

# فرآوری و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت پلی‌یورتان/نقره با استفاده از تابش دهی امواج ماکروویو

سید محمد کاظم زاده<sup>۱</sup>، محمدرضا واعظی\*<sup>۲</sup>، سید محمد مهدی هادوی<sup>۳</sup>، مسعود اسفنده<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

۲- دانشیار، مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

۳- دانشیار، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۴- دانشیار، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران

\*عهده دار مکاتبات: m\_r\_vaezi@merc.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۰۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۲۸)

**چکیده:** در این پژوهش از گرمایش از گرمایش دی‌الکتریک بوسیله تابش دهی امواج ماکروویو جهت سنتز درجای نانوکامپوزیت پلی‌یورتان/نقره است، که بوسیله توزیع و انحلال نمک نیترات نقره در زمینه پلی‌یورتان و احیای کاتیون نقره حبس شده در مایسل‌های اتیلن گلیکول در بین زنجیره‌های پیش‌پلیمر محلول انجام پذیرفت. کاهش زمان و تعداد فرآیندهای سنتز و در نتیجه کاهش هزینه‌های تولید نسبت به سایر روش‌های سنتز نانوکامپوزیت پلیمری، از مزایای این تکنیک است. در حین انجام واکنش‌های شیمیایی امواج ماکروویو با شدت و فرکانس ثابت در مدت زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ ثانیه توسط آن ماکروویو به پیش‌پلیمر محلول اعمال گردید. با تکمیل واکنش‌های شیمیایی نانوذرات نقره در بستر پلی‌یورتان سنتز شد. به منظور بررسی اثر امواج ماکروویو و سنتز نانوذرات نقره بر پیوندهای شیمیایی پلی‌یورتان از نظر ساختاری، مورفولوژی، پراکندگی نانوذرات نقره در زمینه پلی‌یورتان و توزیع اندازه ذرات از آزمون‌های طیف سنجی نورمرئی - فرابنفش (UV-Vis)، آزمون تفرق سنجی اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد. نانوذرات فرآوری شده دارای مورفولوژی کروی و شبه کروی و توزیع اندازه ذراتی در محدوده ۱۰ تا ۶۰ نانومتر و ساختار بلوری fcc و پراکندگی یکنواختی در بستر پلی‌یورتان می‌باشند. ضمناً طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه از نانوکامپوزیت‌های تهیه شده نشانگر عدم تاثیر منفی سنتز نانوذرات نقره بر روی پیوندهای شیمیایی پلی‌یورتان در این پژوهش بود.

## واژه‌های کلیدی:

امواج ماکروویو، نانوکامپوزیت، پلی‌یورتان، نانوذرات نقره.

## ۱- مقدمه

مختلف قابل توجه است. از دیدگاه زیست محیطی، نانوکامپوزیت‌ها به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری مطلوب‌تر نسبت به مواد پلیمری مشابه خالص، دارای طول عمر بلند مدت‌تر می‌باشد [۱-۳].

نانوساختار در دهه‌های اخیر هم از لحاظ بنیادی هم از نقطه نظر کاربردی مورد توجه بسیاری از محققان دنیا قرار گرفته است. در این بین نانوکامپوزیت‌های پلیمری در سال‌های اخیر به مواد کلیدی در فناوری‌های مدرن تبدیل شده‌اند. بهبود ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با پلیمرهای خالص از دیدگاه‌های

در پژوهش حاضر هدف استفاده از امواج ماکروویو برای سنتز در جای نانو کامپوزیت پلی یورتان/ نقره، برای استفاده به عنوان پوشش‌های تزئینی شفاف با خاصیت آنتی‌باکتریالی است، که بوسیله توزیع و انحلال نمک فلزی نقره در زمینه پلی‌الی و احیای کاتیون نقره حبس شده در مایسل‌ها، بین زنجیره‌های پیش‌پلیمر انجام پذیرفت. پیش‌بینی کاهش زمان و تعداد فرآیندهای سنتز و در نتیجه کاهش هزینه‌های تولید نسبت به سایر روش‌های سنتز نانو کامپوزیت پلیمری، از مزایای این تکنیک است.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

تمام واکنش‌دهنده‌ها می‌بایست از خلوص بالایی برخوردار باشند. مواد مورد استفاده در سنتز نانو کامپوزیت پلی یورتان/ نقره در جدول ۱ آورده شده است.

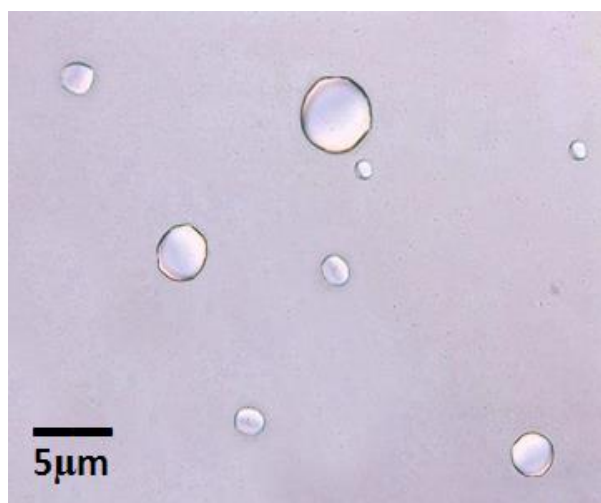
جدول (۱): مواد مورد استفاده در سنتز نانو کامپوزیت پلی یورتان/ نقره

جرم مولکولی (gr/mol)	فرمول شیمیایی	نام ماده
2000	$C_{2n}H_{4n}+2O_{n+1}$	پلی اتیلن گلیکول
168.2	$C_8H_{12}N_2O_2$	هگزا متیلن دی ایزوسیانات
101.19	$C_6H_{15}N$	تری اتیل آمین
163.03	$C_2H_8N_2NaSO_3$	اتیلن دی‌آمین سدیم سولفات
148.15	$C_2H_5C(CH_2OH)_2COOH$	دی‌متیل بوتانویک اسید
58.08	$C_3H_6O$	استون
18.01	$H_2O$	آب مقطر
169.87	$AgNO_3$	نیترات نقره
2500	$(C_6H_9NO)_n$	پلی وینیل پاپرولیدن
62.07	$C_2H_6O_2$	اتیلن گلیکول

کامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانو ذرات فلزی، معرف گروهی از کامپوزیت‌ها هستند که به دلیل حضور ذرات بسیار پراکنده فلزی و ترکیبات آنها ویژگی‌های باارزشی از جمله خواص فیزیکی و مکانیکی، نوری، هدایت الکتریکی و حرارتی و ... را دارا می‌باشند. در این بین کامپوزیت‌های حاوی نانو ذرات فلزی، کامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانو ذرات نقره، با خواص ضد باکتری [۴]، پلاسمونیک [۵]، کاتالیزوری [۶]، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا [۷-۸] و حساسیت به نور [۹]، از جایگاه ویژه‌ای برخوردارند. کاربردهای عملی نانو ذرات نقره نیازمند به دام اندازی آن‌ها بر روی ماتریسی را دارد [۱۰-۱۳]. از این نقطه نظر، پلیمرها به دلیل مورفولوژی خاص، طبیعت شیمیایی و ساختاری آنها با زنجیرهای پلیمری طولانی که اجازه تلفیق و پراکندگی عالی نانو ذرات را می‌دهند، بهترین انتخاب هستند [۱۴-۱۵]. در میان انواع پلیمرها، پلی یورتان به عنوان ماتریس کامپوزیت استفاده گسترده‌ای دارد، یکی از دلایل آن، امکان ایجاد گروه‌های عاملی مختلف و قطعات پیش‌پلیمر در ساختار آنها است که کنترل ساختار میکروفازی و در نتیجه خواص ماکرو آنها را ممکن می‌سازد [۱۶-۱۸]. در حال حاضر انواع مختلفی از کامپوزیت‌های پلی یورتان حاوی نقره و روش‌های تولید آنها، از جمله تشکیل در محلول، تشکیل در مذاب، واکنش‌های قالب گیری تزریقی، سنتز فاز جامد، ترسیب فاز گاز و روش‌های مختلف دیگر شناخته شده‌اند [۱۹].

اخیرا گرمایش دی‌الکتریک ماکروویو جهت سنتز سریع نانو ساختارهای فلزی مورد استفاده قرار گرفته است. ماکروویوها قسمتی از طیف الکترومغناطیس با فرکانس در محدوده MHz ۳۰۰ تا GHz ۳۰۰ هستند. در مقایسه با گرمایش معمولی، گرمایش دی‌الکتریک در ماکروویو از پلاریزاسیون دو قطبی به عنوان یک پیامد بر همکنش دو قطبی - دو قطبی بین مولکول‌های قطبی در میدان الکترومغناطیسی بوجود می‌آید و لذا یک تکنولوژی مفید به عنوان منبع انرژی غیر متعارف در علوم مختلف به ویژه مواد است [۲۰-۲۱].

پس از آن برای خارج کردن حلال فرار آلی استون به مدت ۲ ساعت در دمای  $55^{\circ}\text{C}$  فرآیند تبخیر و تقطیر انجام شد. سپس مقدار ۰/۱ گرم نیترات نقره و ۱ گرم پلی‌وینیل‌پایرولیدن (PVP) را در ۱۰ گرم اتیلن‌گلیکول (EG) حل شد و به پلیمر محلول اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  همزده شد تا ساختار میکروامولسیون‌ی از محلول پلی‌یورتان حاوی مایسل‌های اتیلن‌گلیکول تشکیل شود. تصویر میکروسکوپی ساختار میکروامولسیون سنتز شده از محلول پلی‌یورتان و مایسل‌های اتیلن‌گلیکول در شکل ۲ نشان داده شد.

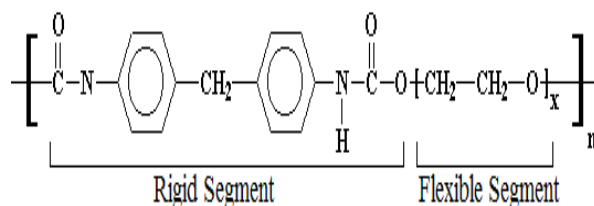


شکل (۲): تصویر میکروسکوپ نوری از ساختار میکروامولسیون سنتز شده از محلول پلی‌یورتان و مایسل‌های اتیلن‌گلیکول

سپس ساختار میکروامولسیون‌ی متشکل از پلی‌یورتان محلول و مایسل‌های حاوی نیترات نقره- اتیلن‌گلیکول تحت تابش‌دهی امواج ماکروویو قرار گرفت. در شکل ۳ شمایی کلی از فرآیند تابش‌دهی امواج ماکروویو به ساختار میکروامولسیون‌ی متشکل از پلی‌یورتان محلول در آب و مایسل‌های اتیلن‌گلیکول (حاوی یون‌های نقره). جهت سنتز نانوکامپوزیت پلی‌یورتان/نقره آورده شده است.

جهت ایجاد حرارت در داخل محلول به منظور فراهم نمودن شرایط سنتز نانوذرات نقره از یک آون ماکروویو ساخت شرکت

در این پژوهش به منظور سنتز نانوکامپوزیت پلی‌یورتان/نقره از روش سنتز پیش‌پلیمری در حلال و سپس استفاده از امواج ماکروویو به منظور جوانه زنی و رشد نانوذرات نقره در بستر ساختار میکروامولسیون‌ی از محلول پلی‌یورتان استفاده گردید. در ابتدا برای سنتز پلی‌یورتان، ۶۰ گرم پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) در آون و در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت کاملاً خشک شد. سپس پلی‌اتیلن‌گلیکول خشک شده به داخل یک بالن سه دهانه منتقل شد و به آن ۳۰ گرم هگزامتیلن‌دی‌ایزو سیانات (HMDI) اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  توسط همزن مغناطیسی کاملاً مخلوط گردید. با توجه به حساسیت بالای هگزامتیلن‌دی‌ایزو سیانات به رطوبت، کلیه واکنش‌ها در اتمسفر گاز نیتروژن انجام پذیرفت و از یک کندانسور برگشتی برای خنک کردن گازهای متصاعد شده و جلوگیری از افزایش دما و کاهش گرانی محلول استفاده شد. پس از آن مقدار ۷ گرم دی‌متیل بوتانوئیک اسید (DMBA) برای کمک و تسریع واکنش به محلول اضافه شد و به مدت ۱ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  همزده شد. پس از اتمام واکنش بین اجزای سخت و نرم پیش‌پلیمر مقدار ۵۰ گرم استون به منظور کاهش گرانی محلول اضافه گردید و در همان دما به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس ۵ گرم تری‌اتیل‌آمین (TEA) برای کمک به افزایش طول زنجیره پیش‌پلیمر به راکتور اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  همزده شد. سپس ۳۰۰ گرم آب دی‌یونیزه شده به راکتور اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  همزده شد. بدین صورت پیش‌پلیمرها می‌توانند با PEG یا HMDI و با یکدیگر تا هنگام تکمیل بسپارش افزایشی و تشکیل ساختارهای پلی‌یورتان (شکل ۱) محلول در استون، به هم متصل می‌شوند.



شکل (۱): شماتیک تشکیل ساختارهای پلی‌یورتان [۶]

برهمکنش‌های انجام شده بین ساختار میکروامولسیون با امواج ماکروویو بر پایه دو مکانیسم ویژه می‌باشند:

۱. برهمکنش‌های دو قطبی

۲. هدایت یونی

هر دو مکانیسم نیازمند جفت شدن موثر میان اجزای تشکیل دهنده ساختار میکروامولسیون و میدان الکتریکی در حال نوسان امواج ماکروویو هستند. در اثر عبور امواج ماکروویو از مجاورت مولکول‌های قطبی، دو انتهای قطبی این مولکول‌ها شروع به تغییر وضعیت و نوسان خواهند نمود که همگام با نوسان میدان الکتریکی امواج ماکروویو است. [۲۲]. شرایط تابش‌دهی امواج ماکروویو در جدول ۳ آورده شده است.

جدول (۳): شرایط تابش‌دهی امواج ماکروویو در سنتز نانو کامپوزیت پلی

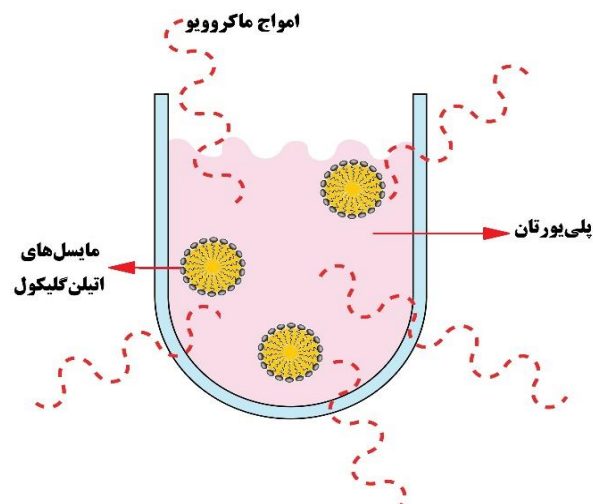
پورتان/نقره

کد نمونه	زمان تابش‌دهی (ثانیه)	شدت تابش‌دهی (وات)	نوع تابش‌دهی
P-30S-600W	۳۰	۴۰۰	پالسی
P-60S-600W	۶۰	۴۰۰	پالسی
P-90S-600W	۹۰	۴۰۰	پالسی
P-120S-600W	۱۲۰	۴۰۰	پالسی

به منظور بررسی اثر تابش‌دهی امواج ماکروویو بر پیوندهای شیمیایی پلی‌پورتان و سنتز نانو ذرات نقره در بستر پلی‌پورتان محلول از نظر ساختاری، مورفولوژی، پراکندگی نانوذرات نقره در زمینه پلی‌پورتان و توزیع اندازه ذرات از آزمون‌های طیف سنجی نورمتری - فرابنفش (UV-Vis)، آزمون تفرق سنجی اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد.

برای مطالعه رفتار جذبی UV-VIS برای نانو کامپوزیت پلی‌پورتان/نقره از دستگاه اسپکترومتر UV-VIS، HACH مدل

DAEWOO بهره گرفته شد (مولد برق ۲۳۰ V و ۵۰ Hz، مصرف ۱۵۰۰ W، قدرت خروجی ۱۰۰۰ W، فرکانس ۲۴۵۰ MHz).



شکل (۳): تصویر شماتیک از تابش‌دهی امواج ماکروویو به ساختار میکروامولسیونی متشکل از پلی‌پورتان محلول در آب و مایسل‌های اتیلن گلیکول (حاوی یون‌های نقره)

امواج ماکروویو انرژی حرارتی لازم در رآکتورهای مایسلی را جهت انجام و پیشرفت واکنش‌های سنتز نانو ذرات نقره در بستر پلیمر را بر مبنای برهمکنش میان مؤلفه الکتریکی امواج ماکروویو با ترکیبات قطبی ساختار میکروامولسیون مهیا می‌کند. در جدول ۲ مقادیر مؤلفه‌های ثابت دی‌الکتریک، اتلاف دی‌الکتریک و تانژانت اتلاف انرژی آب (حلال) و اتیلن گلیکول (حل شونده) در حین تابش‌دهی امواج ماکروویو در دمای ۲۵°C آورده شده است.

جدول (۲): مقادیر ثابت دی‌الکتریک، اتلاف دی‌الکتریک و تانژانت اتلاف انرژی آب و اتیلن گلیکول در دمای ۲۵°C تحت تابش‌دهی امواج ماکروویو با فرکانس ۲/۴۵ گیگاهرتز [۲۲]

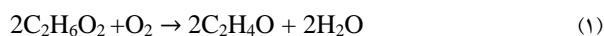
تانژانت اتلاف انرژی	اتلاف دی‌الکتریک	ثابت دی‌الکتریک	فاز
۱/۳۵	۴۹/۹۵	۳۷	اتیلن گلیکول
۰/۱۲۳	۹/۸۸۹	۸۰/۴	آب

روش آسیاب‌کاری در محیط نیتروژن پودر شده و سپس با پودر برمید پتاسیم (KBr) ممزوج شده و نمونه‌ها آماده شد. جهت بررسی مقدار، نحوه‌ی قرارگیری و توزیع نانوذرات نقره در نمونه‌های نانو کامپوزیت آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM MIRA3TESCAN-XMU) انجام شد. جهت جلوگیری از سوختگی قرص‌های تهیه شده به هنگام روبش، روی سطح آنها پوشش بسیار نازکی از طلا داده شد. پس از آن نمونه‌ها درون دستگاه قرار گرفتند و غلظت و توزیع نقره در سطح آنها بررسی شد.

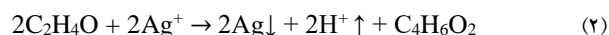
### ۳- نتایج و بحث

پس از تابش‌دهی پالسی امواج ماکروویو با توان ۶۰۰ وات به ساختار میکرومولسیون متشکل از پلی‌یورتان محلول در آب و مایسل‌های تیلن گلیکول حاوی کاتیون‌های نقره، با افزایش زمان تابشی رنگ محلول‌ها از شفاف تا نارنجی تغییر یافت. این تغییرات رنگ نمونه‌ها نشان‌دهنده سنتز نانو ذرات نقره در بستر پلی‌یورتان به صورت درجا و برپایه واکنش‌های تخریب حرارتی مایسل‌های اتیلن گلیکول، کاهش کاتیون‌های نقره و رسوب نانو ذرات نقره است.

در فرآیند تخریب حرارتی، اتیلن گلیکول حبس شده در هسته مایسل‌ها بر اثر گرما دی‌الکترونیک ایجاد شده در حین تابش‌دهی امواج ماکروویو، در دمای ۱۸۵°C دچار تخریب در ساختار شیمیایی شده و تبدیل به گلیکول آلدئید می‌شود. واکنش مربوط با این فرآیند در زیر آورده شده است [۲۳].



در مرحله بعد گلیکول آلدئید به عنوان عامل کاهنده سبب احیای یون‌های نقره خواهد شد. واکنش مربوط با این فرآیند در زیر آورده شده است [۲۴].



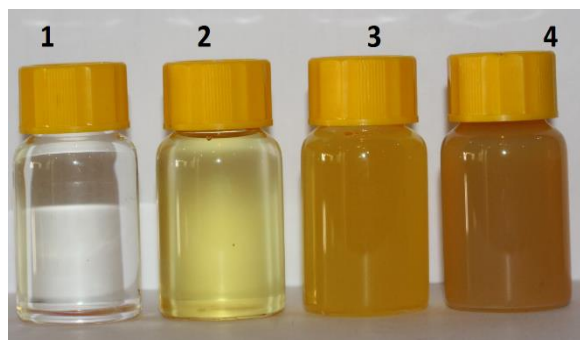
DR5000 و در محدوده طول موج ۳۰۰ الی ۸۰۰ نانومتری بهره برده شد. طیف در دمای اتاق، با استفاده از یک محفظه کوارتز یک سانتی‌متری ثبت گردید.

برای بررسی دقیق‌تر اطلاعات بدست آمده از آزمون طیف‌سنجی نور ماوراء بنفش مرئی در خصوص بررسی اندازه متوسط، توزیع اندازه و مورفولوژی نانو ذرات نقره سنتز شده در بستر پلی‌یورتان محلول از، میکروسکوپ الکترون عبوری (ZIESS, TEM) استفاده شد. نمونه‌های TEM با پراکندن تعداد کمی از قطرات نانو کامپوزیت پلی‌یورتان/نقره روی فیلم کربنی که با شبکه مسی نگهداری می‌شود، تهیه شد. نمونه‌ها در دمای ۲۵°C به مدت ۷۲ ساعت خشک و سپس در داخل دستگاه قرار داده شد. تصاویر حاصل از دستگاه میکروسکوپ الکترون عبوری بوسیله نرم‌افزار آنالیز تصویر (V 0.6) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای تعیین اندازه متوسط ذرات در آنالیز تصاویر از ۱۰۰ ذره اندازه‌گیری شد. اندازه ذرات با میانگین گرفتن از بزرگترین و کوچکترین قطر ذره بدست آورده شد.

برای مطالعه و شناسایی حضور یا عدم حضور نقره و اطلاعاتی در خصوص بلورینگی نانو ذرات نقره، آزمون طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه (D6792-PHILIPS) انجام شد. در این آزمون پرتو اشعه ایکس با زاویه تابش شده و با زاویه ۲θ پراکنش یافت. منبع تابش اشعه ایکس Cu Kα (18 kw) می‌باشد. نمونه‌ها با سرعت روبش ۰/۴ درجه بر دقیقه در زاویه تفرق ۲θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه روبش شدند. برای انجام آزمون مقدار کمی از نانو کامپوزیت‌های سنتز شده داخل قالب‌های سیلیکونی برای تهیه قرص‌های به قطر ۱۰ میلی‌متر ریخته شده و در دمای ۲۵°C به مدت ۱۴۴ ساعت خشک و سپس قرص‌های تهیه شده در داخل دستگاه قرار داده شدند.

برای شناسایی و ارزیابی اثر امواج ماکروویو و سنتز نانو ذرات نقره بر روی پیوندهای شیمیایی پلی‌یورتان، آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) با استفاده از دستگاه (Bruker-IFS48) انجام شد. قرص‌های تهیه شده با استفاده از

بدست آمده بعد از تابش امواج ماکروویو برای زمان های ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ ثانیه نشان داده شده است.

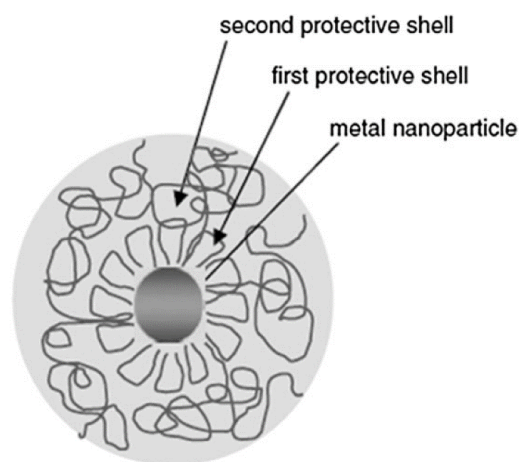


شکل (۵): تغییرات رنگ نانو کامپوزیت های سنتز شده با توان تابشی دهی ۶۰۰ وات و زمان تابش دهی: (۱): ۳۰، (۲): ۶۰، (۳): ۹۰ و (۴): ۱۲۰ ثانیه

فرآیند احیاء یون های نقره و تشکیل نانو ذرات نقره با دو مکانیسم هسته زایی و رشد ذرات انجام می پذیرد. در زمان های مختلف واکنش یکی یا هر دو این مکانیسم ها اتفاق می افتد. با مطالعه طیف UV-Vis محلول نانو کامپوزیت پلی یورتان/نقره در زمان های مختلف از انجام واکنش می توان فهمید که کدام مکانیسم در حال انجام بوده و یا کدام مکانیسم غالب است. شکل ۶ نمودار تغییرات پیک پلاسمون نانو ذرات نقره را در بستر پلی یورتان با گذشت زمان برای سیستم تابش دهی پالسی با توان ۶۰۰ وات را نشان می دهد. در تابش دهی به مدت ۳۰ ثانیه شدت پیک پلاسمون سطح افزایش یافت و دارای طول موج کوتاهی است (هسته زایی مکانیزم غالب است). در تابش دهی به مدت ۶۰ ثانیه علاوه بر افزایش شدت پیک پلاسمون سطوح، نیز به سمت طول موج های بلندتر جابه جا می گردد که دلالت بر رشد ذرات در کنار هسته زایی دارد. در تابش دهی به مدت ۹۰ و ۱۲۰ ثانیه، شدت پیک پلاسمون سطح کاهش یافت و به سمت طول موج های بلندتر جابه جا شد (رشد ذره مکانیزم غالب). همچنین با افزایش زمان تابش دهی علاوه بر شدت پیک، پهنای پیک پلاسمون سطحی نیز افزایش زیادی یافته است، که نشان دهنده افزایش بازه توزیع اندازه ذرات می باشد.

فرآیند کاهش یون های نقره با گلیکول آلدئید سبب تشکیل نانو ذرات نقره اتمی و دی استیل می شود.

در حین فرآیند تابش دهی اتم اکسیژن پلی وینیل پیرولیدین با برقراری پیوند با نانو ذرات نقره سبب حبس شدن نانو ذرات در حلقه پلی وینیل پیرولیدین (لایه محافظ اولیه) مولکول های پلی وینیل پیرولیدین می شود که مانع از تجمع نانو ذرات می گردد. همچنین هنگام پوشش دهی نانو کامپوزیت و در حین تبخیر آب، مولکول های پلی یورتان محلول در آب لایه محافظ ثانویه را تشکیل می دهند. همچنین حضور پلی وینیل پیرولیدین و حلقه های پیرولیدین در اطراف اتم ها و یون های نقره مانع از برقراری پیوند شیمیایی بین نقره و گروه های ایزوسیانات و پلی آل ماتریس پلیمری شده و مانع از ضعیف شدن و یا تخریب پیوندهای کربونیل پلی یورتان می شود. شمایی از این فرآیند در شکل ۴ آورده شده است [۲۳-۲۴].

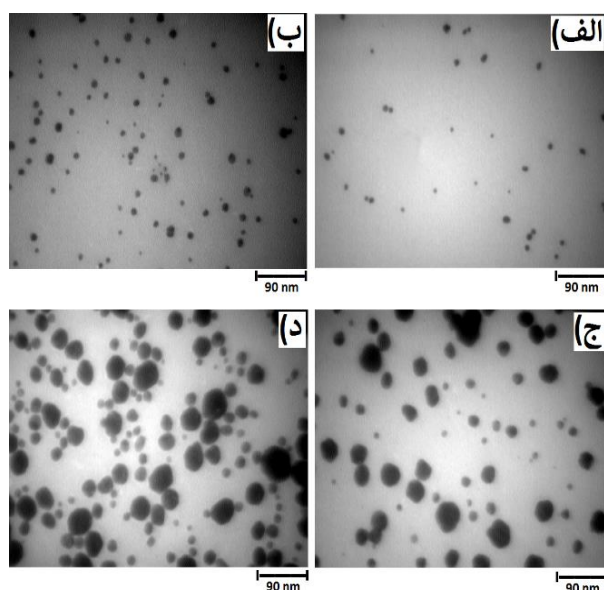


شکل (۴): تصویر شماتیک فرآیند پایدار سازی نانو ذرات با ایجاد پوسته های محافظ پلیمری [۲۰]

پس از تابش دهی رنگ محلول نانو کامپوزیت پلی یورتان/نقره سنتز شده با مدت زمان تابش دهی در ارتباط است و از طلایی روشن تا نارنجی تیره تغییر می کند. این تغییر رنگ برگرفته از غلظت و و سایز نانو ذرات نقره تولید شده می باشد [۲۵]. در شکل ۵ نمونه های محلول های نانو کامپوزیت پلی یورتان/نقره

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانوذرات نقره در بستر محلول پلی‌یورتان در نمونه‌های نانوکامپوزیت فرآوری شده را نمایش می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل ۷) داده‌های آزمون طیف سنجی نور ماوراء بنفش مرئی را تأیید کرد.

مورفولوژی و اندازه متوسط نانوذرات نقره سنتز شده در بستر پلی‌یورتان در نمونه‌های مختلف با استفاده از مطالعه تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی و محاسبه شدند که در جدول ۵ نشان داده شده است.



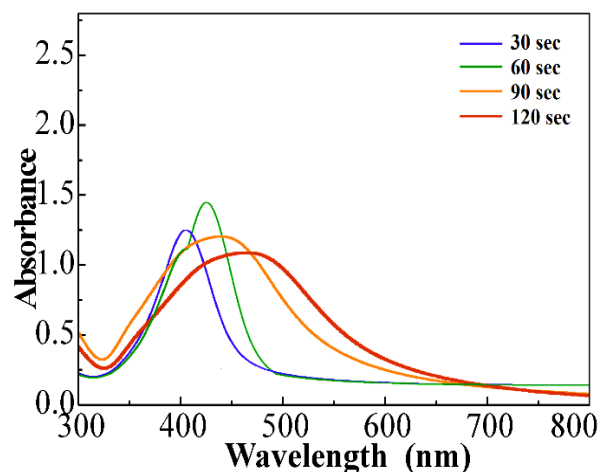
شکل (۷): تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان/نقره: (الف): P-30S-600W، (ب): P-60S-600W، (ج): P-90S-600W، (د): P-120S-600W

جدول (۵): مورفولوژی، اندازه متوسط و توزیع اندازه نانوذرات نقره در بستر

پلی‌یورتان در نمونه‌های مختلف

مورفولوژی	اندازه متوسط ذرات (nm)	کد نمونه
کروی و شبه کروی	11±5	P-30S-600W
کروی و شبه کروی	20±10	P-60S-600W
کروی و شبه کروی	52±20	P-90S-600W
کروی و شبه کروی	60±25	P-120S-600W

همانگونه که از نمودارها مشخص است طیف جذبی کلیه نمونه‌ها دارای پیک ماکزیمی در محدوده‌ی ۴۰۰ تا ۴۷۰ نانومتر می‌باشند که این بیان‌کننده سنتز نانوذرات نقره در بستر پیش‌پلیمر می‌باشد [۲۶].



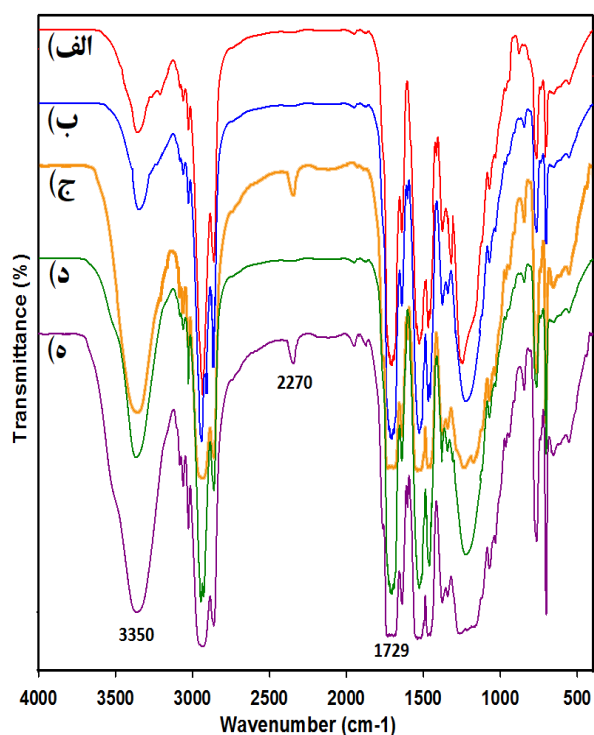
شکل (۶): نمودار تغییرات پیک پلاسمون جذب سطحی نانوذرات نقره در بستر پلی‌یورتان با گذشت زمان برای سیستم تابش دهی با توان ۶۰۰ وات

جدول ۴ مقادیر طول موج ماکزیمم و شدت جذب پیک پلاسمون سطحی برای نانوکامپوزیت‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. در تابش دهی پالسی با توان ۶۰۰ وات تنها در زمان تابش دهی ۳۰ ثانیه فرآیند جوانه‌زنی مکانیزم غالب است ولیکن با افزایش زمان تابش دهی مکانیزم رشد به شدت غالب است و سبب بزرگ شدن اندازه متوسط و پهن شدن دامنه توزیع اندازه ذرات در زمان‌های تابش دهی زیاد شد که تغییر رنگ نانوکامپوزیت به سمت نارنجی تیره نیز به همین دلیل اتفاق افتاد.

جدول (۴): مقادیر طول موج ماکزیمم و شدت جذب پیک پلاسمون سطحی برای نانوکامپوزیت‌های سنتز شده

کد نمونه	طول موج ماکزیمم	شدت جذب
P-30S-600W	404	1/25
P-60S-600W	429	1/44
P-90S-600W	438	1/20
P-120S-600W	468	1/08

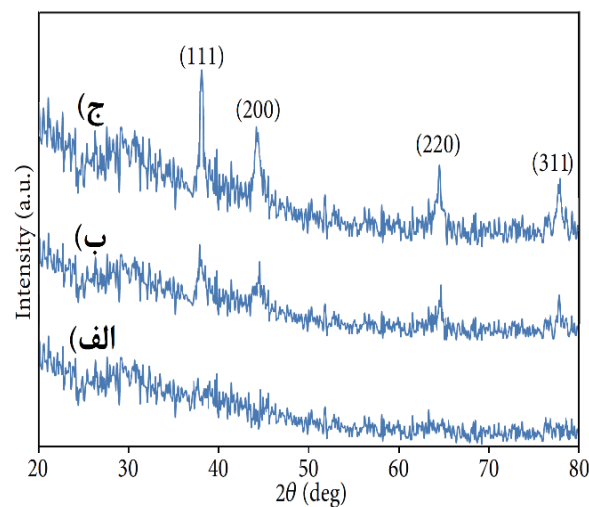
کم نانوذرات نقره است. با افزایش زمان تابش دهی در نمونه P-120S-600W شدت پیک‌های مشخصه پرتو ایکس افزایش یافته و بیان کننده افزایش غلظت نانو ذرات نقره است. طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، داده‌های آزمون طیف سنجی نور ماوراء بنفش مرئی و میکروسکوپ الکترونی عبوری را تأیید کرد. نتایج بدست آمده از بررسی اثر امواج ماکروویو بر روی پیوندهای شیمیایی پلی‌یورتان با استفاده از آزمون طیف نگاری انتقال فوریه مادون قرمز، در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل (۹): طیف انتقال فوریه مادون قرمز نمونه‌های: (الف): پلی‌یورتان پیش از تابش دهی امواج ماکروویو، (ب): پلی‌یورتان پس از تابش دهی امواج ماکروویو P-90S-600W، (ج): پلی‌یورتان پس از تابش دهی امواج ماکروویو P-120S-600W، (د): نانو کامپوزیت پلی‌یورتان/نقره P-90S-600W و (ه): نانو کامپوزیت پلی‌یورتان/نقره P-120S-600W

اطلاعات حاصل از این طیف نگاری نشان می‌دهد (شکل ۹ ب) که تابش دهی امواج ماکروویو به مدت ۹۰ ثانیه تغییری در موقعیت و شدت نسبی نوارهای شاخص از جمله نوار مربوط به پیوندهای یورتانی (1720-1750  $\text{cm}^{-1}$ ) در پلی‌یورتان خالص

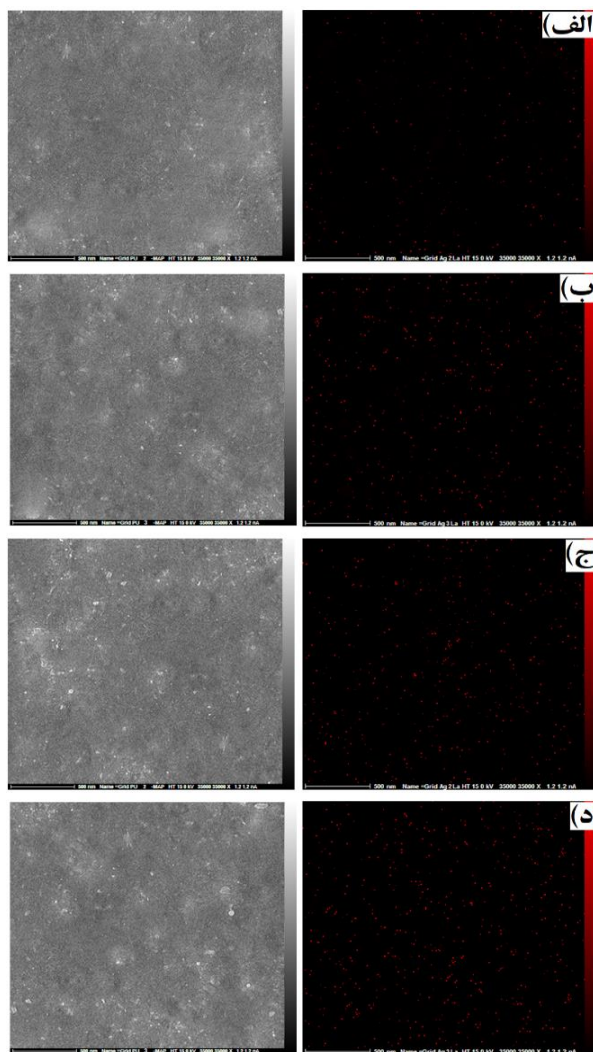
اتم‌های فلزی ایجاد شده در نتیجه‌ی فرایند سنتز در ساختارهای منظمی قرار می‌گیرند که در مورد اتم‌های نقره این ساختار مکعبی با وجوه پر (fcc) می‌باشد. پراکندگی پرتو ایکس از هر یک از این صفحات با الگوی متفاوتی بوده و منجر به یک پیک در طیف XRD می‌شود. به طور معمول در مورد نقره پیک صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) در زوایای  $38^\circ$ ،  $44^\circ$ ،  $65^\circ$  و  $77^\circ$  دارای شدت بیشتری می‌باشند و پیک صفحه‌ی (۱۱۱) در زاویه  $38^\circ$  درجه بالاترین شدت را دارا می‌باشد [۲۷-۲۸]. طیف پرتو ایکس نمونه‌های P-30S-600W، P-120S-600W و محلول پلی‌یورتان حاوی یون نقره پیش از تابش دهی امواج ماکروویو در شکل ۸ آورده شده است.



شکل (۸): طیف پرتو ایکس نمونه‌های: (الف): پلی‌یورتان حاوی یون نقره پیش از تابش دهی، (ب): نانو کامپوزیت پلی‌یورتان/نقره P-30S-600W (ج): نانو کامپوزیت پلی‌یورتان/نقره P-120S-600W

همان‌طور که از شکل ۸ مشخص است، طیف پراش پرتو ایکس نمونه پلی‌یورتان حاوی یون نقره پیش از تابش دهی امواج ماکروویو دارای هیچگونه پیک مشخصه‌ای نیست. در واقع نقره اتمی در محلول موجود نیست و یا غلظت آن در گستره‌ی حد تشخیص دستگاه نیست. در نمونه P-30S-600W با وجود مشاهده‌ی پیک مشخصه‌ی نانوذرات نقره در طیف فرابنفش، پیک‌های شاخص نقره ضعیف می‌باشد. این مساله به دلیل غلظت





شکل (۱۰): تصاویر آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی و EDX mapping از چگونگی توزیع نانو ذرات نقره در سطح نانوکامپوزیت: (الف): P-30S-600W، (ب): P-60S-600W، (ج): P-90S-600W، (د): P-120S-600W

#### ۴- نتیجه گیری

همان طور که در این پژوهش دیده شد بهره‌گیری از امواج ماکروویو برای فرآوری نانوکامپوزیت پلی‌یورتان/نقره با توجه به آسان بودن یکی از مطلوب‌ترین روش‌های سنتز نانوذرات نقره در بستر پلیمر است که در عین سادگی روش، بهترین و مطلوب‌ترین نتیجه را خواهد داشت.

نتایج بدست آمده از آزمون‌های طیف سنجی نور مرئی - فرابنفش و میکروسکوپ الکترونی عبوری اطلاعات دقیقی در مورد اندازه،

ایجاد نکرده است. اما با افزایش زمان تابش دهی امواج ماکروویو به مدت ۱۲۰ ثانیه (شکل ۹ ج) شدت نسبی نوار شاخص پیوندهای یورتانی ( $1720-1750 \text{ cm}^{-1}$ ) کاهش پیدا کرده که این نشان دهنده شکسته شدن و تجزیه پیوندهای پلی‌یورتان به اجزای پلی‌ال و ایزوسیاناتی تشکیل دهنده آن است. این پدیده باعث افزایش شدت نسبی نوار شاخص پلی‌ال ( $3340-3360 \text{ cm}^{-1}$ ) و همچنین ایجاد نوار شاخص مربوط به پیوندهای ایزوسیاناتی ( $2260-2280 \text{ cm}^{-1}$ ) شده است [۲۸-۲۹].

همچنین نتایج بدست آمده از آزمون طیف نگاری انتقال فوریه مادون قرمز، اثر سنتز نانو ذرات نقره بر روی پیوندهای شیمیایی پلی‌یورتان را در (شکل ۹ د، ه) نشان داده شده است. اطلاعات حاصل از این طیف نگاری نشان می‌دهد که با این روش سنتز، رسوب نانو ذرات نقره تغییری در موقعیت و شدت نسبی نوارهای شاخص از جمله نوار مربوط به پیوندهای یورتانی در نانوکامپوزیت‌های سنتز شده ایجاد نکرده است. سنتز درجای نانوذرات نقره در بستر پلی‌یورتان در حضور پلی‌وینیل‌پایرولیدین به عنوان سورفکتانت مانع جذب سطحی گروه‌های ایزوسیانات و پلی‌ال بر روی نقره شده است، لذا تغییری در شدت نسبی نوارهای شاخص ماتریس پلیمری مشاهده نشد. پیش از این در تحقیقات انجام شده توسط دیگر محققین بر روی سنتز درجای نانوکامپوزیت پلی‌یورتان/نقره نشان داده شده است در ترسیب نانو ذرات نقره بدون حضور سورفکتانت در بستر پلی‌یورتان، پیوند شیمیایی بین ماتریس پلی‌یورتان و نانوذرات نقره ایجاد و سبب جذب سطحی گروه‌های ایزوسیانات و پلی‌ال ماتریس بر روی نانوذرات نقره شده و باعث کاهش شدت نسبی کشش نوار پیوندهای یورتانی و اثرگذاری آن بر روی نوارهای ظاهر شده در ناحیه  $1720-1750 \text{ cm}^{-1}$  می‌گردد [۲۹-۳۰].

در شکل ۱۰ تصاویر آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی و EDX mapping از توزیع نقره در سطح نمونه‌های نانوکامپوزیت پلی‌یورتان/نقره آورده شده است. همانگونه که از شکل ۱۰ مشخص است نانو ذرات نقره کاملاً به طور یکنواخت در سطح هر ۴ نمونه پراکنده شده‌اند.

## ۵- مراجع

- [1] R. T. Olsson, et al., "Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates", *Nature nanotechnology*, Vol. 5, No. 8, pp. 584-588, 2010.
- [2] R. Krishnamoorti & R. A. Vaia, "Polymer nanocomposites", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 45, No. 24, pp. 3252-3256, 2007.
- [3] M. L. Jespersen, et al., "Canopy dynamics in nanoscale ionic materials", *ACS nano*, Vol. 4, No. 7, pp. 3735-3742, 2010.
- [4] L. Kvittek, et al., "Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs)", 2008.
- [5] S. Mondal & S. Verma. "Catalytic and SERS Activities of Tryptophan-EDTA Capped Silver Nanoparticles", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 640, No. 6, pp. 1095-1101, 2014.
- [6] A. Shahzad, W. S. Kim & T. Yu., "Synthesis, stabilization, growth behavior, and catalytic activity of highly concentrated silver nanoparticles using a multifunctional polymer in an aqueous-phase", *RSC Advances*, Vol. 5, No. 36, pp. 28652-28661, 2015.
- [7] B. K. Kuila & M. Stamm, "Fabrication of oriented polyaniline nanostructures using block copolymer nanotemplates and their optical, electrochemical and electric properties", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 20, No. 29, pp. 6086-6094, 2010.
- [8] P. Routh, A. Garai & A. K. Nandi, "Optical and electronic properties of polyaniline sulfonic acid-ribonucleic acid nanobiocomposites" *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, No. 30, pp. 13670-13682, 2011.
- [9] X. Li, et al., "Size-controlled syntheses and hydrophilic surface modification of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ag, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag heterodimer nanocrystals", *Dalton Transactions*, Vol. 39, No. 45, pp. 10984-10989, 2010.
- [10] C. R. Vestal & Z. John Zhang, "Synthesis and magnetic characterization of Mn and Co spinel ferrite-silica nanoparticles with tunable magnetic core", *Nano Letters*, Vol. 3, No. 12, pp. 1739-1743, 2003.

غلظت و مورفولوژی نانوذرات فرآوری شده را بیان داشت: غلظت نانوذرات نقره فلزی، توزیع اندازه و میانگین اندازه متوسط ذرات در محلول‌های پلی‌یورتان مختلف با افزایش زمان تابش‌دهی از ۱۰ تا ۶۰ نانومتر افزایش یافت. همچنین مورفولوژی ذرات نقره سنتز شده کروی و شبه کروی می‌باشند. نتایج بدست آمده از آزمون تفرق سنجی اشعه ایکس نشان داد افزایش زمان تابش‌دهی امواج ماکروویو سبب افزایش درجه بلورینگی نانو ساختارهای نقره شده است. نتایج بدست آمده از آزمون طیف نگاری انتقال فوریه مادون قرمز نشان می‌دهد که با این روش سنتز، رسوب نانو ذرات نقره در بستر پلی‌یورتان تغییری در موقعیت و شدت نسبی نوارهای شاخص از جمله نوار مربوط به پیوندهای یورتانی در نانو کامپوزیت‌های سنتز شده ایجاد نکرده است. همچنین آزمون طیف نگاری انتقال فوریه مادون قرمز مشخص کرد که:

(۱) تابش امواج ماکروویو به مدت ۹۰ ثانیه تخریبی بر روی ساختار شبکه‌ای و پیوندهای گروه‌های ایزوسیانات و پلی‌ال ایجاد نکرده است، اما با افزایش زمان تابش‌دهی به مدت ۱۲۰ ثانیه ساختار شبکه‌ای و پیوندهای گروه‌های ایزوسیانات و پلی‌ال دچار مقداری تخریب شد است.

(۲) به دلیل حضور پلی‌وینیل‌پایرولیدین به عنوان سورفکتانت بر روی سطح نانو ذرات نقره و ایجاد پوسته محافظتی به دور نانو ذرات، اتصال شیمیایی و برهمکنش قوی بین ماتریس پلی‌یورتان و نانوذرات نقره وجود ندارد.

همچنین نتایج بدست آمده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی و EDX mapping نشان دهنده توزیع یکنواخت نانوذرات نقره در سطح نمونه‌های نانو کامپوزیت پلی‌یورتان/ نقره است. لذا استفاده از امواج ماکروویو برای در سنتز درجای نانو کامپوزیت پلی‌یورتان/ نقره، که بوسیله توزیع و انحلال نمک فلزی نقره در زمینه پلی‌یورتان و احیای کاتیون نقره حبس شده در مایسل‌ها، روشی بهینه جهت سنتز درجای نانو کامپوزیت پلی‌یورتان/ نقره است.

- [21] M. B. Gawande, et al., "Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of Horikoshi, Satoshi, and Nick Serpone, eds", *Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2013.
- [22] T. Jayaramudu, et al., "Preparation and characterization of poly (ethylene glycol) stabilized nano silver particles by a mechanochemical assisted ball mill process", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 133, No. 7, 2016.
- [23] C. Wang, et al., "A nano-silver composite based on the ion-exchange response for the intelligent antibacterial applications", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 41, pp. 134-141, 2014.
- [24] K. Mori, et al., "Color-Controlled Ag Nanoparticles and Nanorods within Confined Mesopores: Microwave-Assisted Rapid Synthesis and Application in Plasmonic Catalysis under Visible-Light Irradiation", *Chemistry-A European Journal*, Vol. 21, No. 33, pp. 11885-11893, 2015.
- [25] C. Luo, et al., "The role of poly (ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 288, No. 2, pp. 444-448, 2005.
- [26] S. Agnihotri, S. Mukherji & S. Mukherji, "Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy", *RSC Advances*, Vol. 4, No. 8, pp. 3974-3983, 2014.
- [27] R. Qu, et al., "Preparation and property of polyurethane/nanosilver complex fibers", *Applied Surface Science*, Vol. 294, pp. 81-88, 2014.
- [28] A. A. El-Sayed, et al., "Synergistic Combination of Reduction and Polymerization Reactions to Prepare Silver/Waterborne Polyurethane Nanocomposite for Coating Applications", *Indian Journal of Science and Technology*, Vol. 9, No. 17, 2016.
- [29] F. Wang, J. Q. Hu & W. P. Tu, "Study on microstructure of UV-curable polyurethane acrylate films", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 62, No. 3, pp. 245-250, 2008.
- [11] C. S. Levin, et al., "Magnetic-plasmonic core-shell nanoparticles", *ACS nano*, Vol. 3, No. 6, pp. 1379-1388, 2009.
- [12] Y. Zhao, et al., "A Family of Visible-Light Responsive Photocatalysts Obtained by Dispersing CrO<sub>6</sub> Octahedra into a Hydrotalcite Matrix", *Chemistry-A European Journal*, Vol. 17, No. 47, pp. 13175-13181, 2011.
- [13] Z. Li, et al., "In situ catalytic encapsulation of core-shell nanoparticles having variable shell thickness: dielectric and energy storage properties of high-permittivity metal oxide nanocomposites", *Chemistry of Materials*, Vol. 22, No. 18, pp. 5154-5164, 2010.
- [14] W. K. Son, et al., "Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles", *Macromolecular rapid communications*, Vol. 25, No. 18, pp. 1632-1637, 2004.
- [15] B. Karthikeyan, M. Anija & R. Philip, "In situ synthesis and nonlinear optical properties of Au: Ag nanocomposite polymer films", *Applied physics letters*, Vol. 88, No. 5, pp. 053104, 2006.
- [16] S. H. Hsu, H. J. Tseng & Y. C. Lin, "The biocompatibility and antibacterial properties of waterborne polyurethane-silver nanocomposites", *Biomaterials*, Vol. 31, No. 26, pp. 6796-6808, 2010.
- [17] A. M. ElSaeed, M. Abd El-Fattah & A. M. Azzam, "Synthesis of ZnO nanoparticles and studying its influence on the antimicrobial, anticorrosion and mechanical behavior of polyurethane composite for surface coating", *Dyes and Pigments*, Vol. 121, pp. 282-289, 2015.
- [18] B. K. Kim & J. C. Lee, "Waterborne polyurethanes and their properties", *Journal of polymer science part A: polymer chemistry*, Vol. 34, No. 6, pp. 1095-1104, 1996.
- [19] C. W. Chou, et al., "Enhanced thermal and mechanical properties and biostability of polyurethane containing silver nanoparticles", *Polymer degradation and stability*, Vol. 91, No. 5, pp. 1017-1024, 2006.
- [20] S. A. T. O. S. H. I. Horikoshi & N. I. C. K. Serpone, "Introduction to nanoparticles", *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, pp. 1-24, 2013.

## Synthesis and characterization of polyurethane/silver nanocomposite by microwave assisted

Seyed Mohammad Kazemzadeh<sup>1</sup>, Mohammad Reza Vaezi<sup>\*,2</sup>, Seyed Mohammad Mehdi Hadavi<sup>3</sup>, Masoud Esfandeh<sup>4</sup>

1- Ph.D. Student, Materials Engineering, Materials and Energy Institute (MERC), Karaj, Iran

2- Associated Professor, Materials Engineering, Materials and Energy Institute (MERC), Karaj, Iran

3- Associated Professor, Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

4- Associated Professor, Polymer Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), Tehran, Iran

\*Corresponding author: m\_r\_vaezi@merc.ac.ir

---

### Abstract

In this study, the dielectric heating was performed by microwave irradiation to synthesize polyurethane/silver nanocomposite, which was carried out by distributing and dissolving silver nitrate salt in the polyurethane and the reduction of silver cation retained in ethylene glycol micelles in the prepolymer solutions. Decreasing the time and number of synthesis processes and, consequently, reducing production costs is one of the advantages of this technique. During the chemical reactions, microwave waves with constant intensity and frequency at 30, 60, 90, 120 seconds were applied to solvent prepolymer by a microwave oven. By completion of the chemical reactions, silver nanoparticles were synthesized in a polyurethane matrix. The effect of microwave and insitu synthesis of and silver nanoparticles on chemical bonding of polyurethane in terms of structure, morphology, composition and particle size distribution were studied by using UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), transmitted electron microscopy (TEM), X-ray diffraction spectroscopy (EDX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. Produced nanoparticles have spherical and semi spherical morphology with particle size distribution in the range of 10 to 80 nm, and the fcc crystalline structure and uniform dispersion in the polyurethane matrix. Meanwhile, Fourier transform infrared spectroscopy of nanocomposites showed synthesis of silver nanoparticles no negative effect on polyurethane chemical bonds by this method.

### Keywords:

Microwaves, Nanocomposite, Polyurethane, Silver Nanoparticles.

---

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Seyed Mohammad Kazemzadeh, Mohammad Reza Vaezi, Seyed Mohammad Mehdi Hadavi, Masoud Esfandeh, Synthesis and characterization of polyurethane/silver nanocomposite by microwave assisted, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 12(4), 105-116.