

بهینه‌سازی محتوای نانو خاک رس در بسپارش شبکه پلیمری در هم نفوذ کرده پلی یورتان و

پلی متیل متاکریلات برای بررسی خواص صوتی، حرارتی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها

غلامرضا مرادی^۱، امیر ارشاد لنگرودی^{۲*}، حمید رضا پارسی مهر^۳

۱ دانشجوی دکتری، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران، تهران، ایران

۲ دانشیار، گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

۳ گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۰۱/۱۸

تاریخ پذیرش:

۹۷/۰۳/۲۳

مقاله

فرضیه: امروزه کنترل آلودگی صوتی اهمیت زیادی دارد. آلودگی صوتی سبب آسیب رساندن به انسان و آرامش او می‌شود. از جمله بهترین روش‌های برای کنترل آن استفاده از پلیمرها است. تحقیقات انجام گرفته بر روی خواص صوتی پلیمرها مشخص کرد که شبکه پلیمری درهم نفوذ کرده (IPN) بهترین نتایج را دارد. کامپوزیت‌های IPN بطور گسترده‌ای به عنوان عامل‌های مهار کننده صدا و ارتعاش به علت خواص ویسکوالاستیک بالا در محدوده دمای انتقال شیشه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. نسبت ترکیبات و نانو ذرات به عنوان متغیرهای اصلی در تعیین خواص IPN می‌باشند.

روش‌ها: ساختار شیمیایی ترکیبات توسط طیف سنجی FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. نسبت بهینه ترکیبات IPN توسط تجزیه و تحلیل آکوستیک و تنش-کرنش بررسی شد. سپس اثر نانو رس در خواص صوتی و حرارتی IPN مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهایی از قبیل تانژانت دلنا ($Tan\delta$) و دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) همچنین افزایش فواصل دمایی با میرایی موثر ($Tan\delta > 0.3$) به عنوان شاخص جهت توانایی میرایی موثر استفاده شدند. اثر نانو ذرات بر روی IPNs توسط تجزیه و تحلیل گرماسنجی و تحلیل مکانیکی پویا مورد بررسی قرار گرفت.

یافته: نتایج نشان داد که تشکیل ترکیبات IPN به دلیل تغییر دمای انتقال شیشه‌ای به دمای بالاتر و دمای میرایی افزایش یافته است. ارزیابی نتایج نشان می‌دهد که آمیخته‌های تهیه شده دارای اثر ویسکوالاستیک جهت میرایی صوتی هستند. با بررسی نتایج آزمون‌های جذب صوت و خواص مکانیکی مشخص شد که نسبت ۷۵/۲۵ بیشترین میزان جذب صوت را داراست. سپس از طریق پلیمریزاسیون درجا شبکه‌های با درصدهای مختلف نانورس تهیه شد. وجود نانو ذرات رس در ماتریس پلیمری منجر به بهبود مقاومت حرارتی و مدول الاستیک فوم شد و نمونه دارای ۱٪ نانو ذره و نسبت ۷۵/۲۵ بیشینه بهبود خواص را از خود نشان داد.

پلی یورتان، پلی متیل متاکریلات، شبکه‌های پلیمری نفوذ

کرده (IPN)، ضریب جذب صوت، نانورس.

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

با توجه به آلودگی جدی صدا در محیط زندگی بشر، تمایل فزاینده‌ای در زمینه کنترل این نوع آلودگی بوجود آمده است. یک راه حل برای کنترل صدا و ارتعاش ناشی از آن، استفاده از مواد میرا کننده است [۱]. آن دسته از مواد میرا کننده‌ای که در گستره دمایی و فرکانسی مشخص، ظرفیت میرایی بالایی دارند بیشتر مورد توجه می‌باشند. در بسیاری از موارد لازم است این مواد از مقاومت مکانیکی بالا و پایداری حرارتی خوبی نیز برخوردار باشند. از مواد میرا کننده جهت کاهش صدا در هواپیما، اتومبیل و ماشین آلات و ساختمان استفاده می‌شود [۲]. جذب امواج آکوستیکی توسط مواد جامد ویسکوالاستیک کافی نیست؛ بنابراین به منظور بهبود عملکرد، از مواد متخلخل ویسکوالاستیک استفاده می‌شود. مولکول‌های هوا که توسط انرژی امواج صوتی حمل می‌شود؛ به داخل فوم‌های سلول باز نفوذ می‌کند. زمانی که هوا از داخل مواد متخلخل عبور می‌کند. به دلیل اصطکاک با مقاومت سطح حفره‌ها، تبدیل انرژی رخ می‌دهد و انرژی صوتی تبدیل به انرژی گرمایی شده و اتلاف رخ می‌دهد. ساده‌ترین و متداول‌ترین روش برای تهیه فوم پلیمری، تولید مواد متخلخل می‌باشد. مواد متخلخل بسته به نوع کاربری، اندازه و دانسیته سلولی متفاوتی دارند. برای ایجاد سطح سلولی باز با استفاده از عامل پف‌زا، جهت هسته گذاری ثانویه و تغییر در دانسیته سلول، امتزاج پذیری دو پلیمر با دمای بلورینگی مشخص استفاده می‌شود. مناطق نرم جهت تولید حفرات متصل بهم با سلول‌های دیواره نازک و از مناطق سخت جهت حفظ ساختار کلی سلول استفاده می‌شود. کامپوزیت‌های پلیمری به ویژه شبکه‌های پلیمری در هم نفوذ کرده به خاطر خواص بالای ویسکوالاستیکی در محدوده دمای انتقال شیشه‌ای، بطور گسترده‌ای به عنوان مواد میرا کننده استفاده می‌شوند. اتصال عرضی، درگیری متقابل زنجیرهای پلیمری و در نهایت پیوند بین شبکه‌ای در شبکه‌های پلیمری در هم نفوذ کرده، باعث می‌شود که یک پلیمر، پراکندگی مناسبی در پلیمر دیگر داشته باشد. IPN‌ها به دلیل دارا بودن در هم تنیدگی فیزیکی و تعاملات بین شبکه‌ای در مقایسه با شبکه‌های شبکه‌ای شده یکسان، مقاومت مکانیکی و حالت ارتجاعی پلیمر بهتری دارند [۴]. شبکه‌های پلیمری در هم نفوذ کرده نوعی آلیاژ پلیمری هستند که در قالب دو یا چند شبکه پلیمری مجاور هم معرفی می‌شوند و به عبارتی دیگر آلیاژ منحصر به فردی از پلیمرهای شبکه‌ای شده می‌باشند که ضرورتاً پیوندهای کووالانسی بین آن‌ها وجود ندارد. یک مثال از IPN ترکیب یک پلیمر گرماترم با گرماسخت است که در هر فاز مشخصات ذاتی آن‌ها در ترکیب شرکت می‌کنند. پلیمرهای گرماترم انعطاف پذیری خوبی دارند اما مدول الاستیک و دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) پایین دارند. در حالی که گرماسخت‌ها به طور معمول شکننده اما سفت، قوی و بالاتر دارند. مفهوم IPN، ترکیب بهترین ویژگی‌ها از هر دو نوع پلیمر به منظور دستیابی مهندسی به مواد جدید با بهینه خصوصیات فیزیکی و مکانیکی و حرارتی است. درجه درگیری یا در هم نفوذ

کردن فیزیکی وابسته به درجه جداسازی فازی در زمان درگیری است. تشکیل IPN تنها راه ترکیب پلیمرهای شبکه‌ای شده است که جداسازی فازی در آن اتفاق می‌افتد. IPN‌ها با توجه به چهار فاکتور سنتز زنجیره‌ای، ساختار شبکه‌ای، طبیعت اتصالات عرضی و نوع اختلاط دسته بندی می‌شوند. خواص مناسب IPN‌ها با کنترل بیشتر بر مورفولوژی، ثبات فازی عامل شبکه‌ای کننده و مناطق انتقال شیشه‌ای گسترده حاصل می‌شود. استفاده از IPN‌ها به عنوان مواد میرا کننده انرژی در پژوهش‌های مختلفی، گزارش شد [۵-۸]. پلی یورتان‌ها از جمله پلیمرهای دارای خواص ویژه و برجسته اند که ویژگی‌های آن‌ها از مواد گرما سخت تا الاستومر نرم، بسته به تفاوت در ماهیت شیمیایی، وزن مولکولی و ترکیب درصد اجزای مختلف آن‌ها متغیر است. پلی یورتان و پلیمرهای ویسکوالاستیک توانایی تبدیل انرژی مکانیکی به گرمایی را دارند. خواص نامطلوب پلی یورتان خالص شامل جذب انرژی مکانیکی در محدوده باریک، مقاومت مکانیکی و حرارتی کم، می‌تواند توسط تهیه بصورت IPN بهبود یابد. مطالعه انجام گرفته برای ساخت IPN‌های پلی یورتان و پلی متیل متاکریلات مشخص کرد که اگرچه دو پلیمر بسیار ناسازگار می‌باشند اما با تشکیل IPN، اختلاط مولکولی مشخصی را از خود نشان می‌دهند [۹]. در پژوهش‌های انجام گرفته دیگر بر روی IPN‌های بر پایه پلی یورتان و کوپلیمرهای آکریلیکی و همچنین رزین اپوکسی نشان داده شد که میزان جدایی فازی با سازگاری پلیمرهای سازنده ارتباط دارد [۱۰-۱۱]. سیستم‌های پلیمری که رفتار انتقالی گسترده‌ای در محدوده وسیع دمایی و فرکانسی از خود نشان دهند؛ بهترین مواد برای جذب و یا اتلاف انرژی می‌باشند. جستجو به منظور یافتن موادی با این ویژگی‌ها به فناوری IPN‌ها می‌رسد که امروزه بسیار مورد توجه می‌باشد. شبکه‌های پلیمری در هم نفوذ کرده نیمه سازگار با ترکیبی از Tg پایین و بالا باعث اتلاف صدا و ارتعاش در گستره وسیع دمایی و فرکانسی می‌شوند [۱۲]. این پدیده نیاز به تبدیل انرژی مکانیکی به گرما دارد که این تبدیل با بیشترین بازده در دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر حاصل می‌شود. توانایی در جذب انرژی مکانیکی و تبدیل آن به گرما در بالاترین دمای انتقال شیشه‌ای رخ می‌دهد [۱۳]. در جایی که نرخ فرکانس حرکت بخش زنجیر مولکولی معادل با میزان فرکانس فعالیت مکانیکی است؛ ظرفیت میرایی مربوط به ناهمگونی حرکتی می‌باشد و می‌تواند توسط تغییر در ترکیب بخش‌های سخت و نرم، نسبت متقابل و گروه‌های عاملی و... تنظیم شود. ظرفیت میرایی توسط خواص مکانیکی و دینامیکی تعیین می‌شود. برای تعیین میرایی صوت از دیدگاه مهندسی، مشخص نمودن فاکتور افت (Tanδ) اهمیت زیادی دارد. به منظور کارآمدی در گستره دمایی و فرکانسی در کاربردهای میرایی، مواد میراکننده بایستی در محدوده درجه حرارت حداقل ۶۰ تا ۸۰ سانتی گراد مقدار Tanδ بیش از ۰٫۳ باشد. فاکتور Tanδ برای IPN‌های ناسازگار پلی یورتان و پلی متیل متاکریلات در گستره دمایی بین ۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد تقریباً ثابت و مقدار

۳ (۲) روش‌ها

مخلوط پیش پلیمر پلی یورتان به مخلوط پیش پلیمر پلی متیل متاکریلات با نسبت‌های مختلف اضافه شد. مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط مخلوط شد. سپس اختلاط در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت ادامه یافت. در انتها، عامل پف‌زای شیمیایی ADCA به داخل مخلوط اضافه گردید و اختلاط ادامه یافت. بعد از گذشت پنج دقیقه، مخلوط به داخل قالب تفلونی ریخته شد و در آن در دماهای ۵۵، ۶۵، ۸۵ و ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد جهت پلیمریزاسیون نهایی به مدت هر کدام ۲۴ ساعت قرار گرفت. نسبت جرمی پلی یورتان به پلی متیل متاکریلات در سیستم IPN به ترتیب ۳۵/۶۵، ۲۵/۷۵ و ۱۵/۸۵ انتخاب شد. بنابراین IPN‌های گوناگون از طریق تغییر در نسبت‌های اجزاء PU و PMMA در سیستم تهیه شد [۱۴].

۳ (۳) نتایج و بحث

۳ (۱) بررسی واکنش و شناسایی پلیمر تشکیل شده

در شکل ۱ نمودار طیف فروسرخ مخلوط نهایی پیش پلیمر پلی یورتان و پلی متیل متاکریلات قبل و بعد از پخت نشان داده شده است. براین اساس، پلیمریزاسیون کامل اجزای پلیمری تایید می‌شود. حذف گروه عاملی ایزوسیانات (N=C=O) در 2235 cm^{-1} و حذف پیوند OH- پلی تترا هیدروفوران در 3480 cm^{-1} و تشکیل مشخص پیوند NH- در عدد موجی بین 3100 cm^{-1} تا 3300 cm^{-1} واکنش کامل پلی یورتان را نشان می‌دهد. همچنین واکنش کامل پلی یورتان از طریق حذف پیوند C=C در عدد موجی 1637 cm^{-1} تایید گردید. حذف پیک‌های ایزوسیاناتی، هیدورکسیلی و آلکنی و همچنین تشکیل پیوند آمینی به معنی واکنش شیمیایی و در نتیجه تکمیل پخت و تشکیل پلیمرهای مورد نظر می‌باشد.

۳ (۲) بررسی خواص مکانیکی با آزمون تنش-کرنش

با استفاده از این آزمون خواص مکانیکی مدول، استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی محاسبه شد. نمونه‌های آماده شده با سرعت ۵۰ میلی متر بر دقیقه تحت کشش قرار گرفت که در شکل ۲ مشاهده

Tan δ بین ۰/۱ تا ۰/۵ مشاهده شده است که نشان می‌دهد سیستم IPN برای کاربردهای صوتی و ارتعاشی مناسب می‌باشد. در این پژوهش خواص آکوستیکی، مکانیکی و حرارتی IPN بر پایه پلیمرهای پلی یورتان و پلی متیل متاکریلات مورد مطالعه قرار گرفته است. هدف از این مطالعه استفاده از پلی یورتان با دمای انتقال شیشه‌ای پایین و پلی متیل متاکریلات با دمای Tg بالا جهت تشکیل ترکیب جدید به صورت IPN بوده است که توانایی جذب انرژی صوتی را در گستره دمایی و فرکانسی مشخص داشته باشد. برای رسیدن به این هدف، ابتدا پیش پلیمر یورتانی سنتز و در پیش پلیمر متیل متاکریلاتی مخلوط شد تا IPN‌های پلی یورتانی و پلی متیل متاکریلاتی تهیه شود. از اهداف دیگر این تحقیق تعیین نسبت بهینه پلی یورتان به پلی متیل متاکریلات در IPN‌ها بود همچنین تاثیر افزودن نانورس بر ماتریس پلیمری مورد ارزیابی قرار گرفت.

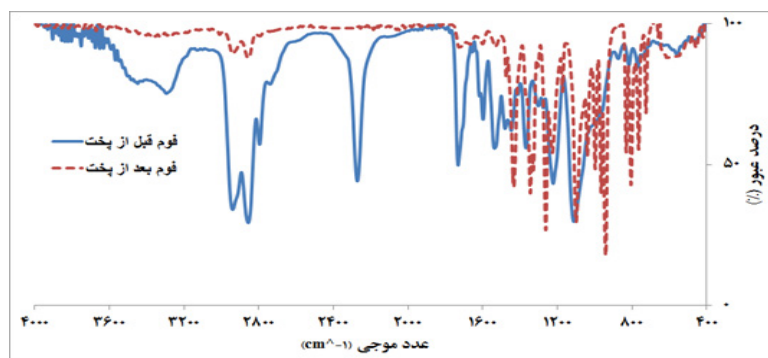
۲ (۲) تجزیه

۲ (۱) مواد

پلی تترا هیدروفوران (PTMG) با جرم مولی ۲۰۰۰ گرم بر مول، ۴۱-بوتان دی ال، تری اتیلول پروپان از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شد. آزودی کربونامید (ACDA) از شرکت بایر خریداری شد. متیل متاکریلات، اتیلن دی متاکریلات، تولوئن دی ایزوسیانات و بنزوییل پروکساید از شرکت مرک استفاده شد.

۲ (۲) دستگاه‌ها

در این پژوهش، برای بررسی واکنش گروه‌ها از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز Equinox-55 ساخت شرکت آلمانی بروکر با استفاده از تکنیک ATR انجام شد. اندازه گیری خواص مکانیکی در حالت کششی با استفاده از دستگاه کشش ایرانی سننام مدل STM-20 صورت پذیرفت. خواص دینامیکی مکانیکی با استفاده از دستگاه آلمانی Triton مدل Tritec-2000DMA مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز گرموزن سنجی با دستگاه Netzsch ساخت آلمان و بررسی میزان جذب صوت با دستگاه BSWA و لوله SW422 ساخت آمریکا بر اساس استاندارد ISO-10534-2 انجام شد.



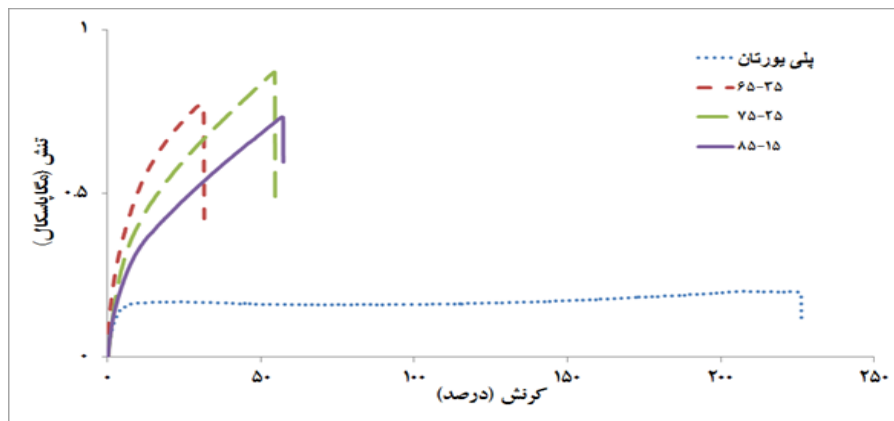
شکل ۱: طیف فروسرخ مربوط به پیش پلیمر اختلاط یافته (قبل و بعد از پخت)

۳) آنالیز ضریب جذب صوت

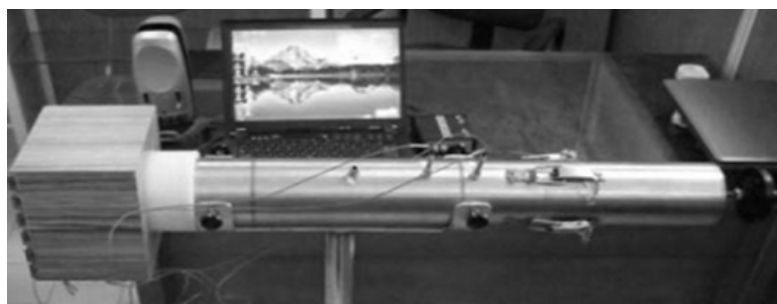
جهت اندازه گیری ضریب جذب صوتی از روش دو میکروفون در دستگاه لوله امپدانس مطابق شکل ۳ استفاده شده است. دستگاه شامل دو لوله به قطرهای ۳ و ۱۰ سانتیمتر و نمونه های سنتزی در اندازه های دستگاه امپدانس تیوب تهیه شدند. لوله بزرگ تر برای فرکانس های از ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ هرتز و لوله کوچک تر از ۱۲۵۰ تا ۶۳۰۰ هرتز استفاده شد. همه نمونه ها ۵/۰ سانتیمتر ضخامت داشتند. در این بخش، رفتار جذب صوتی IPN با تغییر نسبت ها بررسی شد. در شکل ۴ ضریب جذب صوتی نمونه های فوم با نسبت های مختلف و با ضخامت یکسان در فرکانس یک اکتاوند نشان داده شده است. مطابق با مفهوم کاهش آکوستیک، ضریب جذب به کسری از موج صوتی اشاره می کند. زمانی که موج صوتی با نمونه برخورد می کند؛ با استفاده از داده های اندازه گیری جذبی، متوسط ضریب جذب صوتی برای نمونه های فوم محاسبه شد که در شکل ۴ مشاهده می شود. مطابق شکل با مقادیر متوسط ضریب جذب، افزایش نسبت پلی متیل متاکریلات به پلی یورتان منجر به شکل گیری IPN با ضریب جذب صوتی بالاتر شد که به طور ویژه این اثر را بر روی فوم با نسبت ۲۵-۷۵ نشان می دهد. مقدار ضریب جذب صوتی فوم PU در مقایسه با IPN های سنتزی کمتر است زیرا خواص میرایی نمونه در حالت IPN بهتر از نمونه خالص پلی یورتان می باشد. نتایج ضریب جذب صوت نشان داد که به علت تشکیل فوم IPN، عملکرد ماده در یک فرکانس خاص تشدید می شود. با افزایش نسبت PMMA فرکانس

می شود. با توجه به اینکه دمای انتقال شیشه ای هر جزء IPN (۱۰۷/۵) درجه سانتی گراد برای پلی متیل متاکریلات و ۵۰- درجه سانتی گراد برای پلی یورتان) می باشد، میزان کرنش وابسته به مدول کمتر می باشد. بنابراین هر جزء ماتریس پلیمری که در حالت لاستیکی یا شیشه ای قرار دارد، زمان نسبتاً کوتاهی وابسته به مدول می باشد. منحنی های مربوط به پلی یورتان خالص و ۷۵ درصد پلی یورتان-۲۵ درصد پلی متیل متاکریلات IPN، در گستره مدول پایین و منحنی IPN ۲۵/۶۵ در گستره مدول متوسط و پلی متیل متاکریلات خالص در گستره مدول بالا قرار دارد. رفتار مدول سه گروه به خوبی با مورفولوژی و ظاهر نمونه های IPN ارتباط دارد. گروه مدول پایین شامل نمونه های الاستومری است که در آن فاز پلی یورتان پیوسته است، گروه مدول متوسط شامل نمونه های لاستیکی است که در آن فازها در فرایند معکوس قرار دارند و گروه دارای مدول بالا شامل نمونه ای شیشه ای است که در آن پلی متیل متاکریلات فاز پیوسته است. نتایج تنش-کرنش IPN ها نشان داد که مقاومت کرنش و مدول یانگ IPN ها، با افزایش محتوی متیل متاکریلات افزایش در حالیکه ازدیاد طول تا نقطه شکست کاهش یافت. احتمالاً پلی متیل متاکریلات باعث افزایش برهم کنش زنجیرهای پلیمری در تشکیل IPN و افزایش مقاومت پلیمر شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده، IPN ۲۵/۷۵ در مقابل آزمایش های فیزیکی از شرایط بهتری نسبت به دو IPN دیگر برخوردار است و عملکرد آن در برابر آزمون های مکانیکی متوسط بوده است.



شکل ۲: نمودار تنش - کرنش IPN با نسبت های مختلف در دمای ۲۵ °C

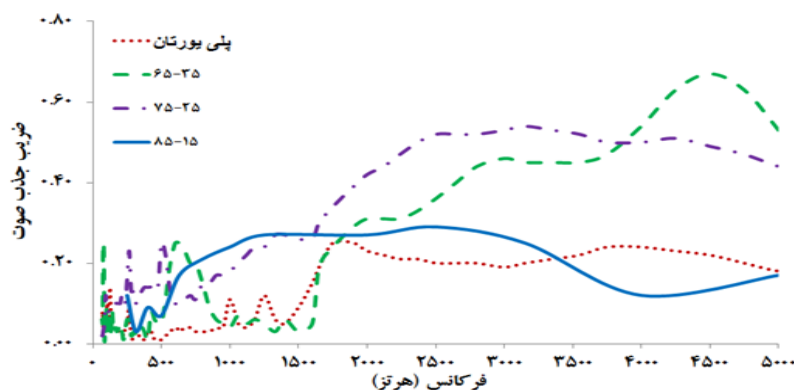


شکل ۳: دستگاه امپدانس تیوب دو میکروفونی

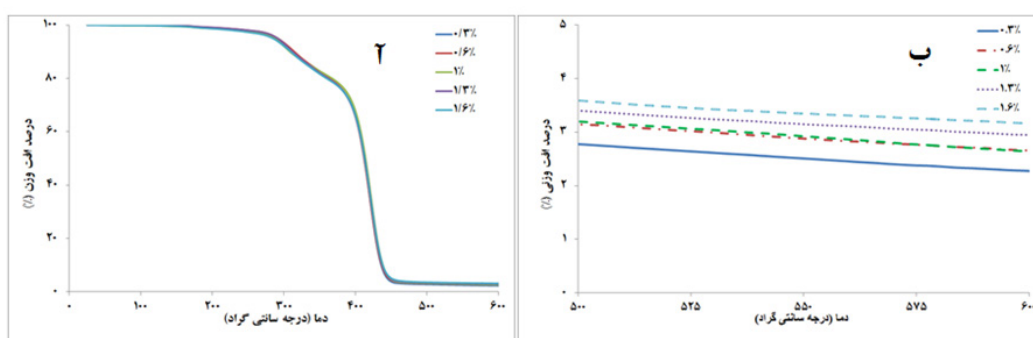
دی اکسید کربن است. مرحله دوم تجزیه در گستره دمایی ۳۸۰ تا ۴۶۷ درجه سانتی گراد با افت جرمی ۹۹ درصد اتفاق افتاد. این مرحله از تجزیه مربوط به بخش سخت PU می باشد. در این مرحله افت جرمی به علت آزاد شدن HCN، نیتریل های کربن آروماتیک و اترها می باشد. در دمای ۴۷۰ درجه بالای ۹۹ درصد از پلی یورتان تجزیه شد. به نظر می رسد مرحله تجزیه PMMA بصورت دو مرحله ای باشد. مرحله اول تخریب PMMA تقریباً در دمای ۲۴۰ درجه شروع و در دمای ۳۳۰ درجه حدود ۳۸ درصد تخریب می شود. تخریب دوم بین دمای ۳۳۰ تا ۴۵۵ درجه سانتی گراد رخ داد که ۹۹/۶ درصد از ترکیب PMMA از بین می رود و بطور کامل تخریب می شود. با توجه به شکل ۵، وجود نانو رس در ساختار فوم باعث افزایش مقاومت حرارتی می گردد.

۳ (۵) آنالیز دینامیکی مکانیکی (DMA)

در حالت فشاری با فرکانس ۱ هرتز و نرخ افزایش دمای ۵ درجه بر دقیقه در محدوده دمایی تعیین شده برای مطالعه رفتار حرارتی و انتقال های موجود در نمونه ها استفاده شد. توانایی الاستومرها در جذب انرژی آکوستیکی و مکانیکی توسط خواص ویسکو الاستیک دینامیکی نشان داده شد. مورفولوژی نیمه سازگار الاستومرها و انتقال شیشه ای گسترده، رفتار مناسبی در کاربرد جذب صوت



شکل ۴: طیف فرکانسی ضریب جذب صوت برای PU و IPN با نسبت های مختلف اجزا



شکل ۵: نمودار گرموزن سنجی فوم ۷۵-۲۵ با درصد های مختلف نانورس در محدوده ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد (ا-دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد، ب-دمای ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد)

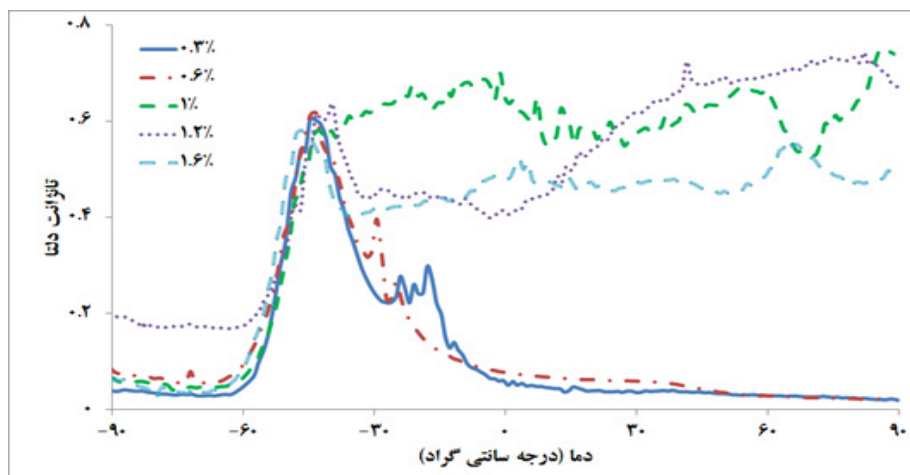
رزونانس به سمت فرکانس های پایین تغییر پیدا می کند. علت این افزایش مربوط به افزایش فضای سلولی در مسیر موج باشد. بیشینه مقدار ضریب جذب صوت در محدوده فرکانسی ۱۲۵۰ هرتز و به مقدار ۰/۴۳ برای IPN با نسبت ۲۵-۷۵ بدست آمد.

۳ (۴) خواص حرارتی

با استفاده از آزمون خواص مکانیکی و آزمون جذب صوت این نتیجه حاصل شد که نسبت ۷۵ به ۲۵ پلی یورتان-پلی متیل متاکریلات بیشینه خواص جذبی و مکانی را داراست. در این بخش اثر نانو رس بر فوم مورد ارزیابی قرار می گیرد. برای ارزیابی تاثیر نانو رس بر IPN خواص حرارتی نمونه ها بررسی شد. سرعت گرمادهی برابر ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه بود و دما آزمون از دمای محیط تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد، در اتمسفر نیتروژن افزایش یافت که در شکل ۵ نشان داده شده است. درجه در هم آمیختگی شبکه پلی یورتان و پلی متیل متاکریلات نقش مهمی را در افزایش پایداری حرارتی دارد تجزیه گرمایی دو مرحله ای PU دو مرحله ای پلی یورتان ممکن است به علت حضور بخش های سخت و نرم در ساختار آن باشد. اولین مرحله تجزیه در گستره دمایی ۲۷۰ تا ۳۹۰ درجه سانتی گراد با افت جرمی تقریبی ۲۱ درصد اتفاق افتاد. افت جرمی در این مرحله به علت بخش نرم PU و عمده پیرولیز پلیمر،

پیوسته به فاز پخش شده تبدیل و باعث افزایش سفتی در خواص مکانیکی می شود. در IPN حالت بالقوه ای از واکنش پذیری بین الکترون های آروماتیک PU و الکترون های جانبی گروه استر در PMMA وجود دارد. چنین برهم کنشی که مستقل از روش تهیه می باشد؛ اختلاط اجزاء IPN را میسر می کند که می تواند بر رفتار گرمایی و مکانیکی دینامیکی اثر بگذارد. شبکه های پلیمری در هم نفوذ کرده، نواحی با مورفولوژی ناهمگن را ایجاد می کنند که در کاهش و میرا کردن امواج آکوستیکی موثر می باشند. شکل ۵ خواص میرایی IPN سنتزی را با نسبت از ۷۵ درصد پلی یورتان و ۲۵ درصد پلی متیل متاکریلات با درصدهای مختلف نانو رس در فرکانس ۱ هرتز نشان می دهد. حرکت داخلی و گستردگی انتقال برای اجزاء پلیمری و ایجاد ساختار نیمه امتزاج پذیر نشان از تشکیل سیستم IPN می دهد. علت کاهش در مقدار $Tan \delta$ ، پلیمر شیشه ای سازگار یعنی پلی متیل متاکریلات می باشد که از حرکت بخشی از زنجیر توسط عامل شبکه ای ساز ممانعت کرده و باعث کاهش در مقدار پیک $Tan \delta$ شده است. زمانی که محتوی پلی یورتان در IPN افزایش می یابد مقدار Tg افزایش می یابد. علت آن می تواند به خاطر پیوسته بودن فاز پلی یورتان یا رسیدن به سطح کافی جهت تاثیر گذاشتن بر روی Tg باشد. تغییر Tg به سمت دماهای بالاتر نشان از نفوذپذیری فازها در سیستم IPN می باشد. در حقیقت ارتفاع یکسان برای $Tan \delta$ می تواند نشانه از پیوستگی فازی بین دو پلیمر در حالت فوم باشد. می توان نتیجه گرفت که با تشکیل ترکیب IPN، دمای انتقال شیشه ای افزایش پیدا می کند و گستره دمایی میرایی (گستره دمایی با $Tan \delta > 0.3$) پهن تر می شود، در نتیجه خواص میرایی IPN بهبود می یابد. نمودار $Tan \delta$ برای فوم پلی یورتان- پلی متیل متاکریلات نشان داد که فوم با میزان یک درصد نانو رس، از مقدار $Tan \delta$ بالایی در گستره دمایی محیطی برخوردار است که می تواند نشانه ای

می باشد. آنالیز دینامیکی مکانیکی روش مفیدی برای انتخاب مواد برای جذب انرژی و میرایی می باشد. موادی که فاکتور افت گسترده و بالایی داشته باشند می توانند به عنوان مواد میراکننده استفاده شوند. $Tan \delta$ نسبت اتلاف انرژی بصورت گرما به بیشینه انرژی ذخیره شده در نمونه می باشد که بصورت نسبتی از مدول افت (E'') بر مدول ذخیره سازی (E') تعریف می شود. پیک مجزا و باریک فاکتور افت ($Tan \delta$) نشان دهنده امتزاج پذیری بالا و دو پیک جدا از هم و واضح با مقدار $Tan \delta$ کمتر برهمکنش کمتر نشان از جدایی فازی بزرگ دارد. همچنین دو پیک با یک ارتفاع یکسان برای $Tan \delta$ ، می تواند دلیلی بر پیوستگی فازی یا فاز معکوس باشد. معمولاً گستره دمایی با $Tan \delta > 0.3$ به عنوان یک استاندارد جهت ارزیابی ظرفیت میرایی استفاده می شود. مقایسه طیف پلی یورتان و پلی متیل متاکریلات خالص با IPN های سنتزی، مورفولوژی نیمه امتزاج پذیری را از طریق گستردگی $Tan \delta$ و وجود دو پیک انتقال نشان داد. همچنین در خصوص دمای Tg به دلیل حضور بخش PMMA بعنوان فاز سخت، Tg به سمت دماهای بالاتر شیفست پیدا می کند. با افزایش مقدار PMMA در ترکیب، مواد از حالت انعطاف پذیری به حالت سختی سوق داده شده در نتیجه مدول مواد بیشتر می شود. همچنین با افزایش مقدار PMMA در IPN ها اتلاف انرژی بیشتری رخ می دهد. با افزایش مقدار PMMA، مقاومت پلیمر افزایش پیدا کرده باعث افزایش اتصالات زنجیرهای پلیمری در تشکیل IPN شده باشد. با افزایش مقدار متیل متاکریلات (MMA)، مورفولوژی IPN تغییراتی پیدا می کند. از جمله ساختار شبکه ای بین بخش نرم پلی یورتان و مونومر متیل متاکریلات شکل می گیرد و پیوندهای هیدروژنی بین گروه $NH-$ از پلی یورتان و گروه $C=O$ در پلی متیل متاکریلات افزایش می یابد. همچنین زمانی که مقدار متیل متاکریلات افزایش می یابد؛ تبدیل فازی رخ داده و بخشی از IPN از فاز



شکل ۶: نمودار $Tan \delta$ فوم های تهیه با نسبت های مختلف نانورس

عبارتی پایداری حرارتی نمونه‌ها افزایش یافت. این افزایش پایداری حرارتی در اثر افزودن نانو ذرات دارای دو علت عمده می‌باشد.

۱- صفحات سیلیکاتی نانورس همانند یک سپر فدا شونده عمل می‌کنند و روی سطح نمونه یک مانع فیزیکی ایجاد می‌نمایند که منجر به افزایش دمای تخریب حرارتی نمونه‌ها می‌گردد.

۲- صفحات نانورس که در توده نمونه به صورت زیگ‌زاگ قرار گرفته‌اند باعث می‌شوند تا خروج گازهای ناشی از تخریب نمونه به تعویق بیفتد و این گازها در دمای بالاتری از توده نمونه‌ها خارج شوند.

افزایش خاک رس سبب افزایش سختی و مدول نمونه‌ها فوم نیز می‌شود. دلیل این امر ناشی از پخش نانو خاک رس در ماتریس پلیمری و محصور شدن مولکول‌های پلیمر در داخل لایه‌های سیلیکاتی در تمام سطح نانو کامپوزیت است. بنابراین زنجیرها فرصتی برای حرکت نداشته و بدین ترتیب مدول افزایش می‌یابد. زمانی که نانو رس به IPN اضافه می‌شود اصطکاک اضافی بین نانو رس و زنجیرهای پلیمر، همچنین اصطکاک بین خود ذرات نانو رس باعث افزایش نرخ اتلاف انرژی می‌شود. نانو رس دارای نسبت سطح بالایی است که اصطکاک داخلی و نرخ اتلاف انرژی در کامپوزیت‌ها را افزایش می‌دهد. بنابراین خواص میرایی IPN با وجود ذرات نانو افزایش می‌یابد. پس می‌توان نتیجه گرفت با تشکیل فوم IPN، میرایی موثر افزایش، در نتیجه مواد کامپوزیتی جدید با خواص میرایی صوتی بهتر تشکیل می‌شود. همچنین با تغییر نسبت اجزای پلیمری و اضافه شدن نانو خاک رس به ترکیب، موادی با قابلیت جذب صوتی و میرایی برای حل مشکل آلودگی صوتی تهیه کرد.

از میرایی خوبی جهت کاربردهای صدا و ارتعاش برخوردار باشد. همچنین میرایی (گستره دمایی با $\tan\delta > 0.3$) برای گستره دمایی ۳۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل مورفولوژی پیوسته و نفوذپذیری بهتر می‌باشد.

۴) نتیجه گیری

صدا و ارتعاش یکی از خطرهای محیطی جهان امروز است و مواجهه شغلی با صدا سلامت بسیاری از کارکنان را تهدید می‌کند، به طوری که سروصدا یکی از رایج‌ترین و شایع‌ترین عوامل زیان‌آور محیط کار در دنیا محسوب می‌شود. یکی از روش‌های کاهش صوت و ارتعاش استفاده از مواد میرا کننده است. مواد با میرایی خوب، ظرفیت میرایی بالایی در گستره دمایی و فرکانسی مورد نظر دارند. همچنین مقاومت مکانیکی بالا و پایداری حرارتی مناسب نیز از ویژگی‌های این مواد است. خواص نامطلوب پلی‌یورتان خالص، جذب انرژی مکانیکی در گستره باریک فرکانسی، مقاومت مکانیکی کم و مقاومت گرمایی ضعیف می‌تواند از طریق تهیه شبکه‌های پلیمری در هم نفوذ کرده IPN بهبود یابد. تهیه جاذب‌های صوتی بر پایه ترکیبات پلیمری از PU و PMMA به صورت شبکه‌های پلیمری در هم نفوذ کرده تهیه و پارامترهای موثر بر تشکیل آن نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. اثر نسبت اجزا پلیمری و میزان نانو رس بر خواص میرایی، مورفولوژی و صوتی پرداخته شد و بهینه گردید. بدین منظور ابتدا پیش پلیمرهای یورتانی و آکریلاتی تهیه گردید و سپس برای بررسی اثر ترکیب درصد اجزا بر خواص فیزیکی و مکانیکی، نمونه‌های IPN با نسبت‌های متفاوت ۳۵-۶۵، ۲۵-۷۵، ۱۵-۸۵ تهیه گردید و با نمونه‌های خالص PU و PMMA مقایسه شد. مشخص گردید که نمونه فوم با نسبت ۷۵/۲۵ به علت نفوذ مناسب زنجیرهای هر دو پلیمر، افزایش سازگاری اجزا و کاهش نقص‌های موجود در هر یک از اجزای خالص، سطح مناسب، بهترین خواص مکانیکی و میرایی صوتی را داراست. در ادامه به منظور مطالعه اثر نانو رس از نمونه‌های که نسبت اجزا برابر ۲۵-۷۵ از نسبت‌های مختلف نانو رس استفاده شد. در بررسی خواص صوتی و میرایی نمونه‌های نانوکامپوزیت دیده شد که با افزایش نانورس به سیستم IPN خواص میرایی و صوتی افزایش می‌یابد، به طوری که این افزایش در ۱ درصد نانورس به دلیل مورفولوژی مناسب و میزان نانورس بهینه به بیشینه مقدار خود می‌رسد و علاوه بر آن به دلیل سازگاری اجباری در اثر حضور صفحات نانورس و برقرار پیوندهای هیدروژنی مورفولوژی سطح شکست منافذ سلول باز بیشتری مشاهده گردید. با افزودن نانورس به فوم، دمای تخریب افزایش پیدا کرد و به

M. R. Acoustical, damping and thermal properties of polyurethane/poly (methyl methacrylate)-based semi-interpenetrating polymer network foams. *Plas. Rub. Comp.*, 221-231, 2018.

۵ مراجع

- [1] Flory PJ. The Structure and Properties of Polymeric Materials. STANFORD UNIV CALIF DEPT OF CHEMISTRY, 1977.
- [2] LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied clay science*, 15(1-2):11-29, 1999.
- [3] Huelck V, Thomas D, Sperling L. Interpenetrating polymer networks of poly (ethyl acrylate) and poly (styrene co-methyl methacrylate). I. Morphology via electron microscopy. *Macromolecules*, 5(4):340-347, 1972.
- [4] Kim S, Klempner D, Frisch K, Frisch H. Polyurethane interpenetrating polymer networks. 3. Viscoelastic properties of polyurethane-poly (methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks. *Macromolecules*, 10(6):1187-91, 1977.
- [5] Kohlhoff D, Ohshima M. Open cell microcellular foams of polylactic acid (PLA)-based blends with semi-interpenetrating polymer networks. *Macromol. Mater. Eng.*, 296(8):770-777, 2011.
- [6] Ting R, Capps RN, Klempner D. Acoustical properties of some interpenetrating network polymers. In: Corsaro RD, Sperling LH, editors. *Sound and vibration damping with polymers*. ACS Symposium Series. Washington (DC): ACS Publications, p. 366-381, 1990.
- [7] Merlin DL, Sivasankar B. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer networks using biocompatible polyurethane and acrylamide monomer. *Eur. Polym. J.* 45(1):165-170, 2009.
- [8] Lee JH, Kim SC. Synthesis and thermal properties of polyurethane, poly (butyl methacrylate), and poly (methylmethacrylate) multi-component IPN's. *Polym. J.* 1984;16(6):453-459, 1984.
- [9] Jajam K, Bird SA, Auad ML, et al. Tensile, fracture and impact behavior of transparent interpenetrating polymer networks with polyurethane-poly (methyl methacrylate). *Polym. Test.* 32(5):889-900, 2013.
- [10] Bird S. Interpenetrating polymer networks with polyurethane and methacrylate-based polymers. Auburn: Auburn University; 2013.
- [11] Jia Q, Zheng M, Shen R, et al. Synthesis, characterization and properties of organoclay-modified polyurethane/epoxy interpenetrating polymer network nanocomposites. *Polym. Int.* 55(3):257-264, 2006.
- [12] Tsai MH, Huang S-L, Chang P-H, et al. Properties and pervaporation separation of hydroxyl-terminated polybutadiene-based polyurethane/poly (methyl methacrylate) interpenetrating networks membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 106(6):4277-4286, 2007.
- [13] Chen Q, Ge H, Chen D, et al. Investigation on damping behavior and morphology of polyurethane/polymethacrylates and polyacrylates interpenetrating polymer networks. *J. Appl. Polym. Sci.* 54 (9):1191-1197, 1994.
- [14] Moradi, G., Nassiri, P., Ershad-Langroudi, A., & Monazzam,