

تأثیر نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بر خواص فیزیکی و حرارتی فوم و پانل ساندویچی پلی‌یورتان

مژگان کشاورز^۱، سید مجتبی زبرجد^۲، حبیب دانش‌منش^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۱/۲۹، ش.ص ۹۱-۱۰۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۲/۱۹)

چکیده

نمونه‌های فوم پلی‌یورتان (PU) منعطف و پانل ساندویچی یکپارچه پلی‌یورتان (PU) تقویت شده با درصد‌های وزنی مختلف نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵ و ۲) با موفقیت ساخته شدند. در این پژوهش تأثیر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر خواص فیزیکی و حرارتی نمونه‌های ذکر شده مورد بررسی قرار گرفت. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به منظور مشاهده مورفولوژی ساختار نمونه‌های پلی‌یورتان مورد استفاده قرار گرفت. نتایج پژوهش‌ها نشان داد که با افزایش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تا ۲ درصد وزنی، چگالی فوم و پانل ساندویچی به ترتیب برابر با ۳۲/۲٪ و ۶۲/۶٪ در مقایسه با نمونه خالص افزایش و نیز میزان جذب آب به ترتیب برابر ۴۵٪ و ۵۸/۸٪ کاهش یافت. نتایج حاصل از آنالیز UV نشان داد که حداکثر مقدار جذب اشعه UV در فوم پلی‌یورتان تقویت شده با ۲ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم برابر با ۳/۲۱ در طول موج ۴۵۰ نانومتر می‌باشد. نتایج بررسی‌های آنالیز TGA نشان داد که حضور نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم، سبب بهبود پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان می‌شود. با افزایش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ۱ و ۲ درصد وزنی، دمای تخریب کاهش وزن معادل ۱۰ درصد وزنی پلی‌یورتان در مقایسه با نمونه خالص ۱۴/۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. همچنین، دمای تخریب ۵۰ درصد کاهش وزنی نمونه‌های تقویت شده با ۱ و ۲ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، به ترتیب ۱ و ۳ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: پلی‌یورتان، فوم و پانل ساندویچی، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، خواص فیزیکی، خواص حرارتی.

^۱ - کارشناسی ارشد مهندسی مواد گرایش شناسایی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

^۲ - استاد و عضو هیئت علمی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

^۳ - استاد و عضو هیئت علمی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

*-نویسنده مسئول مقاله: Mojtabezabarjad@shirazu.ac.ir

پیشگفتار

نیازهای اخیر برای سازه‌هایی با وزن کم، سختی و دوام بالا، موجب افزایش تقاضا برای مواد مرکب، از جمله ساختارهای ساندویچی شده است [۱]. مهم‌ترین امتیاز پانل‌های ساندویچی نسبت استحکام مکانیکی به وزن بالا، عایق‌های صوتی و حرارتی مناسب و نیز ساختارهایی سبک با قابلیت جذب انرژی بالا می‌باشد [۲، ۳]. در نتیجه زمینه کاربرد آن‌ها در صنایع خودرو، کشتی‌سازی و اخیراً، در صنعت حمل و نقل، ساخت و ساز به‌ویژه پل‌سازی گسترده شده است [۴].

در کل ساختارهای ساندویچی، نوع خاصی از مواد مرکب چند لایه می‌باشند. در این میان یک ساختار ساندویچی معمولی، متشکل از دو پوسته نازک با استحکام بالا است که به یک هسته ضخیم سبک وزن، متصل شده است. پوسته‌ها معمولاً سفت، سخت و هسته نسبتاً ضعیف و انعطاف پذیر است؛ اما زمانی که در یک پانل ساندویچی ترکیب شوند، تولید یک ساختار سفت، قوی و بسیار سبک وزن خواهند نمود [۵]. یکی از رایج‌ترین فوم‌های پلیمری مورد استفاده در صنعت به دلیل برخی از خواص منحصر به فرد آن، مانند: مقاومت خوب در برابر رطوبت، مقاومت برشی بالا، تمایل به چسبندگی بالا، عایق حرارتی خوب، عملکرد عالی برای جذب صدا و ...، فوم پلی‌یورتان می‌باشد [۶، ۷]. فوم پلی‌یورتان در طیف گسترده‌ای از مصارف همچون بسته‌بندی یکبار مصرف مواد غذایی، در زیرسازی مبلمان و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]. افزودن نانوذرات، سبب بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی کامپوزیت‌های پلیمری و در نتیجه، سبب افزایش علاقه محققان به استفاده از نانوذرات شده است [۹]. در میان تقویت‌کننده‌های نانویی مختلف به کار گرفته شده برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها، به منظور ارتقاء خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌یورتان، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با توجه به خواص منحصر به فرد خود از قبیل سختی، استحکام و مساحت سطح ویژه بالا، از اهمیت

زیادی برخوردار هستند [۱۰]. همچنین به منظور بررسی خواص پلی‌یورتان کامپوزیتی چندی از نتایج تحقیقات پیشین ذکر شدند. آدین و همکارانش [۱۱]، نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم را به منظور اصلاح فوم پلی‌یورتان به آن تزریق نمودند و رفتار نرخ کرنش ثابت و بالا را بررسی کردند، بهبود قابل توجهی از استحکام شکست و جذب انرژی را در فوم پلی‌یورتان مشاهده نمودند. اسلام و همکارانش [۱۲] با افزودن ۳ درصد وزنی از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به فوم پلی‌یورتان، بهبود قابل توجهی در مقاومت خمشی و سختی فوم پلی‌یورتان تقویت شده نسبت به فوم پلی‌یورتان تغییر نیافته مشاهده نمودند. همچنین، محفوظ و همکارانش [۱۳] با افزودن ۱ درصد وزنی از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به فوم پلی‌یورتان آنالیز حرارتی TGA را بررسی نمودند. نتایج پژوهش نشان داد، دمای پایداری نمونه‌های تقویت شده با ۱ درصد وزنی از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در مقایسه با فوم پلی‌یورتان خالص ۱۲ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است. جاستین و همکارانش [۱۴]، پانل‌های ساندویچی کامپوزیتی هسته فوم پلی‌یورتان تقویت شده با درصد‌های وزنی مختلف نانوذرات SiC را بررسی نمودند. آن‌ها بهبود قابل توجهی در خواص فشاری و خمشی نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با ۱ درصد وزنی نانوذرات SiC، در حدود ۵۰-۷۰٪ مشاهده کردند. با توجه به اینکه پانل‌های ساندویچی ساخته شده اکثراً فلزی بوده و تاکنون پانل‌های ساندویچی یک پارچه پلیمری ساخته نشده است، هدف در تحقیق حاضر، ساخت پانل‌های ساندویچی یک پارچه پلیمری با هسته فوم پلی‌یورتان می‌باشد، همچنین استفاده از پلی‌یورتان سخت در پانل ساندویچی تحقیق حاضر، به عنوان پوسته پانل ساندویچی، ناشی از پایداری و مقاومت بسیار بالای آن و همچنین داشتن خواص مکانیکی بسیار عالی در مقایسه با مواد دیگر بسیار مهم می‌باشد [۱۵]. با

متفاوت از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵ و ۲) ساخته شده‌اند. از آنجا که خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری تا حد زیادی به پراکندگی تقویت کننده‌های نانویی در زمینه و سازگاری پرکننده پلیمری و تعامل سطحی بستگی دارد، توزیع مناسب نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در زمینه امری ضروری می‌باشد. جهت تولید نمونه‌های استاندارد فوم و پانل ساندویچی از فلوجارت ارائه شده در شکل ۲ و ۱ استفاده گردید.

بررسی خواص فیزیکی

جهت بررسی خواص فیزیکی به اندازه‌گیری چگالی، درصد جذب آب و درصد تخلخل پرداخته شد. به منظور اندازه‌گیری چگالی و درصد جذب آب برای مواد هسته ساختارهای پانل ساندویچی از استاندارد ASTM C-272 استفاده شد. در این روش ابتدا وزن خشک نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند (D). سپس نمونه‌ها در ظرفی محتوی آب برای مدت زمان ۲۴ ساعت کاملاً غوطه‌ور شده و جوشانده شدند. در پایان مدت زمان ۲۴ ساعت نمونه‌ها خارج و به آرامی تکان داده شدند. تمام سطح آب روی نمونه با یک پارچه خشک، پاک شده و فوراً نمونه‌ها وزن شدند و وزن آن‌ها محاسبه گردید (W). درصد افزایش وزن یا به عبارتی میزان جذب آب توسط رابطه (۱) محاسبه شد.

$$\text{Water Uptake (\%)} = \frac{W-D}{D} \times 100 \quad (1)$$

چگالی نمونه‌ها و همچنین درصد تخلخل از روابط (۲) و (۳) قابل محاسبه می‌باشد.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (2)$$

$$\text{Porosity (\%)} = \frac{V_p}{V_b} \times 100 \quad (3)$$

V_p : حجم حفرات و V_b : حجم نمونه‌های خشک.

استفاده از این سیستم یک پارچه پلی‌یورتان، قیمت پانل ساندویچی ساخته شده کاهش یافته و ساختارهایی سبک با قابلیت جذب انرژی بالا ساخته می‌شوند. همچنین نقش اثر تقویت کننده نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر فوم پلی‌یورتان، به ندرت توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است. بنابراین، در این میان تلاش می‌شود که فوم پلی‌یورتان با درصد‌های وزنی متفاوت از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، تقویت شود و اثر این نوع افزودنی بر خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی فوم تولید پلی‌یورتان و پانل ساندویچی ساخته شده مورد ارزیابی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

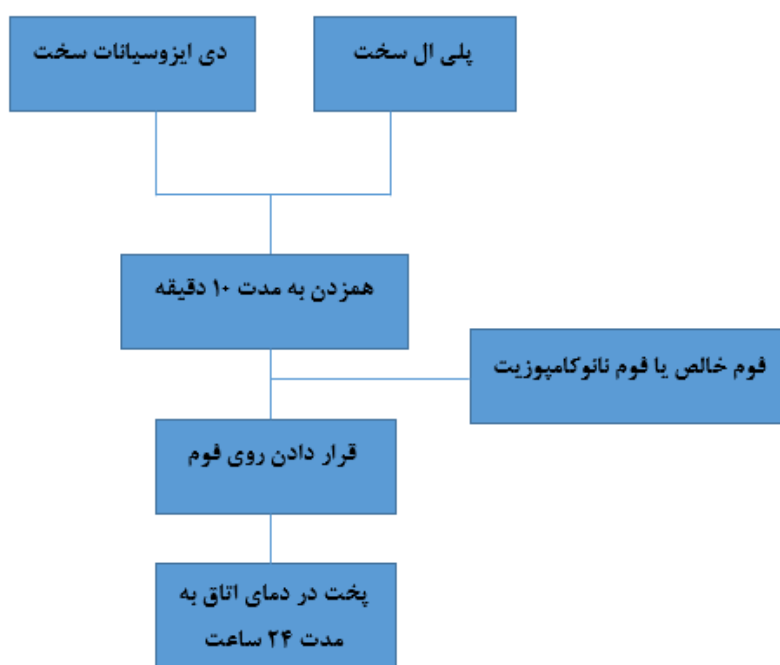
مواد اولیه

پلی‌یورتان (PU) منعطف استفاده شده در این تحقیق ساخت شرکت پتروشیمی Kumho کشور ژاپن شامل دو جزء پلی‌ال و دی‌ایزوسیانات می‌باشد. پلی‌ال با نام تجاری (PPG-3322)، با ترکیب شیمیایی Polypropylene glycol، با مقدار OH معادل 46-49 mg KOH/g و محتوای آب ۰/۱٪، به عنوان رزین و دی‌ایزوسیانات (MDI) به عنوان سخت کننده ماده زمینه تشکیل دهنده پلی‌یورتان منعطف می‌باشند. پوسته پانل ساندویچی از جنس پلی‌یورتان سخت شامل دو جزء پلی‌ال با نام تجاری (EI-431) و دی‌ایزوسیانات با نام تجاری (HA-418) تولید شرکت مواد مهندسی مکرر تهران مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آنتاز با فرمول شیمیایی TiO_2 ، خلوص ۹۹ درصد، چگالی ۳/۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب و اندازه متوسط ۲۵ نانومتر توسط شرکت Baya Sanat Bazarganco خریداری شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

یکی از مهم‌ترین اهداف این پژوهش، ساخت نمونه مناسبی است که برای کاربردهای وسیعی قابل استفاده باشد. فوم‌های پلی‌یورتان تقویت شده با درصد‌های وزنی



شکل ۱- فلوجارت روش تولید فوم پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیتی



شکل ۲- فلوجارت روش تولید پانل ساندویچی پلی یورتان خالص و نانوکامپوزیتی

اشعه فرابنفش صورت پذیرفت. نمونه‌های مستطیل شکل با طول ۲۰، ضخامت و عرض ۱۰ میلی متر، تهیه شده و سپس جهت آزمون در محفظه کوارتز دستگاه قرار گرفتند. با توجه به اینکه افزایش مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، سبب افزایش جذب UV می‌شود، بنابراین از این تکنیک برای تایید وجود نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در زمینه پلی‌یورتان استفاده می‌شود.

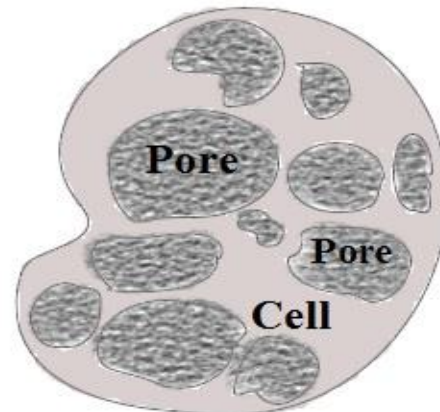
آنالیز حرارتی (TGA)

به منظور مطالعه خواص حرارتی پلی‌یورتان و بررسی تاثیر افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر این خواص از آنالیز حرارتی (TGA) استفاده شد. این آنالیز به طور گسترده برای مطالعه پایداری حرارتی پلیمر به عنوان تابعی از دما انجام می‌شود. نقش دما در بررسی میزان تخریب پذیری فوم پلی‌یورتان توسط آنالیز حرارتی گراویمتری (TGA) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین تغییرات شیب در منحنی (TGA) از مشخصه‌های مهم آنالیز نمونه به شمار می‌آید. در این موارد، منحنی مشتق TGA با عنوان (DTGA) که مخفف عبارت Derivative TGA curve می‌باشد، بسیار مفید است. در منحنی DTGA، محور عمودی (Derivative weight) یا به عبارتی dm/dt به معنی تغییرات وزن و محور افقی دما است. پیک موجود در منحنی مشتق توزین حرارتی، بیانگر حداکثر سرعت تغییرات وزن می‌باشد که در این آنالیز مورد بررسی قرار گرفتند. این آزمون مقدار معینی از ماده به تدریج گرم می‌شود و تغییر در کاهش وزن نمونه به طور مداوم با افزایش دما مورد سنجش قرار گرفت و ثبت شد. بر اساس این آنالیز می‌توان به نرخ تخریب پذیری فوم و درصد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم موجود در ترکیبات دست یافت. آزمون نمونه‌های ساخته شده در بازه دمایی ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارتی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و تحت اتمسفر N_2 توسط دستگاه Mettler Toledo انجام پذیرفت.

نتایج و بحث

بررسی خواص فیزیکی

به منظور محاسبه میزان درصد تخلخل نمونه‌ها، تصاویر مربوط به نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، توسط نرم افزار ImageJ، مورد آنالیز و بررسی قرار گرفته است. نحوه عملکرد این نرم افزار بدین ترتیب می‌باشد که با تبدیل تصاویر به تصاویر دوتایی، آن‌ها را می‌توان به دو قسمت سیاه و سفید تقسیم نمود. مناطق سیاه رنگ مربوط به حفرات و مناطق سفید رنگ مربوط به زمینه فوم پلیمری می‌باشند. محاسبه میزان درصد تخلخل در یک سطح با بررسی نسبت مساحت‌ها، مشخص می‌شود که با توجه به متقارن بودن حفرات، می‌توان به طور تقریبی آن را به درصد حجمی تعمیم داد. جهت بررسی اندازه‌گیری ابعاد حفرات و سلول‌ها با استفاده از نرم افزار ImageJ، به ازای هر نمونه ۲۰ حفره سطحی در نظر گرفته شده و میانگین اندازه آن‌ها به عنوان اندازه حفرات گزارش شدند. همچنین میانگین اندازه سلول‌ها با توجه به اینکه یک سلول شامل تعدادی حفرات می‌باشد نیز طبق شکل شماتیک ۳ محاسبه گردید.



شکل ۳- تصویر شماتیک تعدادی از حفرات و یک سلول

جذب اشعه فرابنفش - مرئی (UV-Vis Spectrophotometry)

برای تعیین میزان جذب نور از اسپکتروفوتومتری UV-Vis 1800، شیماتسو، ساخت کشور ژاپن استفاده شده است. این آزمون بر روی نمونه‌های پلی‌یورتان فوم منعطف و سخت در حالت خالص و تقویت شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم برای بررسی میزان جذب

خواص فیزیکی نمونه‌های فوم و پانل ساندویچی تیتانیوم، مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده در پلی یورتان با درصدهای مختلف نانوذرات دی اکسید جدول ۱ و ۲ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱- بررسی خواص فیزیکی (چگالی، میزان درصد جذب آب و درصد تخلخل) در فوم پلی یورتان حاوی درصدهای وزنی مختلف نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

نمونه‌ها	چگالی (g/cm ³)	جذب آب (%)	درصد تخلخل (%)
Pure PU	۰/۰۷۵	۹۷۲/۳۱	۸۱
PU-0.25% TiO ₂	۰/۰۸۵	۷۶۵/۳۳	۷۹
PU-0.5% TiO ₂	۰/۰۹۴	۷۰۰	۷۸/۵
PU-0.75% TiO ₂	۰/۱۰۳	۵۸۱/۸۱	۷۷
PU-1% TiO ₂	۰/۱۰۸	۵۰۸/۷۰	۷۶/۵
PU-1.5% TiO ₂	۰/۱۱۳	۴۴۱/۶۶	۷۴
PU-2% TiO ₂	۰/۱۲۲	۴۰۰	۷۳

جدول ۲- بررسی خواص فیزیکی (چگالی، میزان درصد جذب آب و درصد تخلخل) در پانل‌های ساندویچی سه لایه پلی یورتان حاوی درصدهای وزنی مختلف نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

نمونه‌ها	چگالی (g/cm ³)	میزان افزایش چگالی نسبت به فوم	جذب آب (%)	میزان کاهش جذب آب نسبت به فوم
Pure PU	۰/۳۱	۴/۱	۱۹۱	۵
PU-0.25% TiO ₂	۰/۳۵	۴/۱	۱۸۵	۴/۱
PU-0.5% TiO ₂	۰/۳۶	۳/۸	۱۷۳	۴
PU-0.75% TiO ₂	۰/۳۷	۳/۶	۱۵۲	۳/۸
PU-1% TiO ₂	۰/۳۹	۳/۶	۱۲۷	۴
PU-1.5% TiO ₂	۰/۴۰	۳/۵	۱۱۷	۳/۷
PU-2% TiO ₂	۰/۴۱	۳/۳	۱۰۵	۳/۸

همکارانش [۱۹]، روند تغییرات چگالی، بر اساس جذب آب را برای نمونه‌های فوم پلی‌یورتان سخت بررسی کردند و نتیجه گرفتند که فوم پلی‌یورتان دارای سلول‌های بسته و توانایی جذب آب بسیار کمی دارد.

ارزیابی میکروسکوپی

بررسی درصد تخلخل

تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های فوم منقطع حاوی درصد‌های مختلف از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در شکل‌های ۴ تا ۷ نشان داده شده‌اند. چنان‌که مشاهده می‌شود با تکنیک به کار گرفته در تحقیق حاضر حفرات باز و راه بدر در فوم ایجاد شده است. مقادیر مورد بررسی در جدول ۳ ذکر شده‌اند. بررسی مقادیر به‌دست آمده در جدول ۳ و نیز اطلاعات حاصل از شکل‌های ۴ تا ۷ نشان می‌دهند که با افزایش درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم درصد تخلخل کاهش می‌یابد. دلیل این وابستگی اندازه حفرات به درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم این‌گونه قابل توجیه است که در کل حفرات ایجاد شده ناشی از عملیات هم‌زدن و آزاد شدن گاز دی‌اکسید کربن در حین تشکیل فوم می‌باشند [۲۰]. با حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم حفره‌های بیشتری به طور هم‌زمان شروع به هسته‌گذاری و جوانه زنی کرده و در نتیجه گاز کمتری جهت رشد حفرات ایجاد می‌شود که سبب محبوس شدن بیش‌تر گاز تولیدی شده؛ زیرا دی‌اکسید تیتانیوم با افزایش ویسکوزیته، آزاد شدن گاز دی‌اکسید کربن حاصل از عملیات هم‌زدن فوم را به تاخیر می‌اندازد که در نتیجه این امر، درصد تخلخل و نیز اندازه حفرات کاهش می‌یابد [۲۰-۲۲].

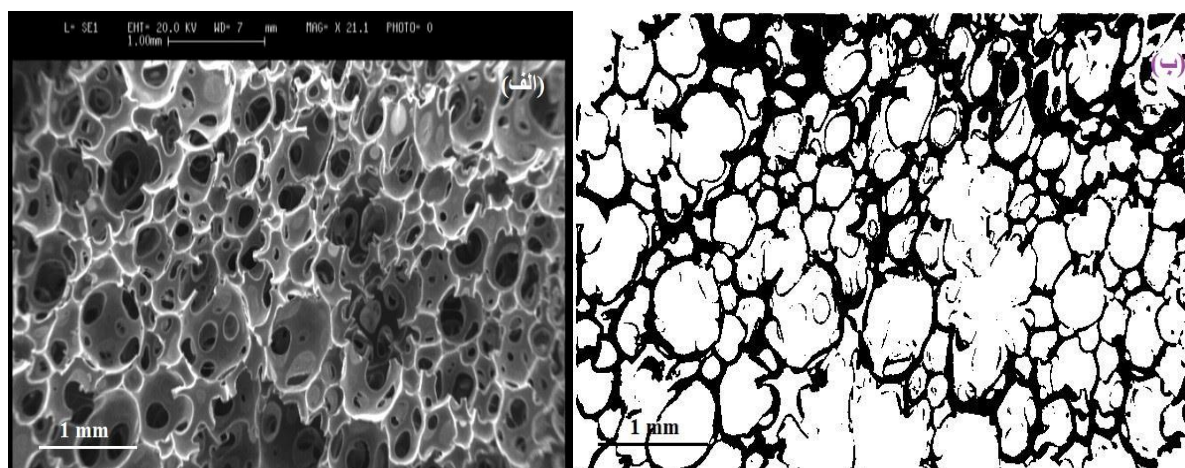
همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش میزان درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، درصد تخلخل فوم‌های پلی‌یورتان کاهش می‌یابد. همچنین با بررسی میزان جذب آب مشاهده می‌شود که با افزایش درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، میزان جذب آب در نمونه‌های نانوکامپوزیتی فوم پلی‌یورتان و پانل‌های ساندویچی، کاهش می‌یابد.

دلیل اول مشاهده این نتایج را می‌توان به درصد تخلخل نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت داد. بر این اساس که با کاهش درصد تخلخل که به معنای کوچک شدن اندازه حفرات می‌باشد، فضای کمتری برای نفوذ آب ایجاد شده و این امر، سبب کاهش وزن نمونه‌ها در اثر نفوذ کم‌تر آب می‌شود. افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم سبب کوچک‌تر شدن و خروج حباب‌های حاصل از فرآیند سنتز فوم پلی‌یورتان می‌شود. بحث مربوط به درصد تخلخل در مبحث مربوط به ارزیابی تصاویر میکروسکوپی بررسی شده است. پس می‌توان نتیجه گرفت که حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، می‌تواند منجر به کاهش درصد تخلخل شود. از دلایل دیگر کاهش جذب آب، می‌توان به زنجیره‌های آزاد پیوند داده و آگریز بودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اشاره نمود. کاهش جذب آب یک ویژگی مناسب برای نمونه‌های پانل ساندویچی می‌باشد که سبب بهبود عملکرد مکانیکی نمونه‌ها می‌شود، زیرا با نفوذ آب به زمینه پلیمری حاوی تقویت کننده نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، استحکام فصل مشترک زمینه و تقویت کننده به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۱۶-۱۸].

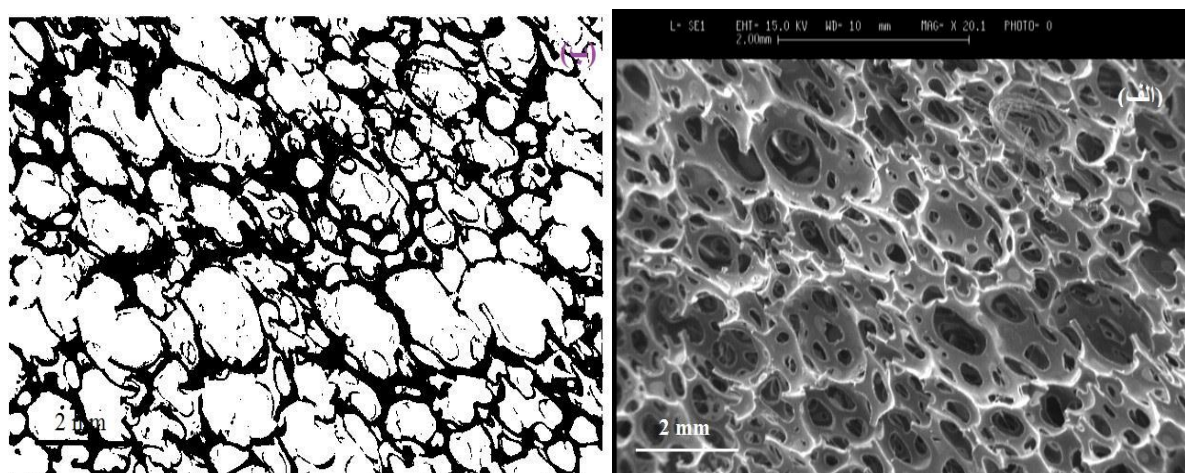
در این خصوص نتایج مشابهی از تحقیقات صورت گرفته توسط محققین مختلف اخذ شده است. تیرامل و

جدول ۳- مقایسه وابستگی درصد تخلخل تجربی و نرم‌افزاری به درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

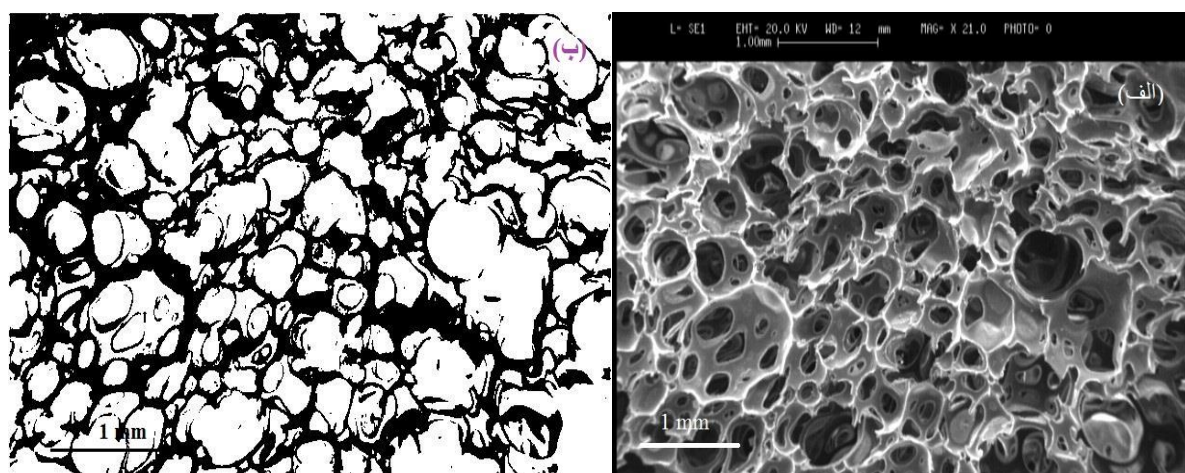
نمونه‌ها	Pure PU	PU-0.5%TiO ₂	PU-1% TiO ₂	PU-2% TiO ₂
تخلخل نرم افزاری (%)	۶۹	۶۸	۶۷/۵	۶۶
تخلخل تجربی (%)	۸۱	۷۸/۵	۷۶/۵	۷۳



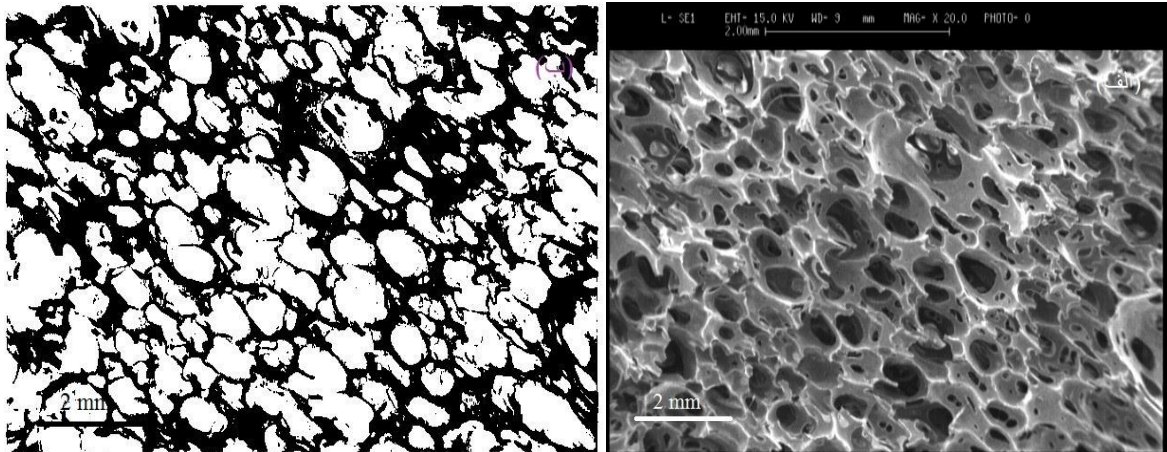
شکل ۴- (الف) تصویر میکروسکوپی از نمونه فوم پلی‌یورتان خالص با ۶۹ درصد تخلخل؛ (ب) تصویر میکروسکوپی برگردان شده به حالت دوتایی با کمک نرم افزار ImageJ



شکل ۵- (الف) تصویر میکروسکوپی از نمونه فوم پلی‌یورتان تقویت شده با ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با ۶۸ درصد تخلخل؛ (ب) تصویر میکروسکوپی برگردان شده به حالت دوتایی با کمک نرم افزار ImageJ



شکل ۶- (الف) تصویر میکروسکوپی از نمونه فوم پلی‌یورتان تقویت شده با ۱ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با ۶۷/۵ درصد تخلخل؛ (ب) تصویر میکروسکوپی برگردان شده به حالت دوتایی با کمک نرم افزار ImageJ



شکل ۷- (الف) تصویر میکروسکوپی از نمونه فوم پلی یورتان تقویت شده با ۲ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با ۶۶ درصد تخلخل؛ (ب) تصویر میکروسکوپی برگردان شده به حالت دو تایی با کمک نرم افزار ImageJ

گاز دی اکسید کربن در ساختار ایجاد می شوند و سپس این حفرات طبق شکل ۹ می ترکند [۲۲].

ارزیابی جذب اشعه فرابنفش - مرئی (UV-Vis spectrophotometry)

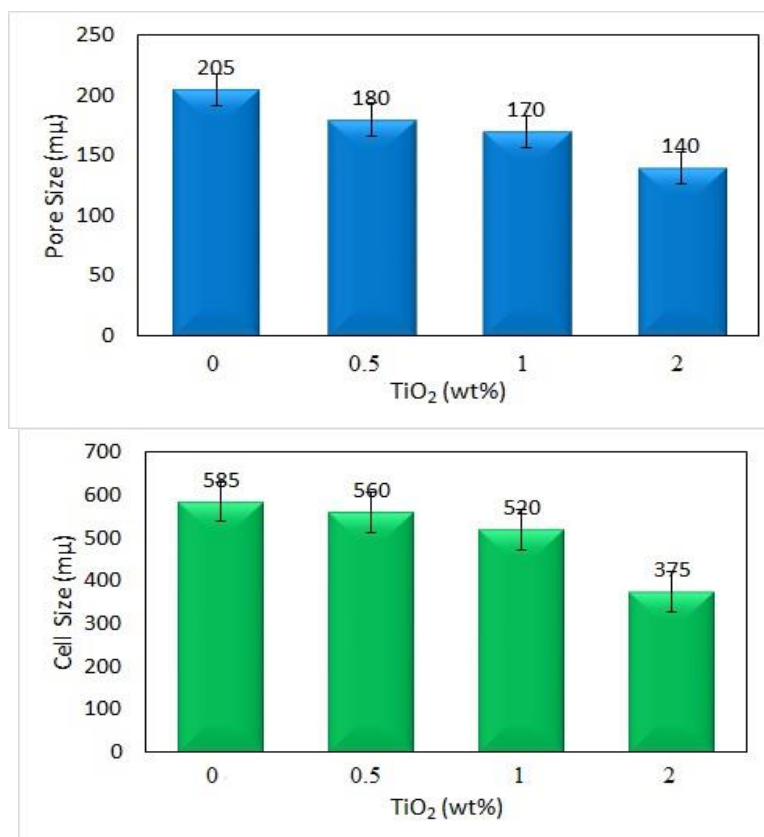
رفتار جذب اشعه UV فوم پلی یورتان منعطف و پلی یورتان سخت تقویت شده با درصدهای وزنی مختلف از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در شکل ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است. همچنین میزان جذب فوم پلی یورتان منعطف و سخت تقویت شده با درصدهای وزنی مختلف از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در طول موج های ۴۵۰ نانومتر (A_{450}) و ۵۵۰ نانومتر (A_{550}) توسط دستگاه UV-Vis اندازه گیری شده و در جدول ۴، گزارش شده اند. چنان که مشاهده می شود با افزودن درصدهای وزنی مختلف نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، رفتار جذبی پلی یورتان که می تواند ناشی از تغییر در نوع پیوندهای ایجاد اتصال شیمیایی جدید باشد، تغییر می کند. با توجه به شکل های ۱۱ و ۱۲، می توان نتیجه گرفت که فوم PU-2%TiO₂ بیشترین مقدار اشعه UV را جذب کرده است. از دلایل این امر می توان به توزیع مناسب نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و اتصال قوی و بیش تر نانوذرات در فصل مشترک اشاره نمود. نتایج فوق در تطابق با نتایج تحقیق فنگ لین و همکارانش می باشد [۲۴]. آن ها با افزودن ۱/۰۷ و ۴/۵۷ درصد وزنی از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به پلی استایرن، طیف

اندازه گیری ابعاد حفرات و سلول ها

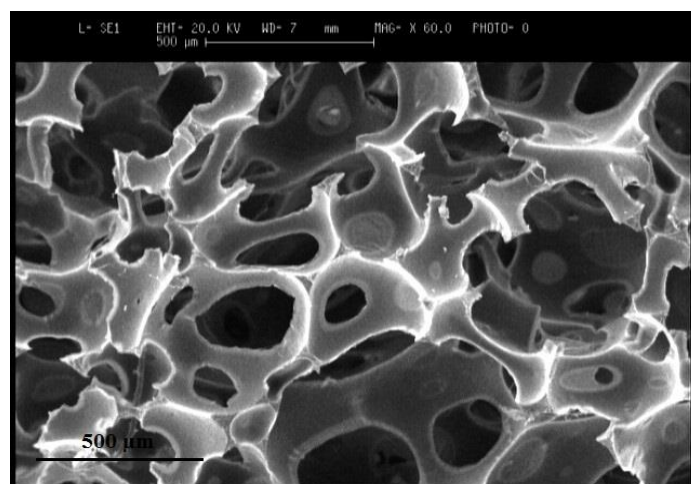
شکل ۸، نتایج حاصل از بررسی نرم افزاری تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی تصاویر ۴ تا ۷ نمونه های مختلف را نشان می دهد.

با بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، برای نمونه فوم پانل ساندویچی شکل ۹ که ساختار آن بدون نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می باشد، می توان ساختار باز و پرحفره آن را مشاهده نمود. همچنین اندازه سلول ها و حفرات در این ساختار بزرگ می باشد. با افزایش درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم شکل ۱۰ (الف-ج)، اندازه سلول و حفرات کوچک تر شده اند. می توان بیان نمود که افزودن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، سبب ایجاد پیوندهای پلیمری در حین تشکیل فوم و خروج گاز می شوند. جهت ممانعت از خروج و یا پیوستن حباب های گازی به یکدیگر لازم است، ویسکوزیته افزایش یابد. حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، سبب افزایش ویسکوزیته در حین پخت پلیمر شده که به پایداری فوم منجر می شود که نتیجه آن حبس بیش تر گاز تولیدی و کاهش شانس حذف آن ها از ماده می باشد. در نتیجه این امر، کاهش تخلخل در ساختار سبب می شود [۲۳]. همان گونه که قبلا نیز اشاره شد، فرآیند ساخت پانل ساندویچی به گونه ای می باشد که در حین عملیات همزدن مکانیکی حفرات و حباب های هوا در اثر آزاد شدن

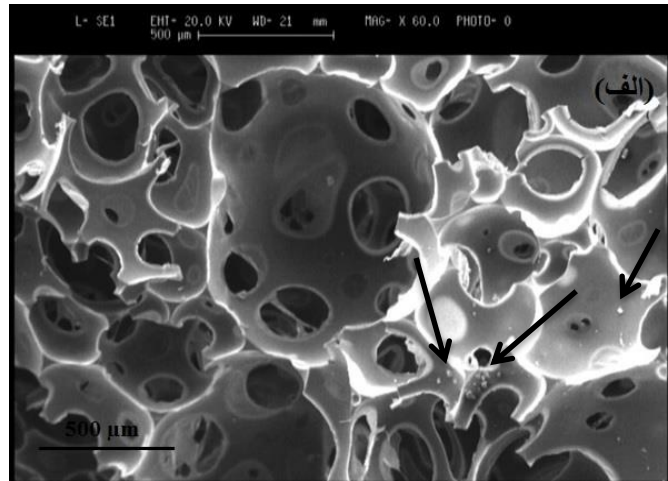
UV-Vis نمونه‌های نانوکامپوزیتی پلی استایرن را بررسی نمودند. میزان جذب در طول موج‌های ۳۰۰ و ۴۰۰ نانومتر برای نمونه‌های ذکر شده به ترتیب برابر با ۰/۵۷، ۰/۶۰ و ۰/۷۳۲، ۰/۴۵۹ گزارش شده است.



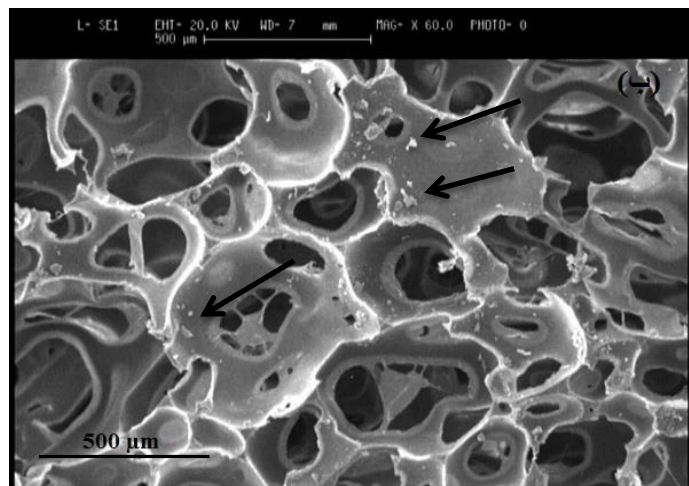
شکل ۸- ابعاد متوسط حفرات و سلول‌ها در فوم نانوکامپوزیتی پلی یورتان حاصل از تجزیه و تحلیل تصویر SEM در ساختار سلولی



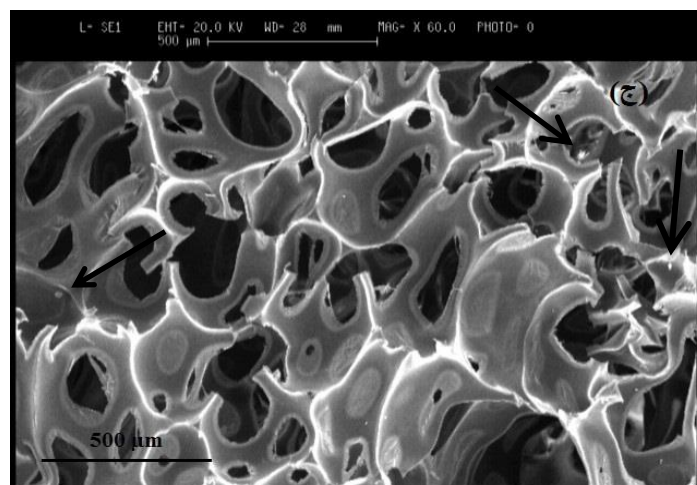
شکل ۹- تصویر میکروسکوپی الکترونی از ساختار فوم پانل ساندویچی خالص (ساختار باز و پرحفره نمونه خالص در اثر ترکیدن تعداد زیاد حفرات قابل مشاهده است)



شکل ۱۰ (الف) - تصویر میکروسکوپی الکترونی از ساختار فوم پانل ساندویچی تقویت شده با ۰/۵٪ وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (پیکان‌ها ذرات دی اکسید تیتانیوم را نمایش می‌دهند)



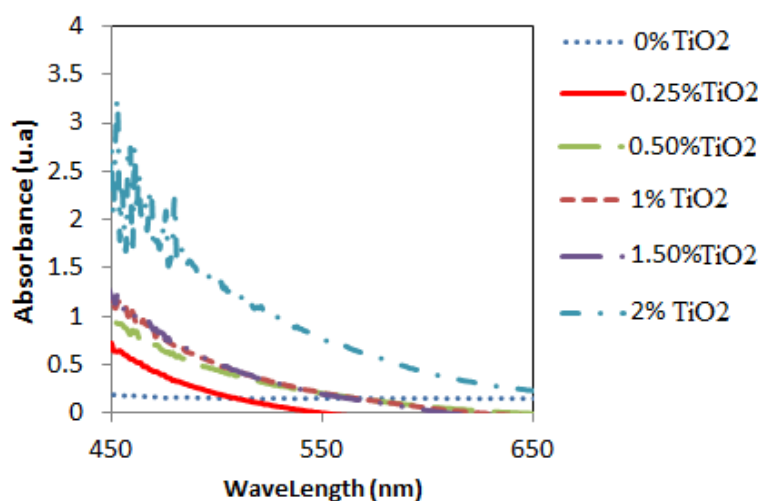
شکل ۱۰ (ب) - تصویر میکروسکوپی الکترونی از ساختار فوم پانل ساندویچی تقویت شده با ۱٪ وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (پیکان‌ها ذرات دی اکسید تیتانیوم را نمایش می‌دهند)



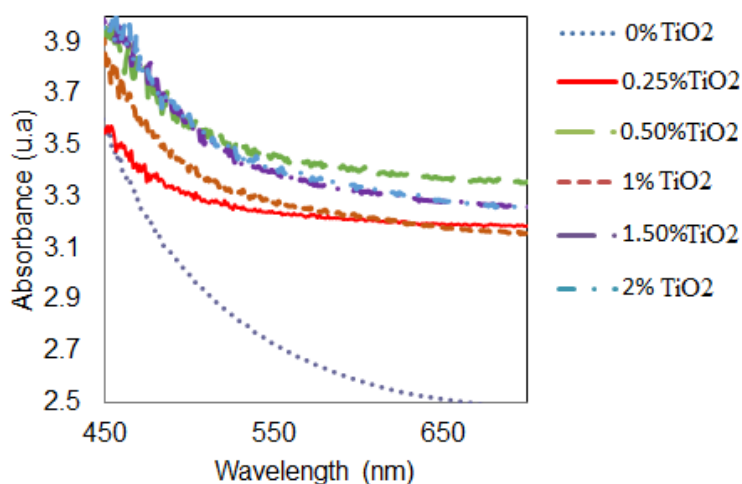
شکل ۱۰ (ج) - تصویر میکروسکوپی الکترونی از ساختار فوم پانل ساندویچی تقویت شده با ۲٪ وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (پیکان‌ها ذرات دی اکسید تیتانیوم را نمایش می‌دهند)

بیش‌ترین میزان جذب در فوم PU-2%TiO₂ که برابر با ۳/۹۵ در طول موج ۴۵۰ نانومتر می‌باشد، مشاهده شده است. شایان ذکر است که میزان جذب در طول موج‌های مختلف برای نمونه‌های پلی‌یورتان سخت تقویت شده با درصد‌های وزنی مختلف از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در مقایسه با پلی‌یورتان خالص تغییر چندانی نکرده است. بدین معنا که افزایش هر چه بیش‌تر از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تاثیر چندانی در میزان جذب پلی‌یورتان سخت نداشته و نمودارها خیلی نزدیک به یکدیگر می‌باشند.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با تقویت نمودن پلی‌یورتان با درصد‌های وزنی بیش‌تر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم میزان جذب بیشتری در طول موج یکسان مشاهده می‌شود. این امر نشان دهنده حضور موثر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان تقویت کننده در زمینه پلی‌یورتان است که در نهایت، سبب بهبود خواص فوتوکاتالیستی نمونه می‌شود. همچنین چنان که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش طول موج از ۴۵۰ به ۵۵۰ نانومتر میزان جذب اشعه UV کاهش می‌یابد.



شکل ۱۱- طیف اسپکتروفوتومتری جذبی اشعه UV فوم‌های پلی‌یورتان منعطف تقویت شده با درصد‌های وزنی مختلف از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم



شکل ۱۲- طیف اسپکتروفوتومتری جذبی اشعه UV پلی‌یورتان سخت تقویت شده با درصد‌های وزنی مختلف از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

جدول ۴- میزان جذب UV فوم‌های پلی‌یورتان منعطف و سخت تقویت شده با درصد‌های وزنی مختلف از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در طول موج های ۴۵۰ و ۵۵۰ نانومتر

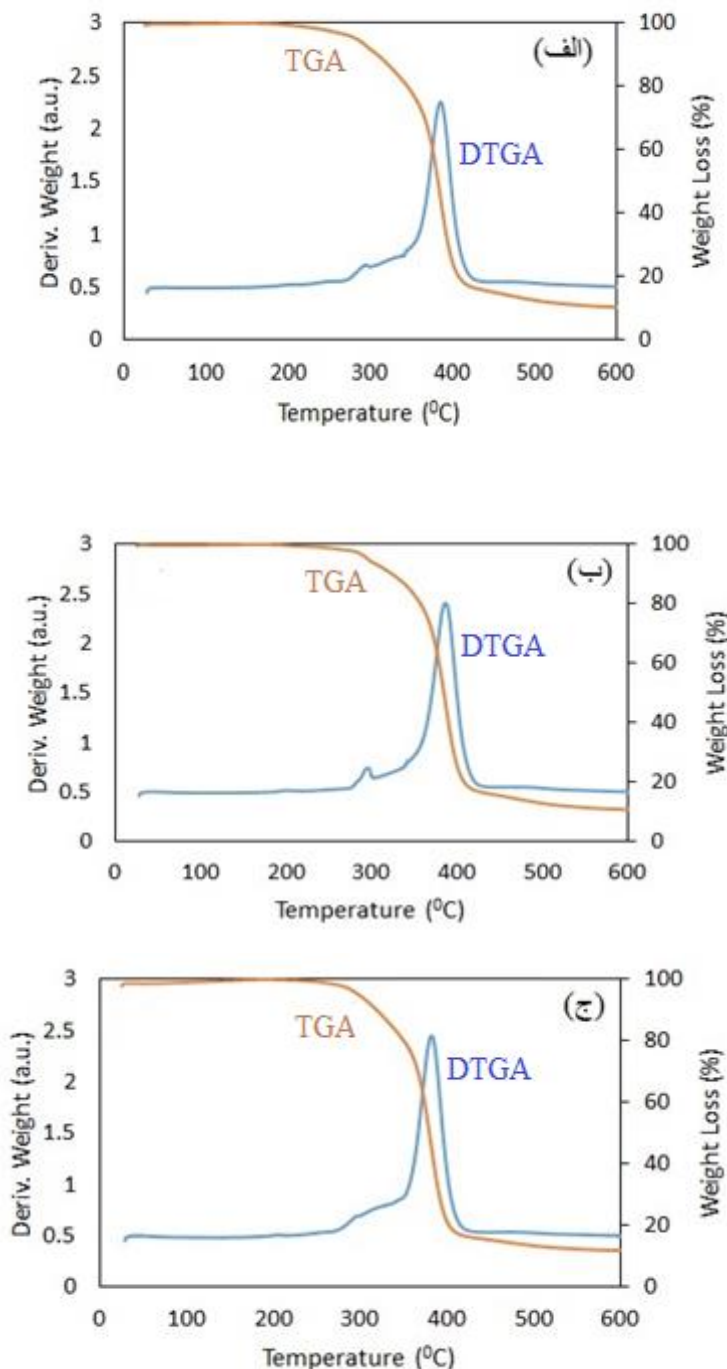
نمونه‌ها	پلی‌یورتان منعطف	پلی‌یورتان سخت	پلی‌یورتان منعطف	پلی‌یورتان سخت
	۴۵۰.A	۴۵۰.A	۵۵۰.A	۵۵۰.A
Pure PU	۰/۱۹۶	۳/۵۷	۲/۷۲	۰/۱۵۲
PU-0.25% TiO ₂	۰/۷۲۳	۳/۵۹	۳/۲۳	۰/۰۲
PU-0.5% TiO ₂	۰/۹۵۹	۳/۹۴	۳/۴۶	۰/۲۰۲
PU-0.75% TiO ₂	۰/۶۹۷	۳/۸۷	۳/۳۴	۰/۰۴
PU-1% TiO ₂	۱/۱۷	۳/۸۳	۳/۲۸	۰/۲۰۷
PU-1.5% TiO ₂	۱/۲۱	۳/۹۴	۳/۴۰	۰/۱۹۷
PU-2% TiO ₂	۳/۲۱	۳/۹۵	۳/۴۲	۰/۷۶۹

ارزیابی آزمون حرارتی (TGA)

آنالیز TGA به منظور ارزیابی اثر افزودن تقویت کننده نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر پایداری حرارتی فوم پلی‌یورتان منعطف استفاده شد. شکل ۱۳ نمودارهای TGA و DTGA فوم پلی‌یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های آن را با مقادیر مختلف نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نمایش می‌دهد. از نمودارهای فوق می‌توان نتیجه گرفت که دمای تخریب نمونه خالص و دو نمونه نانوکامپوزیتی PU-1% TiO₂ و PU-2% TiO₂ متفاوت می‌باشند، به گونه‌ای که تخریب نمونه‌های نانوکامپوزیتی در دمای بیشتری رخ می‌دهند. به عبارت دیگر با افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌توان نتیجه گرفت که پایداری حرارتی نمونه‌های نانوکامپوزیتی ناشی از انتقال یافتن نمودار به دماهای بالاتر افزایش یافته‌است.

با توجه به نتایج حاصل از نمودار DTGA می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند تخریب پلی‌یورتان شامل دو مرحله می‌باشد. دمای کاهش وزن و بازه تخریب هر دو مرحله نمونه‌های خالص و نانوکامپوزیتی در جدول ۵ ارائه شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود، برای نمونه خالص تخریب در مرحله اول در دامنه دمایی ۲۶۰-۳۰۰ درجه

سانتی‌گراد و تخریب در مرحله دوم در بازه دمایی ۳۳۰-۴۱۵ درجه سانتی‌گراد رخ داده است. کاهش وزن در مرحله اول و مرحله دوم به ترتیب ۵ و ۸۰ درصد وزنی می‌باشد. همچنین دمای تخریب مرتبط با پیک اول نمودار برای نمونه‌های PU-1% TiO₂ و PU-2% TiO₂ به ترتیب ۹/۵ و ۱۱ درجه سانتی‌گراد و دمای تخریب مرتبط با پیک دوم نیز به ترتیب ۱۷/۵ و ۱۰/۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافتند. تخریب مرحله اول، شامل تخریب در قسمت سخت پلی‌یورتان و تخریب مرحله دوم، شامل تخریب در قسمت نرم تشکیل دهنده پلی‌یورتان می‌باشد. اولین مرحله از تخریب عمدتاً مطابق با از دست رفتن آب می‌باشد؛ اما تخریب در مرحله دوم که در درجه حرارت بالاتر رخ می‌دهد، به آزاد شدن گاز دی‌اکسید کربن و جدا شدن زنجیره‌های اصلی نسبت داده می‌شود [۲۵]. چنان‌که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، افزایش دمای تخریب پیک دوم نمودار DTGA ناشی از افزایش مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد که دلیل آن را می‌توان به تشکیل ساختار شبکه‌ای توسط گروه‌های هیدروکسیل سطحی تقویت کننده نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در سرتاسر پیوند هیدروژنی نسبت داد [۲۶].



شکل ۱۳- نمودار TGA و DTGA (الف) فوم پلی یورتان خالص، (ب) و (ج) نانوکامپوزیت های حاوی ۱ و ۲ درصد وزنی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید

نمونه های حاوی ۱ و ۲ درصد وزنی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، به ترتیب ۱ و ۳ درجه سانتی گراد افزایش یافتند. علت این امر را می توان به پایداری حرارتی بسیار خوب نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و همچنین حضور تعاملات سطحی میان پلی یورتان و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم نسبت داد [۲۶].

همان گونه که در جدول ۵ مشاهده می شود، دمای کاهش وزن معادل ۱۰ درصد وزنی پلی یورتان برای نمونه های نانوکامپوزیتی حاوی ۱ و ۲ درصد وزنی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید در مقایسه با نمونه خالص، ۱۴/۵ درجه سانتی گراد افزایش یافته است. همچنین دمای کاهش وزن معادل ۵۰ درصد وزنی پلی یورتان

جدول ۵- دماها و بازه‌های تخریب مربوط به ۱۰٪ و ۵۰٪ کاهش وزن برای فوم‌های حاوی مقادیر مختلف درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

نمونه	بازه تخریب مرحله اول (°C)	بازه تخریب مرحله دوم (°C)	T _(-10%) (°C)	T _(-50%) (°C)
Pure PU	260-300	330-415	312.5	382
PU-1% TiO ₂	266-303	334-419	327	383
PU-2% TiO ₂	263-301	337-412	327	385

نتیجه‌گیری

۳- با افزایش درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ۲ درصد وزنی، مقدار جذب اشعه UV افزایش یافت. بیش‌ترین میزان جذب در فوم PU-2%TiO₂ برابر با ۳/۲۱ در طول موج ۴۵۰ نانومتر مشاهده شده است که ناشی از توزیع مناسب نانوذرات و اتصال قوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در فصل مشترک زمینه پلی‌یورتان و نانوذرات می‌باشد.

۴- نتایج آنالیز حرارتی TGA، پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان را به واسطه افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نشان داد. نمونه پلی‌یورتان خالص دارای کم‌ترین دمای تخریب می‌باشد. دمای تخریب مرتبط با پیک اول نمودار برای نمونه‌های PU-1%TiO₂ و PU-2%TiO₂، به ترتیب ۹/۵ و ۱۱ درجه سانتی‌گراد و دمای تخریب مرتبط با پیک دوم نیز به ترتیب ۱۷/۵ و ۱۰/۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافتند.

پانل‌های ساندویچی نانوکامپوزیتی با پوسته پلی‌یورتان سخت و هسته از جنس فوم پلی‌یورتان منعطف تقویت شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، در درصدهای وزنی مختلف (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵ و ۲) با موفقیت ساخته شدند.

نتایج حاصل از ارزیابی خواص فیزیکی و حرارتی نشان می‌دهد:

۱- با افزایش درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، چگالی افزایش و میزان جذب آب نیز کاهش می‌یابد، به عنوان مثال چگالی پانل ساندویچی PU-1%TiO₂ در مقایسه با فوم PU-1%TiO₂ به میزان ۲۶۱٪ افزایش و نیز میزان جذب آب در نمونه‌های ذکر شده ۷۵٪ کاهش یافت.

۲- نتایج حاصل از ارزیابی توسط نرم افزار ImageJ نشان می‌دهد که با افزایش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، اندازه حفرات، درصد تخلخل و اندازه سلول‌ها کاهش می‌یابد.

References:

1- H. Tuwair, M. Hopkins, J. Volz, M. ElGawady, M. Mohamed, K. Chandrashekhara and V. Birman, "Evaluation of Sandwich Panels With Various Polyurethane Foam-Cores and Ribs", Composites Part B, Vol. 79, pp. 262-276, 2015.

2- H.G Allen, "Analysis and Design of Structural Sandwich Panels", Pergamon Press, Oxford, p. 283, 1969.

۳- م. گلستانی پور و م. توکلی، س.م. زبرجد "بررسی جذب انرژی پانل‌های ساندویچی با هسته فوم آلومینیوم

- تحت آزمون سوراخ کاری"، مجله مواد نوین، جلد ۳، شماره ۲، صفحه ۳۸-۲۵، زمستان ۹۱.
- 4- M. Leite, M. Freitas and A. Silva, "Elastic behavior of Sandwich beams- Part 1: experimental study", In ninth Portuguese Conference on Fracture, Setubal, Portugal. 2004.
- 5- S.V. Rocca and A., Nanni, "Mechanical Characterization of Sandwich Structure Comprised of Glass Fiber Reinforced Core": Composites in construction part 2, third international conference lyon, France, July 11 – 13, 2005.
- 6- L. Zhang, "Structure-Property Relationship of Polyurethane Flexible Foam Made From Oil Polyols", Ph.D. Dissertation Chemical Engineering & Material Science, University of Minnesota, 2008.
- 7- J. Lefebvre, B. Bastin, M. Bras, S. Duquesne, R. Paleja and R. Delobel "Thermal Stability and Fire Properties of Conventional Flexible Polyurethane Foam Formulations", Polymer Degradation Stability, Vol. 88, pp. 28-34, 2005.
- 8- D. Klemperer and V. Sendjarevic "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology". 2nd Edition, Hanser Publishers, Munich, 2004.
- 9- M. Antonietti and C. Goltner, "Superstructures of Functional Colloids: Chemistry on the Nanometer Scale", Angewandte Chemie International Edition in English, Vol. 36, 9, pp. 910-928, 1997.
- 10- C.H. Defonseka, "Practical Guide to Flexible Polyurethane Foams", Published by Smithers Rapra Technology Ltd, 2013.
- 11- M. Uddin and H. Mahfuz, "Anisotropic behavior of rigid polyurethane foam with Acicular Nanoparticles Infusion Under High Strain Rate Compression", 20th Technical Conference of the American Society for Composites, 2005.
- 12- M. Islam, H. Mahfuz H., V. Rangari, S. Salekeen and S. Jeelani, "Response Of Sandwich Composites With Nanophased Cores Under Flexural Loading", Composites Part B: Engineering, Vol.35, 4, pp. 543-550, 2004.
- 13- M. Uddin, H. Mahfuz, SH. Zainuddin and SH. Jeelani, "Infusion of Spherical and Acicular Nanoparticles into Polyurethane Foam and their Influences on Dynamic Performances", SEM Annual Conference and Exposition on Experimental and Applied Mechanics, 2005.
- 14- K. Justin, H. Mahfuz and A. Leif, "Enhancing Mechanical And Fracture Properties Of Sandwich Composites Using Nanoparticle Reinforcement", Journal Material Science, Vol. 45, pp. 3490-3496, 2010.
- 15- A. Shaw, S. Sriramula, P. Gosling and M. Chryssanthopoulos, "A Critical Reliability Evaluation of Fibre Reinforced Composite Materials Based on Probabilistic Micro and Macro-Mechanical Analysis", Composites: Part B, Vol 41, pp. 446-453. 2010.
- 16- W. Chu, L. Wu and V. Karbhari, "Durability Evaluation of Moderate Temperature Cured E-Glass/Vinylester Systems". Composite Structures, Vol. 66, PP. 367-376, 2004.
- 17- B.C. Ray, "Temperature Effect During Humid Ageing on Interfaces of Glass And Carbon Fibers Reinforced Epoxy Composites", Journal Colloid Interface Science, Vol. 298, pp. 111-117, 2006.
- 18- U. Gaur, C. Chou and B. Miller "Effect of Hydrothermal Ageing on Bond Strength". Composites, Vol. 25, pp. 609-612, 1994.
- 19- M. Thirumal, D. Khastgir, N. Singha, B. Manjunath and Y. Naik, "Effect of A Nanoclay on The Mechanical, Thermal And Flame Retardant Properties of Rigid Polyurethane Foam", Journal of

Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, Vol. 46, 7, pp. 704-712, 2009.

20- L. Chen, R. Straff and X. Wang "Effect of Filler Size on Cell Nucleation During Foaming Process". SPE-ANTEC, Vol. 59, pp. 1732, 2001.

21- C.B. Park, D.F. Baldwin and N.P. Suh, "Effect of the Pressure Drop Rate on Cell Nucleation in Continuous Processing of Microcellular Polymers", Polymer Engineering Science, Vol. 35, 5, pp. 432, 1995.

22- J.S. Colton and N.P. Suh, "Nucleation of Microcellular Foam: Theory and Practice", Polymer Engineering Science, Vol. 27, 7, pp. 500, 1987.

23- S. W. IP, Y. Wang and J. M. Togury, "Aluminum foam stabilization by solid

particles", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 38, pp. 81-92, 1999.

24- L. Feng, "Preparation and Characterization of Polymer TiO₂ Nanocomposites via In-situ Polymerization", PhD Thesis, Waterloo, Ontario, Canada, 2006.

25- N. Haddadine, F. Amrani, V. Arrighi and J. Cowie, "Interpolymer Complexation and Thermal Behaviour of Poly (styrene-co-maleic acid)/Poly (vinyl pyrrolidone) Mixtures", Thermochemica Acta, Vol. 475, pp. 25-32, 2008.

26- S. Chalal, N. Haddadine, N. Bouslah, S. Souilah, A. Benaboura and R. Barille "Preparation Characterization and Thermal Behaviour of Carbopol-TiO₂ Nanocomposites", Open Journal of Organic Polymer Materials, Vol. 4, PP. 55-64, 2014.

