

بررسی پایداری حرارتی کامپوزیت و نانوکامپوزیت پلی یورتان - سیلیکا با رویکرد عایق راکت پیشرانه جامد

سعید بابایی^{۱*}، امین عابدینی^۲

۱- دانشیار، ۲- کارشناس ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران

(تاریخ وصول: ۹۵/۵/۱۱، تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۱۱)

چکیده

یکی از روش‌های بهبود پایداری حرارتی و فداشوندگی الاستومرهای پلی یورتانی با رویکرد عایق راکت پیشرانه جامد، استفاده از پرکننده‌هایی با خاصیت فداشوندگی بالا نظیر ذرات سیلیکا است. در این تحقیق ابتدا کامپوزیت‌های پلی یورتان-سیلیکا (۲۵، ۱۶ و ۳۸٪ وزنی) و نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان-سیلیکا (۵، ۱۰، ۱۶ و ۲۵٪ وزنی) تهیه شدند و سپس برهمکنش‌ها، مورفولوژی و پایداری حرارتی آن‌ها با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR & ATR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و روش وزن سنجی حرارتی تصحیح شده مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌های مادون قرمز تأییدکننده تشکیل گروه‌های یورتانی و تصاویر SEM نیز نشان‌دهنده توزیع مناسب ذرات سیلیکا در زمینه پلی یورتانی بوده است. نتایج TGA نیز نشان داد که دمای ۵۰٪ اتلاف وزن نمونه، با افزایش مقدار سیلیکا به دلیل عملکرد ذرات سیلیکا به عنوان تله زغال پلیمری افزایش یافته که این نتیجه با استفاده از روش وزن سنجی حرارتی تصحیح شده نیز تأیید گردید. مقدار جرم باقیمانده کامپوزیت پلی یورتانی حاوی ۲۵٪ وزنی سیلیکا برابر ۰/۷۲ درصد وزنی بوده در حالی که این مقدار برای نانوکامپوزیت با مقدار یکسان از ذرات سیلیکا برابر با ۱/۸ درصد وزنی به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: پلی یورتان، پلی بوتادین با هیدروکسیل انتهایی، نانوکامپوزیت، سیلیکا، پایداری حرارتی.

Study of Thermal Stability of Polyurethane-Silica Composite and Nanocomposite with Approach of Rocket Solid Propellant

S. Babaee*, A. Abedini

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 8/1/2016, Accepted: 1/30/2017)

Abstract

One way of thermal stability methods and ablation improving for polyurethane elastomers to solid propellant rocket insulation, is using of fillers with high ablation property such as silica particles. In this research, first polyurethane-silica composites (16, 25 and 38% by weight) and polyurethane-silica nanocomposites (5, 10, 16 and 25% by weight) were prepared and then interaction, morphology and thermal stability of them have been investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR & ATR), scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric analysis (TGA) and corrected thermal gravimetry method. Infrared spectra confirmed the formation of urethane groups and SEM images also showed proper distribution of silica particles in the polyurethane matrix. TGA results too revealed that 50% weight loss temperature of the sample, due to function of silica particles as char trap, were increased with increasing of silica amount that these results were approved by using of corrected thermal gravimetry method again. Residual mass amount of the polyurethane composite contain 25 wt% silica was 0.72 wt% while this amount for the nanocomposite with that same of silica particles was resulted to 1.8 wt%.

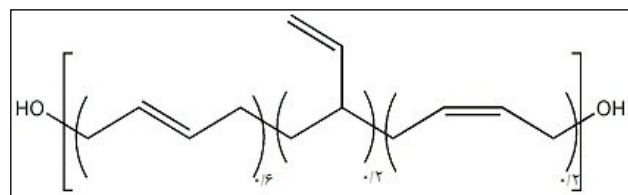
Keywords: Polyurethane, Hydroxyl Terminated Poly Butadiene, Nanocomposite, Silica, Thermal Stability.

۱- مقدمه

از خواص منحصربه‌فرد پلی‌یورتان‌های بر پایه رزین HTPB، می‌توان به جذب رطوبت پایین، مقاومت عالی به هیدرولیز اسیدی و بازی، چسبندگی عالی به بسترهای مختلف، ظرفیت پذیرش مقادیر بالای پرکننده، خواص عملکردی مناسب در دماهای پایین اشاره نمود [۱۲ و ۱۳]. علی‌رغم کاربردها و مزایای متنوع پلی‌یورتان‌ها، خواص نظیر پایداری حرارتی کم، عدم فداشوندگی و همچنین تولید مقدار زیاد دود، جز محدودیت‌های این پلیمرها محسوب می‌شود [۱۴]. روش‌های مختلفی برای بهبود پایداری حرارتی و فداشوندگی این الاستومرها وجود دارد که می‌توان به ایجاد ساختارهای با پایداری حرارتی بالا نظیر ایزوسیانات‌ها و افزودن پرکننده‌های با خاصیت گرماگیری و یا فداشوندگی بالا اشاره نمود. از جمله پرکننده‌هایی که در این زمینه مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توان به رس [۱۵]، نانولوله‌های کربنی [۱۶] و سیلیکا [۱۷ و ۱۸] اشاره نمود. ترکیبات سیلیکا موادی جامد و بسیار سخت با دمای ذوب °C ۱۷۲۰ و دمای جوش °C ۲۲۳۰ هستند که از لحاظ شیمیایی نیز مقاومت بالایی دارند [۱۹]. این پرکننده‌ها به طور طبیعی در مواد معدنی نظیر کوارتز و گیاهانی نظیر بامبو، برنج و جو یافت می‌شوند، اما بیشترین مقدار سیلیکای استفاده‌شده در کاربردهای شیمیایی، منشأ سنتزی دارد که می‌توان به سیلیکاژل اشاره نمود [۲۰ و ۲۱]. سیلیکاژل یک پلیمر سه‌بعدی با واحدهای چهار وجهی سیلیسیم دی‌اکسید است و ماهیت آب‌دوست آن ناشی از گروه‌های سیلانول (Si-OH) و سیلوکسان (Si-O-Si) بر سطح ذرات است [۲۲].

در تحقیق انجام‌گرفته توسط گروه گوپتا و همکارانش [۲۳] به بررسی اثر عوامل پخت متفاوت بر خواص پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB پرداخته شده است. نتایج این گروه نشان می‌دهد استفاده از دی‌ایزوسیانات‌هایی با عاملیت بیش از ۲ و واکنش‌پذیری بالاتر منجر به افزایش اتصال عرضی و بهبود مقاومت کششی می‌شود. همچنین با توجه به افزایش انرژی مورد نیاز برای شکست پیوندی، پایداری حرارتی آن‌ها نیز بهبود می‌یابد. گروه بنلی و همکارانش [۲۴] نیز دو نوع دوده (ISAF و MT) و یک نوع سیلیکا را به عنوان پرکننده در الاستومرهای پلی‌یورتانی بر پایه HTPB مورد استفاده قرار دادند. نتایج نشان داد که با بارگذاری دوده از نوع ISAF، به دلیل برهمکنش‌های قوی بین کربن و پلی‌یورتان، خواص کششی بهبود می‌یابد. این در حالی است که در مورد سیلیکا و دوده از نوع MT به دلیل عدم وجود چنین برهمکنش‌هایی، خواص کششی به میزان زیادی بهبود نمی‌یابد. گروه کاکاد و همکارانش [۲۴] نیز به منظور بررسی تأثیر پلی‌ال HTPB بر انعطاف‌پذیری نمونه‌های پلی‌یورتانی، نسبت‌های متفاوتی از پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG) و HTPB را استفاده نمودند که بررسی مشخصات^۳ گرانیروی آن‌ها نشان‌دهنده زمان ریخته‌گری طولانی‌تر همراه با ساختار نرم و بسیار منعطف در پلی‌یورتان‌های بر پایه PPG بود. در این خصوص جایگزینی

در حین احتراق پیش‌رانه در محفظه موتور راکت، دما و فشار بسیار بالا و جریان متلاطم بسیار شدیدی ایجاد می‌گردد. این عوامل می‌تواند باعث شکست قوی‌ترین و بهترین آلیاژهای مقاوم در برابر حرارت با پایه آهن، تیتان و غیره گردد. لذا بدنه‌ی موتور در برابر این شرایط سخت باید با استفاده از عایق‌های حرارتی^۱ محافظت شود [۱]. عایق‌های کامپوزیتی پایه پلیمری مثالی از مواد استفاده‌شده در این زمینه محسوب می‌شوند که فاز زمینه آن‌ها معمولاً رزین، الاستومر و یا لاستیک، و فاز تقویت‌کننده نیز شامل پرکننده‌های با قابلیت فداشوندگی و یا تجزیه گرماگیر است [۲]. از جمله فازهای زمینه می‌توان به رزین‌های فنولیک، اپوکسی - نووالک، الاستومرهای پلی‌یورتان، و هم‌چنین لاستیک نیتریل و سیلیکون‌ها اشاره نمود که با پرکننده‌هایی نظیر گرافیت، سیلیکا، کربن، کوارتز، آزبست تقویت می‌شوند [۳]. الاستومرهای پلی‌یورتانی کوپلیمرهایی قطعه‌ای هستند که در آن‌ها قسمت‌های سخت بلورین تشکیل شده از جاذبه بین گروه‌های قطبی ناشی از واکنش بین ایزوسیانات‌ها و هیدروکسیل‌ها، با قسمت‌های نرم اتصال برقرار کرده و زنجیرهای پلی‌یورتانی ایجاد می‌کنند [۴]. معمولاً از پلی‌اترها و پلی‌استرها به طور وسیع به عنوان بخش نرم در الاستومرهای پلی‌یورتان استفاده می‌شود [۵ و ۶]. در بین الیگومرهای دی‌ال مختلف در تهیه پلی‌یورتان‌ها، یکی از بهترین پلی‌ال‌ها پلی‌بوتادیان با گروه‌های هیدروکسیل انتهایی^۲ (HTPB) است که کاربردهای زیادی به عنوان بایندر پیش‌رانه‌های کامپوزیتی دارند [۷ و ۸]. با این وجود، به منظور دستیابی به خواص بهتر، اصلاح شیمیایی بر روی این پیش‌پلیمرها نیز انجام می‌گیرد [۹-۱۱]. رزین HTPB یک لاستیک مایع با وزن مولکولی پایین است که با پلیمریزاسیون آنیونی یا رادیکال آزاد از مونومر ۱ و ۳- بوتادیان تهیه می‌شود. ریزساختار آن شامل سه بخش ایزومر سیس، ترانس و وینیلی است. معمولاً ساختار HTPB شامل حدود ۶۰٪ ایزومر ترانس-۱،۴، ۲۰٪ ایزومر سیس-۱،۴ و ۲۰٪ ساختار وینیل-۲،۱ است که شماتیک آن در شکل (۱) مشهود است [۱۲].

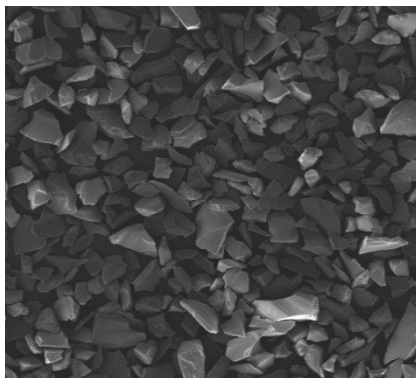


شکل ۱- شماتیک رزین پلی‌بوتادیان با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل (HTPB) با ریزساختار ترانس-سیس: وینیل (۲۰:۲۰:۶۰) [۱۲].

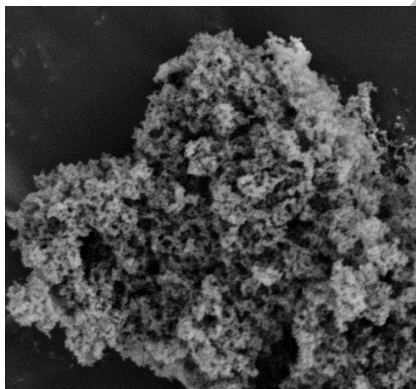
(DEHA) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. همچنین از میکروذرات سیلیکا و نانوذرات سیلیکا به عنوان پرکننده استفاده گردید که مشخصات و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) آن‌ها به ترتیب در جدول (۱) و شکل (۲) نشان داده شده است.

جدول ۱- مشخصات میکروذرات و نانوذرات سیلیکا.

مشخصه	میکروذرات	نانوذرات
نام محصول	Silica gel	AEROSIL 200
اندازه ذرات	۲۰۰-۶۰ میکرومتر	۱۲-۲۰ نانومتر
اندازه حفرات (Å)	۶۰	-
مساحت سطح ($m.g^{-1}$)	۵۰۰	۲۰۰
چگالی ($g.cm^{-3}$)	۲/۰	۲/۲
شرکت سازنده	Sigma-Aldrich	Evonik



(الف)



(ب)

شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) میکروذرات سیلیکا و (ب) نانوذرات سیلیکا.

۲-۲- تجهیزات

برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی نمونه‌ها از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز با تبدیل فوریه^۱ (FTIR) مدل

تدریجی پلی‌ال PPG با HTPB، باعث ایجاد اتصالات نسبتاً صلب -C=C- در ساختار شده است. در واقع با استفاده از ترکیب درصد مشخصی از دو پلی‌ال PPG و HTPB، بهینه‌ای از خواص مکانیکی فراهم شده و سختی در پلیمر نهایی بهبود یافته است. در حوزه کامپوزیت و نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB نیز می‌توان به تحقیق انجام گرفته توسط راس و همکارانش [۲۵] اشاره نمود که ارتباط خواص مکانیکی و ساختاری نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-اوره/رس بر پایه پلی‌بوتادیان با گروه‌های هیدروکسیل انتهایی را مورد بررسی قرار دادند. این آمیزه یک مخلوط ایده‌آل برای بررسی ارتباط خواص مکانیکی و ساختاری محسوب می‌شود. درجه بالای جدایی فاز ناشی از عدم پیوند هیدروژنی بین بخش‌های سخت و نرم و طبیعت آمورف بخش نرم دلیلی بر این ایده‌آل بودن است. اندازه ناحیه‌ها و میانگین فاصله بین ناحیه‌ها با افزایش مقدار نانورس در ماتریس پلیمر کاهش یکنواختی نشان می‌دهد. بررسی ناحیه از تعاش کششی گروه کربونیل نشان‌دهنده افزایش درجه پیوند هیدروژنی گروه‌های کربونیل یورتان نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با پلی‌یورتان خالص است. تجزیه و تحلیل دو روش دینامیک مکانیکی و کالریمتری روبشی تفاضلی نیز وجود ناحیه آمورف محدود شده‌ای را نشان می‌دهد.

در اکثر تحقیقات انجام گرفته در این زمینه، با توجه به پایداری حرارتی و فداشوندگی ذرات سیلیکا، کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی مختلفی با مقادیر پایینی از ذرات سیلیکا تهیه شده است و تاثیر این مقادیر کم بر خواص مکانیکی، رئولوژی، حرارتی و فداشوندگی سیستم مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین پلی‌ال متداول در این تحقیقات شامل پلی‌اتر و یا پلی‌استر است که قابلیت برهمکنش شیمیایی با گروه‌های سیلانول ذرات سیلیکا به صورت اصلاح‌شده و یا اصلاح‌نشده را دارا هستند. در این تحقیق، کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-سیلیکا با مقادیر بالایی از میکروذرات سیلیکاژل و نانوذرات سیلیکا فیوم تهیه شده که در آن‌ها، الیگومر HTPB به عنوان پلی‌ال به کار گرفته شده است. پس از تهیه کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌ها، ریخت‌شناسی و توزیع ذرات سیلیکا در الاستومر پلی‌یورتان مورد بررسی قرار گرفته است. در نهایت نیز تأثیر مقادیر بالای سیلیکا بر پایداری حرارتی الاستومرهای پلی‌یورتان با رویکرد عایق راکت پیش‌رانه جامد مطالعه گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پلی‌ال پلی‌بوتادیان با هیدروکسیل انتهایی (HTPB) با مشخصات وزن مولکولی متوسط ۲۶۷۰ گرم بر مول (اندازه‌گیری شده توسط سیستم کروماتوگرافی زل تراوایی، GPC)، عاملیت ۲/۱ eq/mol، عدد هیدروکسیل (eqKOH/g) ۰/۶۴ از داخل کشور تهیه گردید [۲۶]. عامل پخت تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) و نرم‌کننده بیس (۲-اتیل هگزیل) آدیپات

1- Fourier Transform Infrared Spectroscopy

ریخته‌گری شد. در جدول (۲) فرمولاسیون نمونه‌های پلیمری و کامپوزیتی آورده شده است.

جدول ۲- فرمولاسیون کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-سیلیکا.

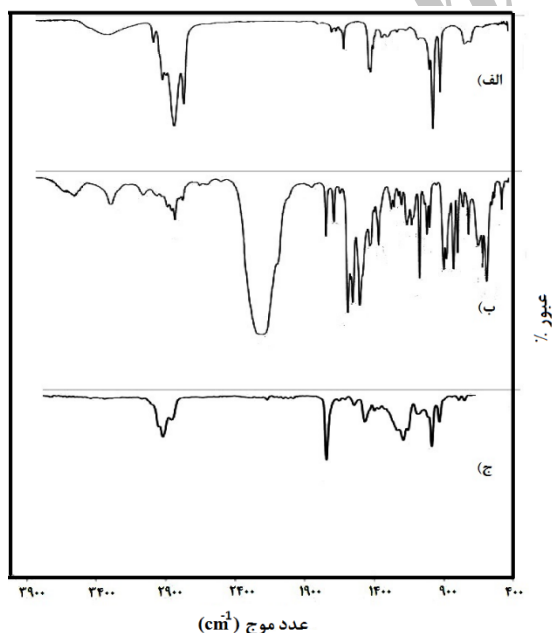
نمونه	HTPB (mmol)	TDI (mmol)	DEHA (mmol)	Silica (g)
پلی‌یورتان بر پایه HTPB	۴	۴	۲۷	-
نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا (۰.۵٪)				۱/۱
نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا (۱.۰٪)				۲/۳
نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا (۱.۶٪)				۳/۹
نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا (۲.۵٪)		*		۶/۹
کامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا (۱.۶٪)				۳/۹
کامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا (۲.۵٪)				۶/۹
کامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا (۲.۸٪)				۱۲/۷

* غلظت ترکیبات HTPB، TDI و DEHA در شرایط یکسان و با مقادیر ذکر شده در ردیف اول.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعات طیفی تشکیل فیلم پلی‌یورتان بر پایه HTPB

طیف‌های مادون قرمز (FTIR) مربوط به HTPB، TDI و پلی‌یورتان بر پایه HTPB (مادون قرمز بازتابی تضعیف‌شده، ATR) در شکل (۳) آورده شده است.



شکل ۳- طیف‌های مادون قرمز (الف) HTPB، (ب) TDI و (ج) فیلم پلی‌یورتان بر پایه HTPB.

EQUINOX55 شرکت Bruker مجهز به دستگاه مادون قرمز بازتابی تضعیف شده^۱ (ATR) دارای بلور روی سلنید استفاده شد. بررسی ریخت‌شناسی و برهمکنش پراکننده و ماتریس پلی‌یورتانی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) مدل Vega شرکت Tescan انجام گرفت. برای تشخیص ساختار بلوری و همچنین تأثیر ذرات سیلیکا بر میزان بلورینگی الاستومرهای پلی‌یورتان از سیستم پراش اشعه ایکس^۳ (XRD) مدل DY-813 شرکت Philips استفاده شد. پایداری حرارتی نمونه‌های پلی‌یورتانی و کامپوزیت‌های تهیه‌شده با استفاده از دستگاه وزن‌سنجی حرارتی (TGA) مدل Star SW-1200 ساخت شرکت Mettler Toledo (با سرعت افزایش دما ۱۰ °C/min در محیط اتمسفر نیتروژن از دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس) مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳-۲- تهیه‌ی پلی‌یورتان بر پایه HTPB

برای تهیه‌ی نمونه‌های پلی‌یورتانی بر پایه HTPB، ابتدا مقدار ۰/۰۰۴ مول (۰/۰۰۸ اکی‌والان) از پلی‌آل HTPB در دمای ۵۰ °C به راکتوری مجهز به همزن مکانیکی، ورودی و خروجی گاز نیتروژن، قیف چکاننده، مبرد و حمام روغن اضافه گردید. با توجه به گرانبودی بسیار زیاد HTPB و سختی فرایند پلیمریزاسیون آن، مقدار ۰/۰۲۷ مول از DEHA به ظرف واکنش اضافه گردید و اختلاط آن با پلی‌آل برای ۳۰ دقیقه ادامه یافت تا یک مخلوط همگن حاصل گردید. پس از آن، مقدار ۰/۰۰۴ مول (۰/۰۰۸ اکی‌والان) TDI با استفاده از یک قیف چکاننده به آرامی در طول ۱۰ دقیقه به راکتور اضافه گردید. سپس دما به آرامی تا ۶۰ °C افزایش یافت و واکنش تشکیل پلی‌یورتان دوجزئی به مدت ۳ ساعت ادامه یافت. در نهایت این مخلوط پلیمری در قالب تفلونی ریخته‌گری شد.

۳-۴- تهیه‌ی کامپوزیت و نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا

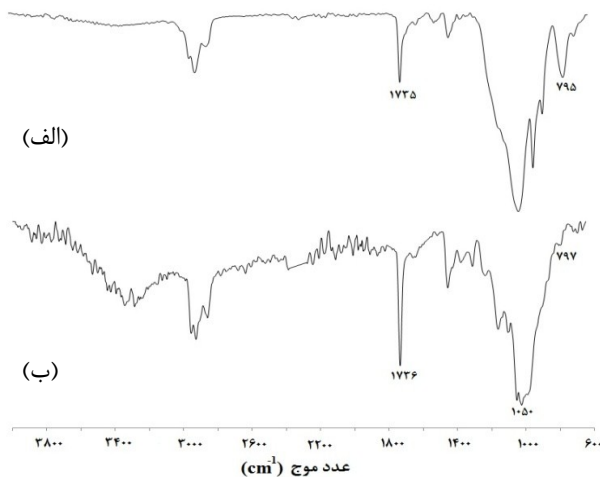
در تهیه‌ی کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی-سیلیکا، به مانند بخش ۳-۲، ابتدا مقدار ۰/۰۰۴ مول (۰/۰۰۸ اکی‌والان) از پلی‌آل HTPB و مقدار ۰/۰۲۷ مول از DEHA به راکتور منتقل و اختلاط برای ۳۰ دقیقه ادامه یافت. سپس، مقدار مناسبی از میکروذرات یا نانوذرات سیلیکا (که قبل از استفاده به مدت ۲۴ ساعت در آن خلاء با دمای ۱۰۰ °C خشک شده بودند) به صورت چند مرحله‌ای و به تدریج به ظرف واکنش افزوده شد و هم زدن تحت فراصوت انجام گرفت تا توزیع مناسبی از ذرات فراهم شود. سپس مقدار ۰/۰۰۴ مول (۰/۰۰۸ اکی‌والان) TDI در طول ۱۰ دقیقه تحت افزایش دمای ۶۰ °C به راکتور اضافه گردید. پس از ۳ ساعت مخلوط کامپوزیتی در قالب تفلونی

1- Attenuated Total Reflection

2- Scanning Electron Microscopy

3- X-ray Diffraction

زیادی با هم داشته و تنها تفاوت آن‌ها در نوارهای جذبی مربوط به سیلیکا است. لازم به ذکر است که پس از پخت رزین HTPB با TDI در حضور میکروذرات سیلیکا، پیک مربوط به گروه ایزوسیانات در 2267 cm^{-1} از بین رفته و پیک 1735 cm^{-1} (مربوط به C=O کششی اتصال یورتانی در نتیجه واکنش بین ایزوسیانات و هیدروکسیل HTPB) تشکیل شده است.



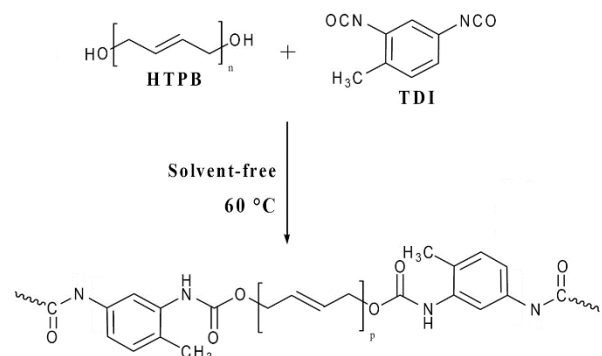
شکل ۵- طیف‌های ATR (الف) کامپوزیت پلی‌یورتان- سیلیکا (۳۸٪) و (ب) نانوکامپوزیت پلی‌یورتان- سیلیکا (۲۵٪) بر پایه HTPB.

۳-۳- مطالعات ریخت‌شناسی و توزیع

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) میکروذرات سیلیکا (شکل ۱) نشان می‌دهد که این ذرات از نظر ظاهری به صورت چندوجهی نامنتظم بوده و از لحاظ انباشتگی به صورت گسسته و جداگانه هستند که به علت نیروی چسبندگی فقیر، که ناشی از مساحت سطح موثر در دسترس کمتر آن‌ها است، فاقد کلوخه و تجمع بوده و با فاصله نسبت به یکدیگر قرار گرفته‌اند. این ذرات را می‌توان در دسته میکروذرات سیلیکاژل پودری از نوع زیروژل و مزوپروس دسته‌بندی نمود. تصاویر SEM نمونه کامپوزیت پلی‌یورتان- سیلیکا (۳۸٪) و نانوکامپوزیت پلی‌یورتان- سیلیکا (۲۵٪) نیز در شکل (۶) نشان داده شده است.

در شکل (۶)، با توجه به سهم بسیار کم بخش سخت که به صورت بلورین است، بخش‌های تیره مربوط به بخش آمورف پلی‌یورتان و بخش‌های روشن پودری شکل مربوط به میکرو و نانوذرات سیلیکا نظر گرفته می‌شوند. اندازه ذرات میکروسیلیکا به دلیل خرد شدن ذرات در طی هم زدن مکانیکی نمونه‌ها در مقایسه با میکروسیلیکا تنها کمتر است و در محدوده ۲-۵۰ میکرومتر قرار گرفته است. از لحاظ توزیع ذرات در ماتریس پلی‌یورتان، میکروذرات سیلیکا به خوبی در ماتریس توزیع شده‌اند و تقریباً هیچ‌گونه کلوخه ناشی از تجمع میکروذرات مشاهده نمی‌شود. نانوذرات سیلیکا نیز دارای اندازه ذرات در محدوده ۲۶-۴۰ نانومتر می‌باشند که این تصویر نیز گواهی بر عدم تجمع (تجمع قابل اغماض) نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلی‌یورتان است.

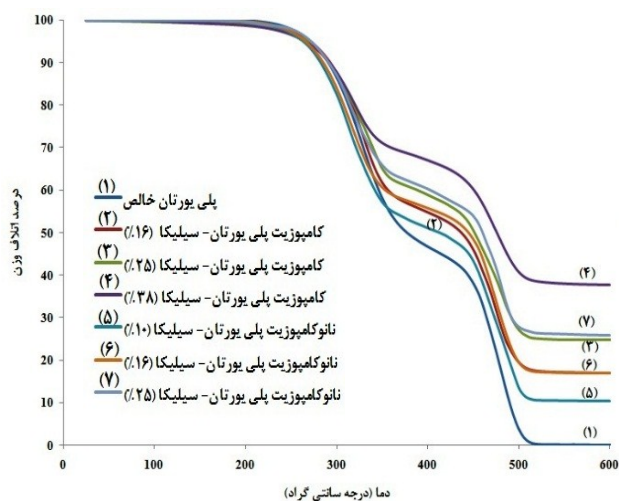
در شکل (۳)، وجود پیک‌های ۷۱۹، ۹۱۰ و 965 cm^{-1} در طیف مادون قرمز رزین HTPB نیز به ترتیب مربوط به میکروساختارهای سیس-۱،۴- بوتادی‌ان، ۱،۲- وینیل و ترانس-۱،۴- بوتادی‌ان موجود در ساختار HTPB است. ارتعاش کششی C-H در 3000 cm^{-1} ، ارتعاش کششی OH در 3426 cm^{-1} کششی نامتقارن CH₂ در 2917 cm^{-1} ، کششی CH خمشی در 1437 cm^{-1} و پیوند دوگانه‌ی C=C اسکلت HTPB در محدوده $1680-1640 \text{ cm}^{-1}$ جذب دارند. در طیف مربوط به TDI پیک جذبی خیلی قوی در 2267 cm^{-1} مربوط به گروه‌های ایزوسیانات است. این طیف همچنین پیک‌های تیزی در 1578 و 1525 cm^{-1} و 1616 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به پیوند C=C کششی حلقه آروماتیک است. پس از پخت رزین HTPB با TDI، از بین رفتن سیگنال مربوط به گروه‌های OH و پیک مربوط به گروه ایزوسیانات و تشکیل پیک 1735 cm^{-1} که مربوط به C=O کششی اتصال یورتانی در نتیجه واکنش بین ایزوسیانات و هیدروکسیل HTPB، آشکار می‌کند که گروه‌های ایزوسیانات به طور کامل واکنش داده‌اند و تشکیل پلی‌یورتان مورد تأیید قرار می‌گیرد. ارتعاش خمشی N-H مشاهده شده در 1597 cm^{-1} و نوار جذبی کششی C-O-C متناظر با اتصال بین گروه‌های OH و NCO در نتیجه تشکیل پیوند یورتانی در محدوده $1130-1057 \text{ cm}^{-1}$ نیز شواهدی قوی بر تشکیل پلی‌یورتان می‌باشند. لازم به ذکر است که پیک‌های 1459 و 1411 cm^{-1} نیز مربوط به CH₂ و CH خمشی می‌باشند. شمای واکنش تهیه‌ی پلی‌یورتان بر پایه HTPB در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۴- سازوکار واکنش شیمیایی تشکیل پلی‌یورتان بر پایه HTPB.

۳-۲- مطالعات طیفی کامپوزیت و نانوکامپوزیت پلی‌یورتان- سیلیکا

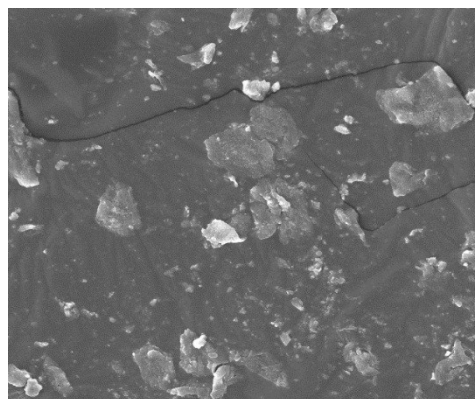
طیف‌های ATR کامپوزیت و نانوکامپوزیت پلی‌یورتان- سیلیکا بر پایه HTPB با حداکثر بارگذاری ذرات سیلیکا نیز در شکل (۵) مشهود است. در شکل (۵)، پیک جذبی در نواحی 1052 و 797 cm^{-1} به ترتیب مربوط به جذب ارتعاشی کششی نامتقارن و متقارن Si-O-Si است. مقایسه طیف مادون قرمز فیلم پلی‌یورتان (شکل ۳) و نمونه‌های کامپوزیت و نانوکامپوزیت پلی‌یورتان- سیلیکا نیز نشان می‌دهد که طیف آن‌ها شباهت



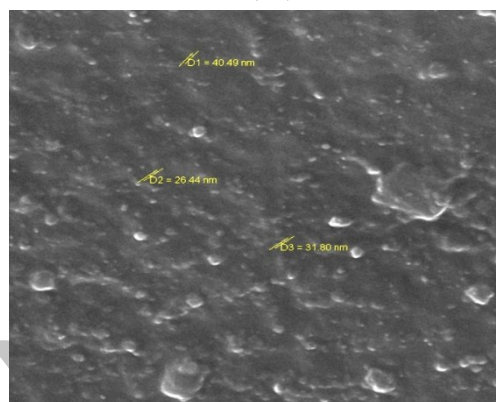
شکل ۷- منحنی‌های وزن‌سنجی حرارتی (TGA) مربوط به نمونه‌های پلی‌یورتان بر پایه HTPB، کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی پلی‌یورتان-سیلیکا

به طور کلی با افزایش مقدار ذرات سیلیکا مقدار اتلاف وزن گام اول افزایش می‌یابد. البته این افزایش مقدار قابل توجهی محسوب نمی‌شود مخصوصاً اینکه مواد فرار موجود در پلیمر نیز در این مرحله تبخیر می‌شوند. بخشی از کاهش وزن این مرحله را می‌توان ناشی از تبخیر آب جذب سطحی شده ذرات سیلیکا دانست. با توجه به نظریه هابر، هر اتم در سطح یک جامد دارای یک بخش اشباع‌شده در سمت داخلی و بخشی تحت عنوان ظرفیت باقیمانده به سمت خارجی است که لانگمویر این ظرفیت باقیمانده را به جذب اتم‌های خارجی یا مولکول‌های خارجی بر سطح جامد ارتباط می‌دهد [۲۸]. مشخصه کلیدی سطح سیلوکسان (Si-O-Si) این است که ظرفیت باقیمانده آن‌ها با آب واکنش داده، به طوری که در دماهای معمولی سطح آن‌ها با گروه‌های هیدروکسیل پوشیده می‌شود. در نتیجه می‌توان افزایش میزان آب جذب سطحی شده را دلیلی بر افزایش اتلاف وزن با افزایش میزان سیلیکا دانست. در جدول (۳) داده‌های حاصل از تجزیه گرمانگاشت وزنی این نمونه‌ها ارائه گردیده است.

همان طور که در جدول (۳) مشاهده می‌شود درصد اتلاف وزن مرحله دوم با افزایش میزان میکروذرات سیلیکای بارگذاری شده از ۵۳/۸ درصد اتلاف وزن برای پلی‌یورتان خالص به ۳۱/۲ درصد اتلاف وزن برای پلی‌یورتان حاوی ۳۸٪ وزنی سیلیکا کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است که میزان جرم باقیمانده نمونه‌ها نیز با مقدار سیلیکا بارگذاری شده متناسب است. به عبارتی با افزایش میزان میکروسیلیکا در کامپوزیت‌ها میزان جرم باقیمانده در دمای بالای ۶۰۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد. تغییر مقدار میکروذرات سیلیکا بر دمای ۱۰ درصد اتلاف وزن نمونه اثری قابل توجهی نمی‌گذارد، درحالی‌که دمای ۵۰ درصد اتلاف وزن نمونه با گنجایش ذرات سیلیکا رابطه مستقیم دارد و با افزایش گنجایش ذرات سیلیکا از پلی‌یورتان خالص به پلی‌یورتان حاوی ۳۸٪ وزنی میکروسیلیکا از ۳۷۴/۰ به ۴۷۶/۳ درصد سلسیوس ارتقا می‌یابد.



(الف)



(ب)

شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) کامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا (۳۸٪) و (ب) نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا (۲۵٪)

۳-۴- بررسی رفتار حرارتی

گرمانگاشت‌های وزن‌سنجی (TGA) پلی‌یورتان خالص و کامپوزیت‌های پلی‌یورتان - سیلیکا با گنجایش ۱۶، ۲۵ و ۳۸ درصد وزنی سیلیکا و نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-سیلیکا با گنجایش ۱۰، ۱۶ و ۲۵ درصد وزنی سیلیکا در شکل (۷) نشان داده شده‌اند.

همان طور که در گرمانگاشت‌های وزن‌سنجی نمونه‌ها در شکل (۷) مشاهده می‌شود، برای همه نمونه‌ها در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس اولین مرحله اتلاف وزن مربوط به از دست رفتن آب جذب‌شده و ترکیبات فرار آلی اتفاق می‌افتد. واضح است که نمونه‌ها پایداری حرارتی مناسبی را تا قبل از ۲۰۰ درجه نشان می‌دهند و تجزیه‌ی حرارتی از حدود ۲۸۵ درجه سلسیوس آغاز می‌گردد. دومین مرحله اتلاف وزن نیز در محدوده ۲۸۰-۳۵۰^oC صورت می‌گیرد که ناشی از تجزیه بخش سخت پلی‌یورتان یا به عبارتی شکستن اتصالات یورتانی است. سومین مرحله اتلاف وزن نیز در محدوده ۴۰۰-۵۰۰^oC صورت می‌گیرد که به تجزیه قسمت نرم پلی‌یورتان و واپلیمریزاسیون اتصال عرضی HTPB ارتباط داده می‌شود [۲۷].

۳-۵- روش وزن‌سنجی حرارتی تصحیح‌شده

با کسر مقدار سیلیکا بکار رفته در تهیه کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی از نتایج TGA آن‌ها می‌توان به گرمناگشت وزن‌سنجی تصحیح شده دست یافت. از این نتایج تصحیح‌شده برای اندازه‌گیری جرم در پایان هر آزمایش استفاده می‌گردد. در جدول (۴) نتایج مربوط به گرمناگشت‌های تصحیح‌شده برای هر یک از نمونه‌ها ارائه شده است.

جدول ۳- نتایج تجزیه وزن‌سنجی حرارتی نمونه‌های پلی‌یورتانی، کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی

دمای ۵۰٪ اتلاف وزن (°C)	دمای ۱۰٪ اتلاف وزن (°C)	مرحله سوم		مرحله دوم		نمونه
		اتلاف وزن (%)	دمای شروع (°C)	درصد اتلاف	دمای شروع (°C)	
۳۷۴/۰	۲۸۶/۷	۴۵/۱	۴۴۸/۲	۵۳/۸	۲۸۵/۰	پلی‌یورتان بر پایه HTPB
۴۳۷/۰	۲۹۳/۳	۳۸/۷	۴۵۰/۶	۴۴/۶	۲۸۸/۷	کامپوزیت پلی‌یورتان - ۱۶٪ سیلیکا
۴۵۱/۳	۲۹۲/۰	۳۵/۳	۴۴۹/۳	۴۰/۲	۲۸۳/۳	کامپوزیت پلی‌یورتان - ۲۵٪ سیلیکا
۴۷۶/۳	۲۹۲/۶	۳۱/۲	۴۴۸/۶	۳۱/۲	۲۷۵/۳	کامپوزیت پلی‌یورتان - ۳۸٪ سیلیکا
۴۲۰/۲	۲۸۵/۷	۴۳/۴	۴۵۴/۲	۴۵/۳	۲۷۴/۰	نانوکامپوزیت پلی‌یورتان - ۱۰٪ سیلیکا
۴۴۷/۸	۲۸۷/۴	۳۹/۷	۴۵۴/۶	۴۳/۵	۲۷۴/۱	نانوکامپوزیت پلی‌یورتان - ۱۶٪ سیلیکا
۴۶۴/۷	۲۹۲/۴	۳۴/۰	۴۵۵/۱	۳۸/۵	۲۷۴/۸	نانوکامپوزیت پلی‌یورتان - ۲۵٪ سیلیکا

نانوذرات سیلیکا در مقایسه با میکروذرات آن، به دلیل پوشش بیشتر سطحی عملکرد بهتری در زمینه تله زغال پلیمری ایفا می‌کنند.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق الاستومر پلی‌یورتان خالص و یک سری کامپوزیت و نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا (حاوی مقادیر مختلف سیلیکا و نانوسیلیکا) با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا و با هدف بهبود پایداری حرارتی و فداشوندگی در عایق راکت پیشران جامد تهیه شدند. حذف پیک مربوط به گروه‌های ایزوسیانات و تشکیل پیک جذبی جدید کربونیلی در طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR & ATR)، گواهی بر تشکیل پلی‌یورتان و برهمکنش‌های گروه‌های ایزوسیانات و هیدروکسیل HTPB است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌ها نیز توزیع مناسب ذرات سیلیکا در ماتریس پلی‌یورتان را تأیید می‌کند. نتایج تجزیه وزن‌سنجی حرارتی نیز نشان می‌دهد که دمای اتلاف وزن ۵۰ درصدی، با افزایش گنجایش ذرات سیلیکا از پلی‌یورتان خالص به پلی‌یورتان-سیلیکا (۳۸٪) از ۳۷۴ به ۴۷۶ درجه سلسیوس و همچنین در مورد نانوکامپوزیت‌ها تا ۴۶۵ درجه سلسیوس برای نانوکامپوزیت حاوی ۲۵٪ وزنی ارتقا می‌یابد. این مطلب ناشی از عملکرد تله زغال پلیمری سیلیکا است. میزان جرم باقیمانده نمونه‌ها پس از تصحیح الگوی وزن‌سنجی حرارتی نیز نشان‌دهنده افزایش مقدار جرم باقیمانده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس بوده که تأییدکننده عملکرد تله زغال پلیمری سیلیکا است. نتایج نشان داد که استفاده از نانوذرات سیلیکا در مقایسه با میکروذرات سیلیکا عملکرد بهتری به عنوان تله زغال پلیمری داشته است.

جدول ۴- جرم باقیمانده حاصل از روش TGA تصحیح‌شده

نمونه	اتلاف وزن تصحیح‌شده (%)	
	۴۰۰ (°C)	۵۵۰ (°C)
پلی‌یورتان بر پایه HTPB	۴۶/۶	۰/۱
کامپوزیت پلی‌یورتان - ۱۶٪ سیلیکا	۵۴/۸	۰/۴۱
کامپوزیت پلی‌یورتان - ۲۵٪ سیلیکا	۵۸/۵	۰/۷۲
کامپوزیت پلی‌یورتان - ۳۸٪ سیلیکا	۶۷/۲	۰/۹۹
نانوکامپوزیت پلی‌یورتان - ۱۰٪ سیلیکا	۵۱/۱	۰/۴۵
نانوکامپوزیت پلی‌یورتان - ۱۶٪ سیلیکا	۵۵/۷	۰/۹۴
نانوکامپوزیت پلی‌یورتان - ۲۵٪ سیلیکا	۶۰/۳	۱/۸

همان‌طور که در جدول (۴) مشاهده می‌شود، پلی‌یورتان خالص در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس دارای حدود ۴۶/۳٪ وزنی و در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس نیز دارای حدود ۰/۱٪ وزنی جرم باقیمانده است. این در حالی است که مقدار جرم باقیمانده برای نمونه‌های کامپوزیت پر شده با میکروسیلیکا با افزایش مقدار سیلیکا افزایش می‌یابد به طوری که در مورد کامپوزیت حاوی ۳۸٪ وزنی سیلیکا مقدار جرم باقیمانده در دماهای ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس به ترتیب برابر با ۶۷/۲ و ۰/۹۹ است. در مورد نانوکامپوزیت‌ها نیز این مقدار تا ۱/۸ درصد وزنی برای نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا حاوی ۲۵٪ وزنی سیلیکا افزایش می‌یابد. با توجه به قابلیت فداشوندگی سیلیکا، می‌توان افزایش جرم باقیمانده را به خاصیت فداشوندگی ایجادشده در کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌ها ارتباط داد. در واقع ذرات سیلیکا لایه‌ای تشکیل می‌دهند که از انتقال حرارت به لایه‌های زیرین جلوگیری می‌کنند. بنابراین مقدار جرم باقیمانده زغالی افزایش می‌یابد. در این خصوص

مراجع

- [15] YI, T.; Ku, W. "Hydrogen Bonding and Mechanical Properties in Segmented Montmorillonite/Polyurethane Nanocomposites of Different Hard Segment Ratios"; *Polymer* 2001, 42, 3213-3221.
- [16] Shokry, S. A.; El Morsi, A. K.; Sabaa, M. S.; Mohamed, R. R.; El Sorogy, H. E. "Synthesis and Characterization of Polyurethane Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene and Reinforced by Carbon Nanotubes"; *J. Pet.* 2015, 24, 145-154.
- [17] Luo, Z.; Cai, X.; Hong, R. Y.; Wang, L. S.; Feng, W. G. "Preparation of Silica Nanoparticles Using Silicon Tetrachloride for Reinforcement of PU"; *Chem. Eng. J.* 2012, 187, 357-366.
- [18] Hassanajili, Sh.; Khademi, M.; Keshavarz, P. "Influence of Various Types of Silica Nanoparticles on Permeation Properties of Polyurethane/Silica Mixed Matrix Membranes"; *J. Membr. Sci. Mat.* 2014, 453, 369-383.
- [19] Eslami, R.; Bagheri, R.; Hashemzadeh, Y.; Salehi, M. "Optical and Mechanical Properties of Transparent Acrylic Based Polyurethane Nano Silica Composite Coatings"; *Prog. Org. Coat.* 2014, 77, 1184-1190.
- [20] Lv, C.; Hu, L.; Yang, Y.; Li, H.; Huang, C.; Liu X. "Waterborne UV-Curable Polyurethane Acrylate/Silica Nanocomposites for Thermochromic Coatings"; *RSC Adv.* 2015, 5, 25730-25737.
- [21] Wypych, G. "Handbook of Fillers"; 2nd Edition, ChemTec Publishing, Toronto, 2000.
- [22] Roberts, W. O.; Bergna, H. E. "Colloidal Silica, Fundamentals and Applications"; *Surfactant Science Series*, Taylor & Francis, California, 257-277, 2006.
- [23] Gupta, D. C.; Divekar, P. K.; Phadke, V. K. "HTPB-Based Polyurethanes for Inhibition of Composite-Modified Double-Base Propellants"; *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 1997.
- [24] Benli, S.; Yilmazer, U.; Pekel, F.; Ozkar, S. "Effect of Fillers on Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer"; *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 68, 1057-1065.
- [25] Rath, S. K.; Aswal, V. K.; Sharma, Ch.; Joshi, K.; Patri, M.; Harikrishnan, G.; Khakhar, D. V. "Mechanistic Origins of Multi-Scale Reinforcements in Segmented Polyurethane-Clay Nanocomposites"; *Polymer* 2014, 55, 5198-5210.
- [26] Mihail, I. "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes"; *Rapra Technology*, United Kingdom, 2005.
- [27] Trovati, G.; Sanches, E. A.; Neto, S. C.; Mascarenhas, Y. P.; Chierice, G. O. "Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD"; *Applied Polymer* 2010, 115, 263-268.
- [28] Vansant, E. E.; Voort, R. V. D.; Vrancken, K. C. "Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, Study in Surface Science and Catalysis"; *Elsevier*, New York, 1995.
- [1] Sutton, G. P.; Biblarz, O. "Rocket Propulsion Elements"; Fifth Edition, John Wiley and Sons, New York, 2011.
- [2] Youren, J. W. "Ablation of Elastomeric Composites for Rocket Motor Insulation"; *J. Composites* 1971, 2, 129-200.
- [3] Hepburn, C. "Polyurethane Elastomers"; Second Edition, Elsevier Science Publishers LTD, London, 1992.
- [4] Drobny, J. G. "Handbook of Thermoplastic Elastomers"; William Andrew Publishing, Oxford, 2007.
- [5] Klempler, D.; Frisch, K. "Advances in Urethane Science and Technology"; *Rapra Technology LTD.*, 2001.
- [6] Zhou, Q.; Jie, S.; Li, B. "Facile Synthesis of Novel HTPBs and EHTPBs with High Cis-1,4 Content and Extremely Low Glass Transition Temperature"; *Polymer* 2015, 67, 208-215.
- [7] Navale, S. B.; Sriraman, S.; Wani, V. S.; Manohar, M. V.; Kakade S. D. "Effect of Additives on Liner Properties of Case-Bonded Composite Propellants"; *Defence Science* 2008, 110, 3538-3543.
- [8] Lucio, B.; Fuente, J. "Rheological Cure Characterization of Advanced Functional Polyurethane"; *Thermochim. Acta* 2014, 596, 6-13.
- [9] Shaghayeghi Toosi, F.; Shahidzadeh, M.; Ramezanzadeh, B. "An Investigation of the Effects of Pre-Polymer Functionality on the Curing Behavior and Mechanical Properties of HTPB-Based Polyurethane"; *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 24, 166-173.
- [10] Cho, B. S.; Noh, S. T. "Thermal Properties of Polyurethane Binder with 2-(ferrocenylpropyl) Dimethylsilane-Grafted Hydroxyl-Terminated Polybutadiene"; *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 121, 3560-3563.
- [11] Dilsiz, N.; Ünver, A. "Characterization Studies on Aging Properties of Acetyl Ferrocene Containing HTPB-Based Elastomers"; *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 101, 2538-2545.
- [12] Krishnan, P. S. G.; Ayyaswamy, K.; Nayak, S. K. "Hydroxy Terminated Polybutadiene: Chemical Modifications and Applications"; *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 2013, 50, 128-138.
- [13] Amrollahi, M.; Mir Mohamad Sadeghi, G. "Evaluation of Adhesion Strength, Flammability, and Degradation of HBCD-Containing Polyurethane Adhesives"; *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 110, 3538-3543.
- [14] Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. "Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes"; *Prog. Polym. Sci.* 2009, 34, 1068-1133.