

## تهیه نانوکامپوزیت پلی یورتانی فوم سخت سوپر پارامغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PUF}$ به روش درجا و مطالعه خواص حرارتی و مغناطیسی آن

میر محمد علوی نیکجه<sup>۱\*</sup> و محمد امین فرهمند نژاد<sup>۲</sup>

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)

۲- گروه نانو تکنولوژی، پژوهشکده مهندسی سازمان فضایی ایران

دریافت: اسفند ۱۳۸۹، بازنگری: اسفند ۱۳۸۹، پذیرش: فروردین ۱۳۹۰

**چکیده:** در این تحقیق نانوکامپوزیت پلی یورتانی فوم سخت سوپر پارامغناطیسی به روش درجا سنتز شد. برای سنتز این نانوکامپوزیت، نانوذرات هسته-پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  با روش سل-ژل و با پیش ماده تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) سنتز شدند و با آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مشخصه یابی شدند. فاز کریستالی مورد نظر در هسته‌ی مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) و نانوذرات هسته-پوسته به روش آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) تایید شد. نانوذرات هسته-پوسته با درصدهای ۱ تا ۳، به زمینه پلی یورتانی اضافه شدند. خواص حرارتی و مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده به ترتیب با روش‌های آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و آنالیز خواص مغناطیسی (VSM) مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها حاکی از این بود که اضافه شدن نانوذرات هسته-پوسته تا ۲ درصد سبب بهبود خواص حرارتی فوم‌های سخت پلی یورتانی می‌شود و افزایش این درصد تا ۳، بهبود قابل توجهی را سبب نمی‌شود. آنالیز خواص مغناطیسی نشان داد، نانوکامپوزیت سنتز شده خواص سوپر پارامغناطیسی و اندکی خواص فرومغناطیسی از خود نشان داد که قابلیت کاربرد در حوزه‌های مختلفی را داراست.

**کلمات کلیدی:** نانو کامپوزیت‌های فرومغناطیس، فوم‌های سخت پلی یورتان، فرایند سل-ژل، اکسید آهن

### مقدمه

بخشی در کاهش خاصیت مغناطیسی این ترکیب باعث افزایش پایداری گرمایی، بهبود مقاومت در مقابل اسیدها و نیز جلوگیری از تغییرات فازی این ترکیب می‌شود. با توجه به کاربردهای منحصر به فرد فوم‌های سخت پلی یورتان به ویژه به دلیل داشتن ضریب انتقال حرارتی بسیار پایین، از این دسته از فوم‌ها در عایق کاری سامانه‌های گرمایی و سرمایی، خطوط انتقال نفت و گاز، مبل و دکوراسیون منازل و مراکز تجاری استفاده می‌شود. با به کار گیری ذرات اکسید آهن در تهیه فوم‌های پلی یورتانی میتوان از خصلت

ماتریس پلی یورتان حاوی ذرات مغناطیسی در ابعاد نانو باعث پیدایش کاربردهای ویژه این دسته از نانو کامپوزیت‌ها شده است. نانو ذرات مغناطیسی تهیه شده به روش هسته- پوسته به دلیل ایجاد پیوندهای کوالانسی با زنجیره پلیمری به ویژه پیوندهای هیدروژنی باعث تشکیل نانو کامپوزیت هایی با کارایی بالا و ویژگی‌های مغناطیسی می‌شوند. از طرف دیگر بهبود ساختار نانو ذرات اکسید آهن با استفاده از دی اکسید سیلیسیم بدون اثر

پواز، درصد آب ۲،۳ و عدد هیدروکسیل  $430 \pm 20$  و متیلن دی فنیلن دی ایزوسیانات، MDI (با نام تجاری Suprasec 5005 به صورت مایع قهوه‌ای تیره با ویسکوزیته ۲۲۰ سانتی پواز در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد).

سایز و مورفولوژی نانو ذرات مگنتیت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM, Hitachi, SE4160) مورد ارزیابی قرار گرفت. شناسایی پوشش سیلیکایی حول نانو ذرات مگنتیت به وسیله طیف سنخ مادون قرمز (FTIR, Bruker, Tensor 27) به دست آمد. سایز و مورفولوژی نانو ذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  با دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Philips, CM120) ساخت کشور هلند با ولتاژ شتاب دهنده ۱۲۰ Kv بدست آمد. نمونه نانو ذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  به وسیله حمام التراسونیک در آب پراکنده شد و سپس بر روی یک شبکه‌ی مسی و به منظور تهیه تصویر TEM چکانده شد. شناسایی فاز و ساختار کریستالی نانو ذرات مگنتیت و نانو ذرات هسته-پوسته به وسیله آنالیز پراش پرتو ایکس و با دستگاه (X-Ray diffractometer, Philips, PW 1800) مجهز به لامپ مس با تابش ویژه  $(K\alpha: 1.5418 \text{ \AA})$  تولید شده در ۴۰ Kv و ۳۰ mA انجام شد. آنالیز وزن سنجی حرارتی با دستگاه (Perkin-Elmer, Pyris Diamond TG/DTA) در جو نیتروژن و در محدوده دمای اتاق تا دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ افزایش دمای  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  انجام شد. آنالیزهای خواص مغناطیسی با دستگاه (VSM) -ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر- کاشان) به دست آمد.

#### سنتز نانوذرات $Fe_3O_4$

نانوذرات  $Fe_3O_4$  به روش هم رسوبی و با پیش ماده‌های کلریدهای آهن II, III با نسبت (۲:۱ mol/mol) سنتز شدند. ابتدا محلولی به حجم یک لیتر از نمک  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (۱۵ میلی مول) و نمک  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (۷/۵ میلی مول) در یک بشر تهیه شد. محلول تا دمای  $90^\circ\text{C}$  گرم شد و پس از آن گاز  $N_2$  به منظور خارج کردن اکسیژن محلول و جلوگیری از فرایندهای اکسایش به مدت ۳۰ دقیقه در محلول دمیده شد. پس از آن محلول آمونیاک (۳۰ میلی لیتر) به صورت قطره-قطره افزوده شد تا pH در گستره ۹ تا ۱۰ ثابت بماند. قطره-قطره افزودن آمونیاک سبب کاهش قطر و توزیع اندازه نانوذرات می شود. سپس محلول به مدت ۶ ساعت به وسیله همزن مکانیکی

دوگانه عایق بودن و مغناطیس بودن این دسته از نانو ذرات به طور یک جا بهره جست [۵-۱]. از جمله مزایای قرار گرفتن پوشش  $SiO_2$  حول نانوذرات  $Fe_3O_4$  می توان به ماندگاری ساختار بلوری این نانوساختارها در دماهای بالا اشاره کرد. نانو ذرات بدون پوشش  $SiO_2$  با قرار گرفتن در معرض دماهای بالا (حدود ۲۰۰ درجه سانتیگراد) به دلیل تبدیل  $Fe_3O_4$  به  $Fe_2O_4$  متحمل تغییر فاز و در نهایت تغییر ساختار شده و ساختار بلوری مورد نظر را حفظ نمی کنند، درحالی که با قرار گرفتن پوشش  $SiO_2$  حول این نانوذرات، مقاومت ترکیب بالا رفته و همچنان ساختار بلوری خود را تا دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد حفظ می کنند که این حفظ ساختار بلوری به نوبه‌ی خود سهم به سزایی در ویژگی‌ها نهایی کامپوزیت‌های تهیه شده با این اکسید ایفا می کند. مطالعات نشان می دهد که استفاده از این روش و به کار گیری این نانو ذرات در ماتریس‌های پلیمری باعث پیدایش کاربردهای تحقیقاتی و فنی گسترده پلیمرهای تهیه شده گردیده است [۶، ۷]. همچنین بررسی‌های دقیق نشان داد که گزارش حاضر نخستین گزارش در تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی یورتانی مغناطیس بوده و می تواند در مواردی نظیر تهیه فوم‌های قابل اتصال به فلزات، دکوراسیون منازل و مراکز تجاری و نیز در تولید قطعات صنعتی و اتصال آن‌ها به فلزات بدون به کارگیری چسب و عوامل پیوندی مورد استفاده قرار گیرد. در ادامه پژوهش‌های خود در زمینه تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی یورتانی با ویژگی‌های کاربردی، در این پژوهش بر آن شدیم تا برای اولین بار اقدام به تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی اورتانی مغناطیسی نموده و برخی ویژگی آن‌ها را مورد مطالعه قرار دهیم [۸-۱۰].

#### بخش تجربی

کلرید آهن (II) چهار آبه ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , 99.7%)، کلرید آهن (III) شش آبه ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , 99.0%)، محلول آمونیاک ( $NH_3 \cdot H_2O$ , 25%)، اتانول ( $C_2H_5OH$  99.7%)، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS, 98%) و سیتریک اسید همگی از شرکت مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. پلی ال و ایزوسیانات استفاده شده در این تحقیق از شرکت Hantsmann و با مشخصات زیر تهیه گردیدند: پلی اتر پلی ال (با نام تجاری DaltoFoam TA به صورت مایع ویسکوز زرد کم رنگ، ویسکوزیته ۵۲۶۰ سانتی

مقادیر ۰٫۳ و ۰٫۲، ۰٫۱ گرم از  $Fe_3O_4@SiO_2$  برای سنتز نمونه های حاوی ۱-۳٪  $Fe_3O_4@SiO_2$  به آن افزوده شد. به منظور پخش یکنواخت این نانوساختارها در پلی ال از تراسونیک به مدت ۴ دقیقه استفاده شد. پس از اطمینان از پخش این نانوذرات در پلی ال، جزء ایزوسیانات (۱۲ گرم) به محتویات لیوان افزوده شد و تا رسیدن به نقطه کرم شدن با یک همزن چوبی همزده شده و تشکیل فوم در مدت ۲ دقیقه کامل شد. فومهای تشکیل شده پس از سپری شدن ۲۴ ساعت و اطمینان از پخت کامل مورد ارزیابی قرار گرفته و مشخصات فیزیک و شیمیایی آن ها بررسی شد.

### نتیجه ها و بحث

بررسی ریخت شناسی نانو ذرات  $Fe_3O_4$  به وسیله *FE-SEM* و *TEM*

بررسی ریخت شناسی و اندازه نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده نشان می دهد که متوسط اندازه قطر ذرات ۶۰-۵۰ نانومتر بوده و توزیع اندازه آن ها وسیع نیست. همچنین عدم تجمع ذرات، که یکی از معیارهای عملکرد مناسب ذرات نانو است، در این نانو ساختارها مشاهده نشد، که نشان دهنده سنتز موفق آن ها است (شکل ۱). در شکل ۲ تصاویر TEM نانو ساختارهای  $Fe_3O_4@SiO_2$  نشان داده شده است. همانطور که در تصاویر مشاهده می شود پوشش  $SiO_2$  حول نانوذرات قطری حدود ۳۵ نانومتر و نانوساختارها سازی در حدود ۱۱۰-۱۰۰ نانومتر دارند. همچنین همانطوری که در تصاویر مشاهده می شود نانوساختارها هیچ گونه تجمع ندارند. نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن به طور مستقیم با سیلیکا اتصال

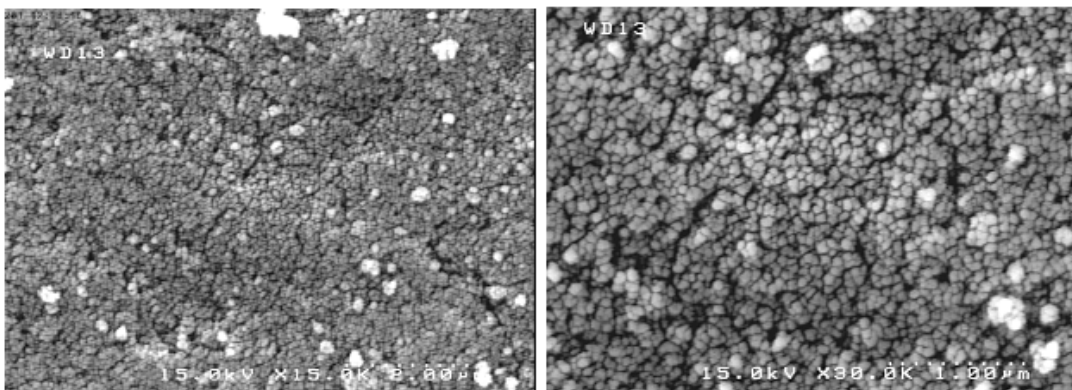
همزده شد. رسوب ایجاد شده ۲ مرتبه با آب مقطر شسته شد. به منظور عمل آوری نانوذرات، به رسوب به دست آمده سیتریک اسید (۵۰۰ میلی مول اسید ۰٫۲ مولار) افزوده شد و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام تراسونیک قرار داده شد تا پراکنش آن کامل شود. نانو ذرات سنتز شده با استفاده از فیلتراسیون از اسید اضافی جدا شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $40^\circ C$  در آن خشک شدند. نانوذرات به دست آمده رنگ مشکی داشتند و به وسیله مگنت جذب می شدند.

### سنتز نانو ساختارهای $Fe_3O_4@SiO_2$

نانوساختارهای  $Fe_3O_4@SiO_2$  با تکنیک سل-ژل و به روش اشتوبر سنتز شد. نانوذرات  $Fe_3O_4$  تهیه شده در بخش قبلی (۰٫۱ گرم) آب مقطر (۱۰۰ میلی لیتر) و اتانول (۵۰۰ میلی لیتر) به مدت ۱۵ دقیقه در حمام تراسونیک پراکنده شد. سپس محلول آمونیاک (۱۲ میلی لیتر) و تترا اتیل اورتوسیلیکات (۱/۵۴ گرم) به آن افزوده و به مدت ۵ ساعت و با استفاده از همزن مکانیکی همزده شد. نانو ذرات تهیه شده به روش سل-ژل با استفاده از دستگاه سانتریفوژ و با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه از محلول جدا شده و پس از شستشو با آب مقطر (۲ × ۱۰۰) به مدت ۲۴ ساعت و دمای  $40^\circ C$  در آن خشک و شناسایی شدند.

### سنتز نانو کامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2/Polyurethane$

فوم های سخت پلی یورتانی با درصد های ۱-۳٪ از نانوساختار  $Fe_3O_4@SiO_2$  به ترتیب زیر سنتز شد. ابتدا ۱۰ گرم از پلی ال سیستم شده و تجاری درون یک لیوان کاغذی توزین شده و



شکل ۱ تصاویر FE\_SEM نانوذرات  $Fe_3O_4$  سنتز شده به روش هم رسوبی

ارتعاشی خمشی Fe-O در  $585 \text{ cm}^{-1}$  و مد ارتعاشی کششی O-H در  $2923 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. در طیف FT-IR مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  مد ارتعاشی خمشی Fe-O ضعیف شده و همچنین مد ارتعاشی کششی O-H ناپدید شده است. همچنین در این طیف مدهای ارتعاشی کششی نامتقارن و کششی متقارن Si-O-Si به ترتیب در  $1096 \text{ cm}^{-1}$  و  $801 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. همچنین مد ارتعاشی خمشی Si-O-Si در  $470 \text{ cm}^{-1}$  و مد ارتعاشی کششی متقارن Si-O در  $953 \text{ cm}^{-1}$  و همچنین باند Si-O-Fe در  $578 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است.

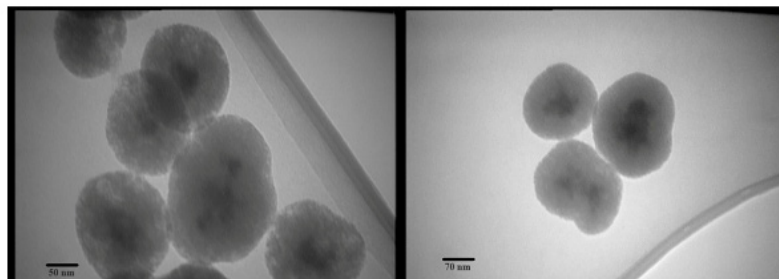
الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و نانوساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$

شناسایی فاز یکی از مهمترین کاربردهای روش XRD است. بدین منظور ابتدا الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه به دست آمد و سپس داده‌ها با استانداردهای شناخته شده برای تعیین فاز نمونه مقایسه شد. شکل ۴، الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD) نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و نانوساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  را نشان می‌دهد. مقایسه الگوی تفرق به دست آمده برای نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و مقایسه آن با استانداردها حاکی از متبلور شدن فاز cubic spinel برای نانوذرات است. همان‌طور که در الگوی تفرق برای نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  مشاهده می‌شود هیچ گونه پیک اضافی که ناشی از وجود فاز دیگری در نمونه باشد مشاهده نشد. شکل ۴ به وضوح نشان می‌دهد که الگوی تفرق اشعه X برای نانو ساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  شبیه نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است به بیان دیگر ساختار بلور نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پس از قرار گرفتن پوشش  $\text{SiO}_2$  حول آن دست‌خوش تغییر نشده است. همچنین از شکل ۴ استنباط می‌شود که پوشش  $\text{SiO}_2$  حول نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  آمورف بوده و بلوری نیست.

ایجاد شده و این پیوند باعث تشکیل پوسته اکسید سیلیسیم در اطراف ذرات اکسید آهن می‌شود. فرایندی که باعث تشکیل هسته/پوسته می‌شود از طریق آبکافت یک پیش ماده سل-ژل کامل می‌شود. به دلیل اینکه سطح اکسید آهن دارای تمایل شدیدی به سیلیس است به هیچ واسطی برای چسبیدن سیلیکا به نانو ذرات آهن احتیاج نیست. رشد پوشش سیلیکاتی بر نانوذرات اکسید آهن شامل واکنش هیدرولیز کاتالیز-بازی TEOS و در پی آن فشردگی سیلیکا بر سطح هسته‌های اکسید آهن است. اگر چه چندین پارامتر را (از قبیل زمان رشد ساختار هسته/پوسته و غلظت آمونیاک یا آب) می‌توان برای کنترل ضخامت پوشش سیلیکاتی حول نانو ذرات کنترل کرد ولی راه آسان تر و تکرارپذیر تر برای کنترل ضخامت پوشش، تغییر غلظت پیش ماده تترا اتیل اورتو سیلیکات است. تجمع میان نانو ذرات اکسید آهن قبل و در حین فرایند پوشش دهی سبب به دام افتادن دو یا چند هسته در یک پوشش سیلیکایی می‌شود. کاهش در شمار ساختارهای دو یا چند هسته ای و افزایش در تعداد ساختارهای تک هسته ای را می‌توان با پخش بختر نانوذرات قبل از پوشش دهی با التراسونیک میسر کرد.

شناسایی نانوساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  با FT-IR

برای مطالعه دقیق تر ساختار نانو ذرات مغناطیسی تهیه شده به روش هسته/پوسته، از روش اسپکتروسکوپی مادون قرمز نیز استفاده شد. طیف FT-IR نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و نانوساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  در شکل ۳ آورده شده است. در این تصویر باندهای  $3426 \text{ cm}^{-1}$  و  $1632 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به مدهای ارتعاشی کششی و خمشی H-O-H آب جذب سطحی شده روی نمونه اختصاص دارند. در طیف FT-IR مربوط به نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، مد



شکل ۲ تصاویر TEM از نانوساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  تهیه شده به روش سل-ژل

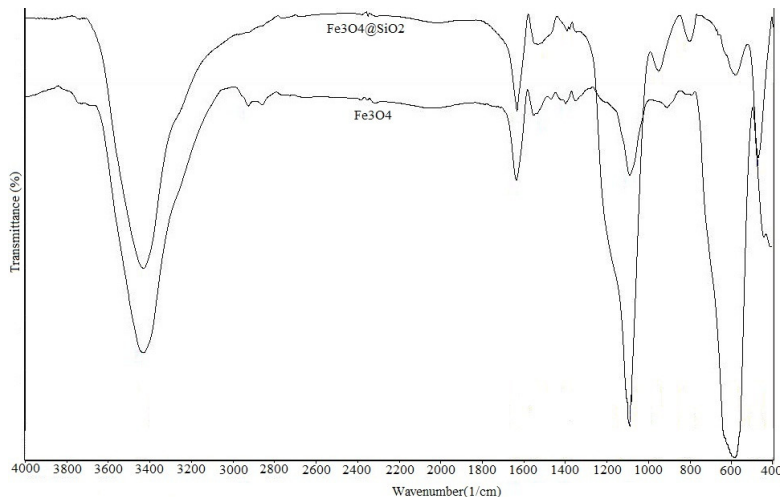
هیدروکسیل پلی ال میباشد که گرم شدن ظرف در حین پخش نانوذرات هسته-پوسته  $Fe_3O_4@SiO_2$  در پیش ماده پلی الی دلیلی بر این مدعاست. با افزایش محتوای نانو ذرات در ماتریس پلیمری، مقدار تشکیل ماده قیری (Char Formation) افزایش می یابد. میزان ماده ی قیری باقیمانده پس از آنالیز در نمونه شاهد، نمونه ی با ۱ درصد، ۲ درصد و ۳ درصد از  $Fe_3O_4@SiO_2$  به ترتیب ۲۱،۵، ۲۲،۵، ۲۷ و ۲۷،۲ درصد از وزن اولیه نانو کامپوزیت بوده. بنابراین درصد بهینه برای میزان  $Fe_3O_4@SiO_2$  در نانو کامپوزیت نهایی ۲ درصد در نظر گرفته شد، زیرا افزایش این میزان تا ۳ درصد افزایش قابل توجهی در میزان ماده قیری و پایداری نهایی نانو کامپوزیت بر جای نگذاشت. درصدهای بالاتر از ۳ درصد نیز تهیه شد ولی به دلیل ایجاد اختلال در فرمولاسیون فوم پلی یورتان از جمله اختلال در بالا آمدن و عمل آوری فوم

#### طیف ATR-FTIR نانو کامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2/PU$

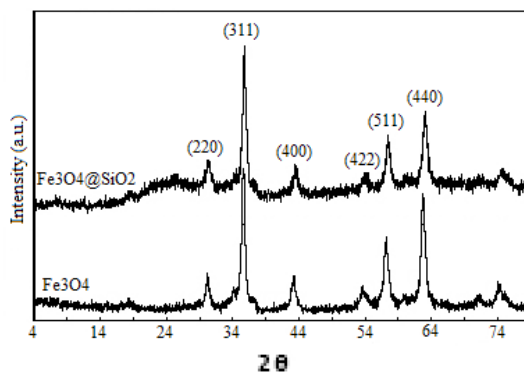
طیف ATR-FTIR برای فوم پلی یورتان و نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@SiO_2/PU$  در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به طیفهای مادون قرمز نانو کامپوزیت های بر پایه پلی یورتان به طور موفقیت آمیزی تهیه شده اند.

#### بررسی مقاومت گرمایی نانو کامپوزیت ها

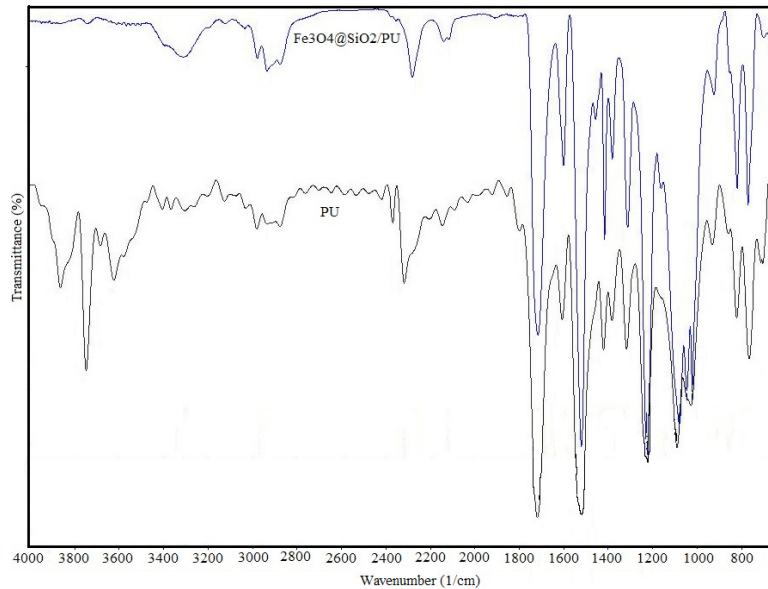
شکل شماره ۶ گراف تجزیه حرارتی تفاضلی نانو کامپوزیت های تهیه شده را نشان می دهد. با توجه به ترموگرام، با افزایش مقدار نانو ذره مقاومت حرارتی نانو کامپوزیت ها افزایش یافته و به همان میزان نیز باقیمانده کربن آن ها روند صعودی نشان می دهد. افزایش مقاومت حرارتی با افزایش مقدار نانو ذره به دلیل ایجاد پیوندها بین گروه های هیدروکسیل  $Fe_3O_4@SiO_2$  و گروه



شکل ۳ تصویر FT-IR نانوذرات  $Fe_3O_4$  و نانو ذرات ساختارهای  $Fe_3O_4@SiO_2$



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات  $Fe_3O_4$  و نانو ساختارهای  $Fe_3O_4@SiO_2$



شکل ۵ طیف FT-IR نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@SiO_2/PU$

مورد بررسی و آنالیز قرار نگرفت.

مغناطیسی اشباع بیشتر است.

منحنی‌های خواص مغناطیسی برای نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@SiO_2-PU$  رفتار سوپر پارامغناطیسی و اندکی فرومغناطیسی را نشان می‌دهد. میزان نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  در این نمونه نانوکامپوزیت ۱,۳۵ درصد است که میزان خاصیت مغناطیسی اشباع برای این نانوکامپوزیت  $0.36 \text{ emu/g}$  برآورد می‌شود که با توجه به عدد بدست آمده ( $0.34 \text{ emu/g}$ ) نشان می‌دهد که راندمان جایگیری نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  در زمینه پلی یورتانی در حدود ۹۴,۴۴% است. (جدول ۱ و شکل ۷)

آنالیز مغناطیسی سنجی (*VSM*)

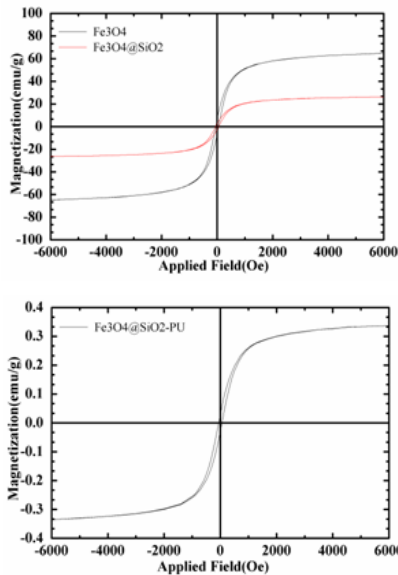
تغییرات خواص مغناطیسی نانو ذرات  $Fe_3O_4$ ،  $Fe_3O_4@SiO_2$  و نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@SiO_2-PU$  با تغییر میدان مغناطیسی اعمال شده در دمای اطاق در شکل ذیل آورده شده است. پارامترهای مغناطیسی استخراج شده از منحنی‌ها، از جمله خاصیت مغناطیسی اشباع ( $M_s$ )، میزان پسماند یا پایداری مغناطیسی ( $M_r$ ) و نیروی خنثی کننده یا برگشت دهنده قهری ( $H_p$ ) در جدول ۱ آورده شده‌اند. ظاهر منحنی‌های مغناطیسی برای  $Fe_3O_4@SiO_2$  و  $Fe_3O_4$  نشان می‌دهد که آن‌ها دارای خواص سوپرپارامغناطیسی (به دلیل مقادیر  $M_r$  کوچک) و نیز اندکی خواص فرومغناطیسی هستند (به دلیل وجود حلقه هیستریزس باریک) و همانطور که در منحنی‌ها نشان داده شده است میزان قرار گرفتن پوشش سیلیکایی حول نانوذرات  $Fe_3O_4$  سبب کاهش خواص مغناطیسی آن شده است به طوری که میزان خاصیت مغناطیسی اشباع برای  $Fe_3O_4$  از  $65.76 \text{ emu/g}$  به  $26.67 \text{ emu/g}$  کاهش یافته است و این کاهش به ضخامت پوشش سیلیکایی حول نانوذرات  $Fe_3O_4$  وابسته است به گونه‌ای که هر چه این پوشش سیلیکایی ضخیم‌تر باشد این کاهش در میزان خاصیت

### نتیجه گیری

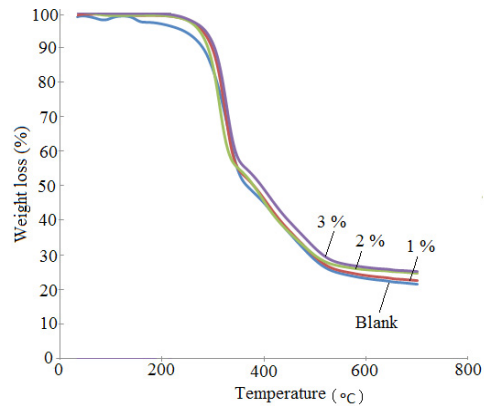
با استفاده از فرایند سل-ژل سطح نانوذرات مگنتیت سوپرپارامغناطیس ( $Fe_3O_4$ ) توسط نانو سیلیکا بهبود یافته و این ذرات در تهیه نانوکامپوزیتهای فوم سخت پلی یورتان مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفتند. مقاومت حرارتی ایده ال نمونه‌ها بدلیل ظرفیت گرمایی بالای نانو ذرات هسته-پوسته بوده و برهمکنش بین ماتریس پلیمری و گروه‌های هیدروکسیل سطح نانو ذرات است که باعث عملکرد مناسب حرارتی آن شده است به طوری که نمونه کامپوزیتهای تهیه شده از خواص حرارتی خوبی نسبت به نمونه‌ی شاهد برخوردار بوده است. با

جدول ۱ پارامترهای مغناطیسی برای نانو ذرات  $Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4@SiO_2$ -PU و نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@SiO_2$

Sample	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)	$M_s$ (emu/g)
$Fe_3O_4$	۵۷,۲۲	۶,۸۹	۶۵,۷۶
$Fe_3O_4@SiO_2$	۵۷,۱۲	۲,۵۶	۲۶,۶۷
$Fe_3O_4@SiO_2$ -PU	۵۵,۷۰	۰,۰۳۲	۰,۳۴



شکل ۷ منحنی ویژگی های مغناطیسی برای نانو ذرات  $Fe_3O_4$ ،  $Fe_3O_4@SiO_2$  و نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@SiO_2$ -PU در دمای اتاق



شکل ۶ ترموگرام تجزیه حرارتی تفاضلی نمونه شاهد و نانو کامپوزیت های

نانو کامپوزیت های مغناطیسی با خواص منحصر به فرد را باز می کند.

### تقدیر و تشکر

با توجه به این که انجام این طرح تحقیقاتی با حمایت مالی و معنوی دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) و با استفاده از اعتبار تحقیقاتی صورت گرفته است، لذا به دلیل این حمایت از دانشگاه مذکور تقدیر و تشکر ویژه به عمل می آید.

افزایش مقدار نانو ذره به میزان ۲ درصد ویژگی های حرارتی و نیز باقیمانده کربن بهبود یافته و این میزان به عنوان مقدار بهینه در سنتز نانو کامپوزیت انتخاب شد. سنتز نانو کامپوزیت پلی یورتانی فوم سخت سوپر پارامغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2$ -PU به روش درجا روشی آسان برای سنتز نانو کامپوزیت های مغناطیسی با خواص حرارتی و مغناطیسی ایده آل است. همچنین پوشش سیلیکایی حول نانوذرات مگنتیت قابلیت اتصال با عوامل جفت شونده را دارد که این امر در پیچیده ای به سوی سنتز

### مراجع

- [1] Guo, Z., Park, S., Hahn, H. T., Wei, S., Moldovan, M., Karki, A. B. and Young, D. P.; J. Appl. Phys; 101, 511-513, 2007.
- [2] Lattuada, M. and Hatton, T. A.; Langmuir; 23, 2158-2168, 2007.
- [3] Zhang, L., He, R. and Gu, H. C.; Appl. Surf. Sc.; 253, 2611-2617, 2006.
- [4] Roca, A. G., Morales, M. P., O'Grady, K. and Serna, C. J.; Nanotech.; 17, 2783-2788, 2006.
- [5] Cornell, R. M. and Schwertmann, U.; The Iron Oxides, VCH, Weinheim-NY, 1996.
- [6] Alma, C. H., Dario, B. B., Oliverio, S. R. F., Ronald, F. Z.; Mater. Sci. Forum.; 644, 29-32, 2010.
- [7] Guyomar, D., Matei, D. F., Guiffard, B., Belouadah, Q. Le, R.; Mater. Lett.; 63, 611-613, 2009.
- [8] Alavi Nikje, M. M., Mazaheri Tehrani, Z., Bagheri Gharmarudi, A.; Polym. Plast. Tech. Eng.; 48, 891-896, 2009.
- [9] Alavi Nikje, M. M., Mazaheri Tehrani, Z., Des. Monom. Polym.; 13, 249-260, 2010.
- [10] Alavi Nikje, M. M., Bagheri Gharmarudi, A.; Adv. Compos. Mater.; 20, 79-81, 2011.

## One Shot Method for Preparation of Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ / PU Rigid Foams Nanocomposites and Thermal and Magnetic Properties Studies

M. M. Alavi Nikje<sup>1,\*</sup> and M. A. Farahmand Nejad<sup>2</sup>

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

2- Nanotechnology Laboratories, Iran Space Technology Institute, Tehran, Iran.

Received: March 2011, Revised: March 2011, Accepted: April 2011

**Abstract:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  incorporated as a supermagnetic nanoparticle into Polyurethane rigid foams in order to preparation of new corresponded magnetic nanocomposite foams via one-shot method. The core-shell structured nanoparticles were prepared by sol-gel method and characterized by TEM, XRD as well as FTIR techniques. Magnetic nanoparticles were used up to 3 % in the foam formulations and the samples prepared successfully. Thermal properties of nanocomposites studied and the results showed superior properties in comparison with unfilled foams. Magnetic properties of prepared foams showed improvements in magnetic properties by applying 2% of prepared nanoparticles.

**Keywords:** Magnetic nanocomposites, Polyurethane rigid foams, Iron oxide, Sol-gel process