

بررسی پایداری حرارتی کامپوزیت و نانوکامپوزیت پلییورتان- 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: ۹۵/۱۵/۱۱، تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۱۱)

چکیدہ

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 ۲۸٪ 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 وزنسنجی حرارتی تصحیح شده مورد بررسی قرار گرفت. طیفهای مادون قرمز تأییدکننده تشکیل گروههای یورتانی و تصاویر KEM و روش وزنسنجی حرارتی تمناسب 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 افزایشیافته که این نتیجه با استفاده از روش وزنسنجی حرارتی تصحیح شده نیز تأیید گردید. مقدار جرم باقیمانده کامپوزیت پلی یورتانی حاوی ۲۸٪ افزایشیافته که این نتیجه با استفاده از روش وزنسنجی حرارتی تصحیح شده نیز تأیید گردید. مقدار جرم باقیمانده کامپوزیت پلی یورتانی حاوی ۲۸٪

واژههای کلیدی: پلییورتان، پلیبوتادین با هیدروکسیل انتهایی، نانوکامپوزیت، سیلیکا، پایداری حرارتی.

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

S. Babace^{*}, 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 temprature 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.

* Corresponding Author E-mail: sfnba@Yahoo.com

"Journal of Energetic Materials" Volume 12, No.1, Serial No.33, Spring 2017

۱– مقدمه

در حین احتراق پیشرانه در محفظه موتور راکت، دما و فشار بسیار بالا و جریان متلاطم بسیار شدیدی ایجاد می گردد. این عوامل می تواند باعث شکست قوی ترین 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 محافظت شود [۱]. عایق های کامیوزیتی یایه پلیمری مثالی از مواد استفادهشده در این زمینه محسوب می شوند كه فاز زمينية أنها معمولاً رزين، الاستومر و يا لاستيك، و فاز تقویت کننده نیز شامل پر کننده های با قابلیت فداشوندگی و یا تجزیه گرماگیر است[۲]. از جمله فازهای زمینه می توان به رزینهای فنولیک، ايوكسى - نووالاك، الاستومرهاي يلي يورتان، و هم چنين لاستيك نیتریل و سیلیکونها اشاره نمود که با پرکنندههایی نظیر گرافیت، سیلیکا، کربن، کوارتز، آزبست تقویت مے شوند[۳]. الاستومرهای یلی یورتانی کویلیمرهایی قطعهای هستند که در آنها قسمتهای سخت بلورین تشکیل شدہ از جاذب بین گروہ های قطبی ناشی از واکنش بین ایزوسیاناتها و هیدروکسیلها، با قسمتهای نیرم اتصال برقرار کرده و زنجیرهای پلییورتانی ایجاد میکنند[۴]. معمولاً از یلے اترہا و پلے استرہا بے طور وسیع بے عنوان بخش نے م در الاستومرهای پلی یورتان استفاده می شود [۵و۶]. در بین الیگومرهای دىأل مختلف در تهيه پلىيورتان، يكى از بهترين پليألها پلی بوتادی ان با گروه های هیدروکسیل انتهایی ^۲ (HTPB) است که کاربردهای زیادی به عنوان بایندر پیشرانههای کامپوزیتی دارند [۸و۸]. با این وجود، به منظور دستیابی به خواص بهتر، اصلاح شیمیایی بر روى اين پيش پليمرها نيز انجام مى گيرد[١١-٩]. رزيـن HTPB يـک لاستیک مایع با وزن مولکولی پایین است که با پلیمریزاسیون آنیونی یا رادیکال آزاد از مونومر ۱و۳- بوتادیان تهیه میشود. ریزساختار آن شامل سه بخش ایزومری 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[١٢].



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

از خواص منحصربهفرد پلی یورتان های بر پایه رزین HTPB، می توان به جذب رطوبت يايين، مقاومت عالى به هيدروليز اسيدى و بازى، چسبندگی عالی به بسترهای مختلف، ظرفیت پذیرش مقادیر بالای یـ کننـده، خـواص عملکـ دی مناسـب در دماهـای یـایین اشـاره نمود[۱۳و۱۲]. على رغم كاربردها و مزاياي متنوع يلي يورتان ها، خواصي نظیر پایداری حرارتی کم، عدم فداشوندگی و همچنین تولید مقدار زیاد دود، جز محدودیتهای این پلیمرها محسوب می شود [۱۴]. روش های مختلفی برای بهبود پایداری حرارتی و فداشوندگی این الاستومرها وجود دارد که می توان به ایجاد ساختارهای با پایداری حرارتی بالا نظیر ایزوسیانوراتها و افزودن پرکننده های با خاصیت گرماگیری و یا فداشوندگی بالا اشاره نمود. از جمله پرکنندههایی که در این زمینه مورد استفاده قرار می گیرند میتوان به رس[۱۵]، نانولولههای کربنے، [۱۶] و سیلیکا [۱۷و ۱۸] اشارہ 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 می شوند، اما بیش ترین مقدار سیلیکای استفادهشده در کاربردهای شیمیایی، منشأ سنتزی دارد که میتوان به سیلیکاژل اشارہ نمود[۲۰و۲۱]. سیلیکاژل یک پلیمر سےبعدی با واحدهای چهار وجهی سیلیسیم دی کسید است و ماهیت آبدوست آن ناشی از گروههای سیلانول (Si-OH) و سیلوکسان (Si-O-Si) بر سطح ذرات است [۲۲].

در تحقیق انجام گرفته توسط گروه گوپتا و همکارانش[۲۳] به بررسی اثر عوامل یخت متفاوت بر خواص یلی یورتان های بر پایه HTPB پرداخته شده است. نتایج این گروه نشان می دهد استفاده از دی ایزوسیاناتهایی با عاملیت بیش از ۲ و واکنش پذیری بالاتر منجر به افزایش اتصال عرضی و بهبود مقاومت کششی می شود. همچنین با توجه به افزایش انرژی مورد نیاز برای شکست پیوندی، پایداری حرارتے آن کا نیے بہبود مے پابد. گروہ بنلے و همکارانش [۲۴] نیز دو نوع دوده (ISAF و MT) و یک نوع سیلیکا را به عنوان پر کننده در الاستومرهای پلی یورتانی بر پایه ی HTPB مورد استفاده قرار دادند. نتایج نشان داد که با بارگذاری دوده از نوع ISAF به دلیل برهمکنش های قوی بین کربن و پلی یورتان، خواص کششے بھبود سے یابد. این در حالی است که در مورد سیلیکا و دوده از نوع MT به دلیل عـدم وجـود چنین برهمکنشهایی، خواص کششی به میزان زیادی بهبود نمی یابد. گروه کاکاد و همکارانش[۲۴] نیےز به منظور بررسی تأثیر پلیال HTPB بر انعطاف پذیری نمونه های پلے پور تانی، نسبت های متفاوتی از پلے پر ویپلن گلیکول (PPG) و HTPB را استفاده نمودند که بررسی مشخصات کرانروی آنها نشاندهنده زمان ریخته گری طولانی تر همراه با ساختار نرم و بسیار منعطف در یلی یورتان های بر پایه PPG بود. در این خصوص جایگزینی

مجله علمی ـ پژوهشی «مواد پرانرژی»؛ سال دوازدهم، شماره ۱، بهار ۱۳۹۶

¹⁻ Thermal Insulators

²⁻ Hydroxyl-terminated polybutadiene

تدريجي يلي ال PPG با HTPB، باعث ايجاد اتصالات نسبتاً صلب -C-C=C--C در ساختار شده است. در واقع با استفاده از ترکیب درصد مشخصی از دو پلیاُل PPG و HTPB، بهینهای از خواص مکانیکی فـراهم شـده و سـختی در پلیمر نهایی بهبود یافته است. در حوزه کامپوزیت و نانوکامپوزیتهای یلی یورتان های بر یایه HTPB نیز می توان به تحقیق انجام گرفته توسط راس و همكارانش[۲۵] اشاره نمود كه ارتباط خواص مكانيكي و ساختاري نانوکامپوزیتھای پلی یورتان-اورہ/س بر پایہ پلے ہوتادی ان با گروہ ہای هیدروکسیل انتهایی را مورد بررسی قرار دادند. این آمیزه یک مخلوط ایـدهآل برای بررسی ارتباط خواص مکانیکی و ساختاری محسوب مے شود. درجه بالای جدایی فاز ناشی از عدم پیوند هیدروژنی بین بخشهای سخت و نـرم و طبيعت آمورف بخش نرم دليلي بر اين ايده آل بودن است. اندازه ناحيهها و میانگین فاصله بین ناحیهها با افزایش مقدار نانورس در ماتریس پلیمر کههش یکنواختی نشان میدهد. بررسی ناحیه ارتعاش کششی گروه کربونیل نشاندهنده افزایش درجه پیوند هیدروژنی گروههای کربونیل یورتان نانوکامپوزیتها در مقایسه با پلی یورتان خالص است. تجزیه و تحلیل دو روش ديناميك مكانيكي وكالريمتري روبشي تفاضلي نيز وجود ناحيه أمورف محدودشدهای را نشان می دهد.

در اکثر تحقیقات انجام گرفته در این زمینه، با توجه به پایداری حرارتی و فداشوندگی ذرات سیلیکا، کامپوزیتها و نانوکامپوزیتهای پلی یورتانی مختلفی با مقادیر پایینی از ذرات سیلیکا تهیه شده است و سیستم مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین پلی اُل متداول در این سیستم مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین پلی اُل متداول در این شیمیایی با گروههای سیلانول ذرات سیلیکا به صورت اصلاحشده و یا شیمیایی با گروههای سیلانول ذرات سیلیکا به صورت اصلاحشده و یا اصلاحنشده را دارا هستند. در این تحقیق، کامپوزیتها و نانوکامپوزیتهای پلی یورتان سیلیکا با مقادیر بالایی از میکروذرات سیلیکاژل و نانوذرات سیلیکا فیوم تهیهشده که در آنها، الیگومر کامپوزیتها و نانوذرات سیلیکا فیوم تهیهشده که در آنها، الیگومر الاستومر پلی یورتان مورد بررسی قرار گرفته است. در نهایت نیز تأثیر مقادیر بالای سیلیکا بر پایداری حرارتی الاستومرهای پلی یورتان با مقادیر بالای سیلیکا بر پایداری حرارتی الاستومرهای پلی یورتان با

۲- بخش تجربی ۲-۱- مواد

پلی اُل پلی بوتادی ان با هیدروکسیل انتهایی (HTPB) با مشخصات وزن مولکولی متوسط ۲۶۷۰ گرم بر مول (اندازه گیری شده توسط سیستم کروماتوگرافی ژل تراوایی،GPC)، عاملیت eq/mol، عدد هیدروکسیل (eqKOH/g) ۴۹/۰ از داخل کشور تهیه گردید[۲۶]. عامل پخت تولوئن دی ایزوسیانات (IDI) و نرمکننده ی بیس(۲- اتیل هگزیل)آدیپات

(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 1- مشخصات میکروذرات و نانوذرات سیلیکا.

نانوذرات	ميكروذرات	مشخصه
AEROSIL 200	Silica gel	نام محصول
۲۰–۱۲ نانومتر	۲۰۰-۶۰ میکرومتر	اندازه ذرات
-	۶۰	اندازه حفرات ([°] A)
۲۰۰	۵۰۰	مساحت سطح (m.g ⁻¹)
۲/۲	۲/۰	چگالی (g.cm ⁻³)
Evonik	Sigma-Aldrich	شرکت سازنده





شکل ۲- تصاویر میکروسـکوپ الکترونـی روبشـی 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

¹⁻ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

EQUINOX55 شرکت Bruker مجهز به دستگاه مادون قرمز بازتابی تضعیف شده ^۱ (ATR) دارای بلور روی سلنید استفاده شد. بررسی ریختشناسی و برهمکنش پرکننده 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^۲ (XRD) مدل DY-813 شرکت super استفاده شد. پایداری حرارتی نمونههای پلییورتانی و کامپوزیتهای تهیهشده با استفاده از دستگاه وزنسنجی حرارتی (TGA) مدل TGA) مدل Star SW-1200 استفاده شد. ساخت شرکت Mettler Toledo (با سرعت افزایش دما ۲۵ ما در محیط اتمسفر نیتروژن از دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس) مورد ارزیابی قرار گرفت.

HTPB تهیهی پلییورتان بر پایه HTPB

برای تهیهی نمونههای پلی یورتانی بر پایه HTPB ، ابت دا مقدار ۲۰۰۴، مول (۲۰۰۸ اکی والان) از پلی اُل HTPB در دمای C ۵۰ به راکت وری مجهز به همزن مکانیکی، ورودی و خروجی گاز نیتروژن، قیف چکاننده، امبرد و حمام روغن اضافه گردید. با توجه به گرانروی بسیار زیاد HTPB به و سختی فرایند پلیمریزاسیون آن، مقدار ۲۰۲۷ مول از AHD به ظرف واکنش اضافه گردید و اختلاط آن با پلی اُل برای ۳۰ دقیقه ادامه یافت تا یک مخلوط همگن حاصل گردید. پس از آن، مقدار ۲۰۰۴ مول (۲۰۰۸ اکیوالان) TDI با استفاده از یک قیف چکاننده به آرامی و افزایش یافت و واکنش تشکیل پلی یورتان دوجزئی به مدت ۳ ساعت ادامه یافت. در نهایت این مخلوط پلیمری در قالب تفلونی ریخته گری شد.

۲-۴- تهیهی کامپوزیت و نانوکامپوزیت پلییورتان- سیلیکا

در تهیه یکامپوزیت ها و نانوکامپوزیت های پلی یور تانی – سیلیکا، به مانند بخش ۲-۳، ابتدا مقدار ۲۰۰۴ مول (۲۰۰۸ اکیوالان) از پلی اُل HTPB و مقدار ۲/۰۲۷ 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 آون خلاء با دمای ۵۰ ۲۰۰ خشک شده بودند) به صورت چند مرحله ای و به تدریج به ظرف واکنش افزوده شد و هم زدن تحت فراصوت انجام گرفت تا توزیع مناسبی از ذرات فراهم شود. سپس مقدار ۲۰۰۴ مول (۲۰۰۸ اکیوالان) IDT در طول ۱۰ دقیقه تحت افزایش دمای 2[°] ۶۰ به راکتور اضافه گردید. پس از ۳ ساعت مخلوط کامپوزیتی در قالب تفلونی

ریخته گـری شـد. در جـدول (۲) فرمولاسـیون نمونـههـای پلیمـری و کامپوزیتی آورده شده است.

جدول ۲ – فرمولاسیون کامپوزیتها و نانوکامپوزیتهای پلییورتان – سیلیکا.

Silica	DEHA	TDI	HTPB	نمونه
(g)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	
-	۲۷	۴	۴	پلییورتان بر پایه HTPB
)/)				نانوكامپوزيـــت پلـــىيورتـــان-
				سیلیکا (۵٪)
۲/۳				نانوكامپوزيـــت پلـــىيورتـــان-
				سیلیکا (۱۰٪)
٣/٩				نانوكامپوزيـــت پلـــىيورتـــان-
				سیلیکا (۱۶٪)
۶/٩		*		نانوكامپوزيــت پلـــىيورتـــان-
// (45		سیلیکا (۲۵٪)
٣/٩				كامپوزيت پلىيورتان- سيليكا
				(/.18)
۶/۹				كامپوزيت پلىيورتان- سيليكا
				(/.۲۵)
١٢/٧				كامپوزيت پلىيورتـان- سـيليكا
				(/.٣٨)

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

۳- نتایج و بحث

HTPB مطالعات طیفی تشکیل فیلم پلی یور تان بر پایه

طیفهای مادون قرمز (FTIR) مربوط به TDI ،HTPB و پلییورتان بـر پایه HTPB (مادون قرمـز بازتـابی تضـعیفشـده، ATR) در شـکل (۳) آورده شده است.



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

¹⁻ Attenuated Total Reflection

²⁻ Scanning Electron Microscopy

³⁻ Xray Diffraction

در شکل (۳)، وجود پیکهای ۷۱۹، ۹۱۰ و ^{۲-}۹۶۵ 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 "۳۰۰۰ cm⁻¹، ارتعاش کششـی OH در ^{-۱} ۳۴۲۶، کششـی نامتقـارن CH₂ در ^{-۱} ۲۹۱۷ در CH خمشی در ¹⁻۲۴۳۷ و پیوند دوگانه یC=C اسکلت HTPB در محدوده TDI محدوده ۲۵۴۰-۱۶۴۰ جذب دارند. در طیف مربوط به جذبی خیلی قوی در ۲۲۶۷ cm⁻¹ مربوط به گروههای ایزوسیانات است. این طیف همچنین پیکهای تیزی در ۱۵۲۵ و ۱۵۷۸ و ۱۶۱۶ cm 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 ^۱-cm ۱۷۳۵ 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 پلی یورتان مورد تأیید قرار می گیرد. ارتعاش خمشی N-H مشاهده شده در ۱۵۹۷ cm⁻¹ و نوار جذبی کششی C-O-C متناظر با اتصال بین گروههای OH و NCO در نتیجه تشکیل پیوند یورتانی در محدوده ۲۰۱۳۰-۱۰۵۷ نیز شواهدی قوی بر تشکیل پلی یورتان می باشند. لازم به ذکر است که پیک های ۱۴۵۹ و CH نیز مربوط به CH₂ و CH خمشی می باشند. شمای واکنش تهیه ی یلی یورتان 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 ۱۰۵۲ و ^{۱-}۲۹۷ 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

www.SID.ir

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 ¹ ۲۲۶۷ cm از بین رفته و پیک ¹ ۱۷۳۵ cm (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 قرارگرفتهاند. این ذرات را میتوان در دسته میکروذرات سیلیکاژل پودری از نوع زیروژل و مزوپروس دستهبندی نمود. تصاویر SEM نمونه کامپوزیت پلییورتان – سیلیکا دستهبندی نمود. تصاویر آ

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 نر 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 ۵۰–۲ میکرومتر قرار گرفته است. از لحاظ توزیع ذرات در ماتریس پلییورتان، میکروذرات سیلیکا به خوبی در ماتریس توزیع شدهاند و تقریباً هیچ گونه کلوخه ناشی از تجمع میکروذرات مشاهده نمی شود. نانوذرات سیلیکا نیز دارای اندازه ذرات در محدوده ۲-۹۰ نانومتر میباشند که این تصویر نیز گواهی بر عدم تجمع (تجمع قابل اغماض) نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلییورتان است. 70

60

50

40

30

20

10

درصد اتلاف وزن



شـکل ۷- منحنـیهـای وزنسـنجی حرارتـی (TGA) مربـوط بـه نمونـههـای 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 نمی شود مخصوصاً اینکه مواد فرار موجود در پلیمر نیز در این مرحله تبخیر می شوند. 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 اشباع شده در سمت داخلی و بخشی تحت عنوان ظرفیت باقیمانده به سمت خارجی است که لانگمویر این ظرفیت باقیمانده به سمت خارجی است که مولکول های خارجی بر سطح جامد ارتباط میدهد[۲۸]. مشخصه آنها با آب واکنش داده، به طوری که در دماهای معمولی سطح آنها با گروههای هیدروکسیل پوشیده می شود. 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 نمونه ها رائه گردیده است.

همان طور که در جدول (۳) مشاهده می شود درصد اتلاف وزن مرحله دوم با افزایش میزان میکروذرات سیلیکای بارگذاری شده از ۵۳/۸ درصد اتلاف وزن برای پلی یورتان خالص به ۳۱/۲ درصد اتلاف وزن برای پلی یورتان حاوی ۳۸٪ وزنی سیلیکا کاهش می یابد. لازم به ذکر است که میزان جرم باقیمانده نمونه ها نیز با مقدار سیلیکا بارگذاری شده متناسب است. به عبارتی با افزایش میزان میکروسیلیکا در کامپوزیت ها میزان جرم باقیمانده در دمای بالای ۶۰۰ درجه سلسیوس افزایش می یابد. تغییر مقدار میکروذرات سیلیکا بر دمای ۱۰ درصد اتلاف وزن نمونه اثری قابل توجهی نمی گذارد، در حالی که دمای ۵۰ درصد اتلاف وزن نمونه با گنجایش ذرات سیلیکا رابطه مستقیم دارد و با افزایش گنجایش ذرات سیلیکا از پلی یورتان خالص به پلی یورتان حاوی ۳۸٪ وزنی میکروسیلیکا از ۲۷۴٬۳ به ۴۷۶/۳ درجه سلسیوس ارتقا می یابد.





شـــکل ۶- تصـاویر میکروسـکوپ الکترونــی روبشــی الـف) کامپوزیـت پلـییورتـان- سـیلیکا (۳۸٪) و ب) نانوکامپوزیـت پلییورتان- سیلیکا (۲۵٪)

۳-۴- بررسی رفتار حرارتی

گرمانگاشتهای وزنسنجی (TGA) پلییورتان خالص و کامپوزیتهای پلییورتان – سیلیکا با گنجایش ۱۶، ۲۵ و ۲۸ 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 ۲۵۰۳–۲۸۰ صورت میگیرد که ناشی از تجزیه بخش سخت پلییورتان یا به عبارتی شکستن اتصالات یورتانی است. سومین مرحله اتلاف وزن نیز در محدوده ۲۵ مورت میگیرد که به تجزیه قسمت نرم پلییورتان و واپلیمریزاسیون اتصال عرضی HTPB ارتباط داده میشود[۲۷].

این رفتار را میتوان ناشی از عملکرد سیلیکا به عنوان تله زغال پلیمری دانست. در مورد نانوکامپوزیتها نیز در مقایسه با پلییورتان خالص، دمایی که در آن میزان ۵۰٪ اتلاف وزن اتفاق میافتد از ۳۷۴/۰ به ۴۶۴/۷ درجه سلسیوس بهبود نشان میدهد که این نیز عملکرد مناسب نانوسیلیکا در عمل کردن به عنوان لایهی عایقی را نشان میدهد.

۳-۵- روش وزنسنجی حرارتی تصحیحشده

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

دمای ۵۰٪	دمای ۱۰٪	مرحله سوم		مرحله دوم		
اتلاف وزن (℃)	اتلاف وزن (℃)	اتلاف وزن (٪)	دمای شروع (°C)	درصد اتلاف	دمای شروع (°C)	نمونه
۳۷۴/۰	7 <i>8</i> /7	۴۵/۱	447/2	۵۳/۸	۲۸۵/۰	پلییورتان بر پایه HTPB
۴۳۷/۰	۲۹۳/۳	۳۸/۷	40.18	44/8	۲۸۸/۷	كامپوزيت پلىيورتان — ١۶٪ سيليكا
401/2	797/•	۳۵/۳	449/2	4.12	۳۸۳/۳	كامپوزيت پلىيورتان — ٢۵٪ سيليكا
478/2	T97/8	٣١/٢	441/8	۳١/٢	220/5	کامپوزیت پلی یورتان – ۳۸٪ سیلیکا
461/2	۲۸۵/۷	477/4	424/2	۴۵/۳	226/0	نانوكامپوزيت پلى يورتان – ١٠٪ سيليكا
441/1	۲۸۷/۴	٣٩/٧	424/8	۴۳/۵	224/1	نانوكامپوزيت پلى يورتان – ١۶٪ سيليكا
484/V	797/4	۳۴/۰	400/1	۳۸/۵	۲۷۴/۸	نانوكامپوزيت پلى يورتان – ٢۵٪ سيليكا

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

جدول ۴- جرم باقیمانده حاصل از روش TGA تصحیحشده

اتلاف وزن تصحيحشده (٪)			
۵۵۰ (°C)	۴۰۰ (°C)	تمونه	
٠/١	4818	پلییورتان بر پایه HTPB	
٠/۴١	۵۴/۸	كامپوزيت پلىيورتان – ١۶٪ سيليكا	
٠/٧٢	۵۸/۵	كامپوزيت پلىيورتان – ٢۵٪ سيليكا	
٠/٩٩	۶۷/۲	کامپوزیت پلییورتان – ۳۸٪ سیلیکا	
٠/۴۵	۵۱/۱	نانوكامپوزيت پلى يورتان – ١٠٪ سيليكا	
•/9۴	۵۵/V	نانوكامپوزيت پلى يورتان – ١۶٪ سيليكا	
۱/۸	۶۰/٣	نانوكامپوزيت پلى يورتان – ٢۵٪ سيليكا	

همان طور که در جدول (۴) مشاهده می شود، پلی یور تان خالص در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس دارای حدود ۴/۰۱٪ وزنی و در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس نیز دارای حدود ۲/۱٪ وزنی جرم باقیمانده است. این در حالی است که مقدار جرم باقیمانده برای نمونه های کامپوزیت پر شده با میکرو سیلیکا با افزایش مقدار سیلیکا افزایش می یابد به طوری که در مورد کامپوزیت حاوی ۳۸٪ وزنی سیلیکا مقدار جرم باقیمانده در دماهای ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس به ترتیب برابر با ۲/۷۶ و ۹۹/۰ است. در مورد نانوکامپوزیت ها نیز این مقدار تا ۱/۸ درصد وزنی برای نانوکامپوزیت پلی یورتان – سیلیکا حاوی ۲۵٪ وزنی سیلیکا افزایش جرم نانوکامپوزیت ها به قابلیت فداشوندگی سیلیکا، می توان افزایش جرم باقیمانده را به خاصیت فداشوندگی ایجادشده در کامپوزیت ها و می یابد. با توجه به قابلیت فداشوندگی ایجادشده در کامپوزیت ها و می یابد. با توجه به قابلیت فداشوندگی ایجادشده در کامپوزیت ها و باقیمانده را به خاصیت فداشوندگی ایجادشده در کامپوزیت ها و باقیمانده را به خاصیت فداشوندگی ایجادشده در کامپوزیت ها و بانوکامپوزیت ها را تباط داد. در واقع ذرات سیلیکا لایه ای تشکیل می دهند که از انتقال حرارت به لایههای زیرین جلوگیری می کنند.

www.SID.ir

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

۴- نتیجهگیری

در این تحقیق الاستومر پلییورتان خالص و یک ساری کامپوزیات و نانوكامپوزیت پلی يورتان- سيليكا (حاوى مقادير مختلف سيليكا و نانوسیلیکا) با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا و با هدف بهبود پایداری حرارتی و فداشوندگی در عایق راکت پیشرانه جامد تهیه شدند. حذف پیک مربوط به گروههای ایزوسیانات و تشکیل پیک جذبی جدید کربونیلی در طیف سنجی مادون قرمز (FTIR & ATR)، گواهی بر تشكيل پلييورتان و برهمكنشهاي گروههاي ايزوسيانات و هيدروكسيل HTPB است. تصاوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي (SEM) كامپوزیتها و نانوكامپوزیتها نیز توزیع مناسب ذرات سیلیكا در ماتريس پلي يورتان را تأييد مي كند. نتايج تجزيه وزنسنجي حرارتي نیز نشان میدهد که دمای اتلاف وزن ۵۰ درصدی، با افزایش گنجایش ذرات سیلیکا از پلی یورتان خالص به پلی یورتان- سیلیکا (۳۸٪) از ۳۷۴ به ۴۷۶ درجه سلسیوس و همچنین در مورد نانوکامپوزیتها تا ۴۶۵ درجه سلسيوس براي نانوكامپوزيت حاوي ٢٥٪ وزني ارتقا مي يابد. ايـن مطلب ناشی از عملکرد تله زغال پلیمـری سـیلیکا اسـت. میـزان جـرم باقيمانده نمونه ها پس از تصحيح الكوى وزنسنجي حرارتي نيز نشاندهنده افزایش مقدار جارم باقیمانده در دمای ۵۵۰ درجه سلسيوس بوده که تأييدکننده عملکرد تله زغال پليمري سيليکا است. نتایج نشان داد که استفاده از نانوذرات سیلیکا در مقایسه با میکروذرات سیلیکا عملکرد بهتری به عنوان تله زغال پلیمری داشته است.

- [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.

- مراجع
- [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] Klempner, 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.