosive properties of polyurethane/clay nanocomposites. *J. Polym. Res.* 11(2004), 275-283.
2. W. J. Choi, S. H. Kim, Y. J. Kim, S. C. Kim, Synthesis of chain-extended organifier and properties of polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer.* 45(2004), 6045-6057.
3. M. Berta, A. Saiani, C. Lindsay, R. Gunaratne, Effect of clay dispersion on the rheological properties and flammability of polyurethane-clay nanocomposite elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 112(2009), 2847-2853
4. L. W. Hua, Z. G. Jie, Preparation of Chinese fir wood/MMT nanocomposites and the factors affecting it, *Forestry Studies in China.* 9(2007), 45-50.
5. D. Zaarei, A. A. Sarabi, F. Sharif, S. M. Kassiriha, Structure, properties and corrosion resistivity of polymeric nanocomposite coatings based on layered silicates. *J. Coat. Technol. Res.* 5 (2008), 241-249.
6. Q. T. Nguyen, D. G. Baird, Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties, *Advan. Polym. Technol.* 25(2007), 270-285.
7. S. A. Madbouly, J. U. Otaigbe, Rheology of polyurethane nanocomposite films containing different nanofillers prepared from homogeneous aqueous solution polymerization, the xv international congress on rheology, The society of rheology 80th annual meeting. AIP Conference Proceedings, 1027(2008), 812-814.
8. M. Rodlert, C. J. G. Plummer, Y. Leterrier, J. A. E. Manson, H. J. M. Grünbauer, Rheological behavior of hyperbranched polymer/montmorillonite clay nano-composites, *J. Rheol.* 48(2004), 1049-1065.
9. R. Krishnamoorti, E.P. Giannelis, Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites, *Macromolecules.* 30 (1997), 4097-4102.
10. C. E. Corcione, P. Prinari, D. Cannoletta, G. Mensitieri, A. Maffezzoli, Synthesis and characterization of clay-nanocomposite solvent-based polyurethane adhesives, *Int. j. adhesion and adhesives.* 28(2008), 91-100.
11. R. Krishnamoorti, K. Yurekli, Rheology of polymer layered silicate nanocomposites, *Curr Opin Colloid Interface Sci* 6(2001), 464-470.
12. R. Krishnamoorti, J. Ren, A. S. Silva, Shear response of layered silicate nanocomposites. *J. Chem. Phys.* 114 (2001), 4968.
13. J. Ren, R. Krishnamoorti, Nonlinear viscoelastic properties of layered-silicate-based intercalated nanocomposites, *Macromolecules.* 36(2003), 4443-4451.
14. S. A. Madbouly, Rheological behaviour of aqueous

- polyurethane dispersions: Effects of solid content, degree of neutralisation, chain extension and temperature, *Macromolecules*. 38(2005), 4014-4023.
15. Ž. Ema, H. Miroslav, G. Jože, Ž. Majda, Z. Andreja. The effect of annealing on the rheological and thermal properties of aliphatic hyperbranched polyester based on 2,2-bis(methylol) propionic acid. *Macromolecules*, 38(2005), 3933-3942.
  16. J. G. P. Christopher, R. Marlene, B. Jean-Luc, J. M. G. Henri, E. M. Jan-Anders, Correlating the rheological and mechanical response of polyurethane nanocomposites containing hyperbranched polymers. *Polymer*. 46(2005), 6543-6553.
  17. O. Becker, P. Sopade, R. Bourdonnay, P. J. Halley, G. P. Simon, Layered silicate nanocomposites based on various high-functionality epoxy resins. Part II: The influence of an organoclay on the rheological behavior of epoxy prepolymers, *Polym. Eng. Sci.* 43(2003), 1683-1690.
  18. D. Zaarei, A. A. Sarabi, F. Sharif, S. M. Kassiriha, M. Moazzami Gudarzi, Rheological studies of uncured epoxy-organoclay nanocomposite coatings, *e-Polymers*, 117 (2008), 1618-7229
  19. M. Berta, A. Saiani, C. Lindsay, R. Gunaratne1, Effect of clay dispersion on the rheological properties and flammability of polyurethane-clay nanocomposite elastomers, *J. Appl. Polym. Sci.* 112(2009), 2847-2853.
  20. C. H. Dan, M. H. Lee, Y. D. Kim, B. H. Min, J. H. Kim, Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane, *Polymer*. 47(2006), 6718-6730.
  21. J. M. Yeh, H. Y. Huang, C. L. Chen, W. F. Su, Y. H. Yu, Siloxane-modified epoxy resin-clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach, *Surf. Coat. Technol.* 200(2006), 2753-2763.
  22. Y. H. Yu, J. M. Yeh, S. J. Liou, Y. P. Chang, Organo-soluble polyimide (TBAPP-OPDA)/clay nanocomposite materials with advanced anticorrosive properties prepared from solution dispersion technique. *Acta Materialia*. 52 (2004), 475-486.
  23. J. M. Yeh, S. J. Liou, C. Y. Lin, C. Y. Cheng, Y. W. Chang, Anticorrosively enhanced pmma-clay nanocomposite materials with quaternary alkylphosphonium salt as an intercalating agent, *Chem. Mater.* 2002(14), 154-161.
  24. M. R. Bagherzadeh, F. Mahdavi, Preparation of epoxy-clay nanocomposite and investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating. *Prog. Org. Coat.* 60(2007), 117-120.