



تهیه و تنظیم: سمیرا فرشید، محمد کریمی، سیداحمد موسوی شوشتری\*

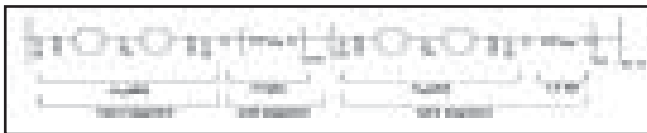
# اثر حلال بر پراکندگی نانولوله های کربنی در پلی اورتان های حافظه دار

## چکیده

از نانولوله های کربن چند دیواره<sup>۲</sup> با قطر ۲۰-۱۰ nm، طول ۱۵-۵ μm، خلوص ۹۵٪ و از N و N-N دی متیل استامید (C<sub>۴</sub>H<sub>۸</sub>NO) تتراهیدرونیفوران (C<sub>۴</sub>H<sub>۸</sub>O) و N-N دی متیل فرمامید انجام گرفت. سپس با استفاده از دستگاه فیلم کش فیلم های پلیمری تهیه و خشک شد.

## تهیه فیلم پلیمری

برای تهیه فیلم پلیمری ابتدا نانولوله ای کربن با استفاده از دستگاه سونیکاتور در حلال پلیمر پراکنده شده و در ادامه محلول پلیمری به آن افزوده شد. با رقیق کردن آن، محلول های مختلف با درصدهای ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۱٪ نانولوله های کربن تهیه گردید. این فرایند با استفاده از سه حلال تتراهیدرونیفوران، N-N دی متیل استامید و N-N دی متیل فرمامید انجام گرفت. سپس با استفاده از دستگاه های فیلم کش فیلم های پلیمری تهیه و خشک شد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی پلیمر Tecoflex-EG

## آزمایشات

از آنجایی که نوع حلال و غلظت نانولوله های کربن بر میزان و نحوه ی جدایی فازی پلی یورتان اثر گذار است و از طرف دیگر میزان جدایی فازی بر خاصیت حافظه شکلی آن تاثیر گذار بوده و در این تحقیق از آنالیز حرارتی روبشی تفاضلی (DSC) و محاسبه ظرفیت گرمایی برای بررسی میزان و نحوه ی جدایی فازی استفاده شد، برای بررسی ساختار پلیمر در حلال های مختلف از XRD نیز استفاده شد. جهت مشاهده نحوه پراکندگی نانولوله های کربن در پلیمر، نوع حلال، کشش سطحی نانولوله های کربن و کشش بین سطحی و پارامتر برهم کنش (X<sub>p</sub>) نانولوله های کربن با دویخش سخت و نرم پلیمر بررسی گردید. استحکام فیلم های پلیمری در غلظت مختلف نانولوله های کربن با استفاده از دستگاه اینسترون محاسبه شد. همچنین خاصیت حافظه شکلی پلیمر به دو روش خمشی و کشش بررسی گردید. ابتدا دمای پلیمر به دمایی بالاتر دمای گذار (T<sub>g</sub>) افزایش داده شد تا تغییر شکل مورد نظر ایجاد شود. سپس برای تثبیت شکل، دمای نمونه تا دمایی پایین دمای گذار کاهش داده شد. هر چقدر تثبیت شکل بالا باشد خاصیت حافظه شکلی بهتر خواهد بود. برای محاسبه درصد بازبازی درصد شکل، دما دوباره به T<sub>g</sub> رسانده می شود تا نمونه به شکل اولیه خود برگردد. در ادامه به نتایج برخی از آزمایشات اشاره می گردد.

در این تحقیق نانولوله های کربن با غلظت های مختلف در نوعی از پلیمر پلی یورتان حافظه دار به نام tecoflex پراکنده شده و اثر نانولوله های کربن و نوع حلال بر خواص حرارتی مکانیکی میزان جدایی فازی و خاصیت حافظه شکلی پلیمر حافظه دار بررسی می گردد. همچنین اثر حلال های مختلف در نحوه ی پراکندگی نانولوله های کربن با محاسبه پارامتر تر شونددگی بررسی می شود. هدف اصلی بهبود خواص پلیمر حافظه دار با افزودن نانولوله های کربن است تا پلیمری با بیشترین خاصیت حافظه شکلی حاصل شود.

## مقدمه

مواد حافظه دار مختلفی مانند ژل ها، سرامیک ها، آلیاژها و پلیمر ها وجود دارد. اما در این میان آلیاژها و پلیمرهای حافظه دار<sup>۱</sup>، بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند. پلیمرهای حافظه دار نوعی از پلیمرهای هوشمند هستند که بعد از تغییر شکل، قابلیت بازگشت به شکل اولیه را دارند.

معمولاً این پلیمرها به حرارت حساسند ولی تلاش های زیادی جهت تولید پلیمرهای با حساسیت به جریان الکتریکی، نورمادون قرمز و میدان مغناطیسی و غیره انجام گرفته است. پلیمرهای حافظه دار معمولاً از پلیمرهای دسته ای مانند پلی یورتان ها ساخته می شود که دارای دو دمای انتقال Ta، Tb هستند بطوریکه در واقع می توان یک شکل دائم در ساختار پلیمر ایجاد کرد که بعد از هر شکل موقت قادر است، مجدداً شکل دائم خود را بازیابی کند. این پلیمرها در تهیه تجهیزات الکتریکی، ابزار و لوازم پزشکی، کشت سلولی، لوازم ساختمان سازی، نخ ماهی گیری، در تولید پارچه های هوشمند ضد آب، لباس های ورزشی و نخ بخیه تجزیه پذیر هوشمند<sup>۲</sup> کاربرد دارد. در سال های اخیر، تلاش های زیاد در جهت بهبود خاصیت حافظه شکلی پلیمرهای حافظه دار انجام گرفته است که از آن جمله می توان به استفاده از پرکننده هایی با ابعاد میکرو و نانو مثل الیاف کربن، الیاف کولار، الیاف شیشه، سیلیکات کربن، نانورقه های سیلیکا، نانولوله های کربن و غیره اشاره کرد. در این میان نانولوله های کربن به دلیل خواص مکانیکی، الکتریکی، گرمایی و مغناطیسی بسیار مناسب، مورد توجه است.

## مواد و روشها

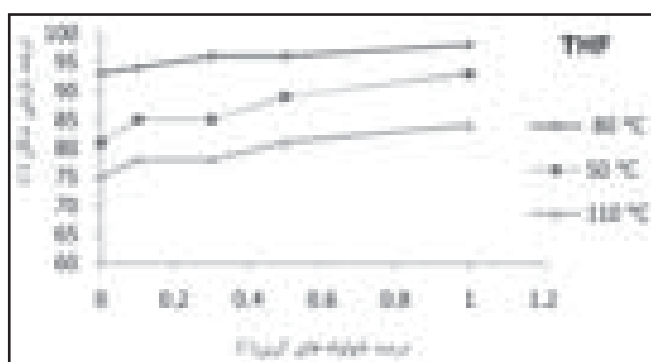
### مواد

از پلی یورتان Tecoflex EG-۷۲D ساخت شرکت Lubrizol استفاده شد. ساختمان شیمیایی این پلیمر در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود این پلیمر شامل دو بخش سخت و نرم است.

علت پایین بودن درصد تثبیت شکل در دمای  $50^{\circ}\text{C}$ ، عدم روان شدن کامل زنجیره های پلیمر در بخش نرم می باشد به دلیل این که شکل موقت در اثر حرکت روان زنجیره های پلیمر در بخش نرم حاصل می شود. ولی در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  پلیمر به طور کامل بالای دمای  $T_g$  زنجیره های مولکولی نرم قرار دارد و به راحتی می تواند دچار تغییر شود.



شکل ۳: منحنی درصد تثبیت شکل در دماهای مختلف



شکل ۴: منحنی درصد بازیابی شکل در دماهای مختلف

**تأثیر غلظت نانولوله های کربن و دمای تغییر شکل بر درصد بازیابی شکل پلیمر**  
 شکل ۴ درصد بازیابی شکل پلیمر را در غلظت های مختلف نانولوله های کربن و دماهای مختلف تغییر شکل می دهد. افزودن نانولوله های کربن در حلال تتراهیدروفوران باعث افزایش درصد بازیابی می شود. از آنجایی که نانولوله های کربن برهم کنش هایی با بخش نرم و سخت، به خصوص بخش سخت دارند، آنها می توانند برای ذخیره سازی و آزادسازی تنش داخلی حاصل از تغییر شکل به بخش سخت کمک کنند و باعث افزایش درصد بازیابی شوند. در این منحنی نیز بیشترین درصد بازیابی مربوط به دمای  $80^{\circ}\text{C}$  می باشد. چون در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به علت تغییر در ساختار بخش سخت، میزانی از بخش سخت را تخریب کرده و باعث کاهش درصد بازیابی می شود. میزان بازیابی شکل در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  نیز پایین تر از بازیابی در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  می باشد. چون در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  زنجیره های بخش نرم، همچنان سخت بوده و تغییر شکل اعمالی به هر دو بخش سخت و نرم وارد می شود و باعث جابه جایی مناطق سخت نیز می شود.

نتایج آنالیز حرارتی نشان داد که حلال و نانولوله های کربن هر دو بر رفتار حرارتی پلیمر موثر هستند. جدایی فازی در حلال تتراهیدروفوران بیش از  $N-N$  دی متیل فرمامید می باشد. به طور کلی افزایش غلظت نانولوله های کربن باعث افزایش جدایی فازی می شود. در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  دمای ایجاد تغییر شکل، بیشترین درصد بازیابی و درصد تثبیت شکل حاصل شده است. در مورد سه حلال تتراهیدروفوران  $N-N$  دی متیل استامید و  $N-N$  دی متیل فرمامید می توان گفت که با افزایش میزان جدایی فازی درصد بازیابی افزایش می یابد. از آنجایی که مناطق نرم در تثبیت شکل و مناطق سخت در بازیابی شکل اثر گذار هستند، هر چقدر مناطق نرم و سخت از هم جداتر باشند عملکرد هر کدام در تثبیت شکل و بازیابی آن بهتر می گردد.

**پی نوشت:**

\*دانشگاه صنعتی امیر کبیر، دانشکده مهندسی نساجی تهران



شکل ۲: منحنی DSC پلیمر در حلال های مختلف

**نتایج**

**اثر نانولوله های کربن بر خواص حرارتی و میزان جدایی فازی**

منحنی DSC در شکل ۲، دما انتقال شیشه ای ( $T_g$ ) پلیمر را در محدوده  $50^{\circ}\text{C}$  -  $30^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد. معمولاً تغییر  $T_g$  به عنوان معیاری برای میزان جدایی فازی در نظر گرفته می شود ولی چون در این پلیمر محدوده  $T_g$  بسیار وسیع است نمی توان از آن برای مقایسه میزان جدایی فازی استفاده کرد. به همین دلیل از شاخص نسبت تغییرات ظرفیت حرارتی کوپلیمر به تغییرات ظرفیت حرارتی هموپلیمر  $\frac{\Delta C_p(\text{copolymer})}{\Delta C_p(\text{homopolymer})}$  استفاده می شود. اگر جدایی فازی کامل باشد این نسبت برابر یک خواهد بود ولی هر چقدر اختلاط فازی باشد این عدد به صفر میل می کند. مقادیر این نسبت در جدول ۱ نشان داده شده است.

افزودن نانولوله های کربن به درون پلیمر به میزان  $1\%$  وزنی در حلال تتراهیدروفوران،  $N-N$  دی متیل فرمامید به ترتیب باعث افزایش جدایی فازی از  $91\%$  به  $98\%$ ، از  $61\%$  به  $79\%$  و از  $37\%$  به  $76\%$  شده است. بنابراین مشاهده می شود که در هر سه حلال افزودن نانولوله های کربن به پلیمر باعث افزایش جدایی فازی شده است افزودن  $1\%$  نانولوله های کربن نیز باعث افزایش جدایی فازی می شود ولی با افزایش غلظت نانولوله های کربن میزان جدایی فازی به میزان بیشتری تغییر می کند.

جدول ۱ -  $\frac{\Delta C_p(\text{copolymer})}{\Delta C_p(\text{homopolymer})}$  نمونه ها با درصد های متفاوت نانولوله های کربن

نوع حلال	درصد نانولوله های کربن (%)	$\Delta$
THF	۰	۰/۹۱
	۰/۱	۰/۹۳
	۱	۰/۹۸
DMAC	۰	۰/۶۱
	۰/۱	۰/۶۷
	۱	۰/۷۹
DMF	۰	۰/۳۷
	۰/۱	۰/۳۹
	۱	۰/۷۶

**تأثیر غلظت نانولوله های کربن و دمای تغییر شکل بر درصد تثبیت شکل پلیمر**

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود درصد تثبیت شکل در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  و  $110^{\circ}\text{C}$  با افزایش نانولوله های کربن افزایش می یابد.

نانولوله های کربن به علت ایجاد محدودیت فضایی برای حرکت زنجیره های پلیمری باعث افزایش درصد شکل می شود. اما در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  نمونه بدون نانولوله های کربن درصد تثبیت بالایی دارد و افزودن نانولوله های کربن اثر قابل توجهی بر روی تثبیت شکل ندارد.