



قوه قضائیه

سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

گواهی نامه ثبت اختراع



۰۲۷۲۲۷ الف/۸۹

مشخصات مالک:

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

مشخصات مخترع:

مهدی باریکانی به شماره ملی ۴۸۹۹۶۴۶۴۵۳ به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
میثم باریکانی به شماره ملی ۰۰۶۳۰۲۳۹۵۴ به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

عنوان اختراع: تهیه نانو کامپوزیت پلی یورتان اوره با استفاده از نانو ذرات الماس

طبقه بندی بین المللی:

حق تقدم:

شماره و تاریخ اظهار نامه اصلی:

عمل ثبت:

شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۸۲۰۴۴ - ۱۳۹۲/۱۱/۲۳

شماره و تاریخ ثبت اظهار نامه: ۱۳۹۱۵۰۱۴۰۰۰۳۳۰۵۵۷ - ۱۳۹۱/۱۲/۲۶

بابت حاست ۲ سال از تاریخ ۱۴۱۱/۱۲/۲۶ تا ۱۳۹۱/۱۲/۲۶

امضاء:

تایخ: ۹۳-۰۷

مهر داد الیاسی

اداره کل مالکیت صنعتی
رئیس اداره ثبت اختراعات

* منام گواهی نامه: توصیف ادعا، خلاصه توصیف و نشر

* * در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات مراتب بجز ندرج در منام گواهی نامه می باشد.

توصیف اختراع

شرح و توصیف:

الف) عنوان اختراع به گونه ای که در اظهارنامه ذکر گردیده است.

تهیه نانو کامپوزیت پلی یورتان اوره با استفاده از نانو ذرات الماس

ب) زمینه فنی اختراع مربوط.

بخش ب: انجام عملیات مختلف؛ شیمی و متالوژی، زیربخش: فناوری ساختارهای ذره‌بینی، نانو فناوری
الاستومر های پلی یورتان به دلیل خواص عالی فیزیکی و مکانیکی و زیست سازگاری در زمینه های مختلفی کاربرد دارند. یکی از عوامل اصلی این خواص ساختار مورفولوژیکی این مواد است که موجب می شود این پلیمر توانایی مصرف گسترده ای پیدا کند. پلی یورتان - اوره ها گروهی از پلی یورتان ها هستند که به دلیل امکان پیوند هیدروژنی بیشتر خواص بهتری دارند و می توانند در کاربرد های گوناگون از جمله صنایع روکشی و پوششی مورد استفاده قرار گیرند.

ج) مشکل فنی و بیان اهداف.

پلی یورتانها به دلیل خواص ویژه و منحصر به فرد خود در زمینه های مختلفی در صنایع گوناگون کاربرد دارند. این گستردگی مصرف به دلیل تنوع خواص مواد تولیدی آنها است. از پلی یورتان ها، موادی به نرمی ژلاتین تا سختی استخوان قابل تهیه است. استفاده از پلی یورتانها و پلی یورتان اوره ها به عنوان پوششهای سطوح در معرض سایش بالا مثل کارخانه ها و ورزشگاهها و یا وسایل نقلیه از سالیان گذشته مورد توجه جدی بوده است. علی رغم کیفیت بسیار بالای این پلیمرها، مقاومت سایشی پوششهای آنها در کاربردهای با میزان سایش بالا، راضی کننده نیست. به نظر می رسد، افزودن ذرات نانو می تواند خواص سایشی، مکانیکی و نیز حرارتی پوششهای پلی یورتان اوره را تا حد زیادی بهبود بخشیده و موجب ارتقای آن شود. هدف از انجام این تحقیق تهیه نانو کامپوزیت های پلی یورتان - اوره با بکارگیری نانو ذرات الماس می باشد. انتظار می رود افزودن ذرات نانو الماس به الاستومر های پلی یورتان - اوره، خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی آن ها را بهبود بخشیده و موجب افزایش مقاومت سایشی آن نیز

گردد. یکی از مصارف عدیده یورتانها به عنوان کفپوش در سالن های ورزشی، بیمارستانها، ایستگاههای قطار و اتوبوس و همچنین مکانهای پر تردد است. بنابراین با افزایش مقاومت سایشی پوششهای پلی یورتان اوره، از طریق افزودن ذرات الماس به آن طبعا دوام و ماندگاری آنها افزایش یافته و هزینه های اجرای مجدد پوششها کاهش خواهد یافت.

د) شرح وضعیت دانش پیشین و سابقه پیشرفت هایی که در ارتباط با اختراع ادعایی وجود دارد.

در چند سال اخیر مطالعات زیادی در زمینه تهیه نانوکامپوزیت های پلی یورتان و پلی یورتان اوره با نانو ذرات مختلف نظیر نانو لوله کربنی و نانو رس انجام گرفته است. اما در زمینه تهیه و بررسی خواص نانوکامپوزیت های پلی یورتان اوره با ذرات نانو الماس (Nanodiamond) کار عمده ای صورت نگرفته و پتنتی درمورد آن وجود ندارد و اصولا در زمینه نانوکامپوزیت های پلیمر نانوالماس تعداد اندکی مقاله پژوهشی چاپ شده و در مورد پلی یورتان- اوره نانوالماس تقریبا هیچ مقاله ای وجود ندارد. تنها دو مرجع موجود در ذیل آورده شده اند که در زمینه کار پژوهشی ارایه شده می باشند:

N. V. Sirotinkin, A. P. Voznyakovski, and A. N. Ershova, " Model of Formation of Three-Dimensional Polyurethane Films Modified by Detonation Nanodiamonds", *Physics of the Solid State, Vol. 46, No. 4, 2004, pp. 747-747. Translated from Fizika Tverdogo Tela, Vol. 46, No. 4, 2004, pp. 725-727.*

L. V. KARABANOVA, V. A. BERSHTEIN, T. E. SUKHANOVA, P. N. YAKUSHEV, L. M. EGOROVA, E. D. LUTSYK, A. V. SVYATYNA, M. E. VYLEGZHANINA, " 3D Diamond-Containing Nanocomposites Based on Hybrid Polyurethane-Poly(γ -hydroxyethyl methacrylate) Semi-IPNs: Composition-Nanostructure-Segmental Dynamics-Elastic Properties Relationships", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 46, 1696-1712 (2008)*

به همین دلیل تهیه و بررسی خواص نانوکامپوزیت های پلیمری با ذرات نانو الماس مورد توجه قرار گرفته است. انتظار می رود که به دلیل مقاومت سایشی بالای الماس و نانو الماس، شاهد بهبود خواص و نیز افزایش مقاومت سایشی پلی یورتان اوره با استفاده از نانو الماس باشیم.

ه) ارائه راه حل برای مشکل فنی موجود همراه با شرح دقیق.

این اختراع مشتمل بر ۲ مرحله می باشد. مرحله اول آماده سازی مواد اولیه و توزیع نانو الماس در پلی ال به کمک حلال و اعمال فراصوت و مرحله دوم سنتز نانو کامپوزیتهای پلی یورتان اوره/نانوالماس به صورت پلیمریزه کردن در جا می باشد.

روش آماده سازی مواد اولیه و توزیع نانو الماس در پلی ال

قبل از شروع سنتز، مواد اولیه مورد نیاز باید آماده سازی شوند. این آماده سازی شامل خشک کردن پلی ال، حلال دی متیل فرمامید (DMF) و نیز توزیع نانو الماس، ابتدا در دی متیل فرمامید و سپس در پلی ال مذاب می باشد. در جدول زیر نام مواد اولیه مورد استفاده در سنتز نانو کامپوزیتهای پلی یورتان اوره/نانو الماس، فرمولبندی و نسبتهای استوکیومتری مربوطه آمده است:

جدول ۱ مواد اولیه و نسبتهای استوکیومتری مواد استفاده شده

مقدار به گرم	اکی والان گرم	وزن مولکولی	نسبت	ماده
۱۰۰۰	۱۰۰۰	۲۰۰۰	۱	Polycaprolactone diol
۲۶۸/۵	۱۳۱	۲۶۲	۲/۰۵	۴, ۴'-methylene bis(cyclohexyl)diisocyanate
۱۳۳/۵	۱۳۳/۵	۲۶۷	۱	Methylene-bis(۲-chloroaniline)

پلی ال کاپرولاکتون در آون خلا تحت دمای ۸۰ درجه به مدت تقریباً ۴ ساعت خشک شد. از دی متیل فرمامید نیز با استفاده از کلسیم هیدرید و تقطیر تحت خلا، آب زدایی شد. پودر نانوالماس پس از توزین با استفاده از پروب

فراصوت در دی متیل فرمامید خشک شده، توزیع شد. سپس محلول نانو الماس توزیع شده در دی متیل فرمامید، به پلی ال ذوب شده در راکتور شیشه ای افزوده شد و مراحل بعدی واکنش انجام گردید.

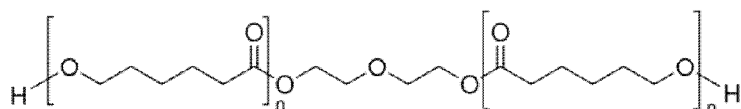
روش تهیه نانو کامپوزیت پلی یورتان اوره/ نانو الماس

پس از توزیع نانوالماس در پلی ال که شرح آن در مرحله قبل آورده شد به مقدار استوکیومتری از متیلن بیس سیکلوهگزیل دی ایزوسیانات توزین شده به آن اضافه شد و مخلوط حاصل تحت دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و اتمسفر نیتروژن به مدت تقریباً ۲ ساعت با استفاده از همزن مکانیکی همزده شد تا پیش پلیمر سنتز شود. در ادامه واکنش بعد از ۲ ساعت، زنجیر افزاینده موکا توزین شده و حل شده در دی متیل فرمامید خشک به راکتور حاوی پلی ال و دی ایزوسیانات افزوده شد. بعد از تقریباً ۵ دقیقه هم خوردن، محتویات راکتور در قالب تفلونی پیش گرم شده تخلیه و برای تکمیل پلیمریزاسیون به مدت ۴۸ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. این سنتز با فرمولاسیون ثابت برای نسبتهای وزنی مختلف ۰.۵٪، ۱٪، ۲٪ و ۳٪ نانو الماس تکرار و نمونه های مختلف برای مطالعات بیشتر و بررسی خواص تکرار شد. بهینه کردن واکنش با استفاده از تجربیات گذشته در مورد انتخاب دمای واکنش، دور همزن، نحوه افزایش مواد، انتخاب قالب و زمان پخت انجام گرفت که موارد در روش سنتز مراعات شده و آورده شده اند.

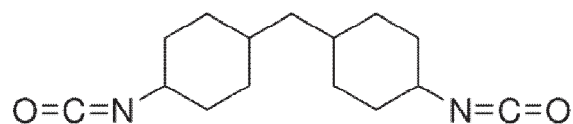
شناسایی و بررسی ساختار شیمیایی، نانوکامپوزیتهای تهیه شده به کمک روشهای طیف سنجی مادون قرمز FTIR-ATR برای بررسی ساختار، DSC برای مطالعه خواص حرارتی، و SEM، AFM، XRD برای بررسی مورفولوژی سطح نانو، ریز ساختار و پراکنش ذرات نانو الماس در بستر پلی یورتان اوره انجام شد. علاوه بر مطالعات انجام شده همچنین خواص سایشی و کششی نمونه های سنتز شده نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

و) توضیح اشکال، نقشه و نمودارها.

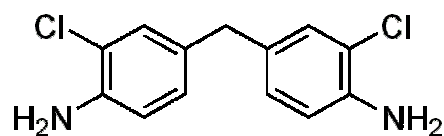
Polyol $\rightarrow$ capa ۲۲۵ $\rightarrow$ Polycaprolactone diol,



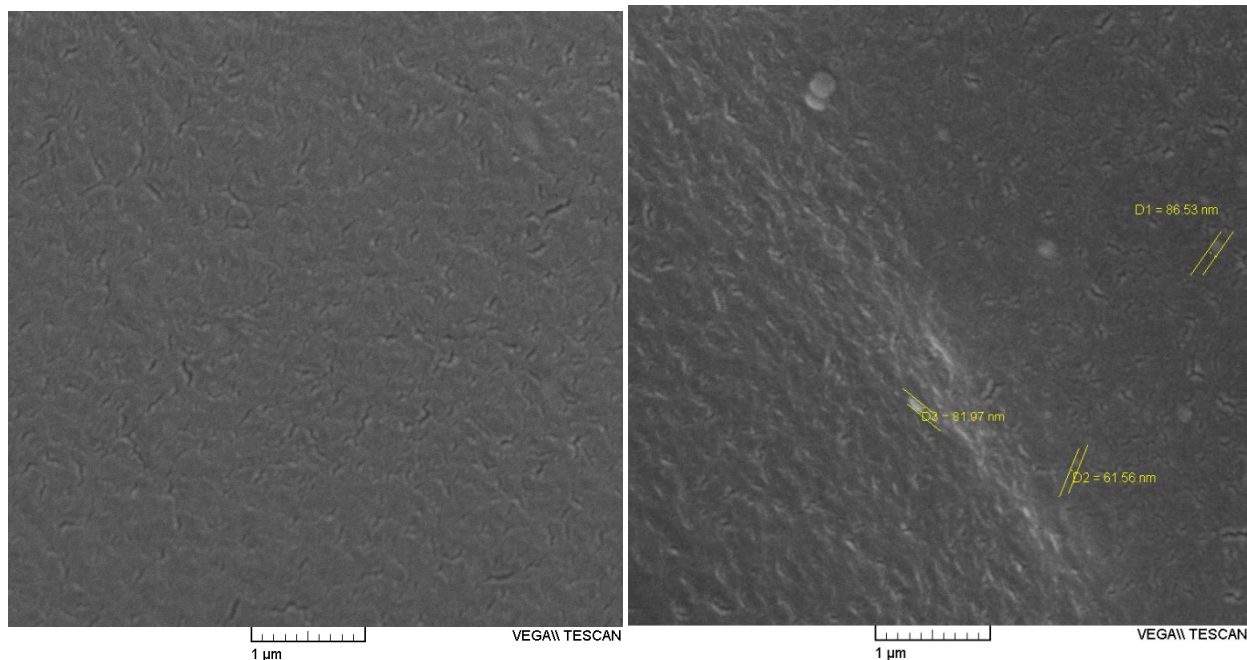
Diisocyanate $\rightarrow$ HMDI $\rightarrow$ ۴, ۴'-methylene bis(cyclohexyl)diisocyanate



Chain extender $\rightarrow$ Methylene-bis(۲-chloroaniline)



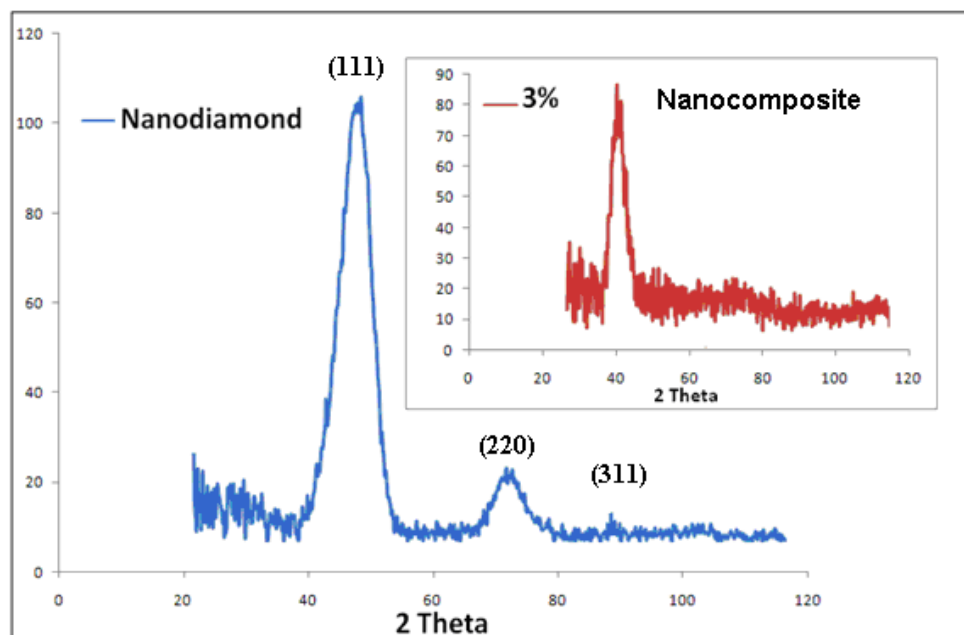
شکل ۱. مواد اولیه مورد استفاده در سنتز



تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه فاقد نانو الماس

تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه حاوی ۱ درصد نانو

شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پلی یورتان اوره (چپ) نانو کامپوزیت ۱٪ پلی یورتان اوره/ نانو الماس (راست)

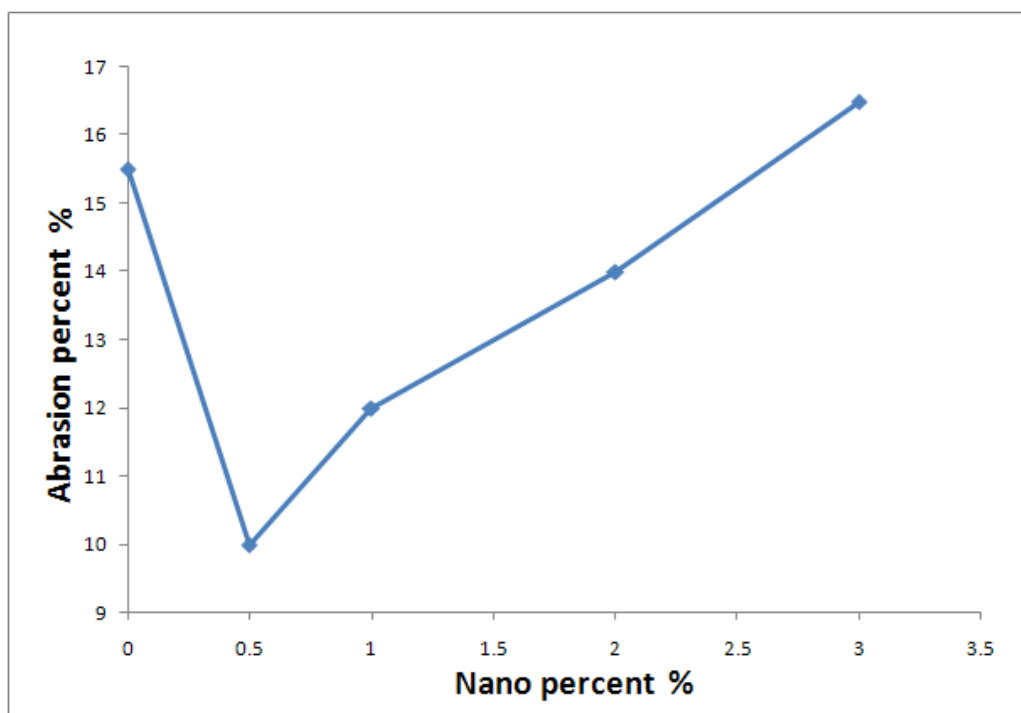


شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات الماس استفاده شده

نتایج آزمون سایش

یکی از اهداف اصلی انجام این پژوهش، بهبود و افزایش مقاومت سایشی پلی یورتان اوره با استفاده از ذرات نانو الماس بود. به همین منظور آزمون مقاومت سایشی نمونه ها با استفاده از دستگاه تست سایش روتاری مخصوص الاستومرها و بر اساس استاندارد ASTM ۵۹۶۳ انجام شد.

نتایج حاصل از این آزمون در جدول ۲ و شکل ۴ ارائه شده است. نتایج جالب و خوب بوده و با تصور اولیه مبنی بر کاهش میزان سایش و افزایش مقاومت سایشی مطابقت دارد.



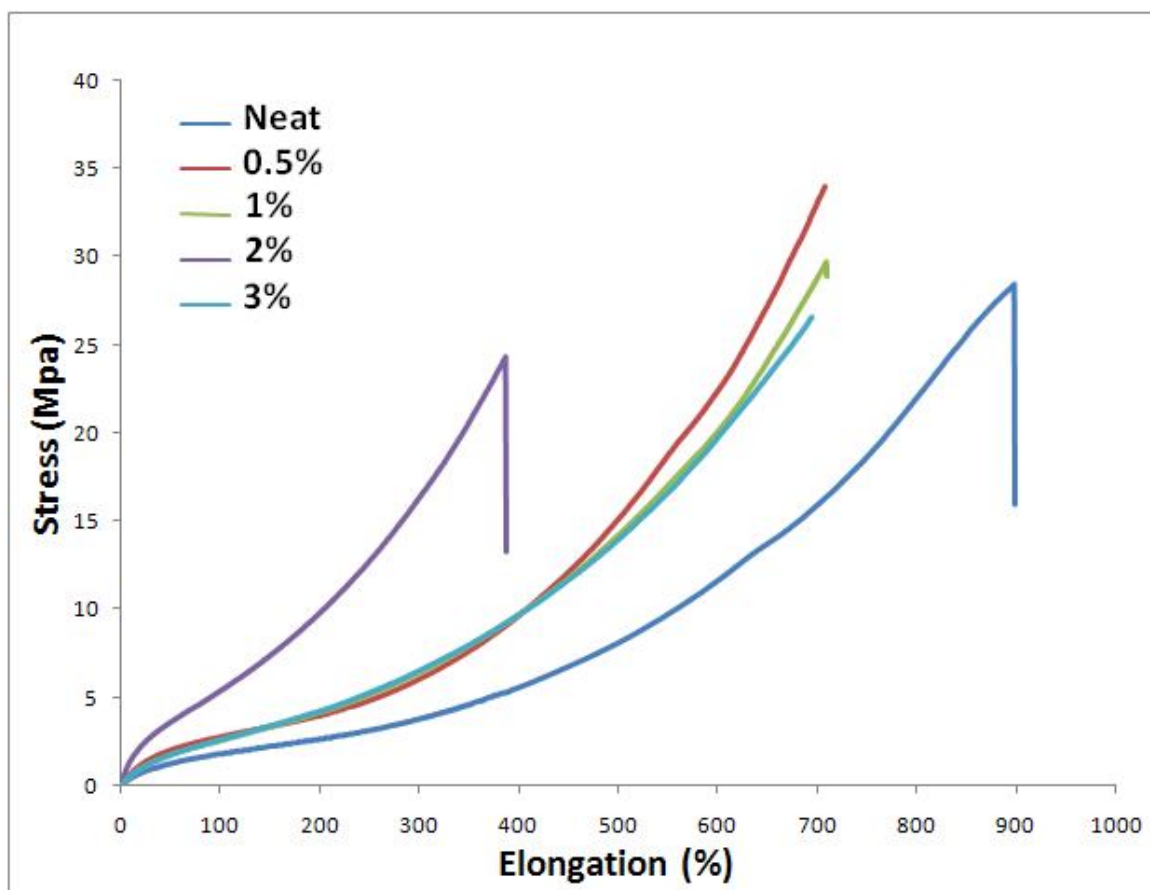
شکل ۴. میزان سایش پلی یورتان اوره خالص و نانوکامپوزیتهای آن با درصدهای متفاوت نانو الماس

جدول ۲. درصد سایش نمونه ها

نمونه	سایش نمونه اول %	سایش نمونه دوم %	درصد سایش %
Neat	۱۸	۱۳	۱۵/۵
۰/۵%	۱۰	۱۰	۱۰
۱%	۱۰	۱۴	۱۲
۲%	۱۶	۱۲	۱۴
۳%	۱۷	۱۶	۱۶/۵

نتایج آزمون کشش

نتایج آزمون کشش نمونه ها در شکل ۵ و جدول ۳ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می شود، با افزایش نانو الماس به نمونه ها، درصد کرنش در نقطه شکست، کاهش و استحکام کششی در نمونه ۰/۵٪ افزایش پیدا می کند. بطوریکه از ۹۲۱٪ در نمونه خالص و بدون نانو به ۶۸۸٪ در نمونه با نانو الماس کاهش یافته است. این نتایج، مبین این نکته است که حضور نانو الماس در ماتریس پلی یورتان اوره، با ایجاد ممانعت برای حرکت آزادانه زنجیرهای پلیمر، تحرک و توانایی جابجایی زنجیر را محدود نموده و درصد ازدیاد طول در نقطه پارگی را کاهش می دهد. همچنین مشاهده می شود که استحکام کشش در نمونه حاوی ۰/۵٪ نانو الماس با ۲ مگاپاسکال افزایش نسبت به نمونه خالص، از ۲۹ به ۳۱ مگاپاسکال رسیده است.

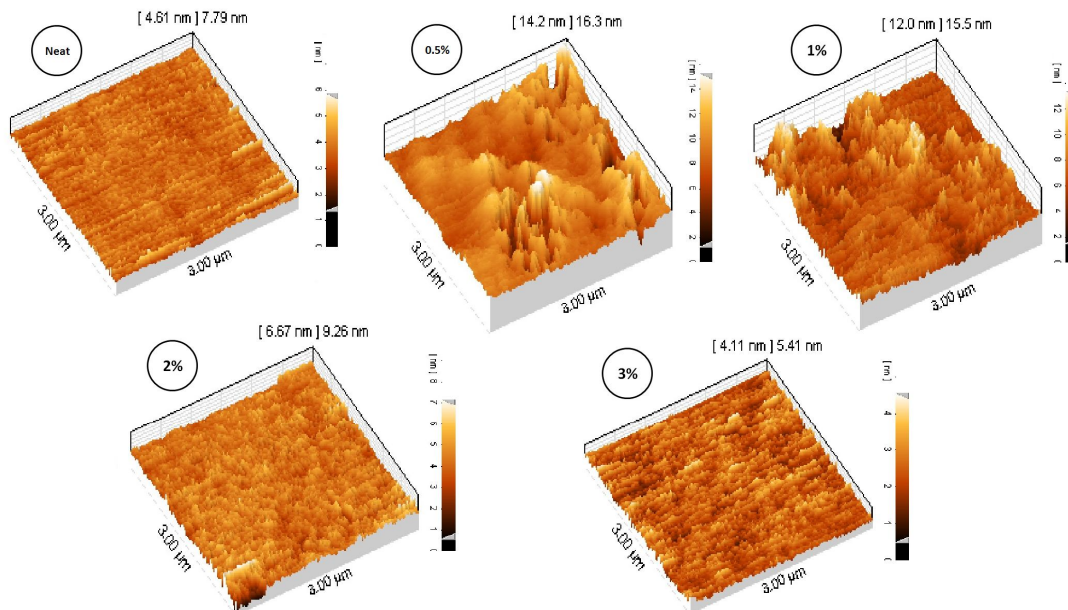


شکل ۵. نمودار آزمون کشش نمونه ها

اما استحکام کششی در بقیه درصدها با کاهش جزیی مواجه می شود و غیر از نمونه با ۱٪ وزنی نانو الماس که رقم آن کماکان ۱ مگاپاسکال از نمونه خالص بیشتر است، در باقی موارد بین ۲ تا ۳ مگاپاسکال نسبت به نمونه بدون نانو کاهش نشان می دهد. رقم مدول متناسب نیز، در همه نمونه های حاوی نانو الماس، افزایش نشان می دهد. گرچه این مقدار در نمونه حاوی ۲٪ وزنی نانو الماس، از همه نمونه ها بیشتر و در حدود ۲۰ مگاپاسکال است. در نهایت می توان گفت که درصد بهینه نانو الماس برای بهبود خواص مکانیکی، ۰/۵٪ و ۱٪ وزنی می باشد. چرا که هم مدول افزایش می یابد و هم استحکام کششی و هم کاهش درصد کشش در نقطه شکست، معقول و قابل قبول است.

جدول ۳. خواص مکانیکی نمونه ها

نمونه	استحکام کششی MPa	کرنش در نقطه شکست (%)	مدول تناسبی MPa
Neat	۲۹	۹۲۱	۴/۸۰
%۰/۵	۳۱	۶۸۸	۵/۵۰
%۱	۳۰	۷۲۴	۵/۷۷
%۲	۲۴	۳۸۴	۲۰/۰۱
%۳	۲۷	۶۹۰	۵/۸۴



شکل ۶ توپوگرافی نمونه ها اندازه گیری شده توسط AFM

نتایج

- ۱- نتایج حاصل از دستگاه طیف سنجی فروسرخ FTIR-ATR وجود نوارهای جذبی محصولات پلی یورتانی، خاتمه واکنش و نانو کامپوزیتهای نهایی را به خوبی نشان داده و صحت سنتز را به خوبی به اثبات رسانید.
- ۲- نتایج حاصل از طیف سنجی اشعه ایکس XRD نانو الماس مورد استفاده را مورد تأیید قرار داده و وجود آن را در نانو کامپوزیتهای اثبات کرد.
- ۳- نتایج حاصل از گرماسنجی روبشی تفاضلی DSC نشان دهنده این موضوع است که بلورینگی پلی یورتان اوره با افزودن نانو الماس، کاهش پیدا کرده است.
- ۴- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM نیز توزیع و پراکنش خوب و قابل قبول نانوالماس را به خوبی و وضوح نشان داد.
- ۵- نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی AFM نیز تاثیر نانوالماس را بر افزایش زبری سطح پلی یورتان اوره، به خوبی نشان داد.
- ۶- نتایج حاصل از آزمون سایش نیز تاثیر نانو الماس را بر بالا بردن و افزایش مقاومت سایشی پلی یورتان اوره، به روشنی بیان کرد.
- ۷- نتایج حاصل از آزمون تورم در مجاورت آب و حلال نیز تاثیر نانو الماس را بر بهبود مقاومت جذب حلال و کاهش میزان حلال جذب شده، به خوبی بیان کرد.

ز) بیان واضح و دقیق مزایای اختراع ادعایی.

با توجه به مطالعات صورت گرفته، تمامی کارها و مراحل انجام گرفته در این اختراع، از مزایا و بررسیهای جدید در این حوزه محسوب می شود. مهم ترین این مزایا به شرح زیر می باشند:

تهیه و سنتز نانو کامپوزیت پلی یورتان اوره/نانو الماس برای اولین بار در ایران. بررسی خواص سایشی، فیزیکی، مکانیکی و حرارتی نانو کامپوزیتهای تهیه شده، به منظور سنجش تاثیر نانو الماس بر خواص الاستومر پلی یورتان اوره و تعیین درصد بهینه نانو الماس در کاهش سایش پلی یورتان اوره به عنوان یکی از خواص مورد توجه برای اولین بار. ترموپلاستیک بودن نانو کامپوزیتهای سنتز شده نیز یکی از مزایای اختراع ادعایی می باشد که سهولت کاربری آن را موجب می گردد.

ح) ذکر صریح کاربرد.

ویژگی های جالب نانو کامپوزیتهای پلی یورتان اوره/نانو الماس موجب می شود که کاربردهای مختلف و متنوعی داشته باشند. مقاومت سایشی بالا در کنار مقاومت در برابر جذب حلال و مقاومت حرارتی و خواص خوب مکانیکی این نانو کامپوزیت را گزینه ایده آلی برای تهیه انواع کفپوش سالنهای تولیدی، صنعتی و نیز ورزشگاهها، بیمارستانها و ایستگاه های وسایل حمل و نقل عمومی نظیر اتوبوس و مترو و همچنین تهیه و تولید رنگ ها و روکشهای مرغوب معرفی می کند. همچنین می توان از آنها در تولید انواع قطعات خودرو، واشر و نوار درزگیر مقاوم و ایده آل استفاده کرد. ترموپلاستیک بودن نانو کامپوزیت تهیه شده در این اختراع مزیت بالایی را در تولید انبوه و صنعتی قطعات مختلف و سهولت قالب گیری و تولید قطعات متنوع از آن پدید آورده است.

ط) توضیح حداقل یک روش اجرایی برای به کارگیری اختراع

روش تهیه و به کارگیری اختراع به طور کامل به صورت زیر می باشد:

قبل از شروع سنتز، مواد اولیه مورد نیاز آماده سازی شده و این آماده سازی شامل خشک کردن پلی ال کاپرو لاکتون، خشک کردن حلال دی متیل فرماید (DMF) می باشد. سپس نانو الماس را ابتدا در دی متیل فرماید به کمک پروب اولتراسونیک پخش و پس از آن به پلی ال مذاب افزوده شده و در آن توزیع می شود. جدول زیر نام مواد اولیه مورد استفاده در سنتز نانو کامپوزیتهای پلی یورتان اوره/نانو الماس، فرمولبندی آنها و نسبتهای استوکیومتری مربوطه را نشان می دهد:

مقدار استفاده شده به گرم	اکی والان گرم	وزن مولکولی مواد	نسبت مولی	نام ماده
--------------------------	---------------	------------------	-----------	----------

۱۰۰۰	۱۰۰۰	۲۰۰۰	۱	پلی کاپرولاکتون دی ال
۲۶۸/۵	۱۳۱	۲۶۲	۲/۰۵	دی ایزوسیانات
۱۳۳/۵	۱۳۳/۵	۲۶۷	۱	زنجر افزاینده موکا

خشک کردن پلی ال کاپرولاکتون در آون خلا تحت دمای ۸۰ درجه به مدت تقریباً ۴ ساعت انجام می شود دی متیل فرماید نیز با استفاده از کلسیم هیدرید و تقطیر تحت در خلا، خشک می شود. پودر نانوالماس پس از توزین با استفاده از پروب اولتراسونیک (فراصوت) در دی متیل فرماید خشک شده، توزیع و سپس به پلی ال ذوب شده در راکتور شیشه ای افزوده شده و تحت همزدن مکانیکی قرار می گیرد. متیلن بیس سیکلو هگزیل دی ایزوسیانات توزین شده براساس مقدار محاسبه شده استوکیومتری و نسبت مولی به پلی ال داخل راکتور اضافه می شود و مخلوط حاصل تحت دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و اتمسفر نیتروژن به مدت تقریباً ۲ ساعت با استفاده از همزن مکانیکی همزده شده تا پیش پلیمر سنتز شود. در ادامه واکنش بعد از ۲ ساعت، زنجر افزاینده موکای توزین شده و حل شده در دی متیل فرماید خشک به راکتور حاوی پلی ال و دی ایزوسیانات افزوده می گردد. بعد از تقریباً ۵ دقیقه هم خوردن، محتویات راکتور در قالب تفلونی پیش گرم شده تخلیه و برای تکمیل پلیمریزاسیون به مدت ۴۸ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار می گیرد تا نمونه به صورت فیلم تهیه شود. این نمونه ها قابلیت ذوب و حل شدن داشته و به هر دو صورت قابل بهره برداری خواهد بود.