

تهیه و بررسی ویژگی پلی آمید / نانوچندسازهای رنگی حاوی گروه آزو تقویت شده با نانوذرات منیزیم هیدروکسید

محسن حاجی بیگی*^۱ و سعید شفیعی نوید^۲

^۱ گروه شیمی آلی و پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران
^۲ گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانوچندسازهای رنگی حاوی گروه عاملی آزو با زمینه پلی آمیدی (PA) تقویت شده با نانوذرات اصلاح سطح شده منیزیم هیدروکسید تهیه شدند و ساختار و ویژگی آنها مورد بررسی قرار گرفت. PA با واکنش بسپارش مستقیم^۱ تهیه شد و ساختار آن توسط روش‌های اسپکتروسکوپی فروسرخ تبدیل فوریه^۲ (FTIR) و رزونانس مغناطیسی هسته^۳ (NMR) تایید شد. بررسی آزمون حالیت نشان داد، پلی آمید تهیه شده در حلالهای آپروتیک قطبی مانند دی متیل فرمامید (DMF) در دمای محیط محلول است. نانوذرات منیزیم هیدروکسید اصلاح شده (MMH) طی دو مرحله شامل واکنش هم رسوبی^۴ و سپس، اصلاح سطح^۵ در حضور دی اسید آزو تهیه و ساختار آن با FTIR و الگوی پراش پرتو ایکس^۶ تایید شد. نانوچندسازها (PAN) به روش محلول و قالب ریزی^۷ توسط پلی آمید و درصدهای متفاوت^۸ در MMH در DMF تهیه شدند. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو X و میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدان^۹ (FE EM) توزیع یکنواخت مناسبی از نانوذرات را در زمینه PA نشان داد. رفتار گرمایی PA و PAN توسط روش‌های آنالیز وزن سنجی حرارتی^۹ (TGA) در اتمسفر نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج TGA، نانوذرات منیزیم هیدروکسید اصلاح شده با ترکیب آلی اثر مثبتی در بهبود ویژگی گرمایی پلی آمید داشته است. با افزایش ۸ درصد وزنی از نانوذرات اصلاح شده به پلی آمید، دمای ۵ و ۱۰ درصد تخریب وزنی بسپار ۳۰ درجه سانتی گراد افزایش نشان داد.

واژگان کلیدی: پلی آمید، نانوچندساز، منیزیم هیدروکسید، مقاومت گرمایی.

*mhajibeygi@khu.ac.ir

¹ Direct polycondensation

² Fourier transform infrared spectroscopy

³ Nuclear magnetic resonance spectroscopy

⁴ Co-precipitation

⁵ Surface modification

⁶ X-ray powder diffraction

⁷ Casting

⁸ Field emission-Scanning electron microscope

⁹ Thermogravimetric analysis

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۳۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۲۳

در سال‌های گذشته استفاده از بسپارهای آروماتیک به دلیل کاربردهای فراوانی که در صنعت دارند، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بسپارهای رنگی آزو که به عنوان بسپارهای دارای گروه آزو (-N=N-) در زنجیر اصلی یا فرعی به عنوان گروه رنگ-ساز نیز شناخته می‌شوند، ویژگی نوری منحصر به فردی دارند. این دسته از بسپارها، کاربردهای فراوانی در ویژگی نوری غیر خطی [۱]، کریستال مایع [۲] و حتی در ذخیره اطلاعات نوری و سوئیچ‌ها [۳] دارند. بسپارهای دارای گروه آزو یا به اختصار، آزو بسپارها، می‌توانند با دریافت تابش مرئی و فرابنفش در طول موج مناسب در زمینه انتقال جرم در مقیاس میکرون نیز کاربردی باشند [۴، ۵]. بسپارهای دارای گروه آزو معمولاً دارای مقاومت مکانیکی مطلوب و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) بالایی هستند [۶]. استفاده از گروه آزو در زنجیر بسپارها می‌تواند به پایداری آن‌ها کمک قابل توجهی کرده و کاربردهای زیادی را بر این این بسپارها در مهندسی بسپار فراهم می‌سازد [۷].

پلی‌آمیدهای آروماتیک (آرامیدها) دسته‌ای از بسپارهای با کارایی بالا هستند که پایداری مکانیکی و شیمیایی بالا و اشتعال پذیری کم دارند. به دلیل این ویژگی‌های منحصر به فرد، پلی‌آمیدها به ویژه برای مواد مصرفی در دماهای بالا، کاربرد دارند [۸]. از دیگر کاربردهای آن‌ها می‌توان به استفاده در ساخت مصنوعات پلاستیکی، چرخ‌دنده‌ها [۹] و تولید لاستیک و تایر [۱۰] نیز اشاره کرد. همچنین، در پژوهش اخیر از آن‌ها در تهیه غشاهای بسپاری با هدف جذب گاز بهره گرفته شده است [۱۱]. با همه ویژگی‌های منحصر به فرد ذکر شده، به دلیل حضور حلقه‌های صلب آروماتیک در آرامیدها، حلالیت آنها در حلالهای آلی کاهش می‌یابد که این مورد یکی از نواقص اصلی آرامیدهاست [۱۲].

پلی‌آمیدهای آروماتیک به دلیل حلالیت پایین در اکثر حلال‌های آلی و نقاط ذوب بالای آن‌ها، با محدودیت در کاربرد روبرو هستند. یکی از راه‌کارها برای حل این مشکلات، افزودن بخش‌های انعطاف پذیر مانند گروه‌های اتری به ساختار بسپار است. وجود پیوند اتری ویژگی مکانیکی این بسپارها را بهبود می‌بخشد، اما باید این نکته را در نظر داشت که طولانی شدن زنجیرهای آلکیل می‌تواند اثرات نامطلوبی بر پایداری حرارتی و

همچنین، حلالیت آن‌ها داشته باشد. افزودن بر این پیوند اتری در ساختار پلی‌آمیدها به فرایند شکل‌پذیری کمک شایانی می‌کند. از طرفی، عموماً گروه‌های عاملی که موجب افزایش حلالیت پلی‌آمیدها می‌شوند، مقاومت گرمایی را کاهش خواهند داد. برای غلبه کردن به این نقص، می‌توان از اثر مثبت نانوذرات استفاده و نانوچندسازه‌های بسپاری را تهیه کرد [۱۳]. نانوچندسازه‌های بسپاری به دلیل ساختارها و ویژگی ویژه مانند حرارتی [۱۴]، مکانیکی [۱۵]، مغناطیسی [۱۶] و نوری [۱۷] به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانوچندسازه‌های بسپاری ویژگی ترکیبی از بسپار (انعطاف‌پذیری و شکل‌پذیری) و پرکننده‌های معدنی (پایداری حرارتی بالا، مقاومت، سختی و ضریب شکست بالا) را نشان می‌دهند [۱۸-۲۰]. همچنین، این مواد کاربردهای بالقوه‌ای در زمینه‌های متفاوت پژوهشی مانند تقویت کننده‌های رزین و پلاستیک [۲۱]، کاتالیزورها [۲۲]، پوشش‌دهی [۲۳]، الکترونیک [۲۴]، زیست‌فناوری [۲۵] و خالص سازی آب دارند [۲۶].

نانوذرات یا تقویت کننده‌های معدنی دارای مساحت سطح بالایی هستند اما کلوخه‌شدن می‌تواند بر عملکرد و پایداری آن‌ها تاثیر منفی بگذارد. برای کاهش فرایند کلوخه شدن، تبدیل نانومواد به نانوچندسازه‌ها یکی از موثرترین راه‌کارها است [۲۷]. مقادیر ناچیزی از تقویت کننده‌های معدنی، باعث بهبود پایداری حرارتی و تاخیراندازی در شعله‌ور شدن بسپارها و حتی انعطاف‌پذیری بیشتر در مقایسه با بسپار خالص (بسپار بدون حضور نانو ذره) می‌شود [۲۸]. خاک رس، هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای [۲۹] و منیزیم هیدروکسید [۳۰] از افزودنی‌های تقویت کننده به شمار می‌روند. از این میان، منیزیم هیدروکسید ($Mg(OH)_2$) به دلیل روش تهیه آسان، هزینه پایین و سمی نبودن گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان تقویت کننده است [۳۱]. این نانوذره در فرایند بهبود ویژگی حرارتی، با تبدیل شدن به اکسید منیزیم آب را در چرخه‌ی هیدروکسیل‌زدایی خارج می‌کند و این امر منجر به کاهش دمای منطقه‌ای احتراق، حرارت تولید شده و افت وزن می‌شود [۳۲].

در این مطالعه، پلی‌آمید دارای اتصالات اتری و گروه عاملی آزو با روش فسفریله کردن (یامازاکی-هیگاشی) [۳۳] تهیه شد. از طرفی نانوذرات منیزیم هیدروکسید توسط یک دی اسید حاوی

۲-۴- سنتز دی اسید آزو (DAA)

۱/۵ گرم (۰/۹۴ میلی مول) از مونو اسید آزو و ۰/۱ گرم (۰/۴۷ میلی مول) ۱،۴-دی برمو بوتان در حضور کربنات پتاسیم به عنوان باز، در حلال دی متیل فرمامید به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. پس از این مدت و خنک شدن ظرف واکنش، مخلوط نارنجی رنگ درون ۱۰۰ میلی لیتر آب و یخ ریخته و پس از ۱ ساعت هم خوردن، رسوب حاصل، صاف شد. به منظور خالص سازی بیشتر، فراورده به دست آمده چندین مرتبه با اتانول و آب شست و شو داده شد. دی اسید آزو با نقطه ذوب 281°C - 280°C و بازده ۹۰٪ به دست آمد.

۲-۵- سنتز پلی آمید (PA)

۰/۵ گرم (۰/۹۲۹ میلی مول) از ترکیب دی اسید آزو، ۰/۱۷ گرم (۰/۹۲۹ میلی مول) بنزیدین، ۰/۱ گرم CaCl_2 ، ۰/۲ میلی لیتر پیریدین (Py)، ۰/۳ میلی لیتر تری فنیل فسفیت (TPP) و ۵ میلی لیتر از حلال N-متیل پیرولیدون (NMP) در یک بالون ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی و تحت اتمسفر نیتروژن ریخته شد و به مدت ۱۲ ساعت بازروانی شد. پس از این مدت و خنک شدن بالن، محلول گرانونی بسیار به آرامی درون یک بشر حاوی ۵۰ میلی لیتر متانول ریخته شد. راندمان PA، ۹۴ درصد محاسبه شد.

۲-۶- تهیه نانوذرات Mg(OH)_2 (MDH) و نانوذرات اصلاح شده (MMH)

به منظور تهیه MDH، مقدار ۱ گرم از منیزیم نیترات شش آبه در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. ۱۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید طی زمان ۳۰ دقیقه و به صورت قطره قطره به محلول بالا که در حمام فراصوت قرار داشت، افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۱۰ ساعت برای تشکیل رسوب بدون حرکت قرار داده شد و پس از آن با استفاده از سانتریفیوژ و چندین بار شست و شو با آب، رسوب سفید MDH به دست آمد [۳۴]. فرایند اصلاح نانوذرات با دی اسید آزو به صورت زیر انجام شد.

۰/۵ گرم MDH و ۲۰ میلی لیتر اتانول داخل یک بالون ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و به مدت یک ساعت به شدت مخلوط شد. در همین

گروه عاملی آزو اصلاح سطح شد. در ادامه، اثر نانوذرات منیزیم هیدروکسید اصلاح شده روی ویژگی گرمایی پلی آمید مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

در این طرح پژوهشی، ۴-آمینو بنزوئیک اسید، فنل، ۱،۴-دی برومو بوتان، بنزیدین، تری فنیل فسفیت، پیریدین، N-متیل-۲-پیرولیدون و منیزیم نیترات از شرکت مرک (Merck Chemicals) خریداری شد.

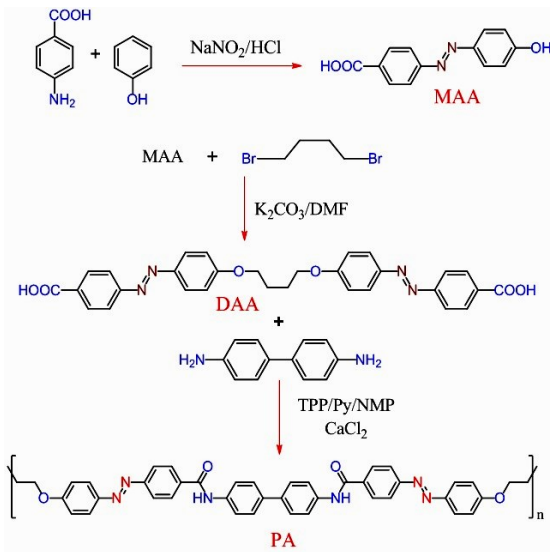
۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

طیفهای فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) توسط دستگاه Perkin-Elmer RXI گرفته شد. تغییرات باند جذبی در نمونه ها با تهیه قرص KBr و در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ بررسی شد. الگوی پراش پرتو X با بکارگیری پراش سنج Philips X-pert ساخت کشور هلند با استفاده از تابش Cu-K α و طول موج 154 nm بدست آمد. آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) توسط دستگاه Mettler TA4000 تحت اتمسفر نیتروژن با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بررسی شده است. نتایج میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدان (FE-SEM) توسط دستگاه Mira 3-XMU بدست آمد.

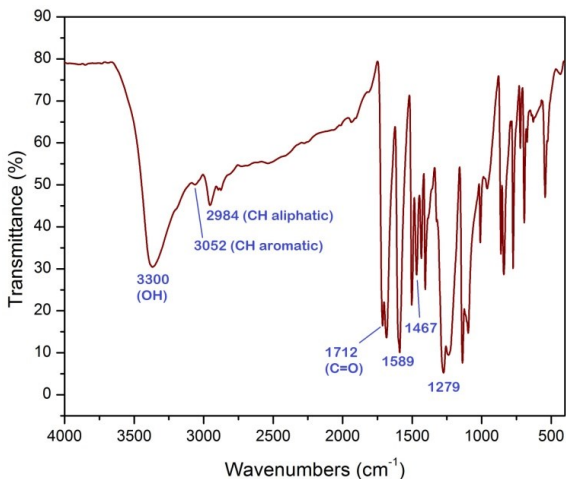
۲-۳- تهیه مونو اسید آزو (MAA)

ابتدا ۰/۵ گرم (۳/۶۴ میلی مول) از ۴-آمینوبنزوئیک اسید به همراه ۰/۲ گرم سدیم کربنات داخل ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و به آن ۰/۲۵ گرم سدیم نیتريت افزوده شد. این محلول به یک بشر دیگر که حاوی ۶ میلی لیتر اسید کلریدریک ۳۷ درصد و ۳۰ میلی لیتر یخ مقطر بود، افزوده شد تا نمک دی آزو حاصل شود. در یک بشر دیگر ۰/۳۴ گرم (۳/۶۴ میلی مول) از فنول با ۰/۵ گرم سدیم هیدروکسید در ۲۰ میلی لیتر آب حل شده و دمای آن با حمام یخ، در حدود صفر درجه سانتی گراد تنظیم شد. محلول نمک دی آزو به آرامی به محلول بالا اضافه شد تا مونو اسید آزو با رنگ نارنجی و بازده ۹۲٪ و به دست آید.

ساختار است. در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲)، هیدروژن گروه اسیدی در ناحیه حدود ۱۱ ppm به صورت یک پیام پهن وجود دارد. پیام‌های ظاهر شده در ۸/۲-۶/۸ ppm مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک و دو پیام سه تایی در ۴/۵ ppm و ۲ ppm مربوط به دو گروه متیلن هستند. در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (شکل ۳)، پیام موجود در ۱۶۶ ppm مربوط به کربن کربونیل گروه اسیدی است. همچنین، دو پیام مشاهده شده در ۶۵ ppm و ۲۶ ppm مربوط به کربن‌های گروه متیلن هستند.



طرح ۱: مسیر تهیه دی اسید آزو (DAA) و پلی آمید (PA)



شکل ۱: طیف FT-IR دی اسید آزو (DAA)

زمان، دوبار به مدت ۱۰ دقیقه تحت تابش امواج فراصوت نیز قرار گرفت. از طرفی، در یک بشر دیگر ۱/۵ گرم DAA در ۱۰ میلی-لیتر DMF حل و به سوسپانسیون MDH پژوهش افزوده شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه به شدت هم‌زده شد. چندین بار تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت. در پایان، مخلوط صاف شد و دوبار با محلول ۱:۱ اتانول و DMF و همچنین، دوبار با اتانول شستشو داده شد. نانوذرات اصلاح شده (MMH) در آن، تحت دمای ۶۰°C خشک شد.

۲-۷- تهیه نانوجندسازها (PAN)

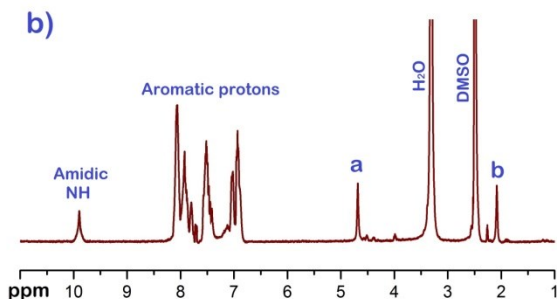
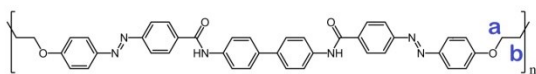
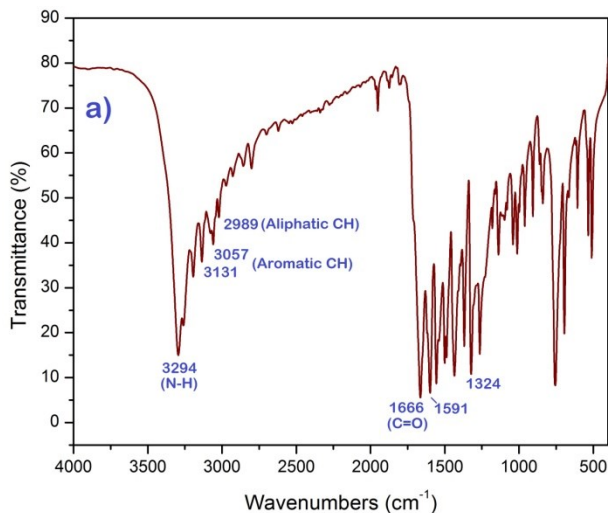
به مقدار مشخصی از محلول PA در حلال DMF، درصد‌های وزنی مناسبی (۲، ۵ و ۸ درصد) از MMH اضافه شد. سه نانوجندساز ۲ PAN، ۵ PAN و ۸ PAN تهیه شدند. برای مثال، به منظور تهیه ۵ PAN، مقدار ۰/۳۸ گرم از بسپارد ۵ میلی‌لیتر DMF حل شد. در یک ظرف دیگر ۰/۰۲ گرم از MMH با ۲ میلی‌لیتر DMF ترکیب شد و به محلول بالا افزوده شد. این ترکیب به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵°C تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت و پس از آن به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا از کلوخه شدن نانوذرات جلوگیری شود. به منظور تبخیر حلال، این مخلوط در آن و در دمای ۴۰°C قرار داده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- دی اسید آزو (DAA)

دی اسید آزو از یک واکنش جایگزینی هسته دوستی بین اسید آزو و ۱،۴-دی برومو بوتان حاصل شد (طرح ۱). ساختار آن با طیف‌سنجی FTIR، $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ تایید شد. طبق شکل ۱، نوارهای جذبی ظاهر شده در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل اسیدی است. نوارهای ظاهر شده در 2984 cm^{-1} و 3052 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی CH آلیفاتیک و حلقه هستند. همچنین نوار تیز مشاهده شده در 1712 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل اسیدی است. نوارهای جذبی ظاهر شده در 1589 cm^{-1} و 1467 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش پیوندهای دوگانه آروماتیک و گروه آزو موجود در ساختار هستند. نوار جذبی ظاهر شده در 1279 cm^{-1} مربوط به پیوند اتری موجود در

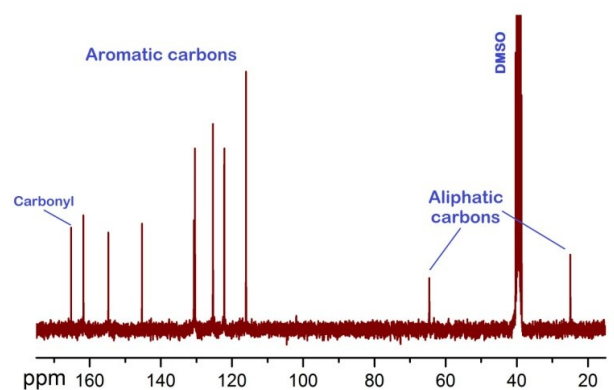
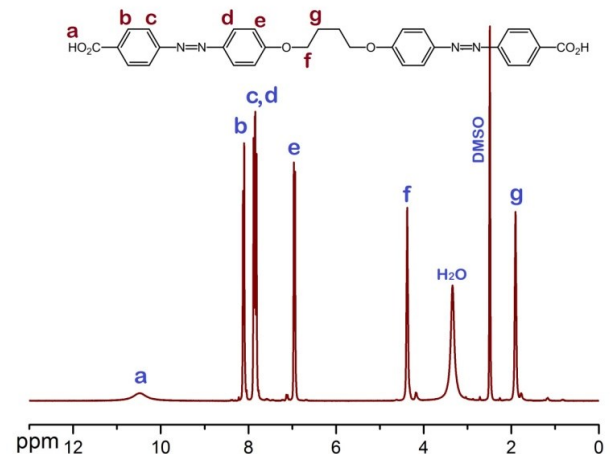
همچنین، حلالیت پلی آمید در حلالهای متداول آلی (۱/۰ گرم در یک میلی لیتر حلال) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پلی آمید در حلالهای آپروتیک قطبی مانند اتانول، متانول و آب نامحلول است ولی در حلالهای آپروتیک قطبی مانند دی متیل فرمامید، دی متیل سولفوکسید و N-متیل پیرولیدون در دمای آزمایشگاه کاملاً محلول است.



شکل ۳: (a) طیف FT-IR و (b) طیف $^1\text{H-NMR}$ دی اسید آزو (DAA)

۳-۳- تهیه نانوذرات MMH و نانوجندسازه‌های بسیاری PAN

منیزیم هیدروکسید، از هیدروکسیدهای فلزی پرکاربرد است که عموماً به عنوان افزودنی و بهبود ویژگی مطلوب بسیاری استفاده می‌شود. نانوذرات منیزیم هیدروکسید (MDH) عموماً به عنوان افزودنی به منظور بهبود مقاومت مکانیکی و حرارتی در مواد بسیاری استفاده می‌شود. به منظور ایجاد سازگاری حداکثری بین بستر بسیاری و نانوذره و همچنین، جلوگیری از کلوخه‌ای شدن و ایجاد پخش مناسب، سطح نانوذرات را با ترکیبات آلی متفاوت



شکل ۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (DAA)

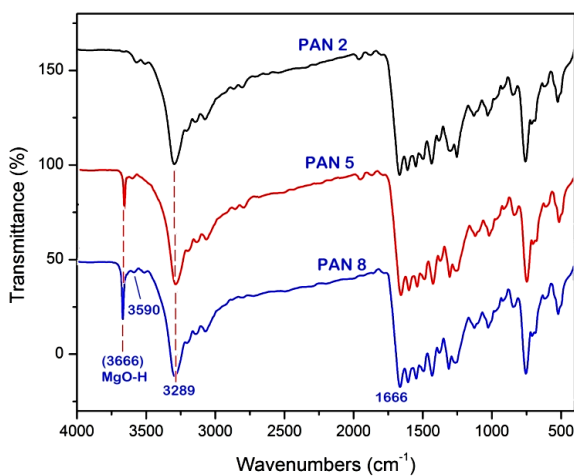
۳-۲- پلی آمید (PA)

این بسیار که مسیر تهیه و ساختار آن در طرح ۱ نشان داده شده است، به روش یاماژاکی و طی واکنش فسفوریله کردن، طی واکنش بسیاریزاسیون مستقیم و محلول تهیه شد. در طیف FT-IR پلی آمید (شکل ۳)، ارتعاش کششی پیوند NH گروه آمیدی بالاتر از 3200 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین، نوار جذبی ظاهر شده در 1660 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل آمید است. سایر نوارهای جذبی نیز با نوارهای جذبی ترکیب DAA همخوانی دارند. طیف $^1\text{H-NMR}$ پلی آمید در شکل ۳ ارائه شده است. پهن موجود در ناحیه ۱۰ ppm مربوط به پروتون گروه آمیدی است. پیام‌های مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک بسیار نیز در ناحیه ۶/۸-۸/۲ ppm و دو پیام سه تایی در ۴/۵ ppm و ۲/۰ ppm مربوط به هیدروژن‌های دو گروه متیلن هستند. نتایج بررسی‌های طیف‌سنجی با ساختار پیشنهادی با پلی آمید کاملاً مطابقت داشت.

طریق روشهای متفاوت شامل طیفسنجی فروسرخ، پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین، ویژگی گرمایی آنها بوسیله آزمون حرارتی TGA مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۴-۱- طیفسنجی فروسرخ

شکل ۴ طیفهای فروسرخ نانوجندسازهای ۲، ۵ و ۸ درصد را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، به دلیل درصد پایین افزودنی MMH در بستر پلی آمید، طیفهای حاصل از نانو چندسازها بسیار شبیه به پلی آمید خالص است. با افزایش درصد افزودنی به پلی آمید در نانو چندسازهای ۵ و ۸ درصد، شدت نوار جذبی مربوط به پیوند MgO-H در ناحیه 3666cm^{-1} افزایش یافته است. همچنین، نوار جذبی ظاهر شده در 1666cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل آمید در بستر بسیار است. سایر نوارهای جذبی نیز با نوارهای جذبی در پلی آمید خالص همخوانی دارند.

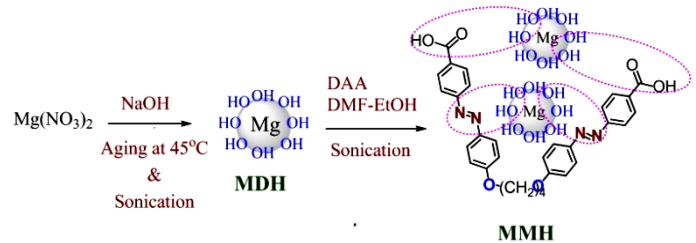


شکل ۴: طیفهای FT-IR نانوجندسازها

۳-۴-۲- الگوی پراش پرتو X

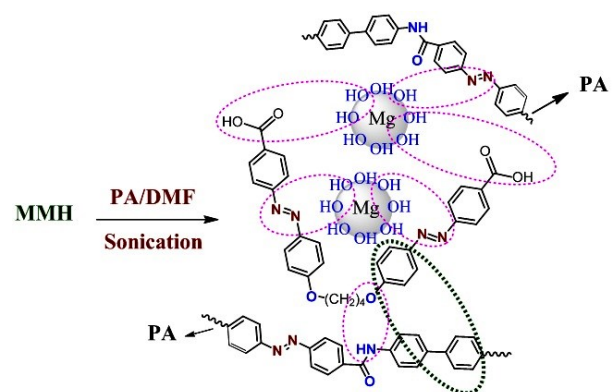
در شکل ۵، الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به MDH و MMH نشان داده شده است. در الگوی مربوط به MDH انعکاسهایی در $18/86$ ، $38/26$ ، $51/04$ ، $58/89$ و $62/28$ مشاهده می شود. از مقایسه این انعکاسها که به صفحات متفاوت موجود در نانوذره مربوط می شوند، با داده های موجود در مراجع مشخص می شود که نانوذره MDH یک ساختار بروسیت شش وجهی دارد. عدم وجود

اصلاح می کنند. فرایند تهیه نانوذره اصلاح شده (MMH) با دی اسید آزو، در طرح ۲ نشان داده شده است. طبق طرح ۲، گروه های عاملی متفاوت موجود در DAA با گروه های هیدروکسیل در سطح MDH، پیوندهای هیدروژنی برقرار کرده اند.



طرح ۲: تهیه و اصلاح سطح نانوذرات منیزیم هیدروکسید (MDH)

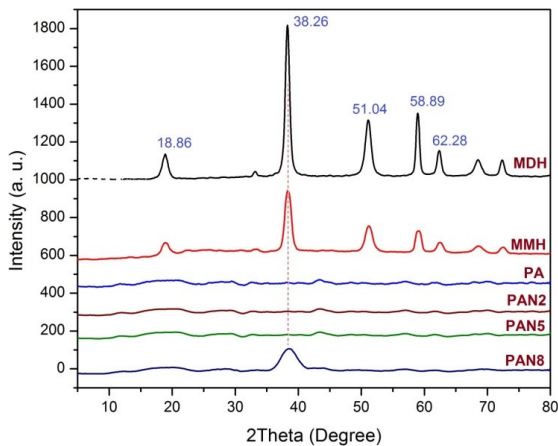
نانوجندسازهای جدید با درصدهای وزنی متفاوت (۲، ۵ و ۸ درصد وزنی از MMH)، در بستر پلی آمیدی، طبق روش هم زدن محلول در حلال DMF تهیه شدند. در طرح ۳ مسیر طرحواره تهیه نانوجندسازها و برهم کنش های موجود در آنها نشان داده شده است. طبق طرح ۳ افزون بر پیوندهای هیدروژنی بین MMH و دی اسید آزو، انباشتگی $\pi-\pi$ نیز بین حلقه های آروماتیک در بسیار و دی اسید در نانوذره وجود دارد که باعث پایداری بالایی می شود. از طرفی، اصلاح سطح نانو ذره با ترکیب آلی، موجب پخش مناسب آن و سازگاری در بستر بسیار می شود که نتایج آنالیزهای متفاوت همین موضوع را نشان داده است.



طرح ۳: مسیر تهیه نانوجندسازها و برهم کنش های موجود بین گروه های عاملی.

۳-۴-۳- بررسی ساختار و ویژگی

ساختار و ریخت شناسی مواد تهیه شده شامل نانوذرات خالص و اصلاح شده منیزیم هیدروکسید و همچنین، نانو چندسازها از



شکل ۵: الگوی پراش پرتو X مربوط به MDH، MMH، PA و نانوجندسازها

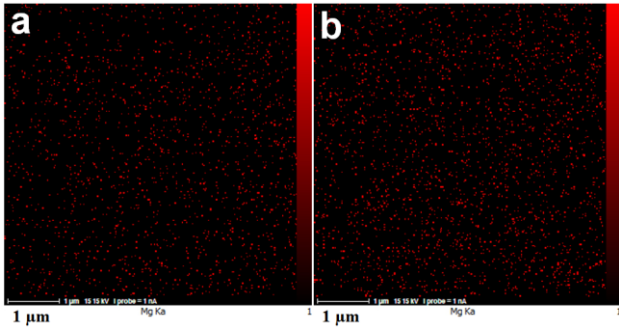
۳-۴-۳- ریخت شناسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM)

شکل ۶ تصاویر FE-SEM مربوط به MDH و MMH را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۵-ا نشان داده شده است، می‌توان مشاهده کرد که MDH یک ساختاری لایه لایه و پلاکت مانند دارد. پژوهش گذشته نشان می‌دهد که این ظاهر پلاکت مانند MDH بر پایداری حرارتی بسپارها و همچنین، ویژگی مقاومت در برابر شعله آن‌ها تأثیر دارد [۳۵]. در شکل ۵-ب که مربوط به نانوذره اصلاح شده است، ظاهر پلاکت مانند نانوذرات در حال محو شدن است و به سختی قابل شناسایی است که این حضور ترکیب آلی در بین نانوذرات را تایید می‌کند اما ساختار لایه لایه حفظ شده است.

همچنین، شکل ۷ تصاویر FE-SEM مربوط به بسپار و نانوجندسازها را نشان می‌دهد. تصاویر مربوط به پلی‌آمید ساختار کاملاً بی‌شکل را نشان می‌دهد که هیچ ریخت‌شناسی به خصوصی در آن وجود ندارد. تصاویر مربوط به نانوجندسازهای ۲ PAN و ۵ PAN در دو بزرگ‌نمایی متفاوت، نشان دهنده‌ی توزیع یکنواخت و مناسب نانوذرات در بستر بسپار است و افزون بر این ریخت-شناسی اولیه پلی‌آمید تغییری نکرده است و نانوذرات برهم‌کنش-های سطحی مناسبی با بستر بسپار ایجاد کرده‌اند. به طور خلاصه، هیچ اثری از کلوخه شدن نانوذرات در بستر بسپار مشاهده نمی‌شود. این توزیع مناسب احتمالاً به دلیل استفاده از امواج فراصوت برای پخش نانوذرات در بستر پلی‌آمید بوده است.

انعکاسهای مربوط به ناخالصی در این الگو، حاکی از آن است که این نانوذرات $Mg(OH)_2$ با خلوص بالا تهیه شده‌اند. بر اساس رابطه دبی-شرر اندازه کریستال در انعکاس $38/26$ درجه (مربوط به صفحه 101 شاخص میلر) در حدود 12 نانومتر محاسبه شد. همچنین همه انعکاسهای مربوط به MDH در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به MMH نیز مشاهده می‌شود. به دلیل حضور ترکیب اصلاحگر در بین نانوذرات MDH و برهم‌کنش‌های مناسب، شدت بلورینگی این نانوذرات کمتر شده است که این کاهش در الگوی پراش مربوط به MMH قابل مشاهده است. همچنین پهن شدگی در این الگو نشانگر این است که ذرات توسط ترکیب آلی اصلاح کننده از هم فاصله گرفته‌اند. ولی نکته جالب توجه آن است که با افزودن اصلاح کننده آلی، محل انعکاسها تغییری نکرده است که این نشان می‌دهد حضور اصلاح کننده آلی، موجب تخریب یا تغییر ساختار بلوری MDH نشده است.

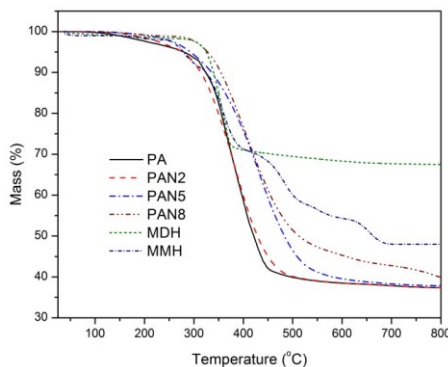
الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به پلی‌آمید خالص و نانوجندسازها نیز در شکل ۵ نشان داده شده است. در الگوی پراش پرتو ایکس پلی‌آمید انعکاس تیز و شاخصی مشاهده نشد. این امر نشان می‌دهد که این بسپار کاملاً دارای ساختار بی‌شکل بوده و در ساختار آن بلورینگی وجود ندارد. همچنین، عدم مشاهده پیک‌های مربوط به MDH در ساختار نانوجندسازهای ۲ و ۵ درصد گویای توزیع مناسب نانوذرات در بستر بسپار است. افزون بر این، مشاهده انعکاس شاخص مربوط به MDH به دلیل بالاتر رفتن درصد وزنی MMH در نانوجندساز ۸ درصد موجب ظهور یک انعکاس پهن در ناحیه $38/26$ درجه شده است. پهن شدگی این انعکاس گویای این مطلب است که نخست با بالا رفتن درصد افزودنی، نانو ذرات به هم نزدیکتر شده‌اند و از طرفی، در مقایسه با نانوذرات اصلاح شده فاصله بیشتری نسبت به هم دارند. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نانوجندسازها نشان دهنده پخش مناسب و سازگار شدن نانوذرات در بستر پلی‌آمید است.



شکل ۸: تصاویر نقشه پراکنده‌گی عناصر (MAP) مربوط به (a) PAN2 و (b) PAN5.

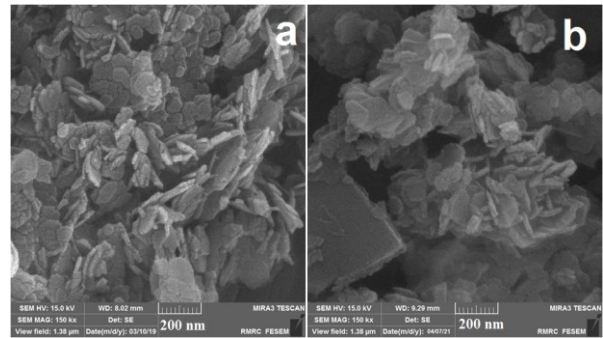
۳-۴-۴- بررسی ویژگی گرمایی

نمودارهای TGA نانوذرات اولیه و اصلاح شده در شکل ۹ آورده شده است. در منحنی TGA مربوط به MDH (رنگ سبز) فقط یک مرحله از دست دادن وزن در دمای 350°C مشاهده می‌شود که مربوط به هیدروکسیل زدایی منیزیم هیدروکسید و تغییر به ساختار اکسید منیزیم است. خاکستر باقی مانده مربوط به MDH در دمای 800°C ، 67% درصد بدست آمد. همچنین در منحنی TGA مربوط به MMH سه مرحله اصلی از دست دادن وزن در دمای 350°C ، 470°C و 650°C وجود دارد که تخریب اول مربوط به هیدروکسیل زدایی از منیزیم هیدروکسید و دو تخریب بعدی مربوط به ترکیب آلی موجود در ساختار است. مقدار خاکستر باقی مانده در دمای 800°C مربوط به MDH، 67% درصد است در حالی که برای MMH این عدد 48% درصد بدست آمد. این موضوع به دلیل تخریب ترکیب آلی در ساختار نانوذره و همچنین مقاومت حرارتی پایین‌تر آن نسبت به ترکیبات معدنی است. با توجه به خاکستر باقی مانده نانوذرات خالص و اصلاح شده، مقدار اصلاح سطح نانوذرات تقریباً 19% درصد است.

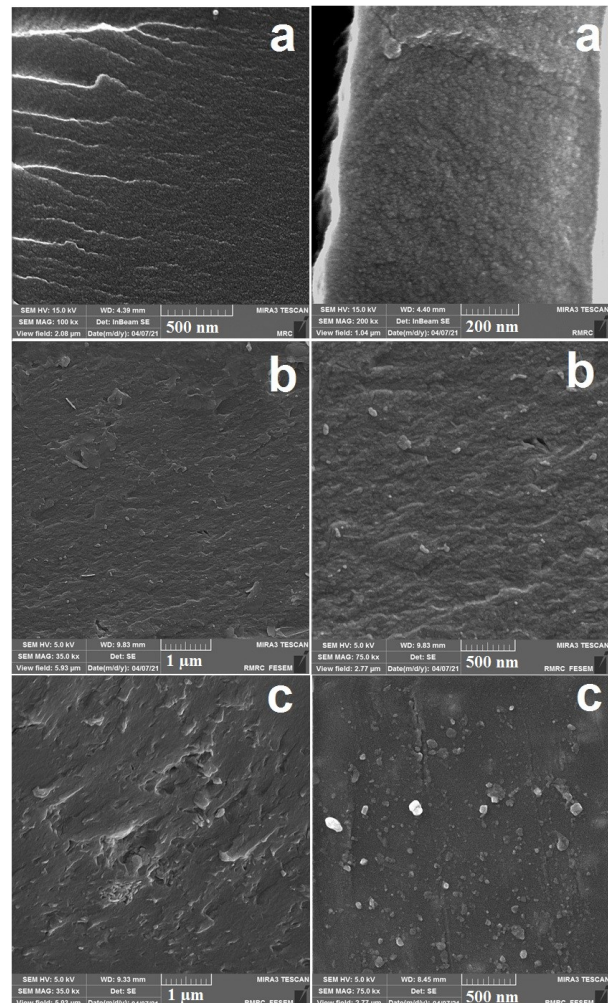


شکل ۹: منحنی‌های TGA مربوط به MDH، MMH، پلی‌آمید خالص و نانوذرات آن‌ها

تصاویر نقشه پراکنده‌گی عناصر (MAP) برای نانوذرات ۲ و PAN ۵ در شکل ۸ نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهند که نانوذرات در بستر پلی‌آمید به خوبی پراکنده شده‌اند و این امر می‌تواند باعث شود تا ساختار بسیار در برابر شعله و نفوذ حرارت محافظت شود.



شکل ۶: تصاویر FE-SEM مربوط به (a) MDH و (b) MMH



شکل ۷: تصاویر FE-SEM مربوط به (a) پلی‌آمید، (b) PAN2 و (c) PAN ۵

جدول ۱. پارامترهای گرمایی استخراج شده از آنالیز TGA

نمونه	$T_5(^{\circ}\text{C})^a$	$T_{10}(^{\circ}\text{C})^a$	CY (%) ^b	T_{max}^c
PA	۲۹۷	۳۲۴	۳۷	۳۷۸
PAN 2	۲۷۷	۳۱۳	۳۷	۳۷۹
PAN 5	۲۹۲	۳۳۵	۳۸	۴۱۹
PAN 8	۳۲۷	۳۵۴	۴۱	۴۲۲

(a) دمای خم شدن ۵ درصد و ۱۰ درصد وزنی اندازه گیری شده به روش TGA با

افزایش دمای ۱۰۰°C در دقیقه تحت نیتروژن.

(b) باقی مانده وزنی در دمای ۸۰۰°C اندازه گیری شده به روش TGA

(c) دمای بیشترین تخریب

۴- نتیجه گیری

در این کار، در ابتدا یک دی اسید کربوکسیلیک رنگی حاوی گروه‌های آزو طی دو مرحله تهیه شد و در ادامه برای تهیه پلی آمید حاوی گروه‌های اتری و آزو مورد استفاده قرار گرفت. از طرفی نانوذرات هیدروکسید منیزیم تهیه شدند و به منظور افزایش سازگاری و پخش مناسب در بستر بسپاری با دی اسید آزو اصلاح سطح شدند. ساختار، ریخت شناسی و ویژگی گرمایی پلی آمید و نانوذرات اصلاح شده با روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ، پراش پرتو ایکس و آنالیز گرماسنجی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از اصلاح سطح موفق نانوذرات و همچنین، ساختار بی‌شکل پلی آمید بود.

در ادامه، نانو چندسازه‌های بسپاری با درصد‌های متفاوت از MMH با زمینه PA با روش قالب ریزی تهیه شدند. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو X، میکروسکوپ روبشی الکترونی و عکس‌های عناصر موجود در نانوحندسازه، نشان داد نانو ذرات $\text{Mg}(\text{OH})_2$ پخش مناسبی در زمینه بسپاری داشته‌اند. همچنین نتایج آنالیز حرارتی TGA نشان داد با افزایش ۲ تا ۸ درصد وزنی از MMH به زمینه بسپاری، موجب افزایش ویژگی گرمایی پلی آمید سنتزی می‌شود.

در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که وارد کردن قطعات انعطاف پذیر در ساختار پلی آمید با استفاده از نانوذرات منیزیم هیدروکسید برای تقویت آن نه تنها ویژگی گرمایی افت نداشته است بلکه بهبود قابل توجهی نیز ایجاد شده است.

به منظور بررسی تاثیر حضور نانوذرات بر ویژگی حرارتی پلی‌آمید، از آزمون TGA استفاده شد که منحنی‌های مربوط به آن در شکل ۹ آمده است. همچنین نتایج TGA مانند درصد خاکستر باقی مانده (CY)، T_5 ، T_{10} (دمایی که ترکیب ۵ و ۱۰ درصد وزن کل خود را از دست می‌دهد) و T_{max} (دمای بیشترین از دست دادن وزن) در جدول ۱ آورده شده است. مراحل تخریب نانوحندسازه‌های مربوطه، مانند پلی‌آمید است که همه‌ی آن‌ها یک مرحله اصلی کاهش وزن دارند. نتایج منحنی TGA نشان می‌دهد که نانوحندسازه‌ها مقاومت گرمایی بهتری نسبت به بسپار خالص از خود نشان می‌دهند. مقادیر T_5 و T_{10} برای نانوحندسازه ۸ درصد (327°C و 354°C) و پلی آمید خالص (297°C و 324°C) بدست آمده است که می‌توان دریافت حضور نانوذرات در بستر پلی‌آمید سبب بهبود مقاومت گرمایی در نانوحندسازه‌ها شده است. بررسی دمای بیشترین تخریب نیز نشان می‌دهد که با افزایش درصد نانوذرات در بستر بسپار، این دما برای نانوحندسازه‌ها بیشتر از بسپار خالص است. همچنین، با افزایش درصد افزودنی تا ۸ درصد وزنی، مقدار خاکستر باقی مانده و مقادیر T_{max} برای نانوحندسازه‌ها نسبت به بسپار افزایش پیدا کرده است. برای مثال، مقدار خاکستر باقی مانده و T_{max} برای نانوحندسازه PAN 8 به ترتیب ۴۱٪ و 422°C به دست آمد و این در حالی است که این مقادیر برای بسپار خالص به ترتیب ۳۷٪ و 378°C مشاهده شد. این بهبود در ویژگی گرمایی نانوحندسازه‌ها به دلیل حضور MMH در بستر بسپار و برهم‌کنش‌های مناسب مانند پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عاملی متفاوت و انباشتگی‌های $\pi-\pi$ بین حلقه‌های آروماتیک است. نکته‌ای که باید به آن اشاره کرد این است که دمای ۵ درصد افت وزن برای نانوحندسازه‌های ۲ و ۵ درصد کمتر از پلی آمید خالص است. این امر می‌تواند به دلیل حضور حلال باقی مانده در ساختار باشد که با افزودنی وارد بستر بسپار شده است. این اثر به دلیل غالب شده اثرات مثبت افزودنی در نانوحندسازه ۸ درصد دیده نمی‌شود. دمای ۵ درصد افت وزن در نانوحندسازه ۸ درصد حدود ۳۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر از پلی آمید خالص است.

- [12]. M. Hajibeygi, M. Fardi, M. Shabaniyan, "New nanocomposites based on polyamide containing imine groups reinforced with functionalized polyethyleneimine-modified ZnO nanoparticles; fabrication, characterization and lead ion adsorption studies," *Polymer Composites*. 40, 2602-2616, 2019.
- [13]. K. K. Jena, R. Narayan, K. Raju, "Surface functionalized zinc oxide (ZnO) nanoparticle filled organic-inorganic hybrid materials with enhanced thermo-mechanical properties," *Progress in Organic Coatings*, 89, 82-90, 2015.
- [14]. K. Zhen, "Preparation and thermal properties of silica-graft acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites," *Polymer Engineering & Science*. 44, 1077-1082, 2004.
- [15]. B. Wetzel, F. Hauptert, M. Q. Zhang, "Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance," *Composites Science and Technology*. 63, 2055-2067, 2003.
- [16]. M. Shabaniyan, M. Hajibeygi, "Magnetic heat resistant poly (amide-imide) nanocomposite derived from bisphenol A: Synthesis and properties," *Polymer composites*, 34, 1682-1689, 2013.
- [17]. H. Li, "Synthesis of highly efficient C-doped TiO₂ photocatalyst and its photo-generated charge-transfer properties," *Journal of Colloid and Interface Science*, 354, 175-180, 2011.
- [18]. J. Zou, "Preparation and characters of hyperbranched polyester-based organic-inorganic hybrid material compared with linear polyester," *Polymers for advanced technologies*, 16, 55-60, 2005.
- [19]. M. Hajibeygi, M. Shabaniyan, and M. Omidi-Ghallemohamadi, "Development of new acid-imide modified Mg-Al/LDH reinforced semi-crystalline poly (amide-imide) containing naphthalene ring; study on thermal stability and optical properties," *Applied Clay Science*, 139, 9-19, 2017.
- [20]. J. Zou, W. Shi, X. Hong, "Characterization and properties of a novel organic-inorganic hybrid based on hyperbranched aliphatic polyester prepared via sol-gel process,"
- [1]. K. G. Yagerand, C. J. Barrett, "Novel photo-switching using azobenzene functional materials," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182, 250-261, 2006.
- [2]. C. H. Ho, K. N. Yang, S. N. Lee, "Mechanistic study of trans-cis isomerization of the substituted azobenzene moiety bound on a liquid-crystalline polymer," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39, 2296-2307, 2001.
- [3]. Y. He, "Synthesis, self-assembly and photoinduced surface-relief gratings of a polyacrylate-based Azo polyelectrolyte. *Optical materials*," 26, 89-93, 2004.
- [4]. S. L. Oscurato, "From nanoscopic to macroscopic photo-driven motion in azobenzene-containing materials," *Nanophotonics*. 7, 1387-1422, 2018.
- [5]. O. M. Wani, H. Zeng, A. Priimagi, "A light-driven artificial flytrap. *Nature communications*," 8, 1-7, 2017.
- [6]. M. Hajibeygi, "Novel poly (amide-azomethine) nanocomposites reinforced with polyacrylic acid-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid modified LDH: Synthesis and properties. *Applied Clay Science*," 157, 165-176, 2018.
- [7]. K. Faghihi, M. Hagibeygi, "New aromatic polyamide with azo and phosphine oxide groups in the main chain. *Turkish Journal of Chemistry*," 31, 65-73, 2007.
- [8]. L. Wang, Q. Zhu, Y. Bai, "Synthesis and characterizations of a series of water soluble polyamides and their micellization behavior," *Polymer*, 179, 121634, 2019.
- [9]. D. Feldman, "Polyamide nanocomposites," *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 54, 255-262, 2017.
- [10]. I. González, J. Eguiazabal, J. Nazabal, "Rubber-toughened polyamide 6/clay nanocomposites," *Composites Science and Technology*, 66, 1833-1843, 2006.
- [11]. K. E. O'Harra, "Synthesis and Performance of Aromatic Polyamide Ionenes as Gas Separation Membranes," *Membranes*. 10, 51-58, 2020.

- retarded polyamide-6/polypropylene blends,” *Polymer degradation and stability*, 97, 1447-1457, 2012.
- [32]. R. Arjmandi, “Enhanced flame retardancy, thermal and mechanical properties of hybrid magnesium hydroxide/montmorillonite reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites,” *Fibers and Polymers*, 19, 914-926, 2018.
- [33]. N. Yamazaki, M. Matsumoto, F. Higashi, “Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts,” *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 13, 1373-1380, 1975.
- [34]. H. M. Naguib, X. H. Zhang, “Advanced recycled polyester based on PET and oleic acid,” *Polymer testing*, 69, 450-455, 2018.
- [35]. T. Liu, “Magnesium hydroxide nanoparticles grafted by DOPO and its flame retardancy in ethylene-vinyl acetate copolymers,” *Journal of Applied Polymer Science*, 138, 49607, 2021.
- Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 36, 631-637, 2005.
- [21]. G. Ragosta, “Epoxy-silica particulate nanocomposites: chemical interactions, reinforcement and fracture toughness,” *Polymer*, 46, 10506-10516, 2005.
- [22]. T. T. Xu, “Synthesis of ZnO-loaded CoO. 85Se nanocomposites and their enhanced performance for decomposition of hydrazine hydrate and catalytic hydrogenation of p-nitrophenol,” *Applied Catalysis A: General*, 515, 83-90, 2016.
- [23]. A. B. Radwan, “Corrosion protection of electrospun PVDF-ZnO superhydrophobic coating,” *Surface and Coatings Technology*, 289, 136-143, 2016.
- [24]. Z. Dang, “Dielectric properties and morphologies of composites filled with whisker and nanosized zinc oxide,” *Materials research bulletin*, 38, 499-507, 2003.
- [25]. Y. Zare, I. Shabani, “Polymer/metal nanocomposites for biomedical applications,” *Materials Science and Engineering: C*, 60, 195-203, 2016.
- [26]. G. Lofrano, “Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: an overview,” *Water research*, 92, 22-37, 2016.
- [27]. P. Z. Ray, H. J. Shipley, “Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review,” *RSC Advances*, 5, 29885-29907, 2015.
- [28]. P. P. Naidu, “Effect of g-C₃N₄ nanofiller as filler on mechanical properties of multidirectional glass fiber epoxy hybrid composites,” *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 48413, 2020.
- [29]. D. Lennerová, F. Kovanda, J. Brožek, “Preparation of Mg-Al layered double hydroxide/polyamide 6 nanocomposites using Mg-Al-taurate LDH as nanofiller,” *Applied Clay Science*, 114, 265-272, 2015.
- [30]. S. Kamerling, A. K. Schlarb, “Magnesium hydroxide—A new lever for increasing the performance and reliability of PA66/steel tribosystems,” *Tribology International*, 147, 106271, 2020.
- [31]. H. Balakrishnan, “On the use of magnesium hydroxide towards halogen-free flame-



Synthesis and characterization of self-coloured polyamide nanocomposites containing azo group reinforced with magnesium hydroxide nanoparticles

M. Hajibeygi*¹ and S. Shafiei-Navid²

¹Department of Polymer & Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran.

²Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Mazandaran University. Babolsar, Iran.

Abstract: In this work, self-coloured nanocomposites containing Azo functional groups based on polyamide (PA) reinforced with surface modified magnesium hydroxide nanoparticles were prepared, and their structure and properties were investigated. PA was synthesized by direct polycondensation and its structure confirmed by FTIR and NMR. The solubility test results indicated that the synthesized PA easily dissolved in aprotic organic solvents such as dimethyl formamide (DMF) at room temperature. Modified magnesium hydroxide nanoparticles (MMH) were prepared via two steps including coprecipitation reaction and then surface modification in the presence of azo dicarboxylic acid. Nanocomposites (PAN) were prepared with PA and appropriate amounts of MMH via casting solution method. The results of XRD and FE-SEM indicated that nanoparticles were uniformly dispersed in the PA matrix. Thermal properties of PA and related nanocomposites were studied by using thermogravimetric analysis (TGA). According to TGA results, MMH had a good effect on the thermal stability of polyamide.

Keywords: Polyamide, nanocomposite, Mg(OH)₂, thermal stability.