

بررسی خواص نانو کامپوزیت های پلی یورتان آب پایه آنیونی سولفوناته با استفاده از POSS

هنگامه هنر کار*، محمد برمر و مهدی باریکانی

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی یورتان و پلیمرهای پیشرفته، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۱۰/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۳/۰۱/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۲/۰۲

چکیده

پلی یورتان های آب پایه خواص مکانیکی و پایداری گرمایی ضعیفی دارند و در محیط های مرطوب مقاوم نیستند. برای بهبود این ضعف، در فرمول بندی آن ها از ذرات نانو استفاده می شود. در این پژوهش، برای بهبود خواص از نانوذرات Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) استفاده شد. به این ترتیب که نانو کامپوزیت های پلی یورتانی آب پایه با درصدهای مختلف POSS (۰/۳ تا ۴/۶٪ وزنی) و با مرکز یونی سولفوناتی سنتز و بررسی شدند. مطالعه ساختار نمونه ها بوسیله ATR-FTIR و NMR، وارد شدن ذرات نانو در فاز سخت و ایجاد پیوند کووالانسی را تأیید کرد. با افزایش مقدار POSS، اندازه ذرات به ۲۳۱/۴ nm رسید. از طرفی، دمای شروع تخریب گرمایی ۵۲ °C و زاویه تماس ۳۳/۶° افزایش یافت. همچنین، میزان سختی تا ۷ shore A افزایش و مقدار جذب آب از ۴۵٪ به ۱۶٪ کاهش پیدا کرد. آزمایش های میکروسکوپی نمونه ها (SEM) مؤید پراکندگی یکنواخت ذرات نانو و برهم کنش فاز نرم و سخت بود. از طرفی، نتایج آزمون های رئولوژی نشان داد که با افزایش مقدار POSS، مدول ذخیره و گرانروی محلول و کمپلکس نسبت به نمونه مرجع افزایش می یابد. به نظر می رسد نانوذرات POSS در نانو کامپوزیت های سنتز شده، به عنوان تقویت کننده و کنترل کننده رفتار الاستیک پلی یورتان سبب افزایش مدول ذخیره می شود. نانو کامپوزیت شامل ۱/۲٪ وزنی POSS بیشترین مقدار مدول (حدود ۱ MPa) را دارد که می تواند به دلیل پراکنش مناسب نانوذرات در کامپوزیت و برهمکنش بیشتر ذرات در اثر توزیع مناسب در بستر پلیمری باشد.

واژه های کلیدی: نانو کامپوزیت، پلی یورتان آب پایه، خواص رئولوژی، POSS، آنیونی.

۱- مقدمه

کلوئیدی شناخته می شود. بر خلاف ترکیبات آلی مرسوم، مشتقات POSS غیر فرار، بدون بو و دوستدار محیط زیست هستند و وارد کردن آن ها به ماده پلیمری بطور قابل ملاحظه ای سبب افزایش و بهبود خواص مکانیکی،

Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) در اندازه ۱-۳ nm و به عنوان کوچکترین نوع سیلیکای

* عهده دار مکاتبات: هنگامه هنر کار

نشانی: پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی یورتان و پلیمرهای پیشرفته، تهران، ایران

تلفن: ۰۲۱-۴۸۶۲۴۸۰، دورنگار: ۰۲۱-۴۴۷۸۷۰۲۳، پست الکترونیکی: h.honarkar@ippi.ac.ir

زیاد در دمای کم، چسبندگی عالی به پلیمرها و توانایی تشکیل فیلم از جمله خواص منحصربفرد آنهاست [۱۲-۱۰]. مطالعات وسیعی در زمینه سنتز و شناسایی انواع مختلف پلی یورتان‌ها و یونومرهای پلی یورتانی انجام شده است [۱۴، ۱۳]. پلی یورتان‌های آب پایه بر خلاف امتیازات قابل توجه مثل گرانش کم در وزن مولکولی زیاد، سمی نبودن و اشتعال ناپذیری، انعطاف پذیری و چسبندگی عالی، خواص مکانیکی ضعیفی دارند و در محیط‌های مرطوب مقاوم نیستند. برای بهبود این ضعف، می توان در فرمول بندی آنها از ذرات نانورس و یا مونومرهای آکریلاتی [۱۸-۱۵] و یا نانوذرات POSS بهره برد. به تازگی، نانو کامپوزیت‌های پلی یورتان آب پایه/POSS با ثابت دی الکتریک کم سنتز شده است [۱۹]. در این پژوهش، POSS اثر چندانی روی گرانش و پایداری امولسیون‌های سنتز شده نداشت، ولی سبب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و کاهش ثابت دی الکتریک شد. در مطالعه دیگر، نانو کامپوزیت‌های پلی یورتان‌های آب پایه/POSS-NH₂ تهیه شدند [۲۰]. چگالی پیوندهای عرضی و کاهش گرانشی امولسیون‌های بدست آمده شد.

در پژوهشی که به تازگی انجام گرفته [۲۱]، POSS-(OH)₈ به عنوان عامل شبکه‌ای کننده (cross-linking agent) در پلی یورتان‌های آب پایه فلئوئورین بکار رفته است. نتایج نشان داد که نمونه‌های سنتز شده دارای پایداری حرارتی، خواص مکانیکی و آبریزی قابل توجهی هستند. در پژوهشی دیگر [۲۲]، روکش‌های پلی یورتان آب پایه ضد رسوب با استفاده از ایزوبوتیل POSS سنتز شده است. نتایج نشان داد که سطح غنی از سیلیکون بیشتر از (۰/۰۰۲۱ mol) خاصیت ضد رسوب بسیار خوبی نشان می دهد. با توجه به مطالعات انجام گرفته، تمام نمونه‌ها با استفاده از مرکز یونی کربوکسیلاتی سنتز و در نهایت با ترکیب آمینی خشی شدند و در هیچ یک از سنتزها مرکز یونی سولفوناته بکار نرفته است. در پژوهش حاضر، برای اولین بار، نانو کامپوزیت‌های پلی یورتان آب پایه آنیونی

زیست تخریب پذیری و تأخیر اندازی شعله می شود [۲، ۱]. هنگامی که POSS عامل دار شده بطور شیمیایی (از طریق پیوندهای کووالانسی) با ماتریس پلیمر واکنش می دهد، پایداری گرمایی افزایش می یابد [۳]. بسته به تعداد گروه‌های عاملی، ساختارهای جالب با معماری متفاوت از کامپوزیت پلیمر / POSS بدست می آید [۴]. پلی یورتان‌ها پلیمرهایی با کارایی بالا هستند و در زمینه سامانه‌های پلی یورتان/POSS تحقیقات زیادی انجام گرفته است. از جمله می توان به سنتز پلی یورتان-ایمید/POSS اشاره کرد [۵].

در پژوهشی دیگر [۶]، اثر وارد کردن اکتا-هیدروکسی POSS در تهیه PU-POSS به دو شکل آمیخته سازی محلولی (solution blending) و پلیمر شدن درجا (*in-situ*) بررسی شده است. در روش آمیخته سازی محلولی کلوخه شدن ذرات POSS دیده شد ولی در روش پلیمر شدن درجا پیوند کووالانسی POSS با زنجیرهای پلیمری انجام گرفت در نتیجه، خواص مکانیکی و حرارتی به مراتب بهتر از روش محلولی بدست آمد. همچنین، فیلم‌های تهیه شده با روش درجا به شدت رفتار غیرقطبی از خود نشان دادند.

اخیراً، با استفاده از پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) و POSS روکش‌های پلی یورتانی ضدانجماد سنتز شده است. سنتز به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (atom transfer radical polymerization) انجام شد. این دو ماده به علت وجود گروه‌های جانبی در ساختار خود انرژی سطحی کمی دارند. PDMS دمای انتقال شیشه‌ای خیلی کمی دارد و مانند مایع خود روان کننده (self-lubricant) عمل می کند و POSS، علاوه بر خاصیت آبریزی به دلیل ساختار سخت خود بلورینگی را سرعت می بخشد [۷]. امروزه، با توجه به مسائل زیست محیطی کاربرد پلی یورتان‌های پایه حلالی محدود شده است و کم کم پلی یورتان‌های آب پایه (waterborne polyurethanes) جای آنها را می گیرند. پلی یورتان‌های آب پایه در محدوده وسیعی از کاربردها برای کاهش نسر حلال در اتمسفر اهمیت پیدا کرده‌اند [۸، ۹]. مقاومت شیمیایی و مقاومت سایشی خوب، انعطاف پذیری

استاتیک خشک شدند. به همین طریق، BES نیز در دمای 80°C رطوبت‌گیری شد. TEA و استون بوسیله الک مولکولی 4 \AA خشک شدند. DMSO بوسیله تقطیر در خلأ خشک سپس، در شیشه کاملاً در بسته به همراه الک مولکولی با اندازه 4 \AA نگه‌داری شد. ایزوسیانات و کاتالیزور مصرفی به همان شکل خریداری شده بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند.

برای بررسی ساختار شیمیایی نمونه‌های سنتز شده از دستگاه FTIR استفاده شد. آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز با دستگاه بروکر مدل Equinox 55 ساخت کشور آلمان مجهز به بازتابندگی کلی تضعیف‌شده Golden Gate single reflection (ATR-FTIR) attenuated total reflection attachment انجام شد. نمونه‌ها به شکل ورقه‌های پلیمری در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} و در دمای اتاق آزمایش شدند.

برای بررسی دقیق‌تر نمونه‌ها، از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته در مد پروتون $^1\text{H NMR}$ استفاده شد. برای انجام آزمون، دستگاه 500 MHz NMR شرکت بروکر مدل J11 ساخت کشور آلمان و حلال دی متیل سولفو کساید (DMSO) دوتره بکار رفت.

متوسط اندازه ذرات بوسیله پراکندگی نور دینامیکی (dynamic light scattering, DLS) بوسیله دستگاه (Sema Tech, SEM-633, He-Ne laser)، ساخت کشور فرانسه و در دمای اتاق انجام گرفت. ابتدا، نمونه‌ها در آب یون زدوده و دوبار تقطیر تا غلظت 0.5% درصد رقیق و پس از همگن‌سازی برای انجام آزمایش آماده شدند. در این آزمون، سوراخ سوزنی (pinhole) به قطر $100 \mu\text{m}$ ، زاویه 90° ، ضریب شکست 1.33 و مدت زمان آزمایش 120 s در نظر گرفته شد. گرانروی سنج بروکفیلد (Brookfield viscometer, DV-II + Pro, UL Adapter spindle) ساخت آمریکا، در دمای 25°C و سرعت برشی 100 s^{-1} برای اندازه‌گیری گرانروی امولسیون‌های سنتز شده بکار رفت.

پراش پرتو ایکس برای مطالعه ساختار بلوری و بی‌شکل نمونه‌های سنتز شده استفاده شد. برای این منظور، دستگاه

بر اساس مقادیر مختلف (۴/۶-۰/۳ wt) POSS عامل‌دار شده دی‌الی و نمک سدیم N, N بیس هیدروکسی اتیل ۲- آمینو اتان سولفونیک اسید یا N,N, bis(hydroxyethyl)-2-aminoethane sulfonic acid sodium salt, BES) به عنوان مرکز یونی سولفوناتی و بخشی از زنجیرافزاینده سنتز و خواص نمونه‌های بدست آمده بررسی شده است. با استفاده از این مرکز یونی نیازی به مرحله خنثی‌سازی بوسیله آمین نیست به این ترتیب، یک مرحله از واکنش حذف می‌شود که علاوه بر صرفه‌جویی در وقت، صرفه اقتصادی نیز دارد.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد مورد مصرف در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش.

ردیف	ماده	علامت اختصاری و وزن مولکولی	عملکرد- شرکت سازنده
۱	پلی-ε-کاپرولاکتون	PCL, 2000 g/mol	پلی‌ال- (UK) Solvay
۲	۴ و ۴ بیس دی‌سیکلو هگزیمتان دی‌ایزوسیانات	H ₁₂ MDI (mixture of isomers, 90%), 262 g/mol	دی‌ایزوسیانات- Aldrich Sigma
۳	N,N بیس هیدروکسی اتیل ۲- آمینو اتان سولفونیک اسید سدیم	BES, 235 g/mol	مرکز یونی Aldrich-Sigma
۴	۴ و ۱ بوتان دی‌ال	BDO, 90.12 g/mol	زنجیرافزاینده- Merck
۵	۱ و ۲ پروپان دی‌ال ایزو بوتیل- پلی‌هیدرال‌الیکو مرک سیلسکیواکسان	POSS-diol, 949.64 g/mol	نانوذره- Hybrid Plastics (USA)
۶	دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات	DBTDL (95%), 631.56 g/mol	کاتالیزور- Aldrich Sigma

لازم بذکر است که قبل از انجام آزمایشات تمام مواد خشک شدند. به این ترتیب که پلی‌ال و ۴ بوتان دی‌ال بطور جداگانه یک شبانه روز قبل از استفاده در دمای 60°C در آون خلأ ابتدا چهار ساعت بطور دینامیک و سپس به روش

سختی نمونه‌ها با استفاده از سختی‌سنج شور (shore A) ساخت شرکت Zwick آلمان مطابق با استاندارد ASTM-D2240 انجام شد. برای هر نمونه، پنج بار آزمایش تکرار و نتایج به شکل میانگین گزارش شد. جذب آب نمونه‌های سنتز شده مطابق با استاندارد ASTM-D570 اندازه گرفته و نتایج به شکل درصد گزارش شد.

واکنش در یک راکتور چهار دهانه شیشه‌ای ته گرد با حجم ۲۵۰ میلی لیتر مجهز به همزن مکانیکی با رابط کندانسور، دماسنج، ورودی گاز نیتروژن و دهانه مربوط به ورود واکنشگرها و نمونه‌گیری از راکتور انجام گرفت. با قرار دادن راکتور در حمام روغن دمای واکنش ثابت نگه داشته شد. همچنین، برای سنتز نمونه‌ها روش اختلاط پیش پلیمر (prepolymer mixing method) بکار رفت. به این ترتیب که ابتدا به مقدار لازم پلی‌ال خشک به داخل راکتور وارد و در حین هم‌زدن دما به ۹۰ °C رسانده شد. سپس، ایزوسیانات به همراه دو قطره کاتالیزور به آرامی بوسیله قیف چکاننده به راکتور اضافه شد. در محاسبه مقادیر استوکیومتری مقدار اضافی ایزوسیانات در نظر گرفته شد بنابراین، پس از گذشت ۴ h پیش پلیمر با انتهای NCO بدست آمد. تغییرات مقادیر ایزوسیانات در طول واکنش به روش تیتراژ کردن برگشتی (back titration) دی بوتیل آمین طبق استاندارد ASTM D-2572 کنترل شد [۲۳]. پس از رسیدن به مقدار تئوری NCO، نانوذره POSS در کمترین مقدار ممکن استون حل و به مخلوط واکنش اضافه شد. پس از گذشت ۳۰ min (این زمان بر اساس مقدار POSS متغیر است)، دما به ۶۵ °C کاهش داده شد. سپس، محلول BES در DMSO (کمترین مقدار ممکن) وارد راکتور شد و هم‌زدن برای ۱۵ min ادامه یافت. گام بعدی افزودن بوتان دی‌ال بود که در همان دما این کار انجام و ۱۵ min دیگر زمان داده شد. شکل ۱ مراحل تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی/POSS را نشان می‌دهد.

XRD 5000 ساخت شرکت زیمنس آلمان با تیوب عایق هوا FK 60-04 با منبع آند آهن بکار رفت. طیف‌های XRD با استفاده از تابش $\text{Fe-K}\alpha$ ($1/936 \text{ \AA}$) و توان ۹۰۰ W در ۳۵ kV و ۲۵ mA بدست آمد. همچنین، آزمون در زاویه پراش 2θ در محدوده ۵ تا ۴۰° و سرعت ۱/۲°/min انجام گرفت.

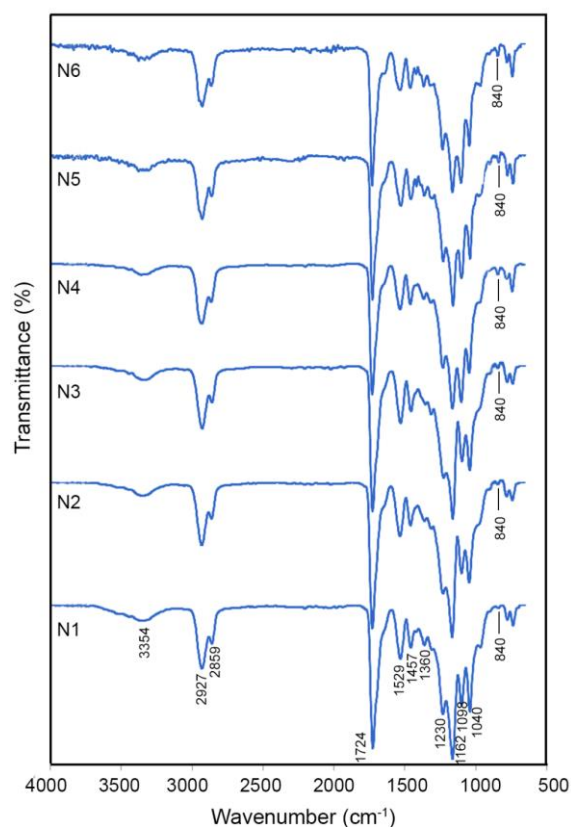
پایداری گرمایی نمونه‌ها با استفاده از تجزیه گرگرم‌اوزنی ساخت شرکت Mettler Toledo, TGA/DSC1 سرعت گرمادهی ۱۰ °C/min در جو N_2 از دمای اتاق تا ۷۰۰ °C بررسی شد. وزن نمونه‌ها در آزمون‌ها ۱۴ mg بود.

بررسی شکل‌شناسی سطح مقطع شکست نمونه‌ها، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پوششی VEGA SEM\TESCAN ساخت جمهوری چک انجام گرفت. برای انجام آزمون، ابتدا نمونه (فیلم تهیه شده) در نیتروژن مایع شکسته و سپس، روی پایه آلومینیومی سوار شد. قبل از آزمایش، لایه نازکی از طلا بوسیله sputter coater روی سطح نمونه کشیده شد. ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰ kV در بررسی میکروسکوپی بکار رفت.

برای انجام آزمایش‌های رئولوژی، دستگاه رئومتر مدل MCR 300 شرکت Anton Paar ساخت کشور اتریش استفاده شد. آزمون‌ها در مد چرخشی و دامنه فرکانس زاویه‌ای از ۰/۰۱ تا ۶۰۰ rad/s در دمای ۱۳۰ °C و کرنش ۵٪ انجام شد. اطلاعاتی همچون مدول برشی ذخیره، G' ، مدول برشی اتلاف، G'' ، و گرانروی کمپلکس، η^* ، از این اندازه‌گیری‌ها قابل استخراج است.

زاویه تماس به شکل استاتیک و با استفاده از دستگاه Kruss مدل G10 ساخت آلمان و به روش Sessil-drop از طریق زاویه تشکیل شده بین قطره مایع و سطح پلیمر بدست آمد. آزمایش با دو مایع آب و دی‌یدومتان انجام گرفت. نتایج بدست آمده متوسط چهار اندازه‌گیری است. کشش سطحی و اجزای پخش‌کننده (dispersive) و قطبی (polar) (به روش Owens-wendt) محاسبه شد.

پیکربندی پلی یورتان وارد می شود. از طرفی، در طیف FTIR نانوکامپوزیت پلی یورتانی اشاره شده، پیک های مشخصه در 3354 cm^{-1} و 1724 cm^{-1} مشاهده شد که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی NH، و کشش گروه کربونیل یورتان و گروه های استری است، که نشانه تشکیل پلی یورتان است [۲۴]. از مقایسه طیف های IR بدست آمده برای نانوکامپوزیت های سنتز شده، مشاهده می شود که با افزایش مقدار POSS به ترتیب از N_1 تا N_6 شدت پیک جذبی مربوط به $(\text{Si-C})\text{ cm}^{-1}$ ۸۴۰، افزایش می یابد که نشان دهنده وارد شدن مقدار بیشتر POSS در فاز سخت پلی یورتان های سنتز شده است.



شکل ۲: طیف IR نانوکامپوزیت های پلی یورتانی بر پایه مقادیر مختلف POSS:

N_5 (٪۳/۵)، N_4 (٪۲/۴)، N_3 (٪۱/۲)، N_2 (٪۰/۶)، N_1 (٪۰/۳) و N_6 (٪۴/۶)

طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون نانوکامپوزیت پلی یورتانی شامل ۱/۲ وزنی POSS در حلال دوتره

در مرحله پراکنش، راکتور تا دمای $40-45^\circ\text{C}$ سرد و آب با سرعتی ثابت قطره قطره وارد مخلوط واکنش شد. از ورود اولین قطره به راکتور تا پراکنش کامل سرعت همزن 900 rpm بود. این مرحله ۲۰ دقیقه به طول انجامید. برای بدست آوردن پراکنه های با ۳۰٪ جامد مقدار آب لازم به دقت محاسبه شد. پس از مرحله پراکنش، محتوی راکتور در قالب تفلونی ریخته شد و بعد از قرار دادن به مدت سه روز در دمای اتاق، در 100°C و به مدت ۸ h مرحله پخت انجام گرفت. پس از گذشت زمان لازم، فیلم هایی با ابعاد $10 \times 10\text{ cm}^2$ به عمق ۱ mm بدست آمد. برای جلوگیری از جذب رطوبت، فیلم ها برای انجام آزمایش های موردنظر در دسیکاتور قرار داده شدند.

۳- نتایج و بحث

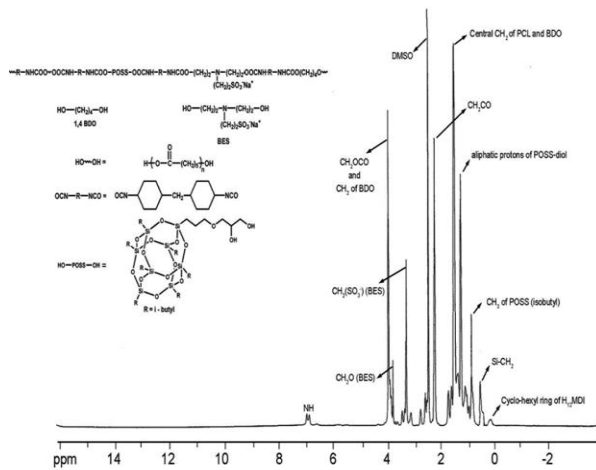
طیف سنجی IR نمونه ها شامل مقادیر مختلف POSS (۰/۳ تا ۴/۶ درصد وزنی)، پس از سانتیفیوژ کردن امولسیون ها (برای حذف هر گونه ماکرومر POSS واکنش نکرده احتمالی) انجام شد.

شکل ۲ طیف IR نانوکامپوزیت های سنتز شده را نشان می دهد. پیک های جذبی مشخصه در شکل ۲ (N_1) عبارتند از: 2927 cm^{-1} و 2859 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن CH-آلکانی از گروه های CH_2 است. جذب در 1529 cm^{-1} نیز به ارتعاش CHN گروه های یورتانی نوع دوم (NH bending-) نسبت داده می شود. پیک های مربوط به ارتعاش CH_2 و CH_3 و کشش C-N به ترتیب در 1457 cm^{-1} و 1360 cm^{-1} ظاهر می شوند.

ارتعاش کششی C-O-C مربوط به اکسیژن اتری فاز نرم در $1040-1230\text{ cm}^{-1}$ دیده می شود. همچنین، پیک جذبی در 1724 cm^{-1} دیده می شود که مربوط به Si-C است و نشان دهنده وارد شدن نانوذرات POSS در ساختار پلی یورتان است. از آنجا که POSS بکار رفته دارای دو گروه عاملی OH در ساختار خود است، با واکنش این گروه ها با گروه های ایزوسیانات و تشکیل پیوند یورتانی، نانوذرات POSS

(wide angle X-ray) نمونه کنترل (a)، نانو کامپوزیت بر اساس ۱/۲٪ وزنی (b) POSS و POSS خالص (c) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، در نمونه کنترل (N₀)، پیک پهن در زاویه 2θ در محدوده ۲۰-۳۰ مشاهده می‌شود که مربوط به فاز بی‌شکل در ماتریس پلیمر است که عمدتاً از فاز نرم تشکیل می‌شود. الگوی پرتوی X در POSS واکنش نکرده بازتاب‌های تیزی (sharp reflection) را در ۱۵/۴۶، ۱۳/۹۱، ۱۰/۳۳=2θ و ۲۴/۳۲ نشان داد. در نمونه شامل ۱/۲٪ وزنی POSS، دو پیک در ۹/۳۶=2θ و ۲۴/۴۴ دیده شد. بازتاب تیز در ۹/۳۶ دلالت بر وجود ساختار بلوری POSS و همچنین، وارد شدن POSS در اجزای سخت پلی‌یورتان دارد. به علاوه، پیک پهن در ۲۴/۴۴=2θ مربوط به ماتریس پلی‌یورتان است. از طرفی در شکل ۴ (ب) الگوی پرتو X برای سه نمونه با مقادیر مختلف POSS (۲/۴، ۳/۵ و ۴/۶ درصد وزنی) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، الگوی پرتو X برای نمونه دارای ۲/۴٪ وزنی از POSS تفاوت چندانی با نمونه ۱/۲٪ وزنی ندارد. فقط شدت پیک در ۹/۳۶=2θ بیشتر شده است ولی، در دو نمونه دیگر با مقادیر ۳/۵ و ۴/۶٪ وزنی از POSS از پهنای پیک مربوط به ماتریس پلی‌یورتانی کاسته می‌شود و به سمت فاز بلوری می‌رود. این بدان معناست که قفس‌های POSS توانایی خودنصبی (self-assembling) را به هنگام وارد شدن در اجزای سخت پلی‌یورتان حفظ می‌کنند و در نتیجه فاز نانوبلور تشکیل می‌دهند و با افزایش نانوذرات POSS، نانوبلورهای بیشتری در فاز سخت تشکیل می‌شود. Fu و همکارانش در مشاهدات خود به چنین رفتاری اشاره کرده‌اند. در واقع می‌توان گفت پراکنش و خودنصبی نانوذرات POSS در ماتریس پلی‌یورتانی از عوامل کلیدی تأثیرگذار روی خواص فیزیکی و شیمیایی نهایی است [۲۶].

DMSO، به عنوان نمونه در شکل ۳ آورده شده است. پیک‌های مشخصه به ترتیب زیر در شکل دیده می‌شود: (حلقه ایزوسیانات H₁₂MDI) δ = ۰/۵۵، (Si-CH₂) δ = ۰/۶۷، (CH₃ مربوط به ایزوبوتیل از قفس POSS) δ = ۰/۸۵، (پروتون‌های خطی مربوط به POSS) δ = ۱/۴۹، (گروه‌های مرکزی متیلن در BDO و PCL) δ = ۲/۲۲، (CH₂CO) δ = ۲/۴۶، (DMSO) δ = ۳/۳۵، (CH₂SO₃- مربوط به BES) δ = ۳/۷۷، (CH₂O مربوط به BES) δ = ۳/۹۴، (CH₂OCO و CH₂) ابتدا و انتهای در BDO)، همچنین، دو پیک ضعیف در δ = ۶/۸۶ و δ = ۶/۹۵ دیده می‌شود که مربوط به گروه‌های NH یورتانی است. به این ترتیب، تشکیل نانو کامپوزیت پلی‌یورتانی مورد تأیید قرار گرفت [۲۵]. لازم بذکر است که سه پیک مربوط به CH₂ ایزوسیانات H₁₂MDI در δ = ۱/۷۱، δ = ۱/۲۵ و δ = ۳/۲۷، همچنین، جابه‌جایی شیمیایی در δ = ۲/۸۵ مربوط به CH₂N در BES دیده شد که در شکل نشان داده نشده است.



شکل ۳: طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون نانو کامپوزیت پلی‌یورتانی شامل ۱/۲٪ وزنی POSS.

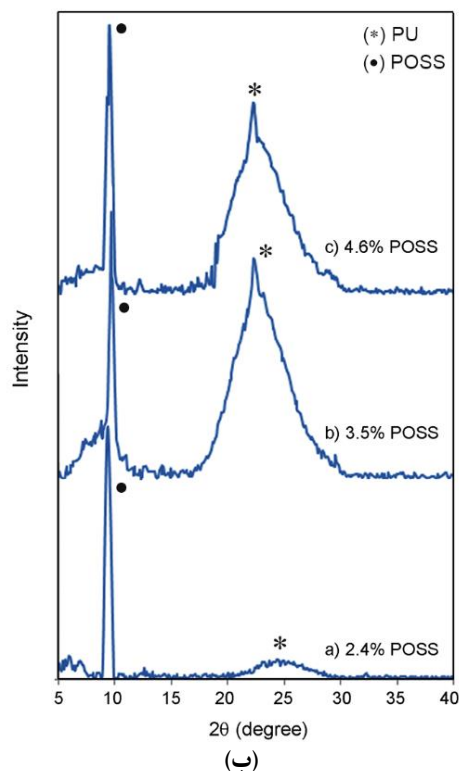
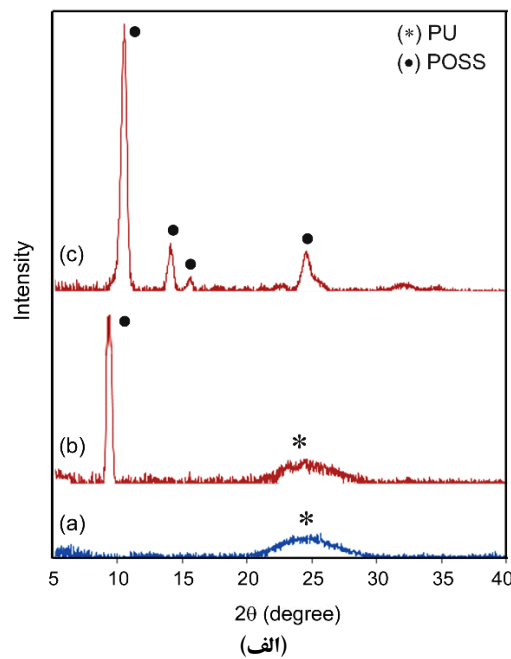
شکل ۴ (الف) نتایج بررسی الگوی پراش پرتو X در زاویه باز

لازم بذکر است که در الگوی پراش پرتو X در نمونه‌های دارای ۰/۳ و ۰/۶ درصد وزنی POSS، پیک مربوط به POSS به دلیل کم بودن مقدار آن، به وسیله دستگاه آشکار نشد.

دمای تجزیه اولیه ($T_{d, onset}$)، دمای تجزیه نیمی از ماده ($T_{d, 1/2}$)، دمای تجزیه ماکسیمم ($T_{d, max}$) و مقدار خاکستر باقی مانده برای نمونه‌های مختلف با سرعت گرمادهی $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در جدول ۲ نشان داده شده است.

در جدول ۲ دمای تجزیه اولیه ($T_{d, onset}$)، دمایی است که در آن افت وزن ۵٪ است. دمای تجزیه نیمی از ماده ($T_{d, 1/2}$)، دمایی است که کاهش وزن به ۵۰٪ می‌رسد و دمای تجزیه ماکسیمم ($T_{d, max}$)، دمایی است که در آن تجزیه ماده به بیشترین مقدار و در واقع به مقدار نهایی می‌رسد. همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار POSS، پایداری گرمایی نمونه‌های سنتز شده بیش از $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ افزایش پیدا کرده است. این افزایش مربوط به کاهش حرکت اجزای سخت در مجاورت گروه‌های حجیم و آویزان POSS است. بنابراین، با کاهش حرکت زنجیرهای پلیمر، بلورینگی و در نتیجه پایداری گرمایی افزایش می‌یابد. چنین رفتاری (افزایش پایداری گرمایی) به واسطه کاهش حرکت زنجیرهای پلیمر در مقاله‌ها گزارش شده است [۲۷]. دو مرحله در تخریب گرمایی پلی‌یورتان‌های آب‌پایه وجود دارد که مرحله نخست، مربوط به تخریب اجزای سخت و مرحله بعدی، تخریب اجزای نرم است [۲۸]. بطور مشابه، نانوکامپوزیت‌های سنتز شده در این پژوهش نیز در دو مرحله تخریب شدند. در واقع با وارد شدن نانوذرات POSS مکانیسم تخریب نمونه‌ها تغییری نمی‌کند گرچه، با افزایش مقدار نانوذرات پایداری حرارتی افزایش می‌یابد.

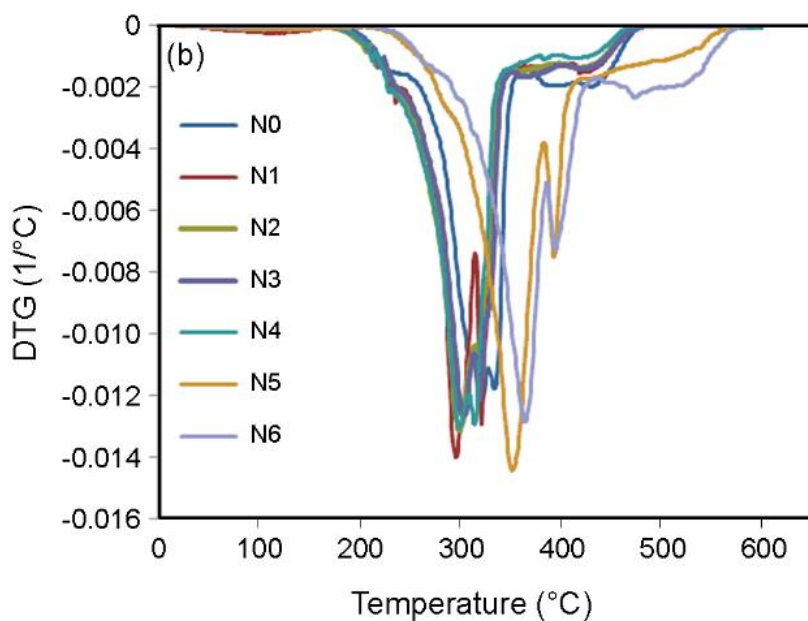
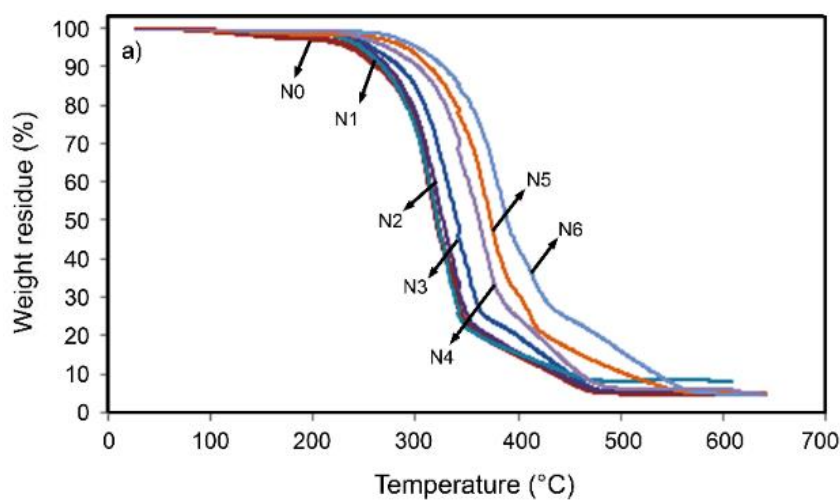
شکل ۵-۵ پایداری گرمایی نمونه‌ها را به شکل تابعی از مقادیر POSS و همچنین، شکل ۵-۵ دمانگاشت‌های تجزیه گرمایی تفاضلی حاصل از تخریب نمونه‌ها را نشان می‌دهند.



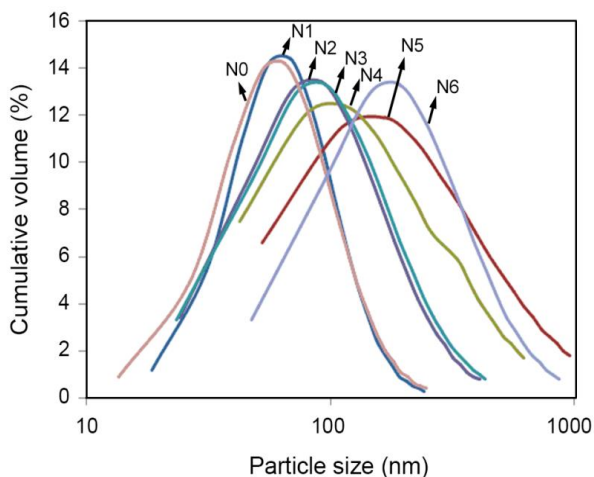
شکل ۴: پراش پرتو X: الف: (a): پلی‌یورتان خالص، (b): نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی با ۱/۲٪ وزنی POSS، و (c): POSS خالص. ب: پراش پرتو X نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی با درصدهای مختلف POSS: (a): ۲/۴٪، (b): ۳/۵٪ و (c): ۴/۶٪.

جدول ۲: پایداری گرمایی، اندازه ذرات و گرانیوی نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه.

گرانیوی (mPa.s)	اندازه ذرات (nm)	مقدار خاکستر (%)	T _{ds max} (°C)	T _{ds 1/2} (°C)	T _{ds onset} (°C)	POSS (wt %)	کد نمونه
۱۸/۵	۶۲/۵	۴/۴۳	۶۰۱	۳۳۸	۲۴۰	۰/۰	N ₀
۱۹/۱	۶۲/۴	۴/۴۹	۶۰۳	۳۴۰	۲۴۲	۰/۳	N ₁
۲۰/۵	۸۰/۹	۴/۵۶	۶۰۴	۳۴۴	۲۴۵	۰/۶	N ₂
۲۴/۳	۸۴/۱	۴/۸۴	۶۴۰	۳۵۰	۲۵۰	۱/۲	N ₃
۳۵/۵	۹۷/۲	۵/۲۵	۶۴۱	۳۶۵	۲۶۵	۲/۴	N ₄
۵۷/۴	۱۳۸/۳	۶/۵۰	۶۴۲	۳۸۰	۲۷۵	۳/۵	N ₅
۷۴/۳	۲۳۱/۴	۷/۸۳	۶۴۹	۴۰۰	۲۹۲	۴/۶	N ₆



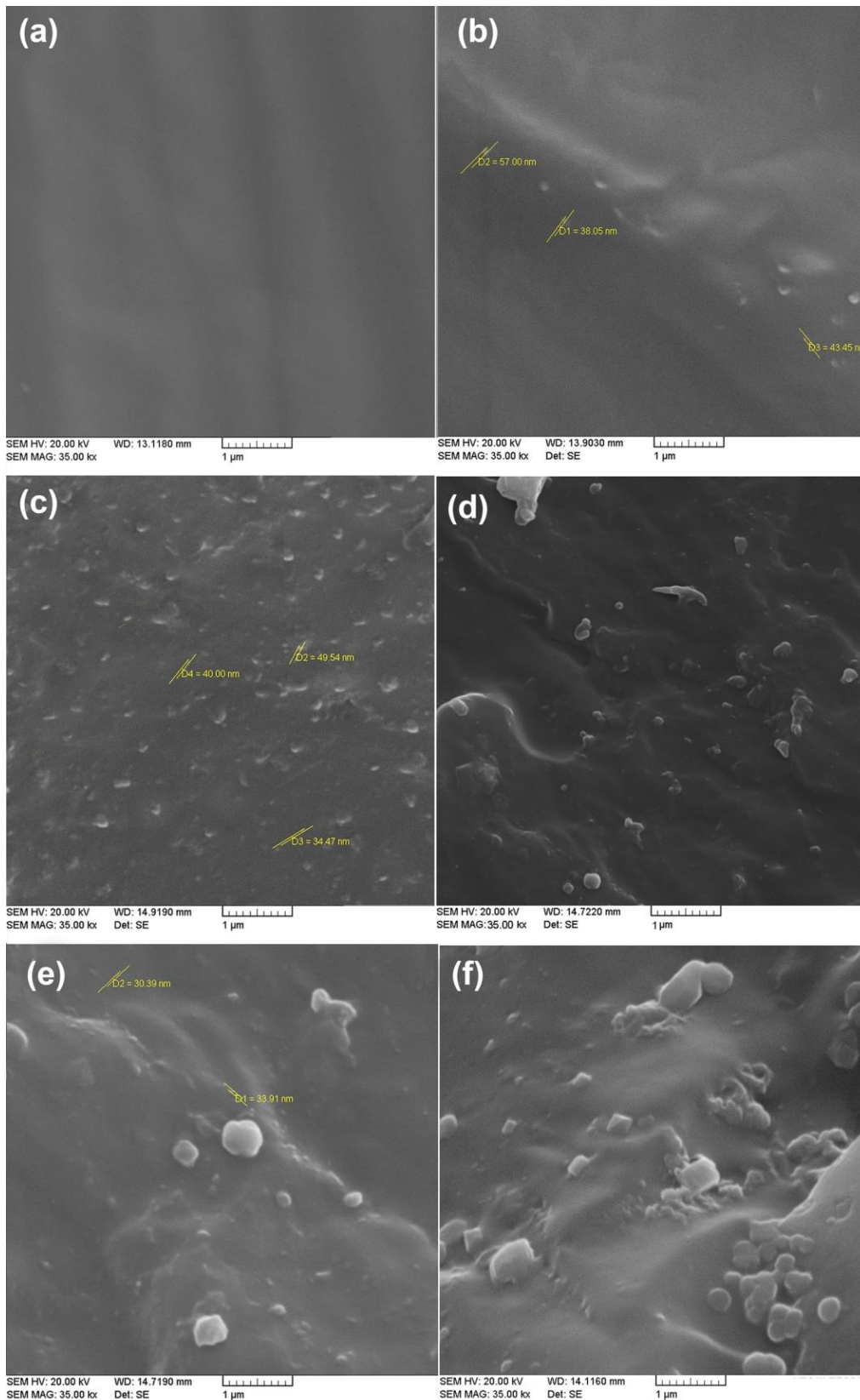
شکل ۵: (a) پایداری گرمایی و (b) دمانگاشت‌های تجزیه گرمایی تفاضلی نمونه‌های سنتز شده با مقادیر مختلف POSS: N₀ (۰/۰)، N₁ (۰/۳)، N₂ (۰/۶)، N₃ (۱/۲)، N₄ (۲/۴)، N₅ (۳/۵) و N₆ (۴/۶).



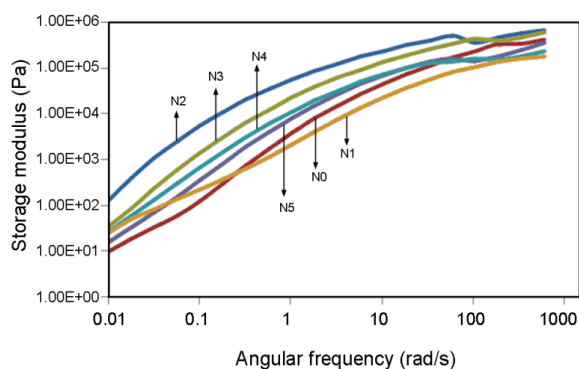
شکل ۶: توزیع اندازه ذرات در نانو کامپوزیت‌های سنتز شده با مقادیر مختلف POSS: N_5 (۳/۵٪)، N_4 (۲/۴٪)، N_3 (۱/۳٪)، N_2 (۰/۶٪)، N_1 (۰/۳٪)، N_0 (۰/۰٪) و N_6 (۴/۶٪).

برای بدست آوردن نانو کامپوزیت‌های کارآمد (high performance) پخش همگن نانوذرات ضروری است. بنابراین، چگونگی پخش ذرات POSS در ماتریس پلی یورتانی بوسیله میکروسکوپ الکترونی مطالعه شد. در شکل ۷ (a-f) تصاویر میکروسکوپی نانو کامپوزیت‌های پلی یورتانی با مقادیر مختلف POSS و بزرگنمایی ۳۵۰۰۰ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود نمونه c دارای ۱/۲٪ وزنی POSS بیشترین پراکنش را نشان می‌دهد و در این نمونه پراکنش به شکل همگن و کامل اتفاق افتاده است. نانوذرات POSS، مساحت سطح بزرگی دارند بنابراین در منطقه وسیعی با اجزای پلی یورتان در تماس اند و این منجر به برهم کنش کسر حجمی بزرگی از ماتریس پلیمر با نانوذرات می‌شود. با افزایش مقدار POSS فاز بلوری افزایش می‌یابد و با توجه به ویژگی خود نصبی در POSS جدایی فازی بین ذرات نانو و فاز پلیمری بیشتر دیده می‌شود (شکل ۷، e و f). با افزایش نانوذرات، در سطح پلی یورتان کلوخه شدن اتفاق می‌افتد [۲۱]. به نظر می‌رسد که ۱/۲٪ وزنی POSS مقدار درصد بهینه در نمونه‌هاست.

همان طور که دیده می‌شود تخریب در دو مرحله انجام می‌گیرد. از طرفی، کاهش تحرک زنجیرهای پلی یورتان به دلیل وجود POSS، منجر به کاهش سرعت واکنش‌های تخریب و در نتیجه کاهش ایجاد مواد فرار می‌شود. بنابراین، پلی یورتان‌های بر پایه POSS کاهش وزن کمتری در دامنه وسیع گرمایی نشان می‌دهند و مقدار خاکستر به جامانده نسبت به نمونه مرجع بیشتر است. با کاهش حرکت مولکولی نفوذ اجزای واکنش پذیر به سامانه و خروج مواد فرار حاصل از تخریب کاهش می‌یابد و خاکستر به جامانده مانند لایه‌ای عایق عمل می‌کند [۲۹]. در جدول ۲ مقدار خاکستر به جامانده از نمونه‌ها نسبت به درصد‌های مختلف POSS نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود با افزایش مقدار POSS مقدار خاکستر ایجاد شده از تخریب نیز افزایش می‌یابد. اثر مقادیر مختلف POSS روی اندازه ذرات و گرانشی امولسیون‌های سنتز شده نیز در جدول ۲ خلاصه شده است. همان طور که در این جدول دیده می‌شود، در امولسیون‌های سنتز شده، اندازه ذرات و گرانشی با افزایش مقدار POSS افزایش می‌یابد. هنگامی که مرکز یونی ثابت نگه داشته می‌شود، نانو کامپوزیت‌های با مقدار POSS بیشتر اندازه ذرات بیشتری نشان می‌دهند. در حقیقت، با ثابت نگه داشتن مقدار مرکز یونی در فرمول بندی، وزن مولکولی مخلوط (قبل از پراکنش در آب) با مقدار POSS افزایش می‌یابد. بنابراین، گرانشی نیز زیاد می‌شود. پس، در مرحله پراکنش در آب، مخلوطی با گرانشی بیشتر (شامل مقدار POSS بیشتر) در آب سخت تر پراکنده می‌شود و به ناچار پراکنش با اندازه ذرات بزرگتر اتفاق می‌افتد. توزیع اندازه ذرات در شکل ۶ نشان داده شده است. Lee و همکارانش در تهیه پراکنه‌های پلی یورتانی آب پایه با استفاده از پلی ال سولفوناتی مشابه این رفتار را پیشنهاد کردند [۳۰]. درک این نکته مهم است که نانوذرات POSS در پیکربندی پلی یورتان به چه شکلی (همگن یا ناهمگن) پخش شده است.



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی با مقادیر مختلف POSS: a (۰/۰/۰)، b (۰/۰/۶)، c (۰/۱/۲)، d (۰/۲/۴)، e (۰/۳/۵)، و f (۰/۴/۶).



شکل ۸: تغییرات مدول ذخیره نانو کامپوزیت‌های سنتز شده با مقادیر POSS در فرکانس‌های مختلف:
 N_0 (۰/۰)، N_1 (۰/۶)، N_2 (۱/۲)، N_3 (۲/۴)، N_4 (۳/۵) و N_5 (۴/۶) وزنی.

بطور قابل توجهی روی گرانروی دینامیک مؤثر است. همان‌طور که در شکل ۹ پیداست گرانروی با مقدار POSS افزایش می‌یابد که به دلیل برهم‌کنش نانوذرات با زنجیرهای پلیمری است. بنابراین، نانو کامپوزیت از پلی‌یورتان خالص گرانروتر است. بیشترین گرانروی کمپلکس مربوط به نانو کامپوزیت با ۱/۲٪ وزنی POSS است که به دلیل درهم‌رفتگی بیشتر فاز نرم و سخت است. بنابراین، افزودن مقدار کمی از POSS به فاز سخت پلی‌یورتان، امتزاج‌پذیری بین اجزای نرم و سخت را افزایش می‌دهد.

از طرفی، گرانروی کمپلکس به شدت به فرکانس وابسته است [۳۴]. در شکل ۱۰ گرانروی کمپلکس نانو کامپوزیت‌های سنتز شده با مقادیر مختلف POSS در سه فرکانس ۰/۰۱، ۱۰ و ۱۰۰ rad/s رسم شده است. بطوری که در شکل ۱۰ دیده می‌شود در نانو کامپوزیت‌های PU-POSS گرانروی دینامیکی به شکل قابل ملاحظه‌ای در فرکانس ۰/۰۱ rad/s بیشتر است. طبیعی است که در فرکانس‌های کمتر حرکت زنجیرهای پلیمری کمتر است. بنابراین، اثر ذرات نانو در فرکانس‌های کمتر بیشتر و در نتیجه گرانروی بیشتر است. در شکل ۹ تغییر شیب در مقدار ۱/۲٪ وزنی POSS به وضوح دیده می‌شود و بیشترین مقدار گرانروی در

از آن‌جا که نتایج رئولوژیکی در بررسی شکل‌شناسی سامانه‌های هیبریدی مهم است، مطالعات رئولوژیکی روی فیلم‌های پلی‌یورتان خالص و نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی شامل مقادیر مختلف POSS (۰/۶ تا ۴/۶٪ وزنی) انجام گرفت. نتایج ویسکوالاستیک حاصل از آزمایش روی نمونه‌های دایره‌ای شکل به قطر ۲۵ mm و ضخامت ۲ mm با استفاده از دستگاه رئومتر بدست آمد.

در این مطالعه، اثر مقایسه مختلف نانوذره روی مدول ذخیره، مدول اتلاف و گرانروی کمپلکس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که POSS به شدت روی رفتار رئولوژی فیلم‌های پلی‌یورتانی مؤثر است.

همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود، با افزایش مقدار POSS، مدول ذخیره نسبت به نمونه مرجع یعنی نمونه پلی‌یورتان بدون نانوذره، افزایش می‌یابد. از آن‌جا که ساختار شیمیایی پلی‌یورتان، کوپلیمر قطعه‌ای (block copolymer) شامل اجزای متناوب فاز نرم و سخت است، جدایی ریزفازی در آن دیده می‌شود، همین امر سبب ایجاد خواص الاستومری عالی برای پلی‌یورتان است [۳۱، ۳۲].

به نظر می‌رسد در نانو کامپوزیت‌های سنتز شده، نانوذرات POSS، به عنوان تقویت‌کننده و کنترل‌کننده رفتار الاستیک پلی‌یورتان سبب افزایش مدول ذخیره می‌شود. نکته مهم این است که نانو کامپوزیت شامل ۱/۲٪ وزنی POSS بیشترین مقدار مدول را دارد که می‌تواند به دلیل پراکنش مناسب نانوذرات در کامپوزیت و برهم‌کنش بیشتر ذرات در اثر توزیع مناسب در بستر پلیمری باشد. کمتر بودن مدول در مقادیر بیشتر POSS به دلیل ماهیت حجیم آن و فشردگی کمتر بین زنجیرهای پلیمری است [۳۳].

همچنین، تغییرات گرانروی دینامیک نانو کامپوزیت‌های سنتز شده نسبت به فرکانس زاویه‌ای در شکل ۹ نشان داده شده است. وارد کردن ذرات POSS به پیکربندی پلی‌یورتان

بر انرژی سطحی کم، وزن مولکولی کمتر آن نسبت به پلی یورتان، سبب مهاجرت می‌شود. بر اساس معادله (۱) ضریب نفوذ (D) بطور عکس با جرم مولکولی متناسب است [۳۵]:

$$Da1/(Mw)^2 \quad (1)$$

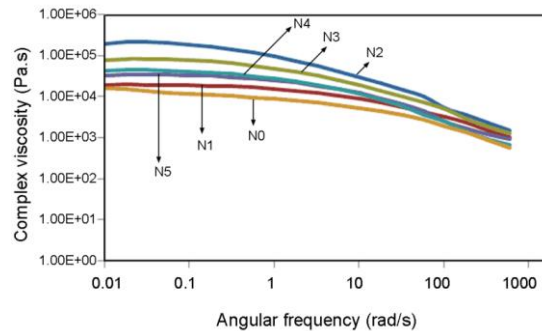
بنابراین، POSS با داشتن وزن مولکولی نسبتاً کم و انرژی سطحی کم راحت‌تر از پلی یورتان روی سطح قرار می‌گیرد که منجر به افزایش زاویه تماس فیلم‌های پلی یورتان-POSS می‌شود.

کاهش ترشوندگی سطح پلیمر نیروی محرکه ترمودینامیکی برای کاهش انرژی آزاد سطحی است [۳۶]. انرژی آزاد سطحی و اجزای پخش‌کننده و قطبی به روش Owens-Wendt محاسبه شد و مقادیر مربوط به آن‌ها در جدول ۳ آمده است. بر اساس این تئوری، انرژی سطحی از دو جزء تشکیل شده: جزء پخش‌کننده و جزء قطبی. جزء پخش‌کننده شامل برهمکنش‌های واندروالس و جزء قطبی شامل برهم‌کنش‌های دو قطبی-دوقطبی و پیوند هیدروژنی است که ممکن است سطح با مایع بکار رفته داشته باشد. این تئوری بر اساس معادلات ریاضی، برهمکنش‌های بین سطح جامد و مایع را بررسی می‌کند. طبق معادله یانگ (معادله ۲)، زاویه تماس مایع با سطح جامد بستگی به انرژی سطحی جامد، γ_S ، کشش سطحی مایع، γ_L ، و کشش بین سطحی جامد-مایع، γ_{SL} دارد [۳۷].

$$\cos\theta = (\gamma_S - \gamma_{SL}) / \gamma_L \quad (2)$$

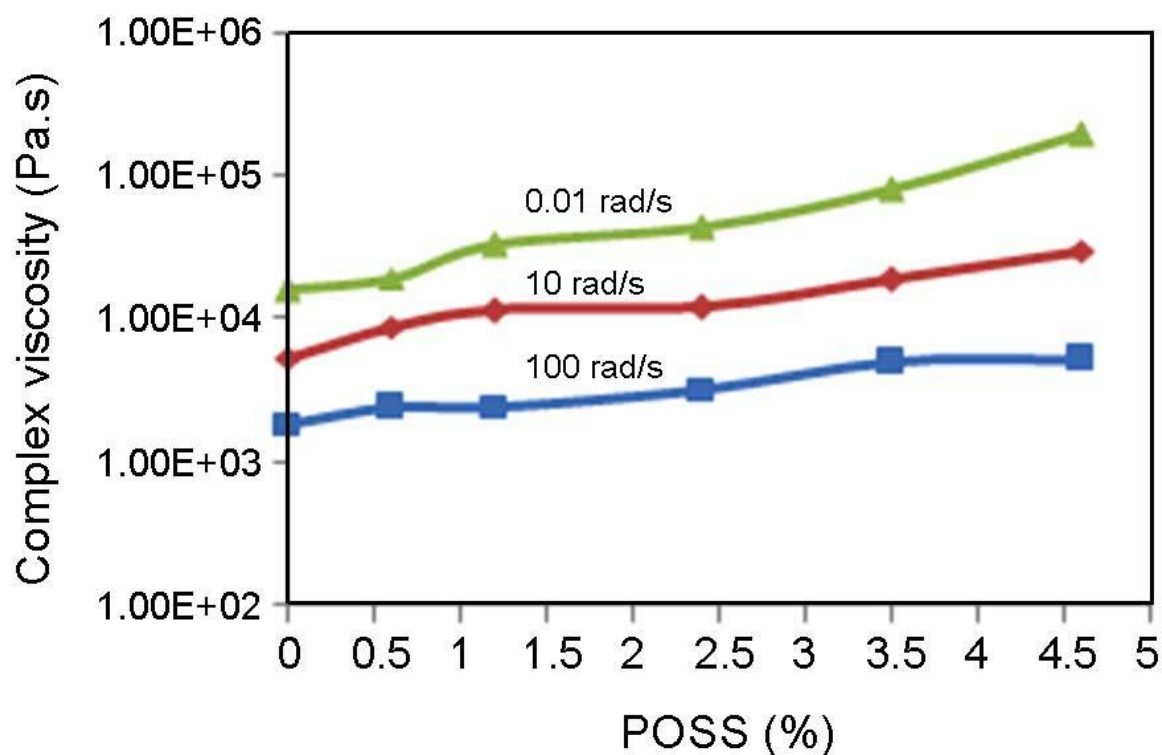
با توجه به معادله (۲) انرژی سطحی جامد کمتر یا کشش سطحی مایع بیشتر، سبب زاویه تماس بیشتر می‌شود. بنابراین، با کاهش انرژی سطحی جامد یا افزایش کشش سطحی مایع، ترشوندگی سطح کمتر و آبگریزی بیشتر می‌شود [۳۸]. همان‌طور که در جدول ۳ دیده می‌شود، با افزایش مقدار POSS انرژی آزاد سطحی کاهش می‌یابد. بنابراین، افزایش

این ترکیب درصد به چشم می‌خورد که این نتیجه باز هم مؤید مطالب قبلی است. بنابراین، با توجه به نتایج رئولوژی می‌توان گفت وارد کردن ذرات POSS به ماتریس پلی یورتان سبب یکنواختی فازی (phase homogeneity) اجزای سخت و نرم می‌شود و بهترین ترکیب درصد پیشنهادی برای نانو کامپوزیت‌های سنتز شده ۱/۲ وزنی POSS است.



شکل ۹: تغییرات گرانیوی کمپلکس نانو کامپوزیت‌های سنتز شده با مقادیر POSS: N_0 (۰/۰)، N_1 (۰/۰/۶)، N_2 (۱/۲/۰/۴)، N_3 (۲/۴/۰/۸)، N_4 (۳/۵/۰/۶) و N_5 (۴/۶/۰/۸).

وارد کردن POSS به زنجیرهای پلیمر منجر به تغییرات اساسی در خواص سطحی پلیمر از جمله آبگریزی می‌شود. انتظار می‌رود که با افزایش POSS، آبگریزی افزایش و به تبع آن انرژی آزاد سطحی کاهش یابد بنابراین، آبگریزی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مقدار آبگریزی بوسیله اندازه‌گیری زاویه تماس تشکیل شده بین قطرات آب (مایع قطبی) یا دی‌یدومتان (مایع غیرقطبی) و سطح فیلم‌های حاصل از نانو کامپوزیت‌های سنتز شده در دمای محیط بدست آمد. آب قطرات بزرگتر ($170^\circ - 78/111$) و دی‌یدومتان قطرات کوچکتری ($7/50 - 36/70$) روی سطح نمونه‌ها تشکیل دادند. همان‌طور که در جدول ۳ دیده می‌شود، وارد کردن مقدار کمی از POSS به شدت روی زاویه تماس اثر می‌گذارد و سبب افزایش آن می‌شود. این بدان معناست که با افزایش مقدار POSS آبگریزی افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد که به دلیل کم بودن انرژی سطحی POSS، اجزای آبگریز POSS به سطح مهاجرت کرده و سطح پلیمر را آبگریز می‌کنند. علاوه



شکل ۱۰: تغییرات گرانروی کمپلکس نانو کامپوزیت‌های سنتز شده با مقادیر POSS در فرکانس‌های مختلف.

جدول ۳: مقادیر انرژی آزاد سطحی و زاویه تماس در نانو کامپوزیت‌های سنتز شده.

زاویه تماس (θ)		γ_{ps}^p (mN/m)	γ_{ps}^d (mN/m)	γ_s (mN/m)	POSS (wt %)	کد نمونه
دی یبدو متان	آب					
۳۶/۷	۷۸/۱	۳/۳۳	۴۳/۷۲	۴۷/۰۵	۰	N ₀
۴۰/۵	۹۹/۲	۰/۴۹	۳۹/۳۶	۳۹/۴۹	۰/۶	N ₁
۵۷/۴	۱۰۵/۰	۰/۱۸	۳۰/۰۷	۳۰/۵۶	۱/۲	N ₂
۶۴/۰	۱۰۵/۵	۰/۱۳	۲۶/۲۸	۲۶/۴۶	۲/۴	N ₃
۶۷/۶	۱۰۸/۴	۰/۰۷	۲۴/۲۲	۲۴/۳۰	۳/۵	N ₄
۷۰/۵	۱۱۱/۷	۰/۰۱	۲۲/۵۹	۲۲/۶۰	۴/۶	N ₅

پلیمری به واسطه طبیعت حجیم POSS مقدار سختی کم می‌شود. لازم بذکر است که نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه با سختی زیاد در روکش‌های مقاوم به خراش بکار می‌روند [۴۱].

اغلب پلیمرها با وجودی که در آب نامحلولند آب جذب می‌کنند. بسته به مقدار جذب آب، ویژگی‌های پلیمر کم‌وبیش تحت تأثیر نیز قرار می‌گیرد. یکی از اثرات جذب آب کاهش مقاومت الکتریکی پلیمر است. در بسیاری از پلیمرها جذب آب سبب افت قابل توجهی در خواص مکانیکی (استحکام و مدول) می‌شود. از آنجا که پلی‌یورتان‌ها نیز دارای گروه‌های قطبی بوده و در نتیجه آب جذب می‌کنند. مقدار جذب آب نانو کامپوزیت‌های سنتز شده طبق استاندارد ASTM D-570 اندازه گرفته شد [۴۲]. نمونه‌ها با ابعاد مشخص در دمای $50 \pm 3^\circ\text{C}$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شده، پس از سرد شدن (در دسیکاتور) و رسیدن به دمای محیط وزن آن‌ها اندازه گرفته می‌شود سپس، در آب مقطر به مدت ۲۴ h در دمای محیط ($25-20^\circ\text{C}$) قرار داده می‌شوند. پس از گذشت این زمان، نمونه‌ها از آب خارج شده، پس از خشک کردن سطح آن‌ها با یک دستمال کاغذی، بلافاصله توزین می‌شوند. نسبت اختلاف وزن به وزن اولیه بر حسب درصد و یا میلی گرم، مقدار آب جذب شده بوسیله ماده است (معادله ۳).

$$W(\%) = \frac{W_w - W_d}{W_d} \quad (3)$$

در این معادله، W_w وزن تر و W_d وزن خشک نمونه است. نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش مقدار POSS درصد جذب آب کمتر می‌شود. این بدان معناست که وارد شدن ذرات نانو در ماتریس پلیمری مانع از نفوذ آب به داخل زنجیرهای پلیمر می‌شود که این خود مزیتی برای پوشش‌های آب‌پایه است. با افزایش مقدار نانو ذرات مقدار جذب آب نیز کمتر می‌شود در واقع ذرات نانو مانند سدی در برابر وارد شدن آب به

زاویه تماس منجر به کاهش انرژی آزاد سطحی می‌شود. از طرفی، بخش قطبی انرژی سطح نسبت به بخش پخش کننده بسیار کمتر است و این بخش نسبت به وارد کردن POSS حتی به مقدار کم بسیار حساس است.

به طوری که با وارد کردن ۰/۶ درصد POSS مقدار انرژی در بخش قطبی به شدت کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که نانو ساختار POSS گروه‌های قطبی از جمله گروه‌های یورتانی را پوشش می‌دهد و سبب آبگریزی و غیرقطبی شدن سطح می‌شود. Suresh و همکارانش مشابه چنین رفتاری را مشاهده کرده‌اند [۳۹].

سختی در درجه اول به خواص توده ماده بستگی دارد. سختی در مقیاس شور، اندازه گیری مقاومت ماده به نفوذ سوزن تحت نیروی فنر است. مقدار نفوذ سوزن بطور معکوس با سختی ماده ارتباط دارد و به شکل عدد بین ۰ تا ۱۰۰ در مقیاس A و D گزارش می‌شود. عدد بزرگتر به معنی سختی بیشتر نمونه است. حرف A برای نمونه‌های نرمتر و حرف D برای نمونه‌های سخت‌تر بکار می‌رود.

آزمون سختی برای نانو کامپوزیت‌های سنتز شده در مقیاس شور A مطابق با استاندارد ASTM D-2240 انجام شد [۴۰]. نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود، با افزایش مقدار POSS در نمونه‌ها مقدار سختی از ۶۳ تا ۸۵ شور A افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، POSS روی خواص توده فیلم‌های سنتز شده مؤثر است. مولکول‌های POSS به عنوان تقویت کننده در اجزای سخت بکار می‌رود و از حرکت و تغییر شکل زنجیرهای پلیمری جلوگیری کرده، سبب افزایش سختی می‌شود. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار سختی مربوط به نمونه با مقدار ۱/۲٪ وزنی POSS است. چون، در این ترکیب درصد، نانوذرات پراکنش بسیار خوبی در ماتریس پلیمری دارند بنابراین، بیشترین افزایش سختی در نمونه N_2 دیده می‌شود. مقدار سختی به خواص مکانیکی از جمله مدول یانگ و رفتار ویسکوالاستیک ماده مرتبط است. در مقادیر بیشتر POSS، به دلیل کاهش فشردگی زنجیرهای

مراجع

- [1] S. Muhammad, J.H. Niazi, S. Shawuti, A. Qureshi, *Materials Today Communications*, **31**, 2022, 103287.
- [2] Ozimek, K. Pielichowski, *Molecules*, **27**, 2022, 40.
- [3] M.G. Mohamed, S.W. Kuo, *Polymers*, **11**, 2019, 26.
- [4] C. Pan, *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)*, in: "Physical Properties of Polymers Handbook", Mark J.E. (Ed.), Chap. 34, Springer, 2007.
- [5] B. Hui, L. Ye, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **136**, 2019, 2383.
- [6] C. Saha, P.K. Behera, S.K. Raut, N.K. Singha, *Bulletin of Materials Science*, **43**, 2020, 190.
- [7] Z. Lingru, C. Zhaoyu, H. Ling, J. Juan, M. Tao, L. Junyan, *Progress in Organic Coatings*, **170**, 2022, 106972.
- [8] H. Honarkar, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **39**, 2018, 507.
- [9] A. Santamaria-Echart, I. Fernandes, F. Barreiro, M. Angeles Corcuera, A. Eceiza, *Polymers*, **13**, 2021, 409.
- [10] C. Tao, J. Bao, Q. Cheng, Y. Huang, *Journal of Adhesion*, **95**, 2019, 814.
- [11] L. Yin, B. Zhang, M. Tian, N. Ning, W. Wang, *Progress in Organic Coatings*, **186**, 2024, 108095.
- [12] J. Cai1, V. Murugadoss, J. Jiang, X. Gao, Z. Lin, M. Huang, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **5**, 2022, 641.
- [13] N. Sukhawipat, N. Saetung, P. Pasetto, J.F. Pilard, S. Bistac, *Progress in Organic Coatings*, **148**, 2020, 105854.
- [14] P. Kro, B. Kro, *Journal of Materials Science*, **55**, 2020, 73.
- [15] H. Honarkar, M. Barikani, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **26**, 2014, 393.
- [16] G. Minoofar, H. Honarkar, M. Barikani, *Journal of Applied Research in Chemistry*, **13**, 2019, 129.
- [17] H. Honarkar, *Polymer Science, Series B*, **61**, 2019, 743.
- [18] H. Honarkar, G. Minoofar, M. Barikani, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, **153** 2022, 1269.
- [19] H. Zhao, S.Q. Zhao, Q. Li, M. Rafiullah Khan, Y. Liu, P. Lu, C.X. Huang, L.J. Huang, *Polymer*, **209**, 2020, 122992.
- [20] H. Song, Q. Zhang, Y. Zhang, W. Yanfei, Y.Z. Zhou, P. Zhang, B. Yuan, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **4**, 2021, 629.
- [21] Y. Deng, C. Zhang, T. Zhang, B. Wu, Y. Zhang, J. Wu, *Polymers*, **15**, 2023, 1936.
- [22] M.M. Rahman, Md.H. Zahir, Md.B. Haq, A.M. Kumar, Md.E. Arafat, M.M. Rabbani, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **25**, 2020, 385.
- [23] ASTM D2572-97, "Standard test method for isocyanate groups in urethane materials or prepolymers", 2010.
- [24] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd Ed., Wiley, London 2004.
- [25] L. Li, B. Lu, J. Wu, Q. Fan, X. Guo, Z. Liu, *New Journal of Chemistry*, **40**, 2016, 4761.
- [26] B.X. Fu, W. Zhang, B.S. Hsiao, M. Rafailovich, J. Sokolov, G. Johansson, *High Performance Polymers*, **12**, 2000, 565.
- [27] S. Zhang, Q. Zou, L. Wu, *Macromolecular Materials and Engineering*, **291**, 2006, 895.
- [28] N. Grassie, G. Scott, "Polymer Degradation and Stabilization", Cambridge University, London (1985).
- [29] J.P. Lewicki, K. Pielichowski, P.T. De La Croix, B. Janowski, D. Todd, J.J. Liggat, *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 2010, 1099.
- [30] H.T. Lee, S.Y. Wu, R.J. Jeng, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **276**, 2006, 176.
- [31] S. Yamasaki, D. Nishiguchi, K. Kojio, M. Furukawa, *Polymer*, **48**, 2007, 4793.
- [32] S. Velankar, S.L. Cooper, *Macromolecules*, **33**, 2000, 395.
- [33] H. Honarkar, M. Barmar, M. Barikani, P. Shokrollahi, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **33**, 2016, 319.
- [34] A.K. Nanda, D.A. Wicks, S.A. Madbouly, J. Otaigbe, *Macromolecules*, **39**, 2006, 7037.
- [35] D.G. Baird, D.I. Collias, "Polymer Processing, Principles and Design", Wiley, New York, 1998.

داخل ماتریس پلیمری عمل می‌کنند. جذب آب کمتر به معنای آبگریزی بیشتر است که این نتایج کاملاً با نتایج جدول ۳ همخوانی دارد. بنابراین، نمونه N₅ کمترین جذب آب را دارد و از همه نمونه‌ها آبگریزتر است [۴۳].

جدول ۴: مقادیر سختی و جذب آب نانو کامپوزیت‌های سنتز شده.

کد نمونه	POSS (% wt)	سختی (shore A)	جذب آب (%)
N ₀	۰	۶۳	۴۵
N ₁	۰/۶	۷۵	۴۱
N ₂	۱/۲	۸۵	۳۳
N ₃	۲/۴	۸۲	۲۷
N ₄	۳/۵	۷۹	۲۱
N ₅	۴/۶	۷۷	۱۶

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه برای اولین بار با استفاده از مرکز یونی سولفوناتی و مقادیر مختلف از نانوذرات واکنش‌پذیر POSS دی‌الی تا مقدار ۴/۶٪ وزنی سنتز شدند. روش اختلاط پیش پلیمر در تهیه نمونه‌های با ۳۰٪ جامد بکاربرده شد. ساختار شیمیایی نمونه‌های سنتز شده به کمک طیف‌سنجی ATR-FTIR و ¹HNMR مطالعه شد. بررسی گروه‌های عاملی تشکیل نانو کامپوزیت‌های PU-POSS را تأیید کرد.

نتایج مطالعات نشان داد که با افزایش مقدار POSS خواص فیزیکی، از جمله اندازه ذرات، گرانیروی محلول و کمپلکس، پایداری گرمایی و سختی افزایش می‌یابد و بهترین ترکیب درصد برای نمونه‌ها ۱/۲٪ وزنی POSS است که در آن بهترین خواص بدست می‌آید. همچنین، با افزایش مقدار POSS زاویه تماس افزایش و سطح آبگریزتر می‌شود ولی انرژی آزاد سطحی کاهش می‌یابد. مقدار جذب آب نیز با افزایش مقدار POSS کم می‌شود. آزمایش میکروسکوپی نمونه‌ها (SEM) مؤید پراکندگی یکنواخت ذرات نانو و درهم‌رفتگی فاز نرم و سخت بود. نتایج رئولوژی نیز این مطلب را تأیید کرد. لازم بذکر است که امولسیون‌های سنتز شده بیش از هجده ماه پایدار (بدون ته‌نشینی) بودند.

- [40] ASTM D2240-05, "Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness", 2010.
- [41] S. Zhang, A. Yu, S. Liu, J. Zhao, J. Jiang, X. Liu, *Polymer Bulletin*, **68**, 2012, 1469.
- [42] ASTM D570-98, "Standard Test Method for Water Absorption of Plastics", 2010.
- [43] Y. Ma, M. Zhang, W. Du, S. Sun, B. Zhao, Y. Cheng, *Polymers*, **15**, 2023, 175.
- [36] H. Lee, L.A. Archer, *Macromolecules*, **34**, 2001, 4572.
- [37] H.J. Butt, K. Graf, "Physics and Chemistry of Interfaces", Wiley-VCH Verlag GmbH, Chap. 7, 118-144, 2003.
- [38] I. Noda, D. N. Rubingh, "Polymer Solution, Blends, and Interfaces", Elsevier Science BV, 1-21, 1992.
- [39] S. Suresh, W. Zhou, B. Spraul, R.M. Laine, J. Ballato, D.W. Smith, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **4**, 2004, 250.