



## سنتز، شناسایی و بررسی خواص حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان اوره با نانو الماس

میثم باریکانی<sup>۱</sup>، محمدرضا کلائی<sup>۲</sup>، سعیده مزینانی<sup>۳</sup>، مهدی باریکانی<sup>۴\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، گروه مهندسی پلیمر، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۳۵-۱۱۳۶۵

۲- استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه صنعتی قم، ایران، صندوق پستی: ۱۵۱۹-۳۷۱۹۵

۳- استادیار، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پژوهشکده نانو فناوری، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶-۳۳۱۱

۴- استاد، گروه پلی یورتان، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۵-۱۴۹۶۵

تاریخ دریافت: ۹۳/۴/۲ تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۳/۲۰

### چکیده

پلی یورتان‌ها به دلیل خواص ویژه و منحصر بفرد خود در زمینه‌های مختلفی در صنایع کاربرد دارند. استفاده از پلی یورتان‌ها و پلی یورتان اوره‌ها به عنوان پوشش‌های سطوح در کارخانه‌ها و ورزشگاه‌ها و یا وسایل نقلیه از سالیان گذشته مورد توجه بوده است. اما همیشه بالا بردن مقاومت حرارتی این پلیمرها به منظور گسترش دامنه مصرف آنها مدنظر بوده است. در این پژوهش تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان اوره با نانوالماس به روش درجا، انجام و ضمن شناسایی نانو کامپوزیت‌های تولید شده، خواص حرارتی آنها، اعم از مقاومت حرارتی و دمای انتقال شیشه‌ای و بلورینگی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده، بهبود ۱۳ درجه‌ای مقاومت حرارتی نانو کامپوزیت‌های پلی یورتان اوره با ۱٪ وزنی نانو الماس را نشان داد. همچنین دمای انتقال شیشه‌ای افزایش و میزان بلورینگی بخش نرم زنجیر پلی یورتان اوره با افزایش نانو الماس کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: پلی یورتان اوره، نانو الماس، پلیمر یزاسیون درجا، پراکنش، مقاومت حرارتی.

## Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Polyurethane-Urea Nanocomposite with Nanodiamond

M. Barikani<sup>1</sup>, M. R. Kalae<sup>2</sup>, S. Mazinani<sup>3</sup>, M. Barikani<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Polymer Engineering, South Tehran branch, Islamic Azad University, P.O.Box: 4435-11365, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Qom University of Technology, P.O.Box: 1519-37195, Tehran, Iran.

<sup>3</sup> Nanotechnology Research Center, Amirkabir university of Technology, P.O.Box: 15916/3311, Tehran, Iran.

<sup>4</sup> Department of Polyurethane, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box: 115-14965, Tehran, Iran.

Received: 23-06-2014

Accepted: 12-10-2014

Available online: 10-06-2015

### Abstract

Polyurethanes due to their excellent properties are used in different industrial applications. Polyurethane and polyurethane-ureas have been used as coating materials in factories ground areas and sport fields during the last decades. But improving their thermal stability was always the major goal for developing their applications. In this study the polyurethane-urea nanocomposites with nanodiamond were prepared by in situ polymerization and their chemical structure, thermal stability, glass transition temperature and also crystallinity were measured. The results showed 13°C improvement in thermal stability by using only 0.1% of nanodiamond in polymer matrix. Glass transition temperature (Tg) was also increased and soft segment crystallinity was decreased by addition of nanodiamond in polymer matrix. *J. Color Sci. Tech.* 9(2015), 65-73©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Polyurethane-urea, Nanodiamond, In situ polymerization, Dispersion, Thermal stability.

## ۱- مقدمه

از زمان کشف پلی‌یورتان‌ها در اواخر دهه سی میلادی توسط اتوبایر تاکنون این پلیمرها همواره به دلیل خواص ویژه و منحصر به فرد خود مورد توجه جدی بوده‌اند. تا اواسط دهه ۷۰ میلادی پلی‌یورتان‌ها به دلیل قیمت بالای آنها در کاربردهای خاصی مصرف می‌شدند ولی پس از آن دامنه تولید و مصرف آنها به سرعت گسترش یافت و در زمینه‌های مختلف صنعتی مورد بهره‌برداری قرار گرفتند و بازار مصرف آنها به سرعت تغییر کرد و افزایش یافت [۱]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های زیادی در زمینه شناسایی و بهبود خواص حرارتی پلی‌یورتان‌ها انجام شده است. باریکانی و همکاران، پایداری حرارتی پلی‌یورتان‌ها برحسب نوع دی‌ایزوسیانات را بررسی کردند. مشخص شد که یورتان‌های سنتز شده با  $H_{12}MDI$  نسبت به یورتان‌های سنتز شده با تولون دی‌ایزوسیانات<sup>۱</sup> و ایزوفورون دی‌ایزوسیانات<sup>۲</sup> پایداری حرارتی کمتری دارند. بالاترین پایداری حرارتی در پلی‌یورتان‌های سنتز شده با ترانس سیکلوهگزان دی‌ایزوسیانات<sup>۳</sup> مشاهده شد [۲]. همچنین بررسی خواص حرارتی یورتان‌های تهیه شده از زنجیرافزاینده‌های مختلف نشان داد که زنجیرافزاینده‌های با ساختار پارا مقاومت حرارتی بالاتری نسبت به یورتان‌های تهیه شده با زنجیرافزاینده‌های با ساختار ارتو دارند [۳]. الماس، مهم‌ترین ساختار تک‌عنصری و یکی از سخت‌ترین عناصری است که از کربن خالص تشکیل شده و به طور طبیعی تحت فشارهای زیاد اعماق زمین و در زمانی طولانی شکل گرفته است. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های شگرفی در تولید الماس مصنوعی حاصل شده که نتیجه آن، تولید الماس‌هایی در ابعاد نانومتر بوده که به علت داشتن خصوصیات بسیار عالی مکانیکی، حرارتی، نوری و عایق بودن، کاربردهای متنوعی را در صنایع مختلف به خود اختصاص داده است. نانوالماس در کاربردهای صنعت لاستیک، ساخت ابزار برش و همچنین به عنوان نیمه رسانا مورد مصرف قرار می‌گیرد [۴].

حدود ۵۰ سال پیش، در سال ۱۹۶۳ میلادی، شوروی سابق و کشورهای بلوک شرق موفق به کشف روش انفجاری برای تولید نانوالماس شدند [۵]. هنوز عقیده بر این است که نانوالماس کاربردهای وسیعی در صنعت پیدا می‌کند و این امر سبب ادامه تحقیقات در این زمینه شده است. در بین سال‌های ۱۹۸۸ تا ۱۹۹۸ میلادی، مطالعات گسترده‌ای جهت کاهش قیمت تمام شده نانوالماس با تمرکز بر روی واکنش تبدیل کربن به نانوالماس انجام شد. همچنین اثر عوامل مختلف در تشکیل نانوالماس مورد مطالعه قرار گرفتند [۶].

در سال‌های اخیر، به خاطر نقشی که نانو الماس‌ها در نانو فناوری، داروسازی و پزشکی دارند، مورد توجه زیادی واقع شده‌اند. مولکول‌های نانو الماس، هیدروکربن‌هایی قفسی شکل، فوق پایدار و اشباع هستند.

این مولکول‌ها ترکیباتی حلقوی شکل هستند که ساختاری شبیه به الماس دارند و هر حلقه از ۶ اتم کربن تشکیل شده است. نانو کامپوزیت‌های مختلف و متنوعی با استفاده از مواد نانویی مختلف از ده سال پیش تا امروز بر پایه پلی‌یورتان ساخته شده است. نانو رس و نانو لوله‌های کربنی از متداول‌ترین ذرات نانویی بوده‌اند که از آنها در سنتز نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان و پلی‌یورتان-اوره استفاده شده است. اگرچه در زمینه نانوکامپوزیت‌های نانو الماس با مواد پلیمری دیگر، اطلاعاتی در مقالات و کتاب‌ها موجود است [۷، ۸] اما تاکنون اطلاعات بسیار کمی در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان با ذرات نانو الماس منتشر شده و تحقیقات در این زمینه بسیار کم انجام شده و موضوع کاملاً جدید می‌باشد. در پژوهش‌هایی معدودی هم که تاکنون انجام شده، بهبود خواص حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان یا پلی‌یورتان اوره، مورد بررسی قرار نگرفته‌اند. امکان افزایش مقاومت تشیی فیلم‌های سه بعدی پلی‌یورتانی اصلاح شده با نانوالماس توسط سیروتینکین<sup>۴</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۴ بررسی شده است. آنها دریافتند که خواص فیزیکی شیمیایی فوم‌های پلی‌یورتان اصلاح شده با نانو الماس در مقیاس چند هزارم د صد به‌طور مشخصی تغییر می‌کند [۹]. شنندرووا<sup>۵</sup> و همکارانش اثر نانو الماس را بر روی کامپوزیت پلیمرهای چند عاملی که در کاربردهای میکروالکترونیک مصرف می‌شوند بررسی کردند [۱۰] و دریافتند که افزایش نانو الماس به پلی‌ایمیدها دمای تخریب حرارتی نانوکامپوزیت را سی درجه افزایش داده و چسبندگی را بهبود می‌بخشد. اثر نانوالماس بر ساختار و خواص پلی‌لاکتیک اسید توسط ژائو<sup>۶</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۰ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است [۱۱]. این بررسی که با هدف کاربردی زیستی و پزشکی این پلیمر انجام شده است با روش تهیه در شرایط مذاب انجام شده است و اثر نانوالماس بر خواص مختلف مکانیکی، ساختاری و حرارتی این نانوکامپوزیت توسط روش‌های مختلف TEM, SEM, DSC, FTIR, TGA بررسی شده است. مطالعات آنها نشان داد که خواص مکانیکی و حرارتی این نانو کامپوزیت بهبود یافته است.

موری مون<sup>۷</sup> و همکارانش [۱۲] کامپوزیت‌های بر پایه نانوالماس و پلی‌وینیل الکل<sup>۸</sup> را مورد بررسی قرار دادند. این مطالعات که بر مخلوط آبی پلی‌وینیل الکل و نانو الماس انجام شد نشان داد که نانوذرات الماس به خوبی در پلی وینیل الکل توزیع شده و مقاومت حرارتی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش میزان نانو الماس تا ۵٪ وزنی، بهبود پیدا کرده است. آنها مشاهده کردند که دمای تخریب پلی‌وینیل الکل با افزودن ۵٪ وزنی نانو الماس، به میزان ۱۴ درجه سانتی‌گراد بالاتر رفته است.

4- Sirotinkin  
5- Shenderova  
6- Zhao  
7- Morimune  
8- PVA

1- TDI  
2- IPDI  
3- CHDI

(MOCA)<sup>۷</sup> ساخت شرکت لونزا<sup>۸</sup> از کشور سوئیس به عنوان زنجیرافزاینده استفاده شد. زنجیرافزاینده در ظرف دربسته و دور از رطوبت و در محیط خشک نگهداری شد. از پودر نانو الماس تولید شده توسط شرکت نانوشل<sup>۹</sup> از کشور هندوستان استفاده شد. اندازه بلورهای پودر نانو الماس مورد استفاده، بین ۷ تا ۱۰ نانومتر و به طور میانگین، ۷ نانومتر بود. چگالی پودر نانو مورد استفاده نیز بین ۲٫۷ تا ۳٫۱ g/cm<sup>۳</sup> بود. اندازه کوچک‌ترین اگریگیت‌های پودر نانوالماس، بین ۳۰ تا ۵۰ نانومتر بود. پودر نانو الماس بدون هیچ تغییری به همان صورت که تهیه شده بود، استفاده شد. دی‌متیل فرمامید (DMF) در تمام مراحل آماده‌سازی مواد و سنتز به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت. به همین منظور از DMF تولیدی شرکت Merck از کشور آلمان استفاده شد.

## ۲-۲- روش کار

برای تولید نانو کامپوزیت پلی‌یورتان اوره / نانو الماس، قبل از شروع سنتز، نانو الماس با استفاده از پروب فراصوت در یک حلال مناسب پخش شد. برای این کار مقدار توزین شده از پودر نانوالماس (جدول ۱)، در داخل یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری به همراه مقدار حدوداً ۲۰ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل فرمامید ریخته شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار داده شد. در ادامه پلی‌ال توزین شده (جدول ۲)، ذوب و به همراه نانو الماس توزیع شده در دی‌متیل فرمامید، با استفاده از هم‌زن مغناطیسی به مدت حداقل یک ساعت مخلوط شدند.

پس از آن طبق جدول ۲ ایزوسیانات، توزین شده و به راکتور محتوی پلی‌ال و نانو الماس، افزوده شد. راکتور به مدت ۲ ساعت در حمام روغن با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و تحت اتمسفر نیتروژن قرار گرفته و توسط هم‌زن مکانیکی، هم‌زده شد. پس از ۲ ساعت، دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد کاهش داده شده و زنجیرافزاینده حل شده در دی‌متیل فرمامید به محتویات راکتور افزوده شد. پس از ۵ دقیقه، ضمن توقف هم‌زدن، محتویات راکتور در قالب تفلونی از پیش گرم شده تخلیه شد. قالب تفلونی به مدت ۴۸ ساعت در آون با دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا پلیمریزاسیون تکمیل شود. مواد اولیه و نسبت‌های استوکیومتری هر یک از آنها در جدول ۲ و مراحل سنتز الاستومر پلی‌یورتان اوره نیز در شکل ۱ آورده شده است [۱۶]. قابل ذکر است که معمولاً در سنتزهای پلی‌یورتان در صورتی که سرعت واکنش کم باشد از کاتالیزور استفاده می‌شود اما در این پژوهش به دلیل استفاده از دی‌آمین و سرعت بالای واکنش و به منظور کنترل آن کاتالیستی استفاده نشد.

7- Methylene-bis(2-chloroaniline)

8- Lonza

9- Nanoshel

نانو کامپوزیت‌های نانو الماس عامل‌دار شده آمینی و HDPE عامل‌دار شده با انیدرید مالئیک نیز توسط سونگ<sup>۱</sup> و همکارانش مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت [۱۳]. مطالعه میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که توزیع یکنواخت نانو ذرات در درون بستر پلیمری اتفاق می‌افتد و نانو ذرات بر روی پایداری حرارتی نمونه‌ها اثر مشخصی نمی‌گذارند. همچنین مشخص شد که به کارگیری نانو ذرات الماس خالص و عامل‌دار نشده موجب کاهش پایداری حرارتی می‌شود اگرچه بر خواص مقاومت آتش‌گیری اثر مثبت دارد.

یو<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۴] نانو کامپوزیت‌های بر پایه پلی‌ایمید/نانو الماس را سنتز و خواص کششی و حرارتی آن را بررسی کردند. مشاهدات آنها نشان داد که خواص کششی با وارد کردن نانوالماس به درون ماتریس پلیمری تقویت می‌شود. خواص حرارتی، سایشی و دوام نانو کامپوزیت‌های آلیاژ پلی‌پروپیلن و اتیلن پروپیلن دی‌ان منومر با ذرات نانو الماس توسط کتیب<sup>۳</sup> و همکاران [۱۵] بررسی شد. آنها دریافتند که مقاومت حرارتی آلیاژ با افزودن نانو الماس، بهبود قابل ملاحظه‌ای پیدا می‌کند. با توجه به مطالعات صورت گرفته، مشخص شد که نانو الماس احتمالاً می‌تواند موجب بهبود مقاومت حرارتی بستر پلی‌یورتان اوره گردد. بنابر این نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتان اوره/ نانوالماس به صورت درجا به منظور رسیدن به توزیع و پراکنش مناسب و قابل قبول، سنتز شدند و ضمن شناسایی، خواص حرارتی آنها نیز مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

پلی‌کاپرولاکتون دی‌ال<sup>۴</sup> با وزن مولکولی ۲۰۰۰ ساخت شرکت سالوی<sup>۵</sup> با نام تجاری Capa225 از کشور انگلستان به عنوان پلی‌ال استفاده شد. حالت فیزیکی پلی‌کاپرولاکتون مورد استفاده در سنتز، جامد شیری رنگ با نقطه ذوب حدوداً ۶۰°C بود. پلی‌کاپرولاکتون دریافت شده، قبل از استفاده در سنتز، خشک شد. جهت خشک کردن و آب‌زدایی ابتدا در آون و در دمای بین ۹۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ذوب شده، سپس به مدت حداقل ۴ ساعت در همین دما و تحت خلا قرار داده شد تا آب موجود در آن خارج شود.

از H<sub>۱۲</sub>MDI<sup>۶</sup> ساخت شرکت آلدریچ از کشور آمریکا به همان صورت که دریافت شده بود، استفاده شد. ایزوسیانات دریافت شده در محیط خشک و با درب بسته و بدون تبادل هوا نگهداری شد.

1- Song

2- Yu

3- Katbab

4- Polycaprolactone diol

5- Solvay

6- 4,4'-methylene bis(cyclohexyl) diisocyanate

ذوب و نیز دمای بلوری شدن، از آزمون DSC استفاده شد. این آزمون با دستگاه DSC مدل 200F3MAIA ساخت شرکت نترچ<sup>۵</sup> آلمان انجام شد. آزمون در اتمسفر N<sub>2</sub> و از دمای ۱۰۰- تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت گرمادهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. لازم به ذکر است که این آزمون طبق استاندارد ASTM D3418 انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

برای حصول اطمینان از صحت سنتز و نیز اطمینان از عدم تاثیر منفی نانو الماس استفاده شده در پلیمریزاسیون پلی‌یورتان اوره، از آنالیز طیف‌سنجی زیر قرمز استفاده شد. طیف مواد اولیه و پلی‌یورتان اوره در شکل ۲ و طیف پلی‌یورتان اوره بدون نانو و نیز نانوکامپوزیت پلی‌یورتان اوره با ۱٪ وزنی نانو الماس در شکل ۳ آورده شده است. در تحلیل و مقایسه طیف زیر قرمز هر دو نمونه مشخص است که عدم وجود پیک جذب NCO- در  $2266 \text{ cm}^{-1}$  نشانه خوبی از تکمیل پلیمریزاسیون می‌باشد. وجود پیک جذب NH- در  $3361 \text{ cm}^{-1}$  نیز نشانه دیگری از سنتز پلی‌یورتان اوره می‌باشد [۱۷]. از پیک‌های شاخص دیگر می‌توان از پیک مربوط به CH کششی آلیفاتیک غیر متقارن در  $2936 \text{ cm}^{-1}$  و متقارن در  $2861 \text{ cm}^{-1}$  اشاره کرد. ضمناً پیک‌های مربوط به گروه CH<sub>2</sub> و CH<sub>3</sub> نیز در  $1366 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده و پیک مربوط به گروه کربونیل نیز در  $1722 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده گردید.

#### پراش پرتو ایکس

برای تأیید اصالت نانو استفاده شده و شناسایی حضور نانو الماس در ماتریس پلی‌یورتان اوره، از آزمون پراش پرتو ایکس استفاده شد. آزمون پراش پرتو ایکس، در نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر ذرات نانو الماس، نمی‌تواند همچون نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانورس، برآوردی از پراکنش و باز شدن ذرات نانو الماس بدهد و اینجا برای اطمینان از خلوص و اصالت نانو الماس مورد استفاده در تهیه نمونه‌ها، از پراش پرتو ایکس استفاده شد.

نانو الماس ماده‌ای است که در ساختار خود حداقل سه لایه دارد. در واقع به صورت خوشه‌های کربنی تشکیل شده از ذرات کروی شکل نانو الماس است. الگوی پراش پرتو ایکس نانو الماس دارای سه پیک در زوایای ۴۳٫۹، ۷۵٫۲ و ۹۱٫۱ می‌باشد که این پیک‌ها به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) نانوالماس می‌باشند. یک پیک در زاویه ۲۴٫۹ موجود است که مربوط به صفحات (۰۰۲) گرافیت می‌باشد [۱۸]. وجود این پیک، اثباتی بر گرافیت بودن نانوالماس می‌باشد. همان‌گونه که در شکل ۴ مشخص است، پیک گرافیت در زاویه ۲۴ و پیک صفحات نانو الماس در زوایای ۴۵ و ۷۰ و ۹۰ مشاهده می‌شود.

جدول ۱: درصد وزنی و وزن استفاده شده نانوالماس در سنتز نانوکامپوزیت.

درصد وزنی نانو %	۰٫۵	۱	۲	۳
وزن نانو gr	۰٫۱۴۰۲	۰٫۲۸	۰٫۵۶	۰٫۸۴۱۲

جدول ۲: مواد اولیه و نسبت‌های استوکیومتری هر کدام.

ماده	نسبت مواد	وزن مولکولی g/mol	اکی‌والان	مقدار به گرم
پلی‌ال	۱	۲۰۰۰	۱۰۰۰	۲۰
ایزوسیانات	۲٫۰۵	۲۶۲	۱۳۱	۵٫۳۷
زنجر	۱	۲۶۷	۱۳۳٫۵	۲٫۶۷
افزاینده				

برای شناسایی پلی‌یورتان اوره و نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، از طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR-ATR) استفاده شد. از نمونه‌های سنتز شده که به صورت فیلم بودند، نوارهایی به عرض ۱-۲ سانتی‌متر و طول ۴-۵ سانتی‌متر تهیه شده و تحویل آزمایشگاه طیف‌سنجی گردید. این آزمون با دستگاه طیف‌سنجی مول EQUINOX 55 ساخت شرکت بروکر<sup>۱</sup> آلمان و به کارگیری روش ATR انجام شد.

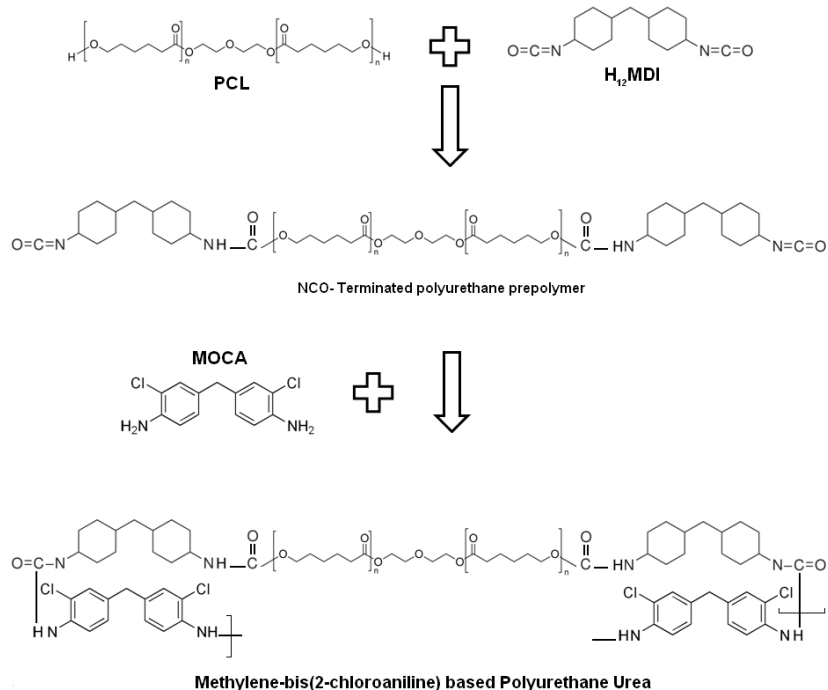
جهت شناسایی پودر نانو الماس مورد استفاده و تأیید صحت و اصالت آن و نیز تأیید وجود نانو الماس در نانو کامپوزیت‌های سنتز شده، از طیف‌سنجی پرتو ایکس مدل X'Pert Pro MPD ساخت شرکت پانالیتیکا<sup>۲</sup> لهستان استفاده شد. این آزمون طبق استاندارد ASTM 13925-2009 انجام شد.

جهت شناسایی ذرات و توده‌های نانو الماس و نیز بررسی پراکنش و توزیع این ذرات در بستر پلیمر و مطالعه شکل سطح شکست نمونه‌ها از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. میکروسکوپ مورد استفاده مدل VEGA II از شرکت تسکان<sup>۳</sup> جمهوری چک بود.

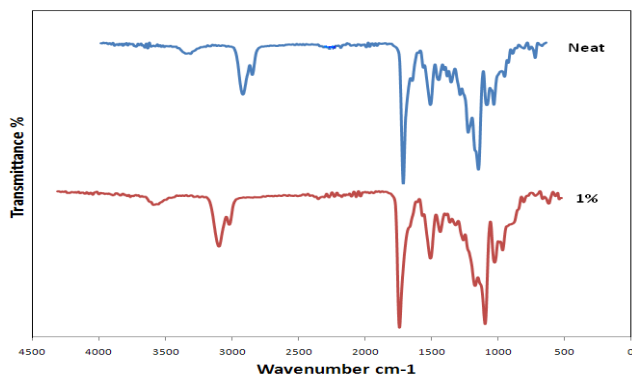
جهت بررسی خواص حرارتی مانند دمای تخریب و نیز روند تخریب حرارتی نمونه‌ها از آزمون TGA استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه TGA مدل TGA/DSC1 ساخت شرکت متلر<sup>۴</sup> سوئیس انجام شد. این آزمون تحت اتمسفر N<sub>2</sub> از دمای ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت حرارتی دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. این آزمون طبق استاندارد ASTM E1131 انجام شد. جهت بررسی خواص حرارتی و تعیین دمای انتقال شیشه‌ای، دمای

- 1- Bruker
- 2- Panalytica
- 3- Tescan
- 4- Mettler

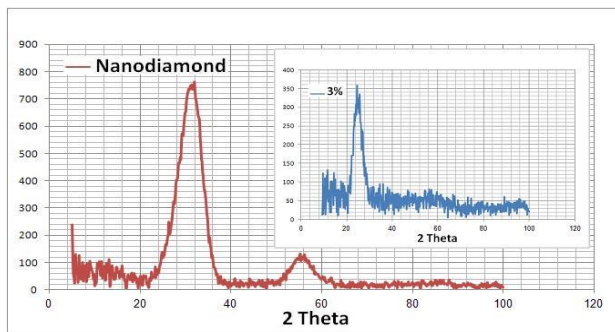
5- Netzsch



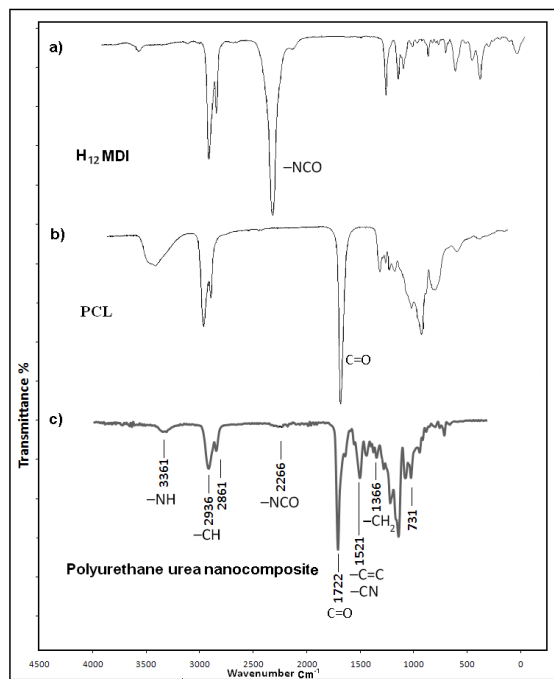
شکل ۱: مراحل سنتز الاستومر پلی‌یورتان اوره.



شکل ۳: طیف زیر قرمز پلی‌یورتان اوره خالص و نانو کامپوزیت آن با ۱٪ وزنی نانو الماس.



شکل ۴: الگوی پراش اشعه ایکس نانو الماس مورد استفاده و نانو کامپوزیت حاوی ۳٪ وزنی نانو الماس.

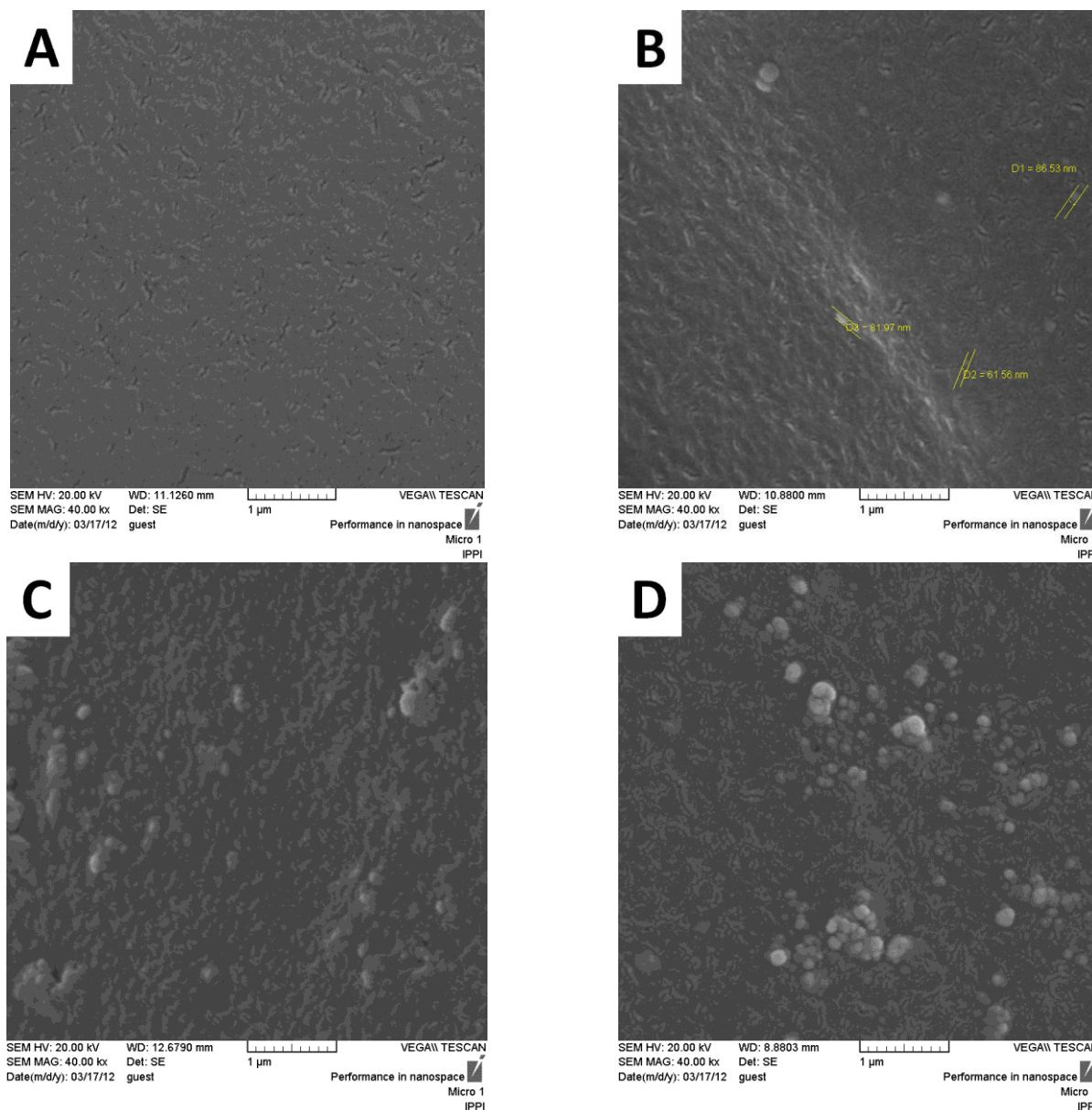


شکل ۲: مقایسه بین طیف زیر قرمز پلی‌یورتان اوره خالص و مواد اولیه.

اطلاعات ارائه شده در برگه آنالیز نانو الماس و نیز عامل‌دار نبودن و اصلاح نشدن نانو الماس مورد استفاده، می‌توان پراکنش ذرات نانو الماس در ماتریس پلی‌یورتان اوره را متوسط ارزیابی کرد، کما اینکه توزیع نانو را هم می‌توان خوب ارزیابی کرد. این ویژگی در نانو کامپوزیت‌های با درصد نانو بالاتر افت کرد و خوشه‌های بزرگ از ذرات نانو الماس در نمونه‌های با ۲٪ و ۳٪ وزنی نانو الماس تشکیل شد.

### میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه پلی‌یورتان اوره خالص و نانو کامپوزیت پلی‌یورتان اوره با ۱٪، ۲٪ و ۳٪ وزنی نانو الماس در شکل ۵ آمده است. همان‌طور که تصویر نشان می‌دهد، در نانو کامپوزیت حاوی ۱٪ وزنی نانو الماس، شاهد توده‌ای شدن و تجمع ذرات نانو الماس هستیم. اندازه این توده‌ها بین ۶۰ تا ۸۰ نانومتر بوده و با توجه به



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM. (A) نمونه خالص (B) نمونه محتوی ۱٪ نانو (C) نمونه حاوی ۲٪ نانو (D) نمونه محتوی ۳٪ نانو الماس.

خواص حرارتی

گرماسنجی پویشی تفاضلی

نتایج آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی در شکل ۶ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل مشخص شده است، دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر خالص -۴۸٫۵ است، این دما به -۴۳٫۷ برای نانو کامپوزیت با ۱٪ وزنی نانوالماس، تغییر یافت. همچنین سطح زیر پیک بلورینگی نانو کامپوزیت پلی‌یورتان اوره با ۱٪ وزنی نانوالماس نسبت به پلی‌یورتان اوره خالص کاهش پیدا کرد. این مقدار از -۳٫۲۳۶ J/g به -۰٫۳۶ J/g کاهش پیدا کرده (جدول ۳) که نشانگر کاهش بلورینگی پلی‌یورتان اوره می‌باشد. دلیل آن احتمالا افزایش بی‌نظمی و به تبع آن کاهش بلور شدن بخش‌های نرم در زنجیر پلی‌یورتان اوره است. کما اینکه این میزان با افزایش میزان نانو الماس به ۳٪ وزنی، به صفر نزدیک شده و اصلا پیک بلور مشاهده نمی‌شود. حضور ذرات نانو الماس تاثیر منفی بر بلوری شدن بخش‌های نرم پلی‌یورتان داشته و ممانعت فضایی ایجاد می‌کند. بررسی خواص مکانیکی اثر کاهش بلورینگی در بخش‌های نرم را با افزایش درصد نانوالماس نشان می‌دهد (جدول ۴).

تجزیه حرارتی

نتایج آزمون تجزیه حرارتی نمونه‌ها در شکل‌های ۷ و ۸ ارائه شده است. افزایش محسوس مقاومت حرارتی و دمای تخریب پلی‌یورتان اوره در نمونه محتوی ۱٪ وزنی نانو الماس مشاهده شد. در بررسی دمای ۱۰٪ تخریب و ۵۰٪ تخریب، می‌توان دریافت که حضور نانو الماس در دمای ۱۰٪ تخریب پلی‌یورتان اوره، تغییری ایجاد نکرده، اما دمای ۵۰٪ تخریب پلی‌یورتان با افزودن ۱٪ وزنی نانو الماس از ۳۸۵ درجه سانتی‌گراد به ۳۹۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است (جدول ۵). در مجموع افزایش دمای تخریب در محدوده ۸۰٪ تخریب تا ۲۰٪ تخریب وجود دارد. این بهبود در مقاومت حرارتی، می‌تواند ناشی از وجود ذرات نانوالماس در بستر پلی‌یورتان اوره باشد.

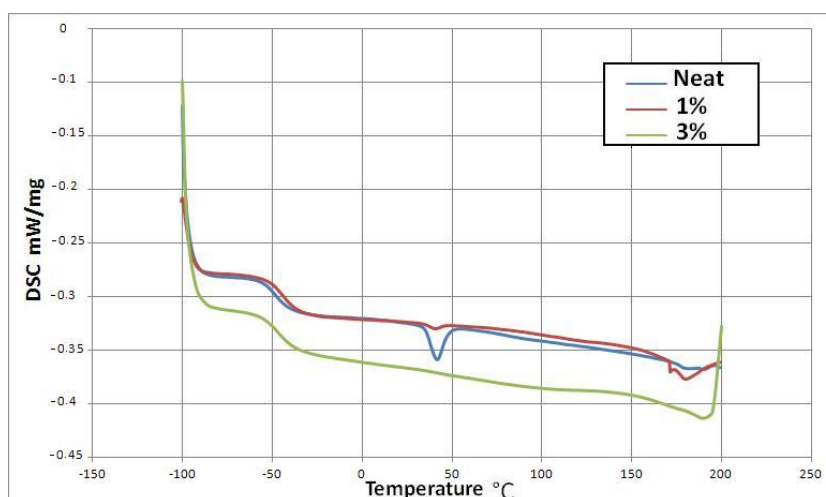
جدول ۳: تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای و ظرفیت گرمایی نمونه‌ها.

نمونه	دمای انتقال	ظرفیت گرمایی ذوب
	شیشه‌ای °C	بخش نرم l/g
Neat	-۴۸٫۵	-۳٫۲۳۶
۱٪	-۴۳٫۷	-۰٫۳۶۰۱
۳٪	-۴۷٫۹	----

جدول ۴: خواص کششی نمونه‌ها.

نمونه	استحکام کششی	کشش تا پارگی (%)
	(MPa)	
Neat	۲۹٫۷۲	۹۲۱
۱٫۵٪	۳۱٫۲۵	۶۸۸
۱٪	۳۰٫۶۸	۷۲۴
۲٪	۲۴٫۳۶	۳۸۴
۳٪	۲۷٫۷۵	۶۹۰

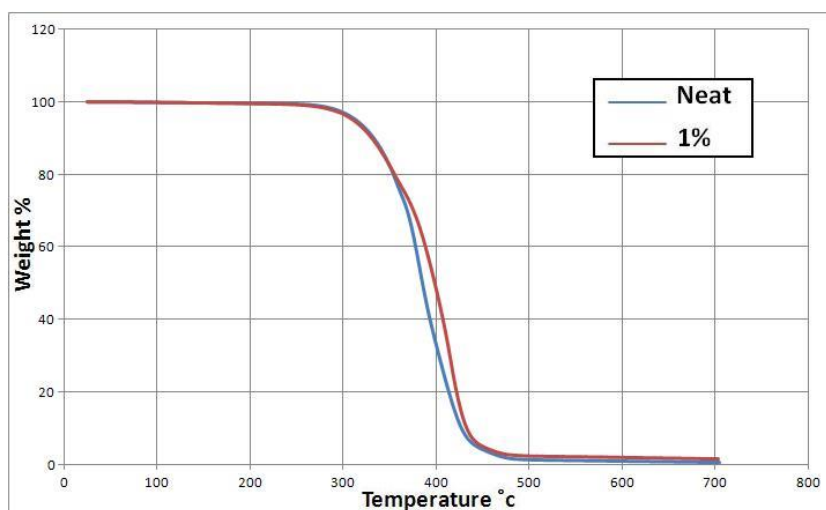
در دیگر درصدهای نانو، بهبودی در مقاومت حرارتی مشاهده نمی‌شود. علت این امر را می‌توان به حضور مقدار کمی نانو الماس در فاز سخت پلی‌یورتان اوره مربوط دانست که مانع نظم ساختاری و تشکیل پیوند هیدروژنی کافی در پلی‌یورتان اوره می‌شود. نظم ساختاری و پیوند هیدروژنی در پایداری حرارتی پلی‌یورتان‌ها موثر بوده و کاهش آن مقاومت حرارتی را کاهش می‌دهد. به طور خلاصه می‌توان اینگونه تحلیل کرد که در نمونه‌های با درصد بالاتر نانو اثر منفی ناشی از برهم ریختن نظم و پیوند هیدروژنی ناشی از حضور ذرات نانو، اثر مثبت ممانعت جابجایی انتقال و توزیع حرارت را خنثی کرده و از این رو هیچ‌گونه بهبودی در مقاومت حرارتی این نانو کامپوزیت‌ها حاصل نشده و یا در واقع اثرات همدیگر را خنثی کرده‌اند.



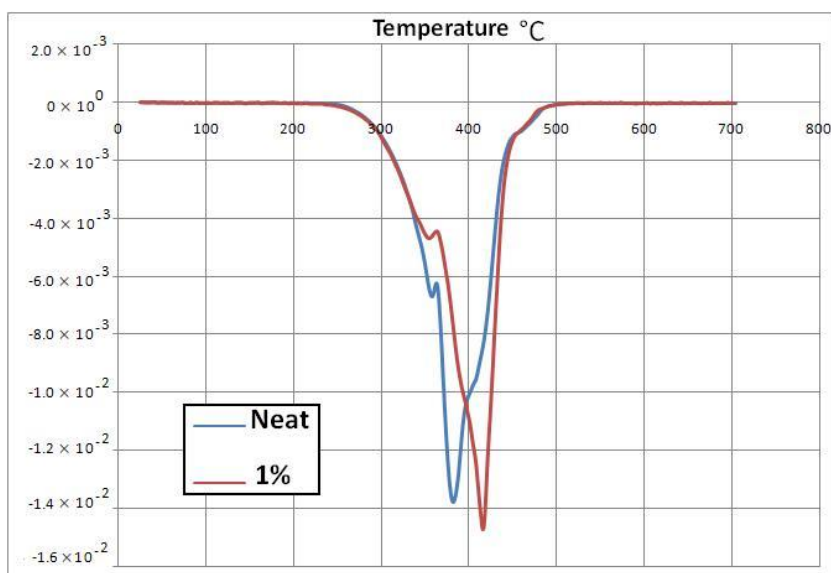
شکل ۶: گرمانگاشت گرماسنجی پویشی تفاضلی پلی‌یورتان اوره خالص و کامپوزیت‌های ۱٪ و ۳٪ وزنی آن با نانوالماس.

جدول ۵: نتایج آزمون گرما وزن سنجی نمونه‌ها.

نمونه	$T_5^{\circ}\text{C}$	$T_{10}^{\circ}\text{C}$	$T_{50}^{\circ}\text{C}$	$T_{90}^{\circ}\text{C}$
Neat	۳۱۳,۳	۳۳۳	۳۸۵	۴۲۷
۰,۵٪	۳۱۴,۱۶	۳۲۳	۳۸۵	۴۳۰
۱٪	۳۱۱	۳۳۰,۸	۳۹۸	۴۳۳
۲٪	۳۱۱,۶	۳۳۰,۸	۳۸۲,۵	۴۲۵,۸
۳٪	۳۰۱	۳۲۲	۳۸۱	۴۲۹



شکل ۷: نمودار آزمون TGA نمونه خالص و نمونه حاوی ۱٪ نانو الماس.



شکل ۸: نمودار آزمون DTA نمونه خالص و نمونه حاوی ۱٪ نانو الماس.



## ۴- نتیجه‌گیری

سنتز، شناسایی و بررسی خواص حرارتی نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتان اوره الماس انجام شد، نتایج نشان داد که در نانو کامپوزیت‌های با ۱٪ وزنی نانوالماس، مقاومت حرارتی در دمای ۵۰٪ تخریب، حدود ۱۳ درجه سانتی‌گراد بالا می‌رود. این امر می‌تواند مبین این نکته باشد که تولید نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتان اوره با نانو الماس‌هایی با اندازه ذرات کوچک‌تر و یا نانو الماس‌های اصلاح شده، می‌تواند باعث بهبود

بیشتر و چشمگیرتر مقاومت حرارتی پلی‌یورتان اوره شود. همچنین این پژوهش نشان داد که حضور ذرات نانو الماس در بستر پلی‌یورتان اوره می‌تواند موجب کاهش بلورینگی بخش نرم زنجیر پلی‌یورتان شود.

## قدردانی

بدینوسیله از حمایت و پشتیبانی صندوق حمایت از پژوهشگران کشور در اجرای این پروژه تشکر و قدردانی می‌شود

## ۵- مراجع

1. M. Barikani, Polyurethane chemistry, property, application and ageing. IPPI, Tehran. 2004.
2. M. Barikani, Thermal stability of polyurethane elastomers(2). *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* 2(1989), 98-104.
3. M. Barikani, Thermal stability of polyurethane elastomers(2). *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* 3(1989), 175-183.
4. A. Abbasian, H. Mohebbi, I. Mobasherpour, Introduction to applications of nano-diamond. *Fazaye Nano*, 9(2007).
5. A. Olikevich, Nanotechnology news network. <http://web.archive.org/web/20041009175712/> <http://web.archive.org/web/20041009175712/> <http://www.nanonewsnet.ru/> accessed online, 2004.
6. F. Hejazi, Preparation and study of the thermal properties and tribological nanocomposite thermoplastic olefins (TPO) Based PP/EPDM and nanodiamond, Msc thesis, Amirkabir University of Technology, iran, 2011.
7. Z. Sun, Polymer-based Nanostructured carbons and application in 2<sup>nd</sup> annual nanostructured materials, application and commercialization June 21-22, Courtyard Chicago, IL USA, (2001).
8. S. Takashi, Y. Shoichiro, H. Toshiki, I. Hidenori, Polymer nanodiamond composite. PCT Patent WO 2005/085359, 2005.
9. N. V. Sirovkin, A. P. Voznyakovskii, A. N. Ershova, Model of formation of three-dimensional polyurethane films modified by detonation nanodiamonds. *Phys. Solid State.* 46(2004), 746-747.
10. O. Shenderova, T. Tyler, G. Cunningham, M. Ray, J. Walsh, M. Casulli, S. Hens, G. McGuire, V. Kuznetsov, S. Lipa, Nanodiamond and onion-like carbon polymer nanocomposites. *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007) 1213-1217.
11. Y. -Q. Zhao, K.T. Lau, J. K. C. L. Kim and Xu, D. D. Zhao, H. L. Li, Nanodiamond/poly (lactic acid) nanocomposites: effect of nanodiamond on structure and properties of poly (lactic acid). *Compos. Part B.* 41(2010), 646-653.
12. S. Morimune, M. Kotera, T. Nishino, K. Goto, K. Hata, Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with nanodiamond. *Macromol.* 44(2011), 4415-4421.
13. P. Song, Y. Yu, Q. Wu, S. Fu, Facile fabrication of HDPE-g-MA/nanodiamond nanocomposites via one-step reactive blending. *Nanoscale Res Lett.* 7(2012), 355-362.
14. X. Yu, X. Qu, K. Naito, Q. Zhang, Synthesis, tensile, and thermal properties of polyimide/diamond nanocomposites. *Plast. Compos.* 30(2011), 661-670.
15. F. Hejazi Jahromi, A. A. Katbab, Nanodiamond-based PP/EPDM thermoplastic elastomer composites: microstructure, tribo-dynamic, and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 125(2012), 1942-1950.
16. F. Askari, M. Barikani, M. Barmar, Study on thermal stability of polyurethane-urea based on polysiloxane and polycaprolactone diols. *Korean J. Chem. Eng.* 30(2013), 2093-2099.
17. M. Barikani, N. Fazeli, M. Barikani, Study on thermal property of Polyurethane-Urea elastomers prepared with different dianiline chain extenders. *J. Polym. Eng.* 33(2013), 87-94.
18. K. M. Zia, M. Zuber, M. Barikani, A. Jabbar, M. K. Khosa, XRD pattern of chitin based polyurethane bio-nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* 80(2010), 539-543.