

## واژه‌های کلیدی:

پیشراشه  
پلیمرهای پراثرژی  
آلیاژهای پلیمری  
امتزاج پذیری  
نرم کننده

# بررسی و شناسایی امتزاج پذیری آلیاژهای پلیمری در تهیه پیشراشه‌های جامد مرکب

احسان فتح‌الهی\*

گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

## چکیده ...

نیاز به مواد پراثرژی با حساسیت کم برای کاربرد در پیشراشه‌های جامد مرکب باعث گسترش کاربرد پلیمرها و نرم‌کننده‌های پراثرژی همراه با مواد منفجره به عنوان محمل پلیمری شده است. مواد منفجره با محمل پلیمری متداول شامل سامانه محمل بی‌اثر هستند و کارایی محدودی دارند. برای ارتقای کارایی سامانه‌های حاوی پلیمرهای بی‌اثر روش‌های مختلفی به کار رفته است. که مهم‌ترین آن‌ها به کاربرد پلیمرها و نرم‌کننده‌هایی است که به مقدار اثرژی ترکیب می‌افزایند. این روش در ساخت مواد منفجره کارآمد و پیشراشه‌های جامد پیشرفته موثر است. یکی از مشکلات ترکیب‌های پلیمر-پلیمر و پلیمر-نرم‌کننده امکان امتزاج ناپذیری آن‌هاست که این خود باعث کاهش کارایی آلیاژها و خواص سوخت‌های تهیه شده می‌شود. به همین دلیل بررسی و شناسایی امتزاج پذیری آلیاژهای پلیمری امر مهمی به شمار می‌رود. در این تحقیق به مطالعه و چگونگی استفاده از روش‌های مختلفی از جمله: آزمون‌های گرانی سنجی، حرارتی، میکروسکوپ‌های الکترونی، تحلیل پرتو X، فراصوت، طیف‌های IR، NMR و آزمون‌های مکانیکی و... با هدف شناسایی و بررسی امتزاج پذیری آلیاژهای پلیمری پرداخته شود.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

fa366\_ehsan@yahoo.com

## ۱ مقدمه

پیشرانها از اکسند و کاهنده تشکیل شده‌اند که در اثر واکنش این دو ماده، گازهای داغی تولید می‌شود، این گازها منسب شده و از طریق دماغه خارج شده و باعث می‌شوند موشک به طرف جلو حرکت کند. نیرویی که موشک را به طرف جلو حرکت می‌دهد، نیروی پیشران نامیده می‌شود [۱]. پیشرانهای جامد، مواد شیمیایی بسیار واکنش پذیر به صورت فشرده شده و حالت جامد هستند که می‌توان آن‌ها را مشتعل کرد و به صورت کنترل شده برای مدت کوتاهی سوزاند که در نتیجه آن حجم بسیار زیادی از گازهای بسیار داغ تولید می‌شود [۲]. پیشرانهای جامد به دو گروه همگن و ناهمگن دسته‌بندی می‌شوند. پیشرانهای مرکب (کامپوزیتی) به صورت مخلوط ناهمگن هستند و از نمک معدنی بلوری یا ساییده شده نرم به عنوان اکسیدکننده استفاده می‌کنند که بیشتر بخش پیشران را تشکیل می‌دهد. برای یکپارچه نگه داشتن پیشران از نگه دارنده پلیمری استفاده می‌شود. امروزه استفاده از پیشرانهای جامد پُرانرژی با کاربردهای خاص، گسترش چشم‌گیری یافته است. برای رسیدن به این منظور از پلیمرهای پُرانرژی یا پلیمرهای بی‌اثر به علاوه نرم‌کننده‌های پُرانرژی استفاده می‌شود [۳]. پلیمر پُرانرژی عبارت است از درشت مولکولی که در ساختار آن گروه‌های عاملی پُرانرژی مانند گروه نیترات وجود داشته باشد [۴]. پیشرانهای جامد پُرانرژی اغلب به دلیل استفاده از درصد بالای ذرات جامد اکسیدکننده و سوخت فلزی با مشکلات فرایندپذیری و ریخته‌گری همراه هستند و همچنین ذخیره‌سازی طولانی مدت باعث افزایش تدریجی خواص آن‌ها می‌شود [۵]. به منظور بهبود فرایند تولید و همچنین خواص فیزیکی-مکانیکی در پیشرانهای جامد پُرانرژی، نیاز به استفاده از ترکیبات نرم‌کننده است. انتخاب نوع و نیز مقدار پیونددهنده و نرم‌کننده در پیشرانهای جامد با درصد فاز جامد بالا از اهمیت بالایی برخوردار است. نرم‌کننده‌ها به طور کلی به دو دسته پُرانرژی و خنثی تقسیم می‌شوند. نرم‌کننده‌های پُرانرژی علاوه بر نقش مشابه در بهبود خواص مکانیکی، به دلیل گرمای احتراق و موازنه اکسیژن مناسب، بازده احتراقی بالاتری را ایجاد می‌کنند. از جمله دیگر نقش‌های نرم‌کننده‌های انرژی‌زا در پیشرانهای جامد و خرج‌های پلاستیکی، بهبود فاکتور ایمنی به وسیله نرم کردن ماتریس پلیمر و منعطف ساختن بیشتر

آن، کاهش گرانیروی آمیزه به منظور فرایندپذیری آسان و بهبود سرعت سوزش است [۶-۷]. امروزه برای اصلاح و به‌دست آوردن خواص بهتر در ترکیبات پلیمری از آلیاژهای آن‌ها استفاده می‌شود. حال با توجه به مطالب گفته شده در بالا، برای تهیه پیشرانهای پایه پلیمری با ویژگی‌های جدید و اصلاح خواص فیزیکی-مکانیکی و همچنین جلوگیری از کاهش کارایی سامانه به دلیل بی‌اثر بودن بعضی از محمل‌های پلیمری، تهیه آلیاژهای آن‌ها با پلیمرهای پُرانرژی یا نرم‌کننده‌های پُرانرژی، امری ضروری است که این خود باعث شده است تا محققان حوزه پیشران به دنبال مطالعه بر روی آلیاژهای پلیمری باشند. اما یکی از مشکلاتی که در آلیاژهای پلیمری وجود دارد احتمال ناسازگاری ترکیبات تشکیل دهنده آن‌ها با یکدیگر و ایجاد پلیمری با ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نامطلوب است. پس می‌توان گفت که مطالعه بر روی آلیاژهای پلیمری و سازگاری پلیمرهای تشکیل دهنده آن‌ها با یکدیگر امری ضروری است. در این مقاله ما به دنبال ارائه روش‌های مناسب و مقایسه آن‌ها به منظور معرفی روشی ساده و کارآمد برای رسیدن به هدف شناسایی بهتر و به موقع میزان امتزاج‌پذیری پلیمر-پلیمر و پلیمر-نرم‌کننده پُرانرژی هستیم. برای این کار از روش‌هایی مانند آزمون‌های گرانیروی سنجی، حرارتی، میکروسکوپ‌های الکترونی، تحلیل پرتو X، فراصوت، طیف‌های IR، NMR و آزمون‌های مکانیکی استفاده شده است.

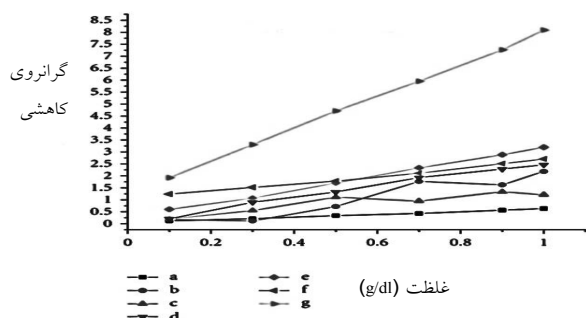
## ۲ گرانیروی سنجی محلول رقیق

گرانیروی سنجی محلول رقیق به منظور ارزیابی تمایل ترمودینامیکی دو پلیمر در حلال مشترک آن دو صورت می‌گیرد. اصول استفاده از این روش، اندازه‌گیری گرانیروی متأثر از نیروهای جاذبه یا دافعه بین اجزای دو پلیمر محلول است. به عبارت دیگر، در محلول مشترک، برهم‌کنش دو پلیمر بر برهم‌کنش پلیمر-حلال غالب بوده، موجب تورم یا انقباض مارپیچ‌های پلیمری شده، به ترتیب، منجر به افزایش گرانیروی یا کاهش گرانیروی می‌شود [۸].

گرانیروی ویژه محلول رقیق پلیمری از معادله کلاسیک هاگینز (Huggins) محاسبه می‌شود: (رابطه ۱)

$$\eta_{sp} = [\eta]C + KH[\eta]^2 C^2 \quad (1)$$

که در آن  $\eta_{sp}$  گرانیروی ویژه،  $[\eta]$  گرانیروی ذاتی، KH

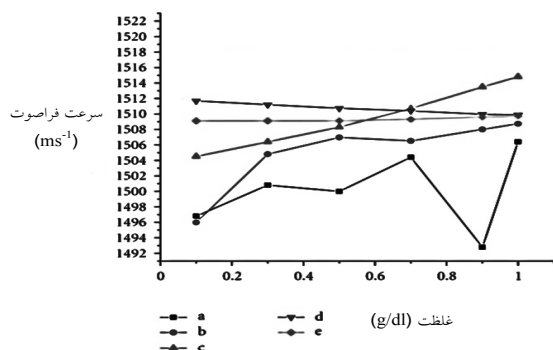


شکل ۱ گرانروی کاهش آلیاژها در برابر غلظت (g/dl) PEG (a)، خالص، آلیاژهای HPC/PEG (b) ۲۰/۸۰، (c) ۴۰/۶۰، (d) ۵۰/۵۰، (e) ۶۰/۴۰، HPC خالص (f) ۸۰/۲۰ و (g) HPC خالص.

غیرخطی است. با توجه به شکل ۲ می توان نتیجه گرفت که این دو پلیمر در نسبت های بالاتر از ۴۰ برای HPC تشکیل آلیاژ امتزاج پذیر را می دهند. علت این امر به خاطر افزایش پیوند هیدروژنی بین گروه های هیدروکسی HPC و اکسیژن اتری PEG است [۱۱].

#### ۴ گرماسنجی روبشی تفاضلی

یکی از کاربردهای بسیار مهم منحنی های DSC اندازه گیری  $T_g$  پلیمرها است. مخلوط های قابل امتزاج،  $T_g$  منفرد حدواسطی بین دو جزء مربوط را از خود نشان می دهند، در حالی که مخلوط های غیرقابل امتزاج،  $T_g$  های مجزا که مشخصه هر یک از اجزای تشکیل دهنده است، از خود نشان می دهند [۱۲-۱۳]. در تحقیقی که توسط ماریا (Maria) و همکارانش انجام شد، بر روی



شکل ۲ سرعت فراصوت آلیاژهای HPC/PEG در برابر غلظت (g/dl) (a) ۲۰/۸۰، (b) ۴۰/۶۰، (c) ۵۰/۵۰، (d) ۶۰/۴۰، (e) ۸۰/۲۰

ثابت هاگینز و  $C$  غلظت است. با رسم نمودار  $\eta_{sp}/C$  بر حسب  $C$  مقادیر  $[\eta]$  (عرض از مبدا نمودار) و  $b = [\eta]^2 KH$  (شیب نمودار) به دست می آیند [۹]. همچنین تحقیقات سایر محققان نشان می دهد که در صورت ناسازگاری دو پلیمر، نمودار فوق خطی نبوده، شکستگی خواهد داشت [۱۰].

در پژوهشی که توسط ردی (Reddy) و همکارانش بر روی بررسی امتزاج پذیری هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) و پلی (اتیلن گلیکول) (PEG) به روش گرانروی سنجی انجام شد، آن ها به امتزاج پذیری این دو پلیمر در نسبت های بالای ۴۰ درصد از HPC پی بردند. همان طور که در شکل ۱ دیده می شود با افزایش بیش از ۴۰ درصدی HPC در ترکیب آلیاژ، نمودارها از حالت غیرخطی به حالت خطی در می آیند که این خود نشان دهنده امتزاج پذیری این دو پلیمر در مقادیر بالاتر از ۴۰ درصد HPC است.

علت این امر به وجود آمدن پیوندهای هیدروژنی بیشتر و تشکیل اتصالات عرضی بین دو پلیمر (حاصل پیوند هیدروژنی بین گروه های هیدروکسی HPC و اکسیژن PEG) و در نتیجه افزایش خطی گرانروی و امتزاج پذیری آلیاژها است [۱۱].

#### ۳ فراصوت

یکی دیگر از روش های پیش بینی تمایلات سازگاری پلیمرها در ساختار آلیاژهایشان اندازه گیری سرعت فراصوت است. دستگاه فراصوت از طریق تولید امواج مافوق صوت، ابزاری سودمند برای شناسایی امتزاج پذیری پلیمرهاست. با توجه به تحقیقات محققان هرگاه نمودار سرعت فراصوت در برابر غلظت آلیاژ در حالت محلول، به شکل خطی باشد می توان گفت پلیمرهای تشکیل دهنده آن آلیاژ امتزاج پذیری خوبی دارند و در صورتی که غیرخطی باشد امتزاج پذیری پلیمرها با هم نامناسب است.

به عنوان مثال در پژوهشی که توسط محققان بر روی بررسی امتزاج پذیری هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) و پلی (اتیلن گلیکول) (PEG) به روش فراصوت انجام شد به امتزاج پذیری این دو پلیمر در نسبت های بالای HPC در ساختار آلیاژ پی بردند. با توجه به اینکه برای آلیاژهای امتزاج پذیر نمودار سرعت فراصوت به غلظت همواره به شکل خطی و برای آلیاژهای غیرامتزاج پذیر به شکل

جدول ۱ مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای آلیاژهای PTBAA/PEG در نسبت‌های مختلف وزنی

نسبت وزنی (PTBAA/PEG)	۱۰۰/۰	۸۰/۲۰	۶۰/۴۰	۴۰/۶۰	۲۰/۸۰	۰/۱۰۰
$T_g$ (°C)	۱۲۸	۸۴	۸۴	۸۷	۸۳	-۵۲

نسب به دما برای نمونه‌های تهیه شده تعیین می‌شود. هنگامی که دمای پلیمر از  $T_g$  عبور می‌کند، مقدار مدول ذخیره‌ای اغلب دو یا سه درجه کاهش می‌یابد و سپس از مقدار بیشینه عبور می‌کند. که از این طریق می‌توان مقدار  $T_g$  را برای آلیاژ به دست آورد.

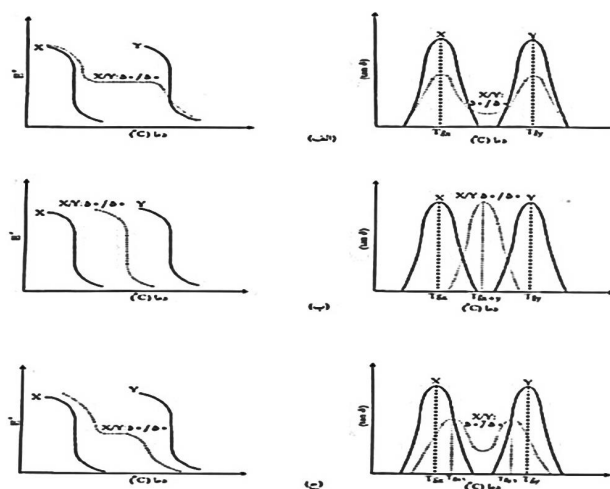
هنگامی که آمیزه‌ها امتزاج پذیرند، در نمودار  $\tan\delta$  یا  $E'$  نسبت به دما، قله منفردی نماینده حد واسط مقادیر ترکیبات خالص در پلیمر خواهد بود. اگر آمیزه‌ها امتزاج ناپذیر باشند، دو انتقال دمایی مشخص مشاهده خواهد شد که هر یک همان مقدار ترکیبات خالص را خواهد داشت. همچنین در نمودار  $\log E'$  نسبت به دما منحنی به دست آمده، یک پله به ازای ترکیبات امتزاج پذیر و در ترکیبات امتزاج ناپذیر، چند پله که هر کدام مربوط به یکی از اجزای سازنده آلیاژ است دیده می‌شود [۱۵].

همان‌طور که در مرجع ۱۶ آمده است، شکل ۳ نشان‌دهنده تغییرات  $E'$  یا  $\tan\delta$  برحسب دماست که به ترتیب رفتار آمیزه‌های امتزاج پذیر (الف)، کاملاً امتزاج پذیر (ب) و امتزاج پذیر جزئی (ج) را نشان می‌دهد.

امتزاج پذیری پلی اتیلن گلیکول (PEG) و پلی (N-ترشیو- بوتیل آکریل آمید) (PTBAA) تحقیق کردند که براساس بررسی‌های انجام شده به وسیله DSC امتزاج پذیری محدود این دو پلیمر تأیید شد. علت این امتزاج پذیری به دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های -OH، پلی اتیلن گلیکول و گروه‌های PTBAA، -CONH است. در جدول ۱ داده‌های حاصل از نمودار حرارتی DSC آمده است. پس در نتیجه با توجه به اینکه با افزایش درصد PEG به PTBAA در ابتدا مقدار  $T_g$  تغییر تقریباً زیادی می‌کند و از ۱۲۸ در نسبت ۱۰۰/۰ از PTBAA/PEG به ۸۴ در نسبت ۸۰/۲۰ کاهش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده امتزاج پذیری دو پلیمر است؛ اما با افزایش درصد PEG در  $T_g$  آلیاژ تغییر محسوسی دیده نمی‌شود که می‌توان آن را به امتزاج پذیری محدود آن‌ها نسبت داد [۱۴].

### ۵ تجزیه گرمایی مکانیکی-دینامیکی

برای مطالعه امتزاج پذیری و خواص دینامیکی، آلیاژها با دستگاه تجزیه گرمایی مکانیکی-دینامیکی (DMTA)، تغییرات مدول ذخیره  $E'$  و ضریب اتلاف انرژی ( $\tan\delta$ )

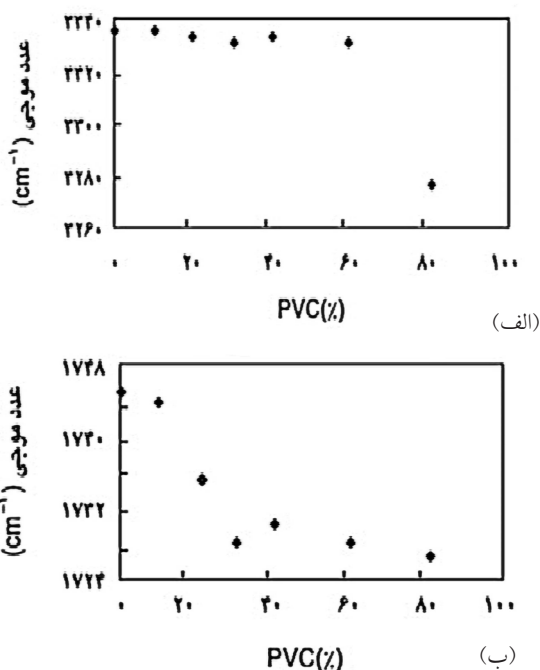


شکل ۳ تغییرات  $\tan\delta$  و  $E'$  برحسب دما: (الف) امتزاج ناپذیر، (ب) کاملاً امتزاج پذیر و (ج) امتزاج پذیر جزئی.

## ۶ طیف سنجی مادون قرمز

طیف سنجی مادون قرمز، روشی معمول است که برای بررسی آمیزه‌های پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد. در صورتی که دو پلیمر امتزاج ناپذیر باشند، طیف مادون قرمز، مجموعه‌ای از طیف دو جزء خواهد شد. جدایی فازها نشان‌دهنده این است که طیف ترکیبات پلیمری در آمیزه، مشابه پلیمر خالص است. اگر پلیمرها امتزاج پذیر باشند، برهم کنش شیمیایی بین زنجیرهای پلیمر امکان پذیر است. چنین برهم کنشی ایجاد اختلاف بین طیف پلیمری در آمیزه و ترکیبات خالص می‌کند. به طور کلی جابه‌جایی فرکانس در پهنای نوارها در نتیجه ایجاد برهم کنش بین ترکیبات در آمیزه‌هاست و مشخص‌کننده‌ی امتزاج پذیری است.

ابراهیمی و رشیدی در تحقیقی، آمیخته‌های پلی‌یورتان (PU) بر پایه پلی‌کاپرولاکتون (PCL) و پلی‌وینیل کلرید (PVC) تولید کردند. پلی‌یورتان مورد نظر شامل فازهای بسیار ریز و سخت است که فاز نرم یا دیول آن از پلی‌کاپرولاکتون و فاز سخت آن از مجموعه متیلن بیس فنیل دی‌ایزوسیانات و زنجیرافزای بوتان دیول تشکیل شده است. آمیخته‌های پلی‌یورتان با پلی‌وینیل کلرید) که درصد وزنی PVC آن ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ است، به روش محلول در حلال دی‌متیل استامید تهیه شده و سازگاری آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفته است. در طیف‌های FTIR آمیخته‌های PVC/PU معمولاً دو ناحیه مورد توجه ویژه قرار می‌گیرد. یکی مربوط به ناحیه‌قله جذبی گروه N-H، که در بسامد ۳۰۰۰ تا  $3300\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود، دیگری مربوط به ناحیه‌قله جذبی گروه C=O که از  $1640$  تا  $1800\text{ cm}^{-1}$  است. در هر دو ناحیه نام برده شده، قله‌های موجود می‌توانند آزاد یا درگیر در پیوند هیدروژنی باشند. اگر در اثر آمیخته‌سازی، برهم کنش‌هایی میان اجزای پلیمری رخ دهد، محل قله مربوط به گروه‌های شرکت‌کننده در این برهم کنش‌ها، جابه‌جا می‌شود. این موضوع را به سازگاری اجزای آمیخته می‌توان نسبت داد. شکل ۴ (الف)، محل قله N-H شرکت‌کننده در پیوند هیدروژنی را نشان می‌دهد. جابه‌جایی محل قله با تغییر ترکیب درصد، گویای سازگاری آمیخته‌هاست. شکل ۴ (ب)، به طور مشابه محل قله مربوط به گروه C=O آزاد فاز نرم را نشان می‌دهد که نتایج برگرفته از شکل ۴ (الف)، یعنی سازگاری آمیخته‌ها را تصدیق می‌کند [۱۷].



شکل ۴ نمودار جابه‌جایی محل قله‌ها با تغییر ترکیب درصد آمیخته‌ها:

(الف) N-H و (ب) C=O

## ۷ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای

همواره برای شناسایی امتزاج پذیری آلیاژهای پلیمری به کمک  $^{13}\text{C}$  NMR از دو روش مقایسه طیف‌های پلیمرهای خالص و طیف به دست آمده از آلیاژشان استفاده می‌شود. بررسی امتزاج پذیری آلیاژ با اندازه‌گیری زمان آسایش (Relaxation Times) پروتون‌ها، که این روش، روش دقیق تری برای اندازه‌گیری جدایی فازی است. فعل و انفعالات ترکیبات آلیاژ به وسیله نیروهای بین مولکولی (به ویژه پیوندهای هیدروژنی) باعث تغییر در شیب خط و یا انتقال فرکانس رزونانسی در  $^{13}\text{C}$  NMR نسبت به ترکیب‌های غیرآلیاژی می‌شود. اگر فعل و انفعالات در سطح گروه‌های عاملی باعث تولید آلیاژهای همگن شوند، چگالی الکترون‌ها در اطراف کربن باعث انتقال قله رزونانس اسپین یا انتقال شیمیایی می‌شوند. اکثر آلیاژهای هوموپلیمری و کوپلیمرهای دسته‌ای سامانه‌هایی با جدایی فازند، به طوری که قطعات پلیمری ناسازگار در دو فاز جداگانه قرار می‌گیرند. با اندازه‌گیری زمان آسایش هیدروژن در  $^{13}\text{C}$  NMR می‌توان جدایی فاز را در آلیاژها و کوپلیمرها معین کرد. در نمونه همگن

## ۸ میکروسکوپ الکترونی روبشی

در بررسی آلیاژهای پلیمری می توان از تصاویر به دست آمده سطح شکست پلیمر، به پیوستگی یا جدایی فازی در آلیاژ پی برد که با توجه به آن امتزاج پذیری بودن یا نبودن آلیاژ تعیین می شود.

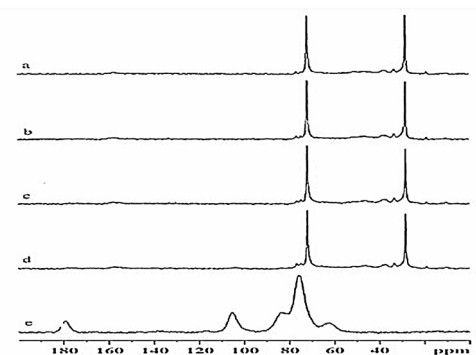
برای بررسی امتزاج پذیری آلیاژهای پلیمری می توان از تصاویر گرفته شده از سطح شکست آلیاژها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده کرد [۲۰]. چنانچه تصاویر SEM آلیاژ به دست آمده یک فاز را نشان دهد این خود گویای امتزاج پذیری آلیاژ دو (یا بیشتر) پلیمر است؛ اما چنانچه پلیمرها امتزاج ناپذیر یا اندکی امتزاج پذیر باشند تصاویر دو یا چند فاز را نشان خواهند داد که یکی از پلیمرها تشکیل فاز پیوسته و دیگری تشکیل فاز پراکنده را می دهند.

تعیین فاز پیوسته و پراکنده در هر آلیاژ به ترکیب درصد اجزا، سازگاری فازها، نوع فرایند و نسبت گرانشی اجزا بستگی دارد. فاز پراکنده معمولاً به شکل ذرات کروی در فاز پیوسته دیده می شود. در آلیاژ امتزاج ناپذیر با افزایش درصد پلیمری در پلیمر دیگر، ذرات به وجود آمده بزرگتر شده، به هم می پیوندند که به این فرایند هم پیوستگی گویند.

از آنجایی که آمیخته های پلیمری اکثراً امتزاج ناپذیرند، شکل شناسی بهینه هر آمیخته پلیمری هنگامی حاصل می شود که در آن ذرات ریز فاز پراکنده در ماتریس به طور یکنواخت پراکنده شده باشند. یعنی اصطلاحاً هم پراکنش و هم توزیع خوبی داشته باشد. اما در فرآورش آمیخته های پلیمری به دلیل وجود نیروهای ترمودینامیکی که باعث ایجاد به هم پیوستگی می شوند، معمولاً حصول این شکل شناسی سخت است. اصولاً وجود سازگار کننده در فصل مشترک فازها باعث پایداری شکل شناسی می شود [۲۱].

در پژوهشی که توسط خالد سعید (Khalid Saeed) و سو یونگ پارک (Soo-Young Park) انجام شد، امتزاج پذیری و خواص آلیاژ پلی کاپرولاکتون (PCL) و پلی (بوتیل ترفتالات) (PBT) بررسی شد. در این تحقیق آلیاژهای PCL/PBT به وسیله مخلوط کردن در حالت مذاب در دمای ۲۷۰ درجه سانتی گراد برای یک ساعت تحت اتمسفر نیتروژن با درصدهای ۸۰/۲۰، ۷۰/۳۰ و ۶۰/۴۰ تهیه شدند.

تصاویر SEM (شکل ۶) گرفته شده از سطح شکست



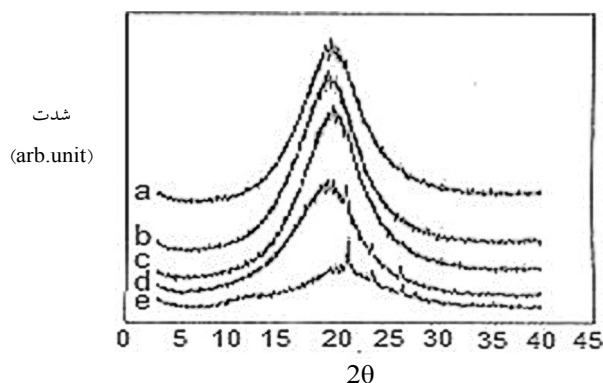
شکل ۵ طیف  $^{13}\text{C}$  NMR آلیاژهای پلیمری (a) PU خالص، (b) ۷۵/۲۵ = PU/CMC، (c) ۵۰/۵۰ = PU/CMC، (d) ۲۵/۷۵ = PU/CMC، (e) CMC خالص

تقریباً همه پروتون ها با سرعت یکسان (از طریق نفوذ اسپینی) آسایش می یابند [۱۸].

در مثالی برای بررسی امتزاج پذیری آلیاژهای پلیمری با توجه به مقایسه طیف های پلیمری خالص و طیف به دست آمده از آلیاژشان، طیف های NMR گرفته شده از آلیاژهای به دست آمده پلی یورتان (PU) و کربوکسی متیل سلولز (CMC) در نسبت های ۱۰۰/۰، ۷۵/۲۵، ۵۰/۵۰، ۲۵/۷۵ و ۰/۱۰۰ از PU/CMC مانند شکل ۵ هستند.

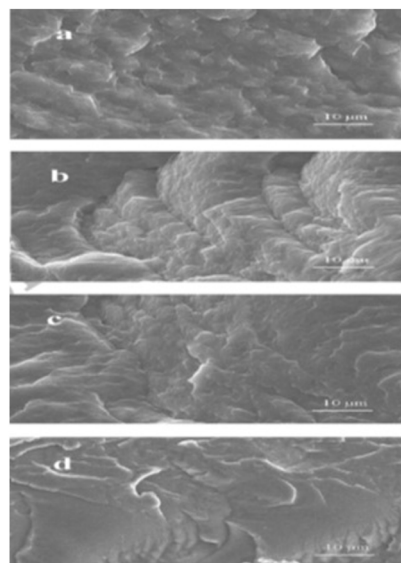
همان طور که در شکل ۵ دیده می شود قله گروه کربونیل CMC، C=O در ۱۸۰/۲ ppm تشکیل شده است. همچنین قله های جذبی ۶۲/۳ ppm، ۱۰۵/۶ ppm، ۷۵/۸ ppm و ۸۳/۵ ppm به ترتیب مربوط به کربن های C2، C1، C6 و C5 در ساختار گلوکز هستند. در طیف خالص نیز قله های C=O و C-OH- به ترتیب در ۱۵۷/۹ ppm و ۷۲/۱ ppm دیده می شوند. همان طور که دیده می شود وقتی دو پلیمر در جهت ساخت آلیاژ با هم ترکیب می شوند قله ۱۸۰/۲ ppm مربوط به CMC با کاهش نسب آن در آلیاژ به تدریج ناپدید می شود. قله های C-OH مربوط به CMC در ۶۲/۳-۱۰۵/۶ ppm به طور قابل ملاحظه ای به ۶۵/۶ ppm، ۶۶/۲ ppm و ۶۷/۷ ppm جابه جا می شوند و به تدریج با افزایش نسبت PU قله های C-OH در ۸۳/۵ ppm و ۱۰۵/۶ ppm ناپدید می شوند. این اطلاعات گواه بر این موضوع هستند که ممکن است گروه OH- در CMC از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی با CONH- در PU باعث ایجاد آلیاژی با امتزاج پذیری محدود شده است [۱۹].





شکل ۷ Xray آلیاژهای پلیمری با نسبت های  
(a:PU; b:PU/CMC:3/1; c: PU/CMC:1/2; d:PU/CMC:1/3; e:CMC)

طیف های X-Ray این آلیاژها در شکل ۷ آمده است. اطلاعات این طیف ها در جدول ۲ داده شده است. همان طور که از داده های جدول ۲ دیده می شود CMC، پلیمری با خاصیت بلوری بیشتر نسبت به PU است و با افزایش PU در CMC تعداد قله های CMC کاهش می یابد به طوری که در درصد ۲۵/۷۵ از PU/CMC دو قله با ۲۰ برابر با ۲۷/۹۱ و ۱۲/۱۶ حذف می شود پس با افزایش PU قله های دیگر مانند ۲۶/۴۱ و ۲۳/۶۴ به ترتیب حذف شده است. قله ۲۰ محدوده ۱۹/۶۶ مربوط به PU است. کاهش در تعداد قله ها در آلیاژ ادامه می یابد تا به نسبت ۷۵/۲۵ از PU/CMC می رسد. در این نسبت درصد تغییر چندانی در طیف آلیاژ نسبت به PU خالص دیده نمی شود. کاهش تعداد قله های طیف Xray گواه این است که با افزایش درصد PU نسبت به CMC در آلیاژ بر اثر ایجاد نیروهای واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی بین گروه های عاملی -CONH- در PU و -OH- در CMC ساختار بلوری CMC را از هم می پاشد این خسارت و کاهش بلوری بودن در درصد ۷۵/۲۵ از PU/CMC بیشتر دیده می شود؛ زیرا قله های ناحیه بلوری CMC در طیف دیده نمی شود و نشان دهنده این مطلب است که در این نسبت درصدی از آلیاژ بیشترین نیروی بین مولکولی و در نتیجه بیشترین امتزاج پذیری دیده می شود. در کل با توجه به گفته های بالا و طیف های داده شده از پراش پرتو X برای آلیاژ PU/CMC می توان گفت که این آلیاژ، تا حدودی امتزاج پذیر است و می توان پی برد



شکل ۶ تصاویر SEM از PCL و آلیاژهای PCL/PBT با درصدهای مختلف از (a) PBT، ۰، (b) ۲۰، (c) ۳۰ و (d) ۴۰.

آلیاژها (شکست در نیتروژن مایع انجام شده است) نشان دهنده فاز کاملاً به هم پیوسته است که هیچ گونه فاز دومی در آن ها دیده نمی شود و این خود نشان دهنده امتزاج پذیری بالای این دو پلیمر درهم است. علت این امتزاج پذیری بالا را می توان فعل و انفعالات مطلوب بین گروه های -OH در PCL و گروه های استری PBT دانست [۲۲].

## ۹ طیف سنجی پراش پرتو X

یکی دیگر از روش های بررسی امتزاج پذیری پلیمرها و تشکیل آلیاژ، استفاده از طیف سنجی پراش پرتو X است که در این روش لازم است حداقل یکی از اجزای آلیاژ نیمه بلوری باشد. زیرا در طیف پرتو X برای ترکیبات غیربلوری یا آمورف، قله ای تشکیل نمی شود و اگر چنانچه هر دو جزء پلیمری آلیاژ، آمورف باشند امکان بررسی آن ها وجود ندارد. در طیف پراش پرتو X براساس تغییراتی که بر اثر ایجاد نیروهای بین مولکولی در آلیاژ امتزاج پذیر تشکیل می شود می توان به امتزاج پذیری آن ها پی برد [۲۳]. در کار تحقیقاتی لو (LU) و همکارانش، امتزاج پذیری پلی یورتان (PU) و کربوکسی متیل سلولز (CMC) به کمک طیف پرتو X یا Xray بررسی شد.

جدول ۲ مقدار 20 برای آلیاژهای پلیمری در طیف‌سنجی X-Ray

نسبت جرمی (PU/CMC)	قله ۱	قله ۲	قله ۳	قله ۴	قله ۵	قله ۶
۱۰۰/۰	-	۱۹/۶۶۳	-	-	-	-
۷۵/۲۵	-	۱۹/۴۶۰	-	-	-	-
۵۰/۵۰	-	۱۷/۷۸۲	۲۱/۲۴۲	-	-	-
۲۵/۷۵	-	۱۹/۴۹۲	۲۱/۲۴۴	۲۳/۶۴۱	۲۳/۴۱	-
۰/۱۰۰	۱۲/۱۶۰	-	۲۱/۳۴۲	۲۳/۷۴۶	۲۶/۵۶۰	۲۷/۹۱۲

با اندازه‌گیری تغییرات به وجود آمده در سرعت موج به وجود آمده در محلول‌های آلیاژ، X-Ray با بررسی تغییرات به وجود آمده در قله طیف‌های تشکیل شده از آلیاژها و هموپلیمرها به بررسی امتزاج پذیری پلیمرها کمک می‌کنند. در کل می‌توان گفت که ساده‌ترین و ارزان‌ترین روش برای شناسایی امتزاج پذیری پلیمرها در هر آلیاژ استفاده از روش گرانروی‌سنجی است که امروزه در بیشتر مقالات از این روش استفاده می‌شود. روش  $^{13}\text{C-NMR}$  روشی تقریباً دقیق برای اندازه‌گیری فاصله جدایی فاز است که حساسیت بالایی از خود نشان می‌دهد.

که بیشترین امتزاج پذیری در نسبت درصدی ۷۵/۲۵ از آلیاژ PU/CMC وجود دارد [۱۹].

### ۱۰ نتیجه‌گیری

روش‌های DSC و DMTA با بررسی دمای  $T_g$  آلیاژ، روش SEM با بررسی شکل‌شناسی آلیاژ، روش FT-IR با بررسی اختلافات در عدد موجی ( $\Delta v$ ) قله‌های آلیاژ و هموپلیمرهای آن، روش NMR با اندازه‌گیری زمان آسایش پروتون‌ها و تغییرات به وجود آمده در قله‌های آلیاژ نسبت به هموپلیمرها، گرانروی‌سنجی با اندازه‌گیری تغییرات گرانروی محلول‌های آلیاژ، فراصوت



## مراجع

۱. حسینی کمشوری امین، نوذری سعید، "پیشرانده های مایع به عنوان نسل جدید پیشرانده های تفنگی"، مجله تحقیق و توسعه مواد پرانرژی، ۲، ۵۰-۴۱، ۱۳۸۶.
۲. زارعی علیرضا، محسنی میلاد و ذرعی محمدعلی، "روش های افزایش سرعت سوزش در پیشرانده های جامد مولد گاز کیسه هوا"، مجله تحقیق و توسعه مواد پرانرژی، ۲، ۲۹-۱۹، ۱۳۹۵.
۳. سیف فرهاد، آقایی مهدی، "بررسی نرم کننده های پرانرژی در پیشرانده های جامد"، مجله تحقیق و توسعه مواد پرانرژی، ۲، ۴۴-۳۳، ۱۳۹۱.
۴. پاشایی سورباقی فاطمه، "پلیمرهای پرانرژی: معرفی و کاربردها، فصلنامه علمی- ترویجی بسپارش"، ۴، ۶۹-۶۱، ۱۳۹۱.
۵. زراعتکار مقدم محسن، دهنوی محمدعلی، نجفی مصطفی، "بررسی کھولت پیشرانده های جامد مرکب بر پایه HTP"، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۸۵، صفحه ۷۵-۶۲، ۱۳۹۵.
6. Davenas A., "Solid Rocket Propulsion Technology", Pergamon Press, 1st Edition, France, 1993.
7. Muthiah R.M., masundaran U.I., Verghese T.L., Thomas V. A., "Energetics and Compatibility of Plasticizers in Composite Solid Propellants", *Def. Sci. J.*, 39, 147-155, 1998.
8. Ramesh S., Yahana A.H., Arof A.K., "Miscibility Studies of PVC Blends (PVC/PMMA and PVC/PEO) Based Polymer Electrolytes", *Solid State Ionics*, 148, 483-486, 2002.
۹. جوادی عزیزه، محمدی ناصر، باقری رضا و مشایخی ژیلدا، "بررسی امتزاج پذیری پلی (ونیل کلراید) (PVC) با پلی (متیل متاکریلات) (PMMA) یا ذرات هسته/پوسته با پوسته PMMA به روش گرانروی سنجی محلول رقیق (DSV)"، نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، صفحه ۴۱۱۷، ۱۳۸۳.
10. Kuleznev V. N., Mel'nikova O.L., Klykova V. D., "Dependence of Modulus and Viscosity Upon Composition for Mixtures of Polymers. Effects of Phase Composition and Properties of Phases", *Eur. Polym. J.*, 14, 455-461, 1978.
11. Sudharsan Reddy K., Prabhakar M.N., Kumara Babu P., Venkatesulu G., Sajan Kumarji Rao U., Chowdoji Rao K., Subha M.C.S., "Miscibility Studies of Hydroxypropyl Cellulose/ Poly(Ethylene Glycol) in Dilute Solutions and Solid State", *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2012, 1-9, 2012.
12. Malcolm P.S., "Polymer Chemistry: An Introduction", Oxford University Press, 3rd Edition, 1999.
13. Wang Z., Zhang Y., SHI X., "Highly Miscible Polymer Blends and Uses Thereof", US Pat. 14406082, 2013.
14. Silva Maria Elisa S. R., Mano V., Pacheco, R., Freitas R., "Miscibility Behavior of Polyacrylamides Poly(Ethylene Glycol) Blends: Flory Huggins Interaction Parameter Determined by Thermal Analysis", *Journal of Modern Physics*, 4, 45-51, 2013.
15. Stuart B.H., "Polymer Analysis", John Wiley and Sons, 1rd Edition, New York, 2002.
16. Mehrabzadeh M., "Impact Modification of Polyamide 11", Ph.D. Thesis, University of New South Wales, NSW, Australia, 1994.
۱۷. رشیدی بهاره، گلشن ابراهیمی نادره، "بررسی سازگاری و خواص آمیخته های پلی (ونیل کلراید)- پلی یورتان پایه استری"، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۱، ۴۸-۴۱، ۱۳۸۶.
18. Caravalti P., Neuenschwander P., "Characterization of Heterogeneous Polymer Blends by Two-dimensional Proton Spin Diffusion Spectroscopy", *Macromolecules*, 18, 119-122, 1985.
19. Huang K.S., Chen S.W., LU L.A., and Min R.R., "Synthesis, Properties and Applications of Polyurethane/Carboxymethyl Cellulose Blended Polymers. I. Compatibility of the PU/ CMC Blended Polymer", *Cellulose Chem. Technol.*, 41, 113-117, 2005.
۲۰. شکرالهی پروین، "میکروسکوپ الکترونی پویشی و کاربرد آن در مطالعه ی ساختار پلیمرها"، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۴، ۲۶۸-۲۵۵، ۱۳۷۵.
21. Sundararaj U., Macosko C.W., "Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization", *Macromolecules*, 28, 2647-2657, 1995.
22. Khalid S., Soo-Young P., "Preparation and Properties of Polycaprolactone/Poly (Butylene Terephthalate) Blend", *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 29, 77-81, 2010.
23. Liu J., Jean Y.C., and Yang H., "Free-Volume Hole Properties of Polymer Blends Probed by Positron Annihilation Spectroscopy: Miscibility", *Macromolecules*, 28, 5774-5779, 1995.

