

## Synthesis of Shape Memory Polyurethane/Nanoclay Composites: Chemical Structure and Interactions between Polymer and Nanoclay Particles

Mahnaz Haghayegh, Gity Mir Mohamad Sadeghi\*, and Bahman Shamayeli

Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology,

P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received 28 June 2011, accepted 1 May 2012

### ABSTRACT

Although there are many works published on shape memory polyurethanes, but no report is found on PCL-based polyurethane composite using PCL with molecular weight of 2000 g/mol and nanoclay particles via in-situ polymerization. In this work, we try to approach some problems concerning the chemical structure, dispersion of nanoparticles in the matrix and interaction between nanoparticles and polymer in shape memory of PCL ( $M_n = 2000$  g/mol)-based polyurethane/nanoclay composites. While PCL ( $M_n = 2000$  g/mol) polyurethane constituted the soft segments, MDI/BD formed the hard segments. The weight ratio of soft to hard segments was found to be 65/35. Composites were synthesized in presence 1 and 3 wt% of nanoclay (Cloisite®30B) via in-situ polymerization by a two-step method. Effect of nano particles on their interactions with polyurethane chains, crystallinity, mechanical properties and shape memory have been investigated using FTIR, DSC, tensile test and shape memory analysis, respectively. Phase mixing and hydrogen bonding intensified with 1 wt% nanoclay particles, whereas 3 wt% nanoclay led to phase separation. XRD, MTDSC, AFM analyses showed exfoliation of samples with 1 wt% nanoclay in the matrix and better tensile strength in comparison with pure sample and higher shape recovery compared to all other samples. Crystallinity of soft segments resulted in higher modulus and improvement of shape memory. TGA results showed a three-step degradation mechanism for PCL, MDI and BDO-based polyurethane.

#### Key Words:

polyurethane composite,  
nanoclay,  
two-step in-situ  
polymerization,  
shape memory properties,  
chemical structure

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [gsadeghi@aut.ac.ir](mailto:gsadeghi@aut.ac.ir)

# سنتز کامپوزیت‌های پلی‌یورتان - نانو خاک رس دارای حافظه‌شکلی و بررسی ساختار شیمیایی و برهم‌کنش‌های بین نانوذرات و پلیمر در آنها

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و پنجم، شماره ۱،  
صفحه ۳۰-۱۹، ۱۳۹۱  
ISSN: 1016-3255

مهناز سادات حقائق، گیتی میرمحمد صادقی\*، بهمن شمایل

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و تکنولوژی رنگ، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

دریافت: ۹۰/۴/۷، پذیرش: ۹۱/۲/۱۲

## چکیده

تاکنون پژوهش‌های مختلفی در زمینه پلی‌یورتان‌های دارای حافظه‌شکلی انجام شده، اما درباره پلی‌یورتان بر پایه پلی‌کاپرولاکتون با وزن مولکولی  $2000 \text{ g/mol}$  گزارشی اعلام نشده است. در این پژوهش سعی شد، به این سوال پاسخ داده شود که ساختار شیمیایی، نحوه پراکنش نانوذرات در بستر پلیمر و برهم‌کنش‌های بین نانوذرات و پلیمر در کامپوزیت‌های پلی‌یورتان - نانو خاک رس بر پایه پلی‌کاپرولاکتون با وزن مولکولی  $2000 \text{ g/mol}$  چگونه است. قطعه‌های نرم و سخت به ترتیب بر پایه پلی‌کاپرولاکتون (PCL) با وزن مولکولی  $2000 \text{ g/mol}$  و  $4,1$  - بوتان دی‌ال و  $4,4$  - دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات (MDI/BDO) هستند. نسبت وزنی قطعه‌های نرم به سخت  $35/65$  در نظر گرفته شده است. کامپوزیت‌ها در مقادیر  $1$  و  $3$  درصد وزنی نانوذرات خاک رس (Closite 30B یا C30B) با پلیمر شدن درجا به روش دومرحله‌ای سنتز شدند. اثر نانوذرات بر برهم‌کنش زنجیرهای پلی‌یورتان - نانو خاک رس، بلورینگی، خواص مکانیکی و اثر حافظه‌شکلی به ترتیب با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز، گرماسنجی پویایی تفاضلی، آزمون کشش و آزمون حافظه‌شکلی بررسی شد. مقدار اختلاط فازها و پیوندهای هیدروژنی در مقادیر  $1\%$  وزنی نانوذرات خاک رس افزایش یافت، در حالی که وجود  $3\%$  وزنی نانو خاک رس سبب جدایی فاز شد. روش‌های گرماسنجی پویایی تفاضلی مدوله، پراش پرتو X و میکروسکوپی نیروی اتمی، پراکنش مناسب نانوذرات را برای  $1\%$  وزنی نانوذرات خاک رس در ماتریس پلیمر نشان داد. افزودن نانوذرات منجر به استحکام کششی بهتر نسبت به نمونه خالص و بازگشت شکلی بیشتر نسبت به تمام نمونه‌ها شد. مشخص شد، بلورینگی قطعه‌های نرم منجر به افزایش مدول و بهبود پارامتر تثبیت شکلی می‌شود. نتایج حاصل از آزمون گرماوزن‌سنجی ساز و کار تخریب سه مرحله‌ای را برای پلی‌یورتان بر پایه MDI، PCL و BDO نشان داد.

## واژه‌های کلیدی

کامپوزیت پلی‌یورتان،  
نانو خاک رس،  
پلیمر شدن دومرحله‌ای درجا،  
خواص حافظه‌شکلی،  
ساختار شیمیایی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
[gsadeghi@aut.ac.ir](mailto:gsadeghi@aut.ac.ir)

## مقدمه

پلیمرهای دارای حافظه‌شکلی، دسته‌ای از مواد هوشمند هستند که در اثر محرک خارجی، قابلیت بازگشت به شکل اولیه را پس از ایجاد تغییر شکل دارند. محرک خارجی می‌تواند نور، گرما، الکتریسیته و میدان مغناطیسی باشد. حافظه‌شکلی القا شده با گرما متداول‌تر است که در آن بازگشت شکلی با گذشتن از یک دمای بحرانی انجام می‌شود. حافظه‌شکلی ایجاد شده از این راه را اثر حافظه‌شکلی القا شده گرمایی می‌نامند. در این حالت، نمونه تا بالای دمای انتقال ( $T_{trans}$ ) گرم می‌شود و تغییر شکل می‌یابد. سپس، ماده تا زیر دمای انتقال سرد می‌شود تا ساختار آن تثبیت و با گرم شدن مجدد ماده حین کاربرد، شکل اولیه بازیابی شود.

پلیمرهای دارای حافظه‌شکلی بر پایه دو فاز نرم و سخت تهیه می‌شوند. این دو فاز در مقیاس مولکولی با هم ناسازگارند. فاز سخت که غنی از قطعه‌های سخت است و به طور کلی نیمه‌بلوری یا به شکل شبکه فیزیکی است، باعث استحکام و تقویت ماده می‌شود (خواص مکانیکی پلیمر را کنترل می‌کند). فاز نرم که غنی از قطعه‌های نرم است، معمولاً بی‌شکل با دمای انتقال شیشه‌ای یا نیمه‌بلوری با دمای ذوب است. فاز نرم مسئول رفتار گرمایشی پلیمر است. در این پلیمرها با گذشتن دما از حد خاصی مدول ماده تغییر چشمگیری می‌یابد که دمای انتقال ( $T_{trans}$ ) یا دمای سوئیچ کردن نام دارد [۱]. تغییر زیاد ایجاد شده در مدول ماده، تغییر شکل یا تثبیت شکل را میسر می‌سازد. در دماهای بالای  $T_{trans}$  قطعه‌های زنجیر انعطاف‌پذیرند. اما، در دماهای پایین‌تر، انعطاف‌پذیری حداقل بخشی از زنجیر محدود می‌شود. در مواردی که انتقال از حالت لاستیکی یا گرانبه به حالت شیشه‌ای اتفاق می‌افتد، انعطاف‌پذیری کل قطعه محدود می‌شود. اگر دمای انتقال برای ثابت نگه‌داشتن شکل ثانویه دمای ذوب باشد، حین کشش با سرد کردن ماده‌ای که در بالای  $T_{trans}$  کشیده شده است، در قطعه‌های نرم بلورینگی القا می‌شود.

پلی‌یورتان قطعه‌ای یکی از مهم‌ترین پلیمرهایی است که اثر حافظه‌شکلی را به خوبی نشان می‌دهد. اثر حافظه‌شکلی در پلی‌یورتان‌ها به علت وجود دو فاز سخت و نرم است که هر یک نقش ویژه‌ای را ایفا می‌کنند. فاز نرم که غنی از قطعه‌های نرم است، می‌تواند بر پایه پلی‌ال‌های اتری یا استری باشد. پلی‌ال‌های استری نسبت به اتری، به علت داشتن گروه کربونیل در ساختار می‌توانند اثر بیشتری بر خواص حافظه‌شکلی بگذارند. زیرا گروه‌های NH- موجود در قطعه سخت علاوه بر برقراری پیوند هیدروژنی با گروه‌های کربونیل موجود در آن می‌تواند با گروه‌های کربونیل موجود در قطعه‌های نرم استری نیز پیوند هیدروژنی برقرار کند و مقدار اختلاط فازها

را افزایش دهند [۲]. برقراری پیوند هیدروژنی بیشتر، باعث افزایش کشسانی ماده می‌شود و قابلیت ماده برای بازگشت به شکل اولیه را افزایش می‌دهد. با وجود نانوذرات خاک رس اصلاح سطحی شده، گروه‌های هیدروکسیل موجود در یون آمونیوم نانوذرات خاک رس می‌توانند با گروه‌های کربونیل موجود در قطعه سخت و نرم پیوند هیدروژنی تشکیل دهند. بنابراین می‌توان گفت، در پلی‌یورتان‌های بر پایه پلی‌ال استری، مقدار پراکنش بهتری از نانوذرات در بستر پلیمر و نیز مقدار سازگاری بیشتری انتظار می‌رود. در اثر پراکنش مناسب در بستر پلیمر، کامپوزیت خواص مکانیکی، گرمایی و خواص حافظه‌شکلی بهتری نشان می‌دهد.

تاکنون پژوهش‌های فراوانی در زمینه پلی‌یورتان‌های دارای حافظه‌شکلی انجام شده است. Hayashi [۳] در سال ۱۹۹۰ و Tobushi [۴] در سال ۲۰۰۳ خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌های دارای حافظه‌شکلی و ارتباط بین خواص و ساختار را بررسی کردند. Li و همکاران [۵] در سال ۱۹۹۴ پلی‌یورتان‌های دارای حافظه‌شکلی بر پایه MDI، PCL و BDO سنتز کردند.

همان گروه در سال ۱۹۹۶ [۶] اثر پلی‌ال با وزن مولکولی‌های مختلف را بر حافظه‌شکلی بررسی کردند. Kim و همکاران [۷-۱۰] لزوم بیشتر بودن نسبت مدول شیشه‌ای به مدول لاستیکی را برای به وجود آمدن اثر حافظه‌شکلی کشف کردند.

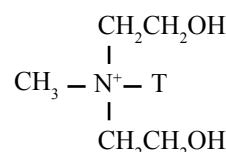
Cao و Jana [۱۱] کامپوزیت پلی‌یورتان - خاک رس را از PCL با وزن مولکولی ۴۰۰۰ g/mol، MDI، BDO و نانوذرات C30B استفاده از پلیمر شدن درجا سنتز کردند.

بر اساس اطلاعات نویسندگان این مقاله، گزارشی مبنی بر بررسی اثر حافظه‌شکلی در کامپوزیت پلی‌یورتان - نانو خاک رس بر پایه PCL با وزن مولکولی ۲۰۰۰ g/mol، MDI، BDO و C30B سنتز شده از راه پلیمر شدن درجا مشاهده نشد. از این رو، در پژوهش حاضر سعی شد تا پلی‌یورتان بر پایه پلی‌کاپرولاکتون (PCL) با وزن مولکولی ۲۰۰۰ g/mol به عنوان فاز نرم و ۴،۴-دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات (MDI) و ۴،۱-بوتان دی‌ال (BDO) به عنوان فاز سخت سنتز شود. مقدار پراکنش نانوذرات در بستر پلیمر با به کارگیری روش‌های گرماسنجی پویایی تفاضلی، پراش پرتو X و میکروسکوپی نیروی اتمی بررسی شده است. اثر نانوذرات بر مقدار برهم‌کش‌ها، بلورینگی، خواص مکانیکی و خواص حافظه‌شکلی به ترتیب با روش‌های FTIR، گرماسنجی پویایی تفاضلی مدوله، آزمون کشش و آزمون حافظه‌شکلی در کامپوزیت پلی‌یورتان - نانو خاک رس حاوی ۳۵٪ وزنی قطعه سخت و در مجاورت ۰، ۱ و ۳ درصد وزنی نانوذرات بررسی شده است.

## تجربی

### مواد

سه ماده اصلی برای سنتز پلی‌یورتان قطعه‌ای عبارتند از پلی‌ال، زنجیرافزا و دی‌ایزوسیانات است. در این پژوهش، از پلی‌کاپرولاکتون با وزن مولکولی ۲۰۰۰ g/mol با دمای ذوب ۴۸°C، ۴-دی‌فنیل‌متان دی‌ایزوسیانات (MDI) با وزن مولکولی ۲۵۰ g/mol و دمای ذوب ۴۵°C و ۴-بوتان دی‌ال (BDO) با وزن مولکولی ۹۰ g/mol و دمای ذوب ۱۶°C استفاده شد. همه مواد محصول شرکت Aldrich بودند. از نانوذرات Cloisite30B نیز استفاده شد که دارای گروه‌های اصلاح‌کننده آمونیوم با ساختار کلی زیر است:



T نمایانگر چربی حیوانی تالو (tallow) است که حاوی حدود ۶۵٪ C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>، ۳۰٪ C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> و ۵٪ C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> و آنیون استفاده شده از نوع کلرید است.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

گرماسنج پوششی تفاضلی مدل DSC1 ساخت شرکت METTLER TOLEDO مجهز به نرم‌افزار STAR System برای یافتن دماهای دقیق ذوب و انتقال شیشه‌ای قطعه‌های سخت و نرم و مقدار بلورینگی هر نمونه به کار گرفته شد. آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی در محدوده دمایی ۸۰°C تا ۲۵۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min و در محیط گاز N<sub>2</sub> انجام شد. شایان ذکر است، آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی مدوله نیز با این دستگاه انجام شد. این آزمون بر پایه اعمال گرمایش و سرمایش سینوسی به ماده عمل می‌کند و برای بررسی رفتار فازی کامپوزیت‌ها به کار می‌رود. آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی مدوله در محدوده دمایی ۸۰°C تا ۰°C با سرعت گرمادهی ۲°C/min و در محیط گاز N<sub>2</sub> برای تعیین مقدار زنجیرهای پلیمری وارد شده به فضای بین‌لایه‌ای نانوذرات انجام شده است.

از پراش سنج پرتو X مدل X Pert MPD با ولتاژ ۴۰kV و جریان ۴۰mA برای بررسی مقدار پراکنش نانوذرات در بستر پلیمر استفاده شد. آند دستگاه از جنس مس و آزمون در محدوده ۲θ برابر ۱-۳۰ انجام شده است. در این روش با تاباندن پرتو X به نمونه مقدار پرتو بازتابیده اندازه‌گیری می‌شود. مقدار پراش معیاری از فواصل بین‌لایه‌ای بلورهاست.

آزمون کشش طبق استاندارد ASTM D638 به کمک دستگاه کشش Galdabini مدل Sun2500 انجام شد. برای انجام آزمون کشش، ابتدا با استفاده از دستگاه سوراخ‌کن نمونه‌ها به شکل دمبل برش داده شدند (از هر نمونه حداقل سه دمبل تهیه شد). سپس، با استفاده از دستگاه کشش در دمای محیط و با سرعت ۵۰ mm/min عملیات کشش انجام شد. فاصله بین گیره‌ها ۴۵ mm در نظر گرفته شد. از گرماوزن‌سنج مدل TGA-PL ساخت کشور انگلستان برای بررسی مقدار تغییرات وزن با دما استفاده شد. این آزمون در محدوده دمایی صفر تا ۶۰۰°C، با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min و در محیط N<sub>2</sub> انجام شد. از دستگاه میکروسکوپ پوششی نیروی اتمی ساخت شرکت Ambios Thechnology استفاده شد.

از دستگاه آزمون حافظه‌شکلی ساخت Shimadzu، مدل AG-10TB که متشکل از دستگاه کشش مجهز به محفظه گرمایی بود، استفاده شد. در این آزمون، ابتدا دمای محفظه تا دمایی بیش از دمای ذوب بلورهای قطعه نرم (T<sub>high</sub>) گرم و نمونه با ابعاد ۱۳×۵×۷۵ mm با سرعت ۱۰ mm/min تا ۵۰٪ کشیده شد. سپس در همان حالت کشیده شده، نمونه به زیر دمای ذوب (T<sub>low</sub>) با سرعت ۲۰°C/min سرد و ساختار موقتی در نمونه تثبیت شد. در مرحله بعد، نیرو از روی ماده برداشته (باربرداری) و کرنش به صفر درصد کاهش یافت. در این لحظه تغییر طول نمونه نسبت به طول اولیه اندازه‌گیری و به شکل (ε<sub>u</sub>) گزارش شد. مجدداً نمونه با سرعت ۱۰°C/min گرم و پس از رسیدن به دمای T<sub>high</sub> به مدت ۱۵ min در همان دما باقی ماند تا به شکل اصلی خود بازگردد. در این مرحله نیز تغییر طول نسبت به طول اولیه نمونه اندازه‌گیری و به شکل ε<sub>p</sub> گزارش شد. سپس، پارامترهای تثبیت شکل برای هر چرخه (R<sub>f</sub>(N))، بازگشت شکل برای هر چرخه (R<sub>f</sub>(N)) و بازگشت شکل کلی (R<sub>rtot</sub>) مطابق معادله‌های (۱) تا (۳) محاسبه شد [۱۲]:

$$R_f(N) = \varepsilon_u(N) / \varepsilon_m \quad (1)$$

$$R_f(N) = \varepsilon_m - \varepsilon_p(N) / \varepsilon_m - \varepsilon_p(N-1) \quad (2)$$

$$R_{rtot}(N) = \varepsilon_m - \varepsilon_p(N) / \varepsilon_m \quad (3)$$

در این معادله‌ها N تعداد چرخه گرمایی و ε<sub>m</sub> بیشینه کرنش اعمال شده است. ε<sub>u</sub> و ε<sub>p</sub> تغییر طول نمونه نسبت به طول اولیه به ترتیب در T<sub>low</sub> و T<sub>high</sub> و ε<sub>m</sub> کل تغییر طول نسبت به طول اولیه است. R<sub>f</sub>(N) و R<sub>f</sub>(N) به ترتیب پارامتر تثبیت شکل و پارامتر بازگشت برای هر چرخه و پارامتر بازگشت کلی شکل است.

### سنتز نمونه‌ها

برای سنتز نمونه‌های پلی‌یورتان، ابتدا پلی‌ال و دی‌ایزوسیانات با نسبت مولی ۱ به ۳/۴۳ در دمای ۸۰°C به مدت ۲/۵ h در راکتور مجهز به گاز نیتروژن و هم‌زن سه پره با سرعت ۳۰۰ rpm مخلوط شد. پس از ۲/۵ h دما به ۹۰°C افزایش یافت و زنجیرافزا با نسبت مولی ۱/۷۸ به ۱ آهسته به سامانه اضافه شد (نسبت‌های مولی از معادله (۴) محاسبه شده است). پس از افزایش گرانیوی، نمونه‌ها از راکتور خارج و به مدت ۴۸ h درون گرم‌خانه با دمای ۸۵°C قرار داده شدند تا واکنش‌ها تکمیل شود. برای سنتز کامپوزیت، ابتدا نانو خاک رس با پلی‌ال در دمای ۶۵°C زیر تنش برشی زیاد با سرعت ۳۰۰ rpm به مدت ۳ h مخلوط شد. سپس، مخلوط به راکتور منتقل شد و ادامه پژوهش مانند سنتز پلی‌یورتان خالص انجام شد. در جدول ۱ نمونه‌های سنتز شده مشخص شده است.

$$\%wt = \frac{(f+2a)/2 \times M_{iso} + a \times M_{diol}}{M_n + (f+2a)/2 \times M_{iso} + a \times M_{diol}} \quad (4)$$

در این معادله، %wt درصد وزنی قطعه سخت، f عاملیت پلی‌ال، a نسبت مولی دی‌ال به پلی‌ال،  $M_{diol}$  و  $M_{iso}$  به ترتیب وزن مولکولی ایزوسیانات و دی‌ال و  $M_n$  وزن مولکولی پلی‌ال است.

### نتایج و بحث

#### گرماسنجی پویشی تفاضلی

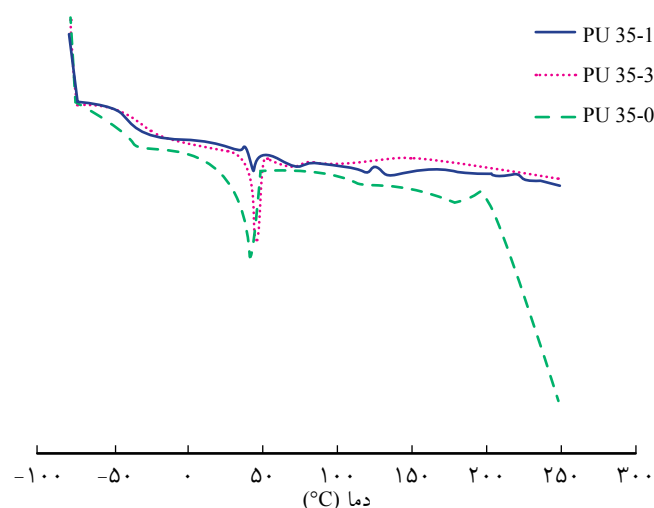
در شکل ۱ نتایج حاصل از آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) برای نمونه پلی‌یورتان و نمونه‌های حاوی ۱ و ۳ درصد وزنی نانوذرات نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوذرات دمای انتقال شیشه‌ای قطعه‌های نرم افزایش می‌یابد، به طوری که این دما از ۴۶°C- در نمونه خالص به ۴۰°C- و ۳۱°C- به ترتیب در نمونه‌های با ۱٪ و ۳٪ وزنی نانوذرات افزایش یافته است. نانوذرات با پراکنده شدن در لابه‌لای زنجیرهای قطعه نرم و ایجاد جدول ۱- نمونه‌های سنتز شده.

نمونه	درصد وزنی قطعه سخت	درصد وزنی نانوذرات
PU35-0	۳۵	۰
PU35-1	۳۵	۱
PU35-3	۳۵	۳

پیوند هیدروژنی با گروه‌های کربونیل قطعه نرم (گروه هیدروکسیل موجود در یون آمونیوم ذرات خاک رس با گروه‌های کربونیل قطعه نرم پیوند هیدروژنی برقرار می‌کنند) حرکت‌های مولکولی را محدود می‌کنند. با کم شدن تحرک مولکولی، دمای انتقال شیشه‌ای به دماهای بالاتر جابه‌جا می‌شود. با افزودن نانوذرات پیک مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای نیز پهن‌تر می‌شود که بیانگر اثر متفاوت نانوذرات در ایجاد محدودیت حرکتی زنجیرها برای زنجیرهای مختلف است. در نمونه فاقد نانوذرات، پیک ذوب فاز نرم در دمای ۳۹°C مشخص است که نشانه تشکیل بلور در فاز نرم برای این نمونه است. اما، با افزودن ۱٪ وزنی نانوذرات این پیک (در دمای ۴۲°C) ضعیف‌تر شده و قابلیت بلورینگی کاهش می‌یابد. اما هنگامی که مقدار نانوذرات به ۳٪ افزایش می‌یابد، دوباره پیک ذوب (در دمای ۴۱°C) تقویت می‌شود. این امر را می‌توان با اثر هسته‌گذاری نانوذرات توجیه کرد، به طوری که با وجود ۳٪ وزنی نانوذرات، هسته‌گذاری رخ می‌دهد و در فاز نرم بلور تشکیل می‌شود. اما، مقدار ۱٪ وزنی نانوذرات برای هسته‌گذاری کافی نیست. نمودار مربوط، پیک ذوب در ناحیه فاز سخت را تنها برای نمونه فاقد نانوذرات نشان می‌دهد. بدین معنا که نمونه‌های حاوی نانوذرات در فاز سخت بلور ندارند و این امر به برهم خوردن نظم قطعه‌های سخت با وجود نانوذرات مربوط است. در نمونه فاقد نانوذرات در دمای حدود ۲۰۰°C کاهش شدید و ناگهانی در نمودار دیده می‌شود که بیانگر تخریب نمونه است. به منظور بررسی سازو کار تخریب این نمونه، آزمون گرمایزنسنجی انجام شد که در بخش‌های بعد بررسی می‌شود.

#### گرماسنجی پویشی تفاضلی مدوله

در این مرحله هر سه نمونه مورد آزمایش قرار گرفتند، تا با استفاده از



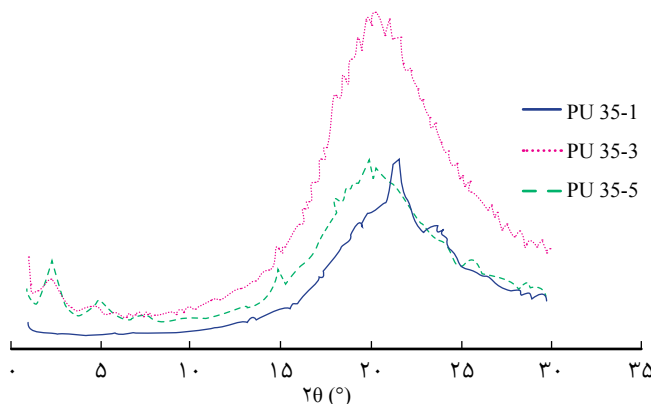
شکل ۱- نمودارهای DSC برای سه نمونه.

جدول ۲- داده‌های حاصل از گرماسنجی پویسی تفاضلی مدوله.

نمونه	$\Delta C_p$	$\omega_p$
PU35-0	۰/۳۲	-
PU35-1	۰/۲۵	۰/۲۲
PU35-3	۰/۲۸	۰/۱۲

است. این آزمون بر پایه تابش پرتو X به نمونه و بررسی نحوه پراش پرتو پس از برخورد با نمونه استوار است. هر چه فاصله بلورها از هم بیشتر باشد، مقدار پراش پرتو کمتر است و پیک موجود در الگوی XRD با شدت کمتری ظاهر می‌شود. فاصله بیشتر بلورها از هم نشانه پراکنش بهتر بلورهاست. در این پژوهش، از سه نمونه حاوی ۳۵٪ وزنی قطعه سخت و ۱، ۳ و ۵٪ وزنی نانوذرات خاک رس آزمون در محدوده ۲θ برابر ۱-۳۰° تهیه شد که الگوی XRD آنها در شکل ۳ ارائه شده است. شایان ذکر است، کامپوزیت با ۵٪ وزنی نانوذرات پس از ارزیابی اولیه و مشاهده خواص نامطلوب در این آزمون از فهرست نمونه‌ها حذف شد. در این آزمون مشاهده شد، پراکنش نانوذرات در بستر پلیمر در این نمونه مناسب نیست و در نتیجه محصول تولید شده نمی‌تواند خواص مطلوبی داشته باشد و بنابراین از این نمونه صرف نظر شد.

در نمودار شکل ۳ پیک‌های ریز موجود در محدوده ۲θ بین ۵-۲۵° براساس مقالات به پیک‌های حاصل از بلورینگی پلی‌ال در فاز نرم پلی‌یورتان (در این جا پلی‌کاپرولاکتون) مربوط است [۱۶-۱۴]. در شکل مشاهده می‌شود، در نمونه با ۱٪ وزنی نانوذرات در محدوده ۲θ برابر ۵-۱۵° هیچ پیکی مشاهده نمی‌شود و این نشانه پراکنش خوب ذرات نانو (پراکنش از نوع میان افزا) است. چنان چه در نتایج سایر پژوهشگران نیز مشاهده شده است، نانوذرات خاک رس



شکل ۳- الگوی پراش پرتو X برای سه نمونه با ۱، ۳ و ۵٪ وزنی نانوذرات.

مقدار  $\Delta C_p$  به دست آمده از شکل ۲ و معادله ارائه شده توسط Jin و Song [۱۳] (معادله ۵) کسر وزنی زنجیرهای پلیمری که وارد فاصله بین‌لایه‌ای نانوذرات شده‌اند، محاسبه شود. کسر وزنی زنجیرهای وارد شده به داخل فاصله بین‌لایه‌ای نانوذرات می‌تواند معیاری از پراکنش ذرات نانو در بستر پلیمر باشد. در شکل ۲ نمودار حاصل از این آزمون برای هر سه نمونه نشان داده شده است. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود، در دمای حدود  $40^\circ\text{C}$ - افزایشی وجود دارد. این افزایش  $C_p$  مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای است. در این آزمون نیز مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوذرات، دمای انتقال شیشه‌ای قطعه نرم افزایش می‌یابد. Jin و Song نشان دادند، با استخراج  $\Delta C_p$  از نمودار مزبور می‌توان کسر وزنی زنجیرهای پلیمر را که وارد فاصله بین‌لایه‌ای نانوذرات شده‌اند، محاسبه کرد. در ضمن معادله (۵) را ارائه کردند:

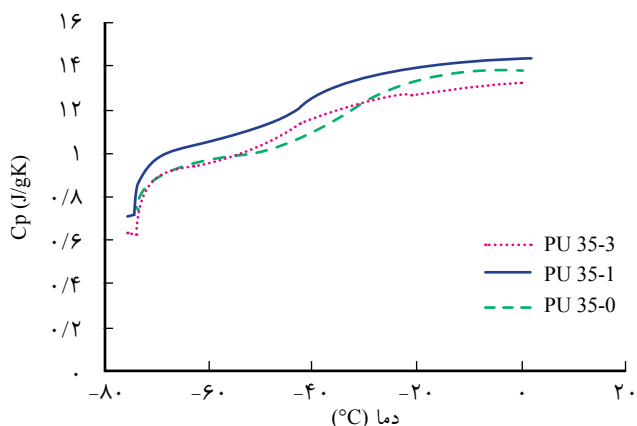
$$\omega_p = 1 - \Delta C_{p1} / \Delta C_{p2} \quad (5)$$

در معادله (۵)  $\Delta C_{p1}$  و  $\Delta C_{p2}$  به ترتیب مربوط به نانوکامپوزیت پلی‌یورتان بین‌لایه‌ای و پلی‌یورتان خالص است.

نتایج حاصل برای مقادیر  $\Delta C_p$  و  $\omega_p$  در جدول ۲ آمده است. با توجه به داده‌های جدول می‌توان نتیجه گرفت، کسر وزنی زنجیرهای وارد شده در فاصله بین‌لایه‌ای نانوذرات در نمونه PU35-1 نسبت به نمونه PU35-3 بیشتر است که می‌تواند بیانگر پراکنش بهتر نانوذرات در نمونه PU35-1 نسبت به نمونه PU35-3 باشد. این نتیجه در بخش بعد به کمک آزمون XRD و طیف حاصل نیز تأیید شده است.

### پراش پرتو X

آزمون پراش پرتو X معیاری از نحوه پراکنش نانوذرات در بستر پلیمر



شکل ۲- نمودار DSC مدوله برای سه نمونه.

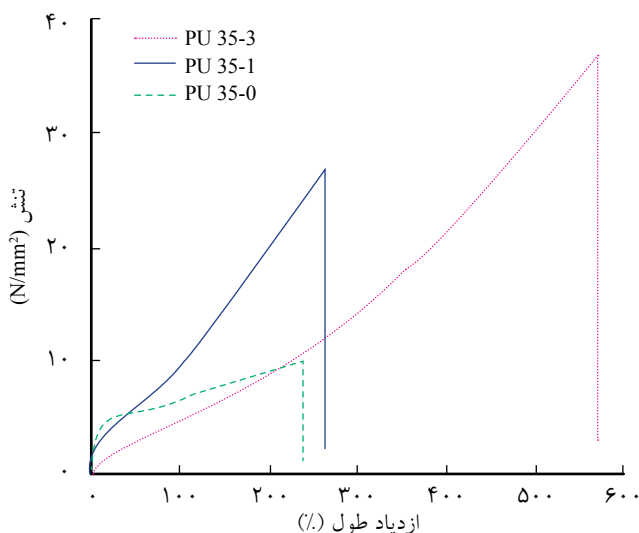
جدول ۳- داده‌های حاصل از آزمون کشش.

انرژی (J)	مدول (MPa)	درصد تغییر شکل	استحکام (MPa)	نمونه
۳	۵۹	۲۳۷	۹/۸	PU35-0
۱۳	۳۰	۲۶۰	۲۶/۸	PU35-1
۱۵	۹	۵۶۸	۳۶/۸	PU35-3

بیشتر بودن مدول نمونه PU35-1 نسبت به نمونه PU35-3 با توجه به بلورینگی بیشتر PU35-3 شاید بتوان گفت، علت این امر پراکنش بهتر نانوذرات در نمونه PU35-1 نسبت به نمونه PU35-3 (چنانچه در الگوی XRD دیده شد) باشد. هنگامی که پراکنش ذرات بهتر انجام شود. ذرات سخت نانو مانع از تحرک تعداد بیشتری از زنجیرها می‌شود و مدول (مقاومت در برابر تغییر شکل) افزایش می‌یابد [۱۷]. با افزایش مدول، تحرک زنجیرها سخت‌تر شده و کمتر می‌توانند افزایش طول داشته باشند. بنابراین، درصد ازدیاد طول تا پارگی کاهش می‌یابد. درباره افزایش استحکام کششی نمونه‌ها در حضور نانوذرات می‌توان گفت، ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه هیدروکسیل نانوذرات با گروه‌های کربونیل زنجیرهای پلیمری در این امر مؤثرند و با افزایش مقدار نانوذرات این اثر تقویت می‌شود.

### طیف‌سنجی زیرقرمز

طیف‌های زیرقرمز پلی‌یورتان‌های الاستومری گرمانرم معمولاً شامل تعدادی پیک شاخص هستند که در جدول ۴ آمده است. البته با توجه به نوع اجزای موجود در زنجیرهای پلی‌یورتان ممکن است،



شکل ۴- نمودار حاصل از کشش برای سه نمونه.

خالص (C30B) در ۲۰ برابر  $4/8^\circ$  یک پیک نشان می‌دهد [۲،۱۷]. این پیک در نمونه حاوی ۱٪ وزنی نانوذرات محو شده است. این امر دلیلی بر پراکنش خوب نانوذرات در کامپوزیت است. در نمونه دارای ۳٪ وزنی نانوذرات در محدوده ۲۰ برابر  $2/3^\circ$  و  $4/7^\circ$  پیک مشاهده می‌شود. پیک ناحیه  $4/7^\circ$  ضعیف است و می‌تواند معیاری از پراکنش لایه‌ای نانوذرات باشد. اما، در نمونه با ۵٪ وزنی نانوذرات پیک‌های ناحیه‌های  $4/7^\circ$  و  $2/3^\circ$  نسبت به نمونه دارای ۳٪ وزنی شدیدتر و بیانگر پراکنش نامناسب نانوذرات است. هم‌چنین، پیک‌های ظاهر شده در  $2/3^\circ$  و  $4/7^\circ$  برای نمونه‌های ۱٪ و ۳٪ وزنی نانوذرات نسبت به پیک مربوط به خاک رس خالص در ۲۰ برابر  $4/9^\circ$  به ۲۰٪ کم‌تری جا به جا می‌شود که بیانگر بازشدن لایه‌های نانوذرات و پراکنش لایه‌ای نانوذرات است.

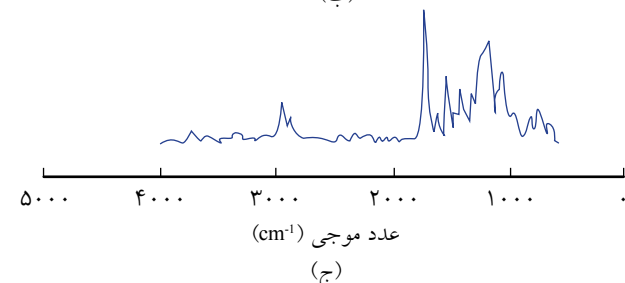
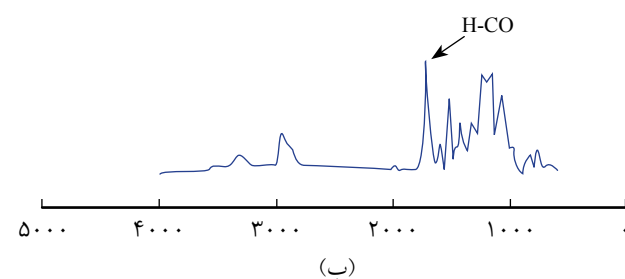
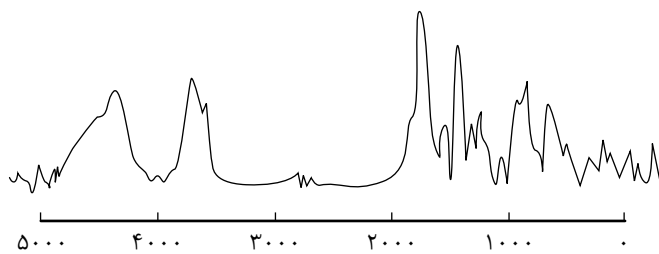
دست‌یابی به پراکنش مناسب در نمونه PU35-1 (نمونه حاوی ۳۵٪ قطعه سخت و ۱٪ نانوذرات) و تا حدودی در نمونه PU35-3 را می‌توان به گروه‌های هیدروکسیل موجود در اصلاح‌کننده به کار رفته در C30B نسبت داد. این گروه‌ها سبب سازگاری بیشتر زنجیرهای پلی‌یورتان و نانوذرات شده و در نتیجه زنجیرهای پلیمری بیشتری به داخل فاصله بین‌لایه‌ای نانوذرات نفوذ می‌کنند. این گروه‌ها می‌توانند با گروه‌های یورتانی و اتری موجود در زنجیرهای پلی‌یورتان، پیوندهای هیدروژنی قوی و با گروه‌های سیانات موجود در محیط واکنش پیوند شیمیایی برقرار کنند. اما، با افزایش غلظت نانوذرات به ۵٪ وزنی، نانوذرات بیشتر به تشکیل خوشه تمایل پیدا می‌کنند و پراکنش مطلوبی در بستر پلیمر ندارند.

### آزمون کشش

مقادیر عددی مربوط به مدول، درصد کشش و استحکام برای سه نمونه در جدول ۳ ارائه شده است. در شکل ۴ نیز نمودارهای حاصل از آزمون کشش نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی نانوذرات، مدول کم شده و درصد ازدیاد طول تا پارگی و استحکام کششی افزایش می‌یابد. بیشتر بودن مدول نمونه فاقد نانوذرات را می‌توان به بلورینگی بیشتر آن نسبت داد.

Sonnenschein و همکاران [۱۸] بیان کردند، در پلیمرهای نیمه‌بلوری هنگام بررسی مدول در دماهای پایین‌تر از دمای ذوب بلورها، علاوه بر نانوذرات وجود بلورها نیز نقش مؤثری در تغییرات مدول ایفا می‌کنند. در این جا آزمون کشش در دمای محیط ( $25^\circ\text{C}$ ) انجام شده است که دمایی زیر دمای ذوب بلورهاست ( $40^\circ\text{C}$ ). بنابراین، مقدار بلورینگی بر مدول اثر می‌گذارد، به طوری که بلورینگی بیشتر سبب افزایش مدول شده است. اما، در مورد

شود. با توجه به نبود چنین پیکی در طیف IR مربوط به PU35-0 می‌توان گفت، به احتمال قوی محیط واکنش به طور کامل عاری از رطوبت بوده است و تمام گروه‌های ایزوسیانات صرف تشکیل گروه‌های یورتانی شده‌اند. با توجه به جدول ۴ و مشاهده پیک جذبی بسیار ضعیف در حدود  $3400\text{ cm}^{-1}$  که به گروه‌های NH آزاد تعلق دارد، می‌توان گفت اکثر گروه‌های NH با گروه‌های استری موجود در قطعه‌های نرم و گروه‌های یورتانی قطعه‌های سخت پیوند هیدروژنی برقرار کرده‌اند. نوارهای جذبی در حدود  $3480$  و  $3320\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به گروه‌های N-H آزاد و گروه‌های N-H در پیوند هیدروژنی شرکت کرده‌اند، مربوط می‌شوند. نوار جذبی در حدود  $1733\text{ cm}^{-1}$  به گروه‌های کربونیل آزاد و نوار جذبی در حدود  $1703\text{ cm}^{-1}$  به گروه‌های کربونیل شرکت کرده در پیوند هیدروژنی مرتبط است. در پلی‌یورتان‌های با پلی‌ال اتری گروه‌های N-H قابلیت برقراری پیوند هیدروژنی با گروه‌های اتری قطعه‌های نرم و گروه‌های یورتانی قطعه‌های سخت را دارند، در حالی که گروه‌های کربونیل موجود در قطعه‌های سخت تنها می‌توانند با NH موجود در گروه‌های یورتانی قطعه‌های سخت پیوند هیدروژنی برقرار کنند.



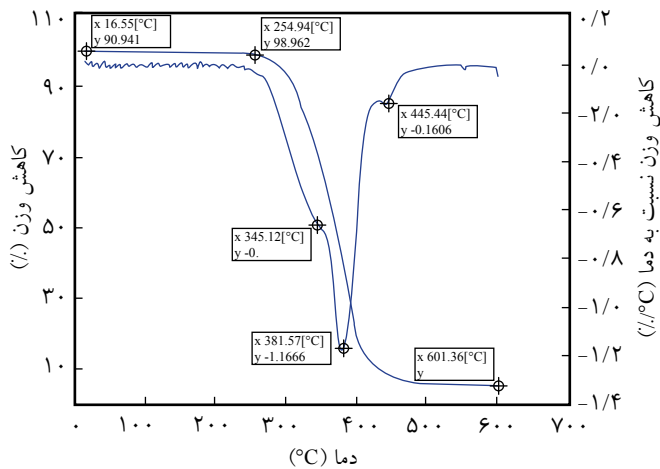
شکل ۵- طیف‌های IR برای سه نمونه: (الف) PU35-0، (ب) PU35-1 و (ج) PU35-3.

جدول ۴- عدد موجی پیوندهای مربوط به پلی‌یورتان در طیف زیرقرمز.

گروه	نوع پیوند	نوع ارتعاش	عدد موجی ( $\text{cm}^{-1}$ )
N-H	آزاد	کششی	۳۴۴۰
N-H	پیوند هیدروژنی	کششی	۳۲۹۵
C-H	$\text{CH}_2$	کششی نامتقارن	۲۹۲۷
C-H	$\text{CH}_2$	کششی متقارن	۳۸۵۲
C-H	$\text{CH}_2\text{-O}$	کششی	۲۷۹۵
C=O	کربونیل یورتان آزاد	کششی	۱۷۲۹
C=O	کربونیل یورتان در پیوند هیدروژنی	کششی	۱۷۰۵
C=O	کربونیل یورتان نظم یافته در پیوند هیدروژنی	کششی	۱۶۲۰
C=C	حلقه آروماتیک	کششی	۱۶۰۰
N-H C-N	یورتان آمید II	کششی خمشی داخل صفحه	۱۵۲۲
C-H	$\text{CH}_2$	کششی	۱۴۴۸
C-C	حلقه آروماتیک	کششی	۱۴۱۴
C-H	$\text{CH}_2$	خمشی خارج از صفحه	۱۳۶۷
N-H C-N	یورتان آمید I	کششی خمشی داخل صفحه	۱۲۲۱
C-O-C	گروه اتری آلیفاتیک	کششی	۱۱۰۲
C-H	حلقه آروماتیک	خمشی خارج از صفحه	۷۶۹

محل پیک‌های مورد اشاره در این جدول اندکی جابه‌جا شود. طیف زیرقرمز برای سه نمونه در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به طیف زیرقرمز نمونه فاقد نانوذرات، از آن جا که در ناحیه  $2200\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$  نوار جذبی مشاهده نمی‌شود، می‌توان اطمینان حاصل کرد که واکنش گروه‌های NCO کامل شده است و دیگر NCO آزاد وجود ندارد. اگر مقدار کمی رطوبت در سامانه واکنش وجود داشته باشد، گروه‌های ایزوسیانات می‌توانند با مولکول‌های آب واکنش داده و اتصالات اوره تشکیل دهند. این امر سبب می‌شود، در طیف IR پیک جذبی ضعیفی در حدود  $1620\text{ cm}^{-1}$  مشاهده





شکل ۶- نمودار TGA برای نمونه PU35-0.

می‌شوند. دو مرحله اول مربوط به تخریب قطعه‌های سخت است که پایداری گرمایی کمتری نسبت به قطعه‌های نرم دارند (به علت کمتر بودن وزن مولکولی نسبت به پلی‌ال و بلورینگی کمتر آن نسبت به فاز نرم، کوچک مولکول‌ها از فاز سخت زودتر خارج می‌شوند). ماده اصلی خارج شده در پیک اول  $\text{CO}_2$  و هم چنین پیوندهای CH است [۲۰]. مرحله سوم تخریب، مربوط به تخریب قطعه‌های نرم است. تخریب قطعه‌های سخت به ماهیت دی‌ایزوسیانات بستگی دارد. دی‌ایزوسیانات‌های حلقوی نسبت به خطی پایداری گرمایی کمتری دارند.

### آزمون میکروسکوپ پوشی نیروی اتمی

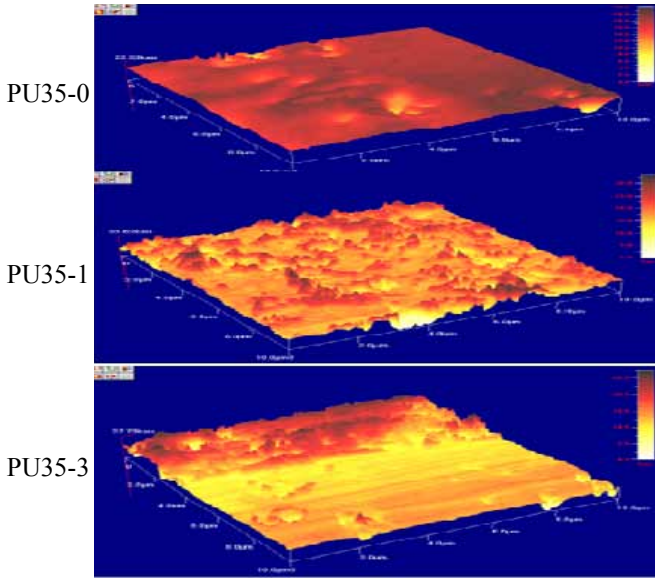
تصاویر دوبعدی و سه‌بعدی مربوط به نمونه‌های PU35-0، PU35-1 و PU35-3 در شکل ۷ مشاهده می‌شود. معمولاً در روش میکروسکوپی پوشی نیروی اتمی که در بررسی شکل‌شناسی ساختارهای دوفازی استفاده می‌شود، فاز سخت تصویر روشن‌تر و فاز نرم تصویر تیره‌تری ایجاد می‌کند [۲۱]. در تصاویر نشان داده شده می‌توان نقش نانوذرات بر تغییرات فاز را در حالت سه‌بعدی مشاهده کرد. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، با افزودن ۱٪ نانوذرات به نمونه خالص مقدار اختلاط دو فاز در یک‌دیگر بیشتر شده است. اما، با افزودن ۳٪ نانوذرات، جدایی فاز رخ داده است. علت این امر را می‌توان به وجود نانوذرات و مقدار پراکنش آن در بستر پلیمرنسبت داد. نانوذرات در بین زنجیرها پراکنده شده و زنجیرها وارد فواصل بین‌لایه‌ای نانوذرات می‌شوند و با آن پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهند. پراکنش مناسب نانوذرات باعث برقراری پیوندهای هیدروژنی مناسب بین فاز نرم (حاوی گروه‌های کربونیل) و سخت می‌شود و مقدار پراکنش فازها را در یک‌دیگر بهبود می‌بخشد. نتایج پراش پرتو X نیز نشان

بنابراین، می‌توان تعداد پیوندهای هیدروژنی بین قطعه‌های سخت و در نتیجه مقدار جدایی فاز را با در نظر گرفتن سطح زیر پیک جذب مربوط به گروه‌های کربونیل شرکت کرده در پیوند هیدروژنی که در شکل ۵-ب با H-CO مشخص شده‌اند، محاسبه کرد. اما، در پلی‌یورتان‌های با پلی‌ال استری، علاوه بر قطعه سخت، قطعه نرم نیز دارای گروه کربونیل است و گروه‌های کربونیل در هر دو فاز می‌توانند با NH موجود در گروه‌های یورتانی قطعه‌های سخت پیوند هیدروژنی برقرار کنند. بنابراین، نمی‌توان پیوندهای هیدروژنی مربوط به قطعه‌های نرم و سخت را از هم جدا کرد و در نتیجه نمی‌توان مقدار جدایی فاز را در پلی‌یورتان‌های استری محاسبه کرد [۲].

با مقایسه پیک جذبی مربوط به گروه‌های کربونیل، دیده می‌شود پیک‌های دوقله‌ای در نمونه بدون نانوذرات به پیک یک قله‌ای تیز در نمونه حاوی نانوذرات تبدیل می‌شود. این امر بیانگر شرکت کردن تمام گروه‌های کربونیل در پیوند هیدروژنی است. علت افزایش پیوندهای هیدروژنی با وجود نانوذرات، وجود کاتیون آمونیوم روی سطح لایه‌های نانوذرات است که دارای دو گروه هیدروکسیل هستند و می‌توانند با گروه‌های یورتانی موجود در قطعه‌های سخت، پیوند هیدروژنی برقرار کنند. افزودن C30B سبب کاهش مقدار جدایی فاز می‌شود، زیرا به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل و امکان تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های یورتانی، این نانوذرات بیشتر در فاز سخت پراکنده شده و مانع از تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های یورتانی قطعه‌های سخت می‌شوند. بنابراین، با افزودن نانوذرات، مقدار اختلاط فازها افزایش می‌یابد [۲].

### آزمون گرماوزن‌سنجی

آزمون گرماوزن‌سنجی روشی برای اندازه‌گیری مقدار و سرعت تغییر وزن ماده به شکل تابعی از زمان یا دماست. این اندازه‌گیری‌ها برای تعیین اجزای مواد، پیش‌بینی ساز و کار تخریب و پایداری گرمایی ماده انجام می‌شود. چنانچه در بخش گرماسنجی پوشی تفاضلی مشاهده شد، نمونه PU35-0 در دمای حدود  $200^\circ\text{C}$  تخریب می‌شود. برای بررسی ساز و کار تخریب این نمونه آزمون گرماوزن‌سنجی تهیه شد که نمودارهای مربوط در شکل ۶ ارایه شده است. در این شکل دیده می‌شود، طیف نمونه در دمای  $345^\circ\text{C}$  یک شانه، در دمای  $381^\circ\text{C}$  یک پیک تیز و در دمای  $445^\circ\text{C}$  یک پیک ضعیف نشان می‌دهد. Petrovic و همکاران [۱۹] نشان دادند، نمودار DTGA برای پلی‌یورتان‌های قطعه‌ای که دی‌ایزوسیانات در آنها MDI است، شامل سه پیک است. آنها بیان کردند، هر پیک نشان‌دهنده یک مرحله تخریب است که در مرحله اول ضعیف‌ترین پیوندها تخریب

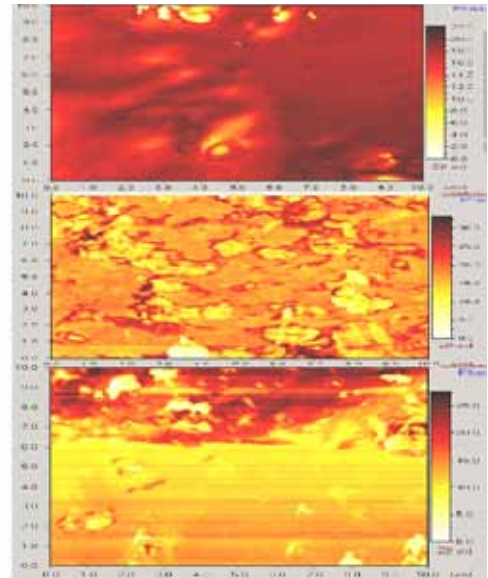


(ب)

PU35-0

PU35-1

PU35-3



(الف)

شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی برای نمونه‌های مختلف: (الف) دو بعدی و (ب) سه بعدی.

تقریباً نمودارها بر هم منطبق می‌شوند. بنابراین، تنها چرخه‌های اول و دوم روی هر نمونه اعمال شده است [۱۵،۲۲،۲۳] و از سویی این آزمون بسیار پرهزینه است.

با افزایش مقدار بلورینگی قطعه‌های نرم، مقدار  $\epsilon_p$  و در نتیجه مقدار پارامتر تثبیت شکل افزایش یافته است. برای روشن تر شدن این امر نتایج جدول ۷ ارائه شده است. در این جدول، مقدار  $\epsilon_p$  و مقدار پارامتر تثبیت شکل با مقدار  $\Delta H_m$  که معیاری از مقدار بلورینگی است و از نتایج گرماسنجی پوششی تفاضلی استخراج شده است، به طور هم‌زمان دیده می‌شود.  $R_f$  مقدار قابلیت ماده در تثبیت شکل موقتی است [۲۳،۲۲]. از آن جا که شکل موقت در پلیمرهای نیمه‌بلوری با بلورینگی قطعه‌های نرم تثبیت می‌شود، هر چه مقدار بلورینگی بیشتر باشد، پارامتر تثبیت شکل بیشتر است. از طرفی ساختار ماده‌ای که قابلیت بلورینگی بیشتری داشته باشد، در سرعت سرمایش معین زودتر و بهتر تثبیت می‌شود. اما، ماده‌ای که این قابلیت را کمتر دارد، مقدار تثبیت ساختار در آن کمتر است. هم‌چنین، مقدار  $\epsilon_p$  به مقدار

جدول ۶- داده‌های مربوط به مقادیر  $R_f$  و  $R_{f,tot}$ .

نمونه	$R_f(1)$	$R_{f,tot}(1) = R_f(1)$	$R_f(2)$	$R_f(2)$	$R_{f,tot}(2)$
PU35-0	۷۹	۸۷/۸	۷۷	۹۲/۹	۸۱/۶
PU35-1	۶۸/۲	۸۸/۸	۶۴/۸	۹۴/۶	۸۴
PU35-3	۷۴/۴	۸۷	۷۰	۹۴	۷۹/۸

داد، نمونه حاوی ۱٪ نانوذرات پراکنش بهتری نسبت به نمونه حاوی ۳٪ وزنی نانوذرات دارد. نتایج حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی در باره چگونگی پراکنش نانوذرات در فازهای نرم و سخت و جدایی فاز با نتایج حاصل از پراش پرتو X در این مورد تطابق دارد. در میکروسکوپ نیروی اتمی، پراکنش نانوذرات در فازها به طور غیرمستقیم بر اساس نحوه جدایی فاز (جدایی فاز کمتر بیانگر پراکنش بهتر نانوذرات است) قابل مشاهده است.

### حافظه شکلی

در جدول‌های ۵ و ۶ داده‌های مربوط به  $\epsilon_p$ ،  $\epsilon_u$  و پارامترهای تثبیت و بازگشت شکلی و در شکل ۸ نمودارهای مربوط به آزمون حافظه شکلی برای سه نمونه آمده است. چنانچه در شکل‌ها مشاهده می‌شود، هر نمونه دو چرخه گرم‌مکانیکی را طی کرده است. گرفتن تنها دو چرخه گرم‌مکانیکی برای هر نمونه و اجتناب از انجام چرخه‌های بعدی دو علت دارد. اولاً، در مقالات متعددی ذکر شده که از چرخه دوم یا سوم به بعد، نمودار چرخه‌ها به هم نزدیک شده و

جدول ۵- مقادیر  $\epsilon_p$  و  $\epsilon_u$  در هر چرخه.

نمونه	$\epsilon_p(1)$	$\epsilon_u(1)$	$\epsilon_p(2)$	$\epsilon_u(2)$
PU35-0	۶/۱	۳۹/۵	۸	۳۸/۵
PU35-1	۵/۶	۳۴/۱	۸/۷	۳۲/۴
PU35-3	۶/۵	۳۷/۲	۱۰/۱	۳۵

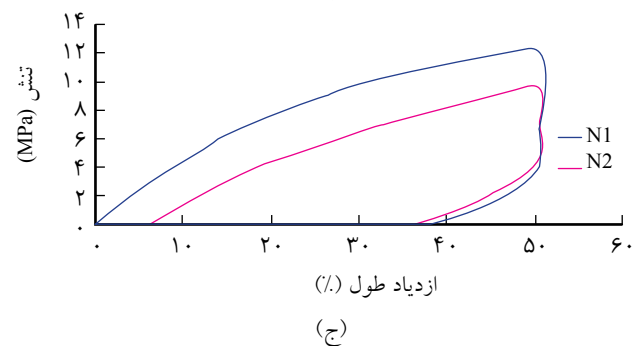
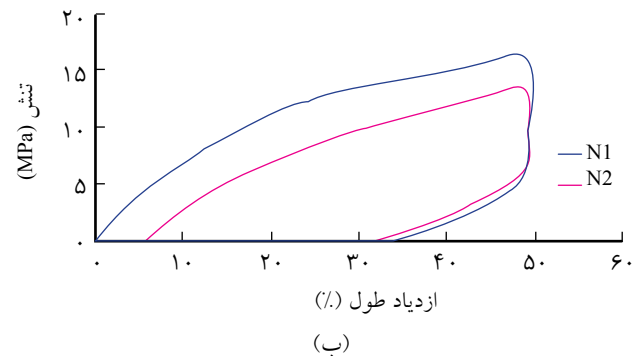
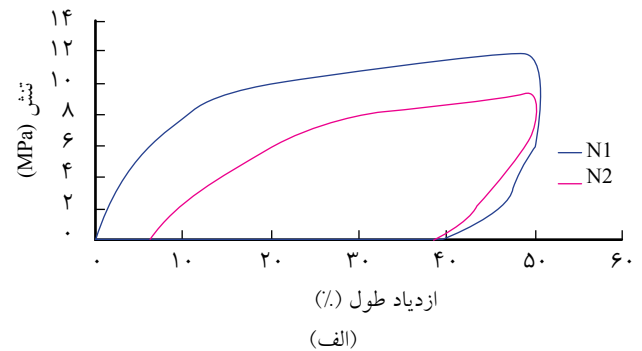
جدول ۷- مقادیر  $R_f$  و  $\epsilon_p$  در مقایسه با  $\Delta H_m$

$\Delta H_m$ (J/g)	$R_f$ (۲)	$R_f$ (۱)	$\epsilon_u$ (۲)	$\epsilon_u$ (۱)	نمونه
۱۵/۴۱	۷۷	۷۹	۳۸/۵	۳۹/۵	PU35-0
۱/۵۵	۶۴/۸	۶۸/۲	۳۲/۴	۳۴/۱	PU35-1
۶/۱۴	۷۰	۷۴/۴	۳۵	۳۷/۲	PU35-3

می‌دهد. بنابراین انتظار می‌رود، نمونه حاوی ۱٪ وزنی نانوذرات که براساس نتایج پراش پرتو X، گرماسنجی پوشی تفاضلی مدوله و میکروسکوپی پوشی نیروی اتمی دارای پراکنش بهتری نسبت به نمونه حاوی ۳٪ است، بازگشت شکلی بهتری داشته باشد. نتایج حاصل از آزمون حافظه شکلی و داده‌های جدول ۴ این امر را تأیید می‌کند. مقدار  $\epsilon_p$  برای نمونه حاوی ۱٪ وزنی نانوذرات کمتر است و این امر بیانگر بازگشت شکلی مناسب در این نمونه است.

### نتیجه‌گیری

افزودن نانوذرات باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و پهن شدن پیک مربوط به انتقال شیشه‌ای در کامپوزیت پلی‌یورتان می‌شود. وجود ۳٪ نانوذرات موجب هسته‌گذاری و در نتیجه بلورینگی می‌شود، در حالی که ۱٪ نانوذرات برای هسته‌گذاری کافی نیست. آزمون‌های پراش پرتو X، گرماسنجی پوشی تفاضلی مدوله و تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی حاکی از پراکنش از نوع میان‌افزای نانوذرات در نمونه حاوی ۱٪ نانوذرات و پراکنش لایه‌ای با وجود ۳٪ نانوذرات خاک‌کرس و جدایی فاز است. در ۵٪ نانوذرات پراکنش مناسبی از ذرات در بستر پلیمر وجود ندارد. با افزودن ۱٪ نانوذرات افزایش اختلاط فازها مشاهده می‌شود، در حالی که با افزودن ۳٪ نانوذرات مقدار جدایی فاز افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از آزمون گرماسنجی پوشی تفاضلی مدوله نشان داد، کسر وزنی پلیمرهایی که وارد فاصله بین لایه‌ای نانوذرات شده‌اند، در نمونه حاوی ۱٪ وزنی نانوذرات نسبت به نمونه حاوی ۳٪ وزنی نانوذرات بیشتر است. این امر بیانگر پراکنش بهتر نانوذرات در نمونه حاوی ۱٪ وزنی نانوذرات است. پراکنش نانوذرات و مقدار بلورینگی بر خواص مکانیکی و حافظه شکلی اثر می‌گذارد. پراکنش مناسب نانوذرات در بستر پلیمر، باعث بهبود خواص مکانیکی و حافظه شکلی می‌شود. به طوری که نمونه حاوی ۱٪ وزنی نانوذرات که پراکنش بهتری نسبت به نمونه حاوی ۳٪ وزنی نانوذرات دارد، دارای مدول بیشتر و مقدار بازگشت شکلی بیشتر است. بلورینگی قطعه‌های نرم نیز باعث افزایش مدول و



شکل ۸- نمودارهای مربوط به آزمون حافظه شکلی برای سه نمونه: (الف) PU35-0، (ب) PU35-1 و (ج) PU35-3.

جمع‌شدگی ناگهانی پس از باربرداری از روی ماده وابسته است [۲]. هر چه ساختار بلوری بیشتر باشد، مقدار جمع‌شدگی کمتر است و  $\epsilon_p$  مقدار بزرگ‌تری خواهد داشت و بر عکس هر چه مقدار بلورینگی کمتر باشد، مقدار تثبیت ساختار کمتر و مقدار جمع‌شدگی پس از باربرداری بیشتر و در نتیجه مقدار  $\epsilon_p$  بزرگ‌تر خواهد بود. با مقایسه مقادیر  $\epsilon_p$  برای سه نمونه می‌توان نتیجه گرفت، مقدار بلورینگی روی  $\epsilon_p$  اثر ضعیف‌تری دارد و به مقدار بسیار اندک باعث افزایش بازگشت شکلی می‌شود. در مقالات متعددی ذکر شده است، مقدار  $\epsilon_p$  بسیار متأثر از مقدار قطعه سخت است، زیرا با افزایش قطعه سخت، قابلیت فاز سخت برای بازگرداندن نمونه به حالت اولیه بیشتر شده و مقدار  $\epsilon_p$  کمتر می‌شود [۲، ۱۵، ۱۷، ۲۳].

در کامپوزیت‌هایی که نانوذرات پراکنش خوبی دارند، پیوندهای برقرار شده با فاز سخت قوی‌تر است و بازگشت شکلی بیشتر رخ

### قدردانی

از ستاد نانو برای حمایت‌های مادی و معنوی در انجام این طرح سپاس‌گزاری می‌شود.

### مراجع

- Wang M.T. and Zhang L.D., Recovery as a Measure of Oriented Crystalline Structure in Poly(ether ester)s based on Poly(ethylene oxide) and Poly(ethylene terephthalate) Used as Shape Memory Polymers, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **37**, 101-112, 1999.
- Karl K. and Werner G., Shape Memory Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2034-2057, 2002.
- Hayashi S., Dynamic Mechanical Interpretations of Shape Memory Behaviour, *Plast. Sci.*, **173**, 169-172, 1990.
- Tobushi H., Shape Fixity and Shape Recovery of Polyurethane Shape-Memory Polymer Foams, *J. Mater. Design Appl.*, **217**, 135-143, 2003.
- Rong L.J., Li Y.Y., Shi C.X., Improvement of Shape Memory Effect in an Fe-Mn-Si Alloy by Prestraining of Austenite, *Mater. Lett.*, **21**, 395-398, 1994.
- Li F., Crystallinity and Morphology of Segmented Polyurethanes with Different Soft-segment Length, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 631-638, 1996.
- Lee K., Kim B.K., and Xu M., Polyurethane Ionomer having Shape Memory Effect, *Polymer*, **37**, 5781-5793, 1996.
- Kim B.K., Lee S.Y., and Xu M., Studies of Shape Memory Property on Thermoplastic Segmented Polyurethanes, *Polymer*, **37**, 5718-5793, 1996.
- Kim B.K., Lee S.Y., Lee J.S., Baek S.H., Choi Y.J., and Lee J.O., Polyurethane Ionomers having Shape Memory Effects, *Polymer*, **39**, 2803-2808, 1998.
- Jeong H.M., Lee J.B., Lee S.Y., and Kim B.K., Shape Memory Polyurethane Containing Mesogenic Moiety, *J. Mater. Sci.*, **35**, 279-283, 2000.
- Cao F. and Jana C.S., Nanoclay-tethered Shape Memory Polyurethane Nanocomposites, *Polymer*, **48**, 3790-3800, 2007.
- Ratna D. and Karger-Kocsis J., Recent Advances in Shape Memory Polymers and Composites: a Review, *J. Mater. Sci.*, **43**, 254-269, 2008.
- Jin J., Song M., and Yao K.J., A MT DSC Analysis of Phase Transition in Polyurethane-Organoclay Nanocomposites, *Therm. Act.*, **447**, 202-208, 2006.
- Ho Dan C., Effect of Clay Modifiers on the Morphology and Physical Properties of Thermoplastic Polyurethane/Clay Nanocomposites, *Polymer*, **47**, 6718-6730, 2006.
- Merline J.D., Polyether Polyurethanes: Synthesis, Characterization and Thermo Responsive Shape Memory Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 4082-4092, 2008.
- Meng Q., Hu J., and Zho Y., Shape-Memory Polyurethane/ Multiwall Carbon Nanotube Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 837-848, 2007.
- Seok Kim M., Kyung Jun J., and Mo Jeong H., Shape Memory and Physical Properties of Poly(ethyl methacrylate)/Na-MMT Nanocomposites Prepared by Macroazoinitiator Intercalated in Na-MMT, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 1919-1926, 2008.
- Sonnenschein M.F., Lysenko Z., Brune D.A., Wendt B.L., and Schrock A.K., Enhancing Polyurethane Properties via Soft Segment Crystallization, *Polymer*, **46**, 10158-10166, 2005.
- Petrovic Z., Thermal Degradation of Segmented Polyurethane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1087-1095, 1994.
- Cervantes-UC J.M., TGA/FTIR Studies of Segmented Aliphatic Polyurethanes and their Nanocomposites Prepared by Commercial Montmorillonites, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1666-1677, 2009.
- Song M., A Study on Phase Morphology and Surface Properties of Polyurethane/Organoclay Nanocomposite, *Eur. Polym. J.*, **41**, 259-266, 2005.
- Li F., Studies on Thermally Stimulated Shape Memory Effect of Segmented Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1511-1516, 1997.
- Lendlien A., Schmidt M., and Langer R., AB-Polymer Network based on Oligo ( $\epsilon$ -caprolactone) Segments Showing Shape Memory Properties, *PNAS(Proceedig of the National Academy of Sciences)*, **98**, 842-847, 2001.