

بررسی اثر نسبت عامل پخت بر استحکام کششی و

چسبندگی لاینر بر پایه HTPB

محمد نادری^۱، علی اکبر جمالی^{۲*}، عباس کبریتیچی^۳، محمدرضا وجدی^۴

(۴- کارشناسی ارشد، ۲ و ۳- استادیار دانشگاه جامع امام حسین (ع))

(تاریخ وصول: ۹۹/۵/۱۲، تاریخ پذیرش: ۹۹/۷/۱۴)

چکیده

امروزه سامانه‌های با پیشرانه جامد به علت ساختار ساده و قابلیت اطمینان بالا به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از الزامات در این سامانه‌ها استحکام کششی و چسبندگی بالای لاینر به منظور حفظ یکپارچگی و خنثی کردن تنش‌های وارده به موتور است. در این پژوهش اثر افزایش نسبت عامل پخت (NCO/OH) در بازه $R=0.9-1.4$ بر استحکام کششی لاینر بر پایه HTPB و نیز چسبندگی لاینر به پیشرانه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد افزایش میزان ایزوسیانات با افزایش درصد شبکه‌ای شدن، استحکام کششی را افزایش داده و ازدیاد طول در نقطه شکست را کاهش می‌دهد. همچنین با افزایش گروه‌های NCO توانایی لاینر برای ایجاد پیوندهای یورتانی در سطح مشترک با پیشرانه افزایش می‌یابد و از این طریق استحکام چسبندگی افزایش می‌یابد. در نهایت با در نظر گرفتن الزامات طراحی، فرآیندپذیری و نیز هزینه و ایمنی نسبت پخت بهینه انتخاب گردید.

واژه‌های کلیدی: استحکام کششی، استحکام چسبندگی، نسبت عامل پخت، پیوندهای یورتانی، فرآیندپذیری.

Investigation of the Effect of Curing Agent Ratio on Tensile Strength and Bonding Strength of Liner Based on HTPB

M. Naderi, A. A. Jamali, A. Kebritchi*, M. R. Vajdi

Imam Hossein Comprehensive University

(Received: 08/02/2020, Accepted: 10/05/2020)

Abstract

Nowadays solid rocket motors (SRMs) are widely used because of simple structure and reliability. One of the requirements in SRMs is high tensile and bonding strength of liner for integrity of grain structure and neutralizes stresses applying to motor. In this research, effect of curing agent ratio (NCO/OH) in the range of ($R=0.9-1.4$) on tensile strength of liner and bonding strength of liner-propellant was investigated. Results showed, increase in isocyanate which grows crosslinking, increase the tensile strength and decrease elongation at break. In addition, with increase of NCO content, the ability urethane linkage formation in liner - propellant interface grows, therefore bonding strength increases. Finally, with considering of design requirements, processability, costs and safety the optimized NCO/OH ratio was selected.

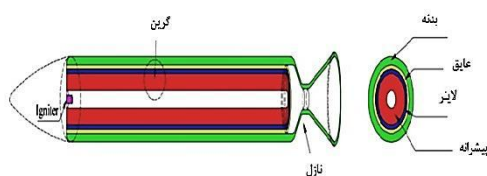
Keywords: Tensile Strength, Bonding Strength, Curing Agent Ratio, Urethane Linkage, Process Ability.

۱- مقدمه

HTPB/AL/AP بسیار متداول است. عموماً لاینرها نیز بر پایه^۹ HTPB و نیز سایر افزودنی‌های سازگار با پیشران‌های جامد مرکب تهیه می‌شوند. چسبندگی لاینر متأثر از عوامل مختلفی همچون نسبت و نوع عامل پخت^{۱۰} (۱ و ۱۱-۶)، نوع و مقدار پرکننده^{۱۱} و یا پرکننده‌ها^{۱۲} (۶ و ۱۲)، نوع و مقدار عامل بهبود دهنده اتصال^{۱۳} (۷، ۱۳ و ۱۴)، نوع و مقدار عامل گستراننده زنجیر^{۱۴} (۱۷-۱۵)، مشخصات پیش پلیمر HTPB^{۱۸} و ... می‌باشد.

پاندیا و همکاران^{۱۱} تأثیر چهار نوع ایزوسیانات را بر خواص مکانیکی الاستومر پلی‌یورتانی بررسی کردند. در این پژوهش یک الاستومر پلی-یورتانی به کمک چهار ایزوسیانات شامل تولوئن دی‌ایزوسیانات^{۱۴} (TDI)، دی‌فنیل‌متان دی‌ایزوسیانات^{۱۵} (MDI)، هگزامتیلن دی-ایزوسیانات^{۱۶} (HDI) و ایزوفرن دی‌ایزوسیانات^{۱۷} (IPDI) پخت گردید و تحت آزمون استحکام کششی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه پخت شده با ایزوسیانات آروماتیک TDI بهترین خواص مکانیکی را از خود نشان داد این نمونه دارای بالاترین حد نهایی استحکام کششی و بالاترین ازدیاد طول در نقطه شکست بود، همچنین نمونه حاوی MDI ضعیف‌ترین خواص را از خود نشان داد. از جمله مهم‌ترین کارهای انجام شده در حوزه لاینر می‌توان به گزارش گیانتس^{۱۹} در سال ۱۹۹۱ اشاره کرد. در این پژوهش یک نوع لاینر پلی‌یورتانی بر پایه HTPB تشریح شد و گزارش می‌شود که نسبت پخت لاینر می‌بایست بالاتر از یک ($R > 1$) باشد تا ایزوسیانات مازاد لاینر بتواند با ایجاد پیوند پلی-یورتانی با HTPB موجود در سطح پیشران موجب افزایش استحکام چسبندگی لاینر به پیشران شود، همچنین اتلاف ایزوسیانات به علت وجود رطوبت احتمالی نیز جبران می‌شود. همچنین در این مطالعه اشاره می‌شود که با افزایش مقدار R به بیش از یک، پخت لاینر نباید تا جایی ادامه پیدا کند که افزایش اتصالات عرضی لاینر مانع از نفوذ اجزاء بایندر پیشران به لاینر شود. هاسکا و همکاران^۸ و^۹ در یک پژوهش جامع به بررسی تأثیر عوامل مختلف بر استحکام مکانیکی و نیز استحکام چسبندگی لاینر، با فرمولاسیون پیش پلیمر HTPB، عامل پخت IPDI، پرکننده دوده، نرم‌کننده دی‌اکتیل‌آدیپات^{۱۸} (DOA)، عامل بهبود دهنده اتصال متیل آزیریدینیل فسفین اکسید^{۱۹} (MAPO) و نیز گستراننده زنجیر تری‌اتانول آمین^{۲۰} (TEA) پرداختند. در این پژوهش استحکام مکانیکی و نیز استحکام چسبندگی لاینر به پیشران با

موتورهای با پیشران جامد به‌طور کلی به دو دسته موتورهای با پیشران متصل به بدنه^۱ و موتورهای با پیشران کارتریجی (جدا از بدنه)^۲ تقسیم می‌شوند^۱. شکل (۱) نحوه قرارگیری سطوح یک موتور با پیشران جامد متصل به بدنه دارای قسمت‌های مختلف شامل: بدنه^۳، عایق^۴، لاینر^۵ و پیشران جامد^۶ را نشان می‌دهد که هر یک از این قسمت‌ها دارای وظیفه خاص و منحصر به خود می‌باشد. برای سامانه‌های کارتریجی ابتدا ساختار پیشران و بازدارنده ریخته‌گری شده و سپس درون موتور قرار می‌گیرد اما در سامانه‌های متصل به بدنه در ابتدا لاینر بر روی عایق درون موتور اعمال شده و نقش یک چسب را به‌منظور چسباندن پیشران به عایق ایفاء می‌کند. پس از اینکه لاینر نیم پخت شد، پیشران درون موتور ریخته‌گری می‌شود^۲. یکپارچگی ساختار گرین اصلی‌ترین گلوگاه فنی محدود کننده برای توسعه فناوری سامانه‌های پیشران جامد است. آمار نشان می‌دهد که یک سوم از شکست موتورهای پیشران جامد حاصل از جدایش سطوح مشترک در موتور می‌باشد^۲. لاینر اساساً یک چسب الاستومری بوده که وظیفه اصلی آن حفظ اتصال میان پیشران و عایق است. بنابراین لاینر می‌بایست از نظر استحکام مکانیکی و چسبندگی دارای استحکام کافی باشد تا از جدایش پیشران جامد و عایق در شرایط مختلف مانند حمل و نقل و انبارداری و یا جمع‌شدگی پیشران^۷ جلوگیری کند، چرا که حفظ یکپارچگی ساختار پیشران-لاینر به جهت اطمینان از کنترل احتراق در موتور بسیار حائز اهمیت است و جدایش پیشران از عایق منتج به غیر عملیاتی شدن موتور خواهد شد^۳ و^۴.

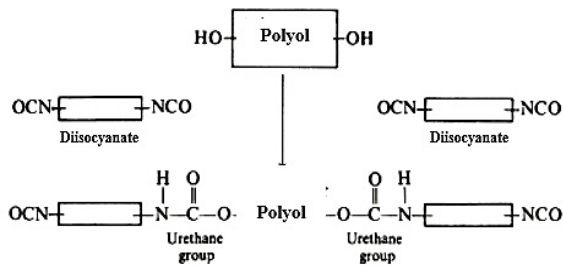


شکل ۱- نحوه قرارگیری اجزای موتورهای با پیشران متصل به بدنه^۲.

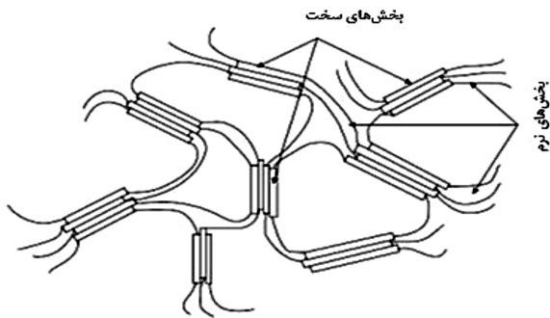
نکته مهم در انتخاب فرمولاسیون لاینر انتخاب یک سامانه سازگار با پیشران جامد به‌منظور جلوگیری از مهاجرت اجزاء^۸ و نیز تغییر خاصیت مواد است^{۱۵}. از آنجا که امروزه استفاده از پیشران‌های جامد بر پایه

9- Hydroxyl Terminated Polybutadiene
10- Curing Ratio
11- Filler
12- Bonding Promoter
13- Chain Extender
14- Toluene Diisocyanate
15- Diphenylmethane Diisocyanate
16- Hexamethylene Diisocyanate
17- Isophorone Diisocyanate
18- Dioctyl Adipate
19- Methylaziridinyl Phosphine Oxide
20- Triethanolamine

1- Case Bonded
2- Cartridge System (Free Stand)
3- Case
4- Insulator
5- Liner
6- Solid Propellant
7- Shrinkage
8- Migration



شکل ۲- واکنش شیمیایی تشکیل شبکه پلی یورتانی [۲۰].



شکل ۳- قسمت‌های سخت (NCO) و قسمت‌های نرم (Polyol) یک الاستومر پلی یورتانی [۲۰].

هدف این پژوهش بررسی تأثیر افزایش عامل پخت بر استحکام مکانیکی و استحکام چسبندگی لاینر به پیشرانه و تعیین مقدار بهینه آن است. اگر چه افزایش عامل پخت باعث افزایش غلظت بخش‌های سخت، افزایش استحکام کششی و استحکام چسبندگی خواهد شد، اما افزایش بیش از حد نیز منتج به کاهش ازدیاد طول و نیز کاهش فرآیندپذیری لاینر می‌شود [۱، ۷، ۹، ۱۱ و ۲۱]، همچنین افزایش غلظت گروه‌های NCO در یک پلی یورتان باعث می‌شود تا عمر مفید پلی یورتان کاهش یافته و موجب کهولت آن می‌شود [۲۲].

۲- روش تحقیق

۱-۲- مواد آزمایشگاهی

در این پژوهش از رزین پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB) با متوسط وزن مولکولی عددی 3190 g/mol ، عدد هیدروکسیل $24/68 \text{ mg KOH/gr } 10^{-3}$ ، گرانی $5/256 \text{ Pa.S}$ در دمای 40°C و رطوبت $0/036$ ، از پودر آنتی اکسیدان ۲ و ۲ متیلن بیس (۴- متیل ۶- ترشیو بوتیل فنل) (AO.2246)، عامل بهبود دهنده اتصال تریس (۲- متیل ۱- آزیریدینیل) فسفین اکسید (MAPO) با خلوص $0/88$ ، عامل گستراننده زنجیر بیس (۲- هیدروکسی پروپیل) فنیل آمین^۵ (ISL) با عدد هیدروکسیل $537 \text{ mgKOH/gr } 10^{-3}$ ، پرکننده اکسید روی (ZnO) با رطوبت $0/2$ ، تقویت کننده سیلیسیم

نسبت‌های مختلف عامل پخت به کمک آزمون پوست کنی^۱ بررسی گردید که مشخص شد لاینر با نسبت پخت در بازه $(1/2 - 1/05)$ بهترین استحکام چسبندگی به پیشرانه را دارا است. نمونه‌های پخت شده لاینر با نسبت پخت در بازه ذکر شده، بهترین نوع جدایش تحت آزمون پوست کنی یعنی جدایش از نوع همسان از ناحیه پیشرانه^۲ را نشان دادند. همچنین از نظر استحکام مکانیکی نیز مشخص گردید که با افزایش مقدار R از $0/9$ تا $1/15$ حد نهایی استحکام کششی، مدول و سختی افزایش و ازدیاد طول در نقطه شکست کاهش می‌یابد، پس از آن با افزایش مقدار R حد نهایی استحکام کششی و ازدیاد طول کاهش می‌یابد. بنابراین مقدار R یکی از مهم‌ترین و مؤثرترین عوامل بر ویژگی‌های لاینر است. مقدار R به طور قابل ملاحظه‌ای بر ویژگی‌های مکانیکی و فرآیندی لاینر تأثیر می‌گذارد [۷].

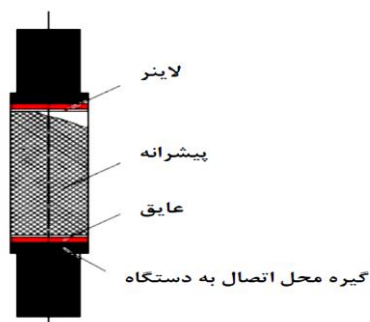
در طول فرآیند پخت لاینر، پلیمرزاسیون بین گروه‌های ایزوسیانات (NCO) و هیدروکسیل (OH) اتفاق می‌افتد و به تشکیل شبکه پلی یورتانی می‌انجامد (شکل ۲). یک ماکرومولکول پلی یورتان شامل بخش‌های سخت^۳ (ایزوسیانات) و بخش‌های نرم^۴ (پلی آل) می‌باشد (شکل ۳). سامانه لاینر می‌بایست دارای تعداد کافی از گروه‌های سخت به منظور واکنش با پیشرانه و رسیدن به استحکام چسبندگی مناسب باشد. افزایش تعداد اجزاء سخت واکنش‌پذیری شیمیایی لاینر و توانایی لاینر برای ایجاد پیوندهای کووالانسی در سطح مشترک با پیشرانه را افزایش می‌دهد. بدین ترتیب که گروه‌های آزاد OH در پیشرانه با گروه‌های اضافی NCO در سطح لاینر واکنش داده و پیوندهای یورتانی به آسانی بین لاینر و پیشرانه شکل خواهد گرفت. در صورتی که این پیوندها به مقدار کافی باشد استحکام چسبندگی مطلوبی بین پیشرانه و لاینر ایجاد می‌شود که بسیار با دوام و پایدار است [۱، ۷ و ۲۰].

به طور کلی دو روش برای آماده‌سازی لاینر در مراجع وجود دارد که شامل روش اختلاط هم‌زمان اجزاء و روش اختلاط مرحله به مرحله می‌باشد. در روش اول پس از حلال کشی و رطوبت زدایی HTPB تحت دمای 60°C و خلاء (حداکثر 10 torr)، سایر اجزاء به غیر از عامل پخت به همزن اضافه شده و اختلاط انجام می‌شود و در مرحله آخر نیز عامل پخت اضافه می‌شود [۱]. در روش اختلاط مرحله به مرحله نیز پس از حلال کشی و رطوبت زدایی از HTPB تحت خلاء (حداکثر 10 torr) و دمای 60°C ، در یک مرحله سایر افزودنی‌های سامانه بایندر به غیر از عامل پخت اضافه شده و هم‌زدن ادامه می‌یابد و در مرحله بعد اجزای پرکننده به صورت دفعه‌ای و یا قسمت به قسمت به همزن اضافه می‌شود. در آخر نیز عامل پخت اضافه می‌گردد [۱۵].

5- N,N Bis (2 Hydroxypropyl) Phenyl Amine

1- Peel Test
2- Cohesive Failure in Propellant
3- Hard Segments
4- Soft Segments

در تمامی آزمون‌های فوق از دستگاه کشش سنتام مدل STM-20 استفاده شده است.



شکل ۵- شماتیک نمونه جهت انجام آزمون Cap-Bond.

۲-۳-۲- روش اندازه‌گیری گرانروی

بررسی رفتار رئولوژی و پخت سامانه لاینر، به کمک دستگاه ویسکومتر بروکفیلد مدل DV2T-LV ساخت ایالات متحده انجام شد. به‌منظور ثبت مقادیر گرانروی لاینر در دمای 80°C نمونه درون حمام بن‌ماری ساخت شرکت Memert قرار گرفت و سپس با استفاده از دستگاه ویسکومتر با اسپیندل LV63 و LV64 گرانروی لاینر در بازه‌های مختلف زمانی ثبت گردید [۲۴ و ۲۶].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر نسبت پخت (R) بر استحکام کششی لاینر

یکی از مؤثرترین پارامترها بر خواص لاینر نسبت پخت می‌باشد. در این تحقیق این نسبت از ۰/۹ انتخاب شد و با گام‌های ۰/۱ تا مقدار ۱/۴ (مطابق با جدول (۱)) بررسی گردید.

جدول ۱- نمونه‌های تهیه شده جهت بررسی اثر R بر استحکام کششی لاینر.

ردیف	کد نمونه	مقدار R	نتایج مشاهده شده
۱	R-01	۰/۹	عدم پخت
۲	R-02	۱	پخت ناقص
۳	R-03	۱/۱	پخت
۴	R-04	۱/۲	پخت
۵	R-05	۱/۳	پخت
۶	R-06	۱/۴	پخت
۷	R-07	۱/۱۵	پخت

همان‌طور که در جدول (۱) ذکر شد نمونه با نسبت پخت $R=0/9$ به علت عدم تشکیل پیوندهای عرضی به تعداد کافی و در واقع تعداد کم قسمت‌های سخت و درصد کم شبکه‌ای شدن که ناشی از کم بودن

اکسید (SiO_2) با چگالی ظاهری 270 g/lit و همچنین عامل پخت تلوثن دی‌ایزوسیانات (TDI) با خلوص $98/9\%$ و چگالی $1/219 \text{ gr/cm}^3$ که توسط صنعت تهیه شده است مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- روش اندازه‌گیری آزمون‌ها

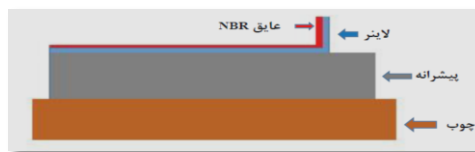
اندازه‌گیری چسبندگی لاینر به پیشرانه با استفاده از روش‌های متنوعی صورت می‌گیرد، متداول‌ترین این روش‌ها آزمون‌های پوست کنی و Cap-bond است. به کمک این آزمون‌ها استحکام چسبندگی لاینر به پیشرانه هم از نظر کیفی و هم از نظر مقداری بررسی می‌گردد. استحکام کششی لاینر نیز به کمک آزمون کشش تک محوری با نرخ کرنش ثابت اندازه‌گیری می‌شود.

۲-۳- آزمون استحکام کششی

استفاده از آزمون کشش تک محوری با نرخ کرنش ثابت جهت اندازه‌گیری پارامترهای تنش بیشینه و کرنش در تنش بیشینه و همچنین به دست آوردن مدول یانگ در پیشرانه و لاینر متداول است. استانداردهای مختلفی بسته به نوع ماده برای انجام این آزمون وجود دارد. برای انجام این آزمون می‌بایست نمونه‌ها پخت و سپس مطابق با استاندارد به کمک دستگاه پانچ به شکل دمبل درآیند. این آزمون برای لاینر مطابق با استاندارد ASTM- D412 در دمای 25°C و با سرعت کشش انجام شد [۳ و ۲۳].

۲-۳-۱- آزمون پوست کنی 90° درجه

به‌منظور بررسی استحکام چسبندگی لاینر به پیشرانه از آزمون پوست کنی 90° درجه مطابق با روش ارائه شده توسط شرکت ATK [۲۴] استفاده می‌شود. آماده‌سازی نمونه‌ها مانند شکل (۴) انجام شده و با استفاده از دستگاه کشش، نیرو با سرعت 125 mm/min با زاویه 90° درجه اعمال می‌شود.

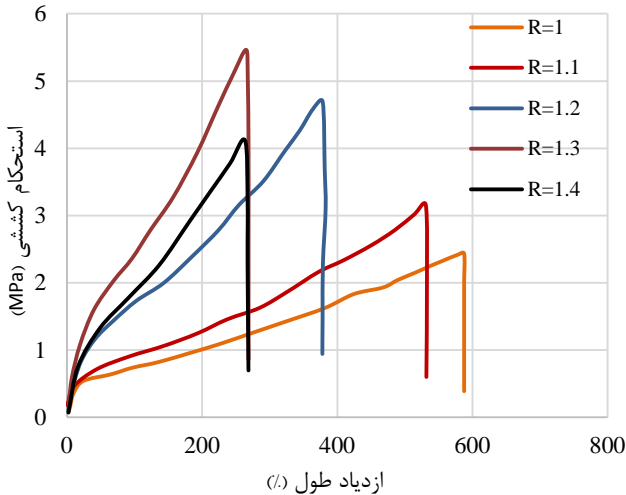


شکل ۴- شماتیک نمونه آماده شده جهت انجام آزمون پوست کنی 90° درجه.

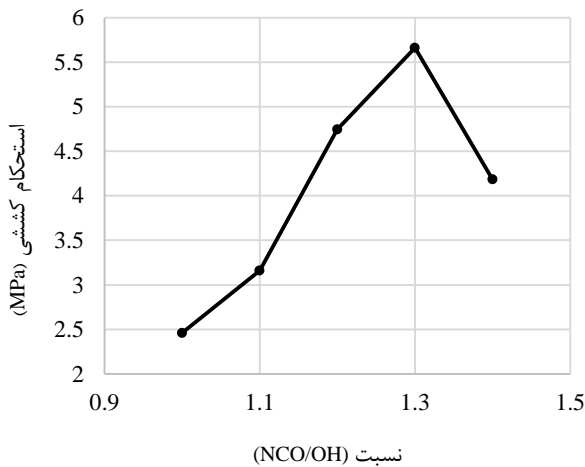
۲-۳-۲- آزمون Cap-Bond

به‌منظور بررسی استحکام چسبندگی و مکانیکی به‌صورت هم‌زمان و بررسی صحت عملگر لاینر، از آزمون Cap-Bond استفاده می‌شود این آزمون مطابق با استاندارد MIL-DTL-32123 انجام شد. در این آزمون نمونه مطابق با شکل (۵) آماده و سپس به کمک دستگاه کشش در دمای 25°C و سرعت 15 mm/min مورد ارزیابی قرار گرفت. در این آزمون محل و نحوه جدایش اجزاء نمونه مورد بررسی قرار می‌گیرد [۲۵].

سرعت افزایش استحکام کششی را نشان می‌دهد. افزایش سرعت رشد در این بازه در پژوهش لیائو و همکاران [۲۷] نیز گزارش شده است. این افزایش احتمالاً ناشی از افزایش محتوای پیوند هیدروژنی به علت افزایش درصد شبکه‌ای شدن در این بازه می‌باشد.



شکل ۶- تنش در برابر کرنش برای نسبت‌های مختلف از عامل پخت.



شکل ۷- اثر افزایش نسبت NCO/OH (افزایش R) بر استحکام کششی لاینر.

شکل (۸) کاهش ازدیاد طول در اثر برهم‌کنش بیشتر زنجیره‌های پلیمری لاینر در اثر افزایش اتصالات عرضی را نشان می‌دهد. با ترسیم نمودار افزایش استحکام کششی در مقابل کاهش ازدیاد طول در اثر افزایش نسبت پخت ($R = NCO/OH$) در واقع با تلفیق شکل‌های (شکل‌های ۷ و ۸) در شکل (۹) مشاهده می‌شود که منحنی استحکام کششی و ازدیاد طول در محدوده‌ای که نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل نزدیک به ۱/۱۵ است یکدیگر را قطع می‌کنند. این موضوع نشان می‌دهد که در این محدوده پلی‌یورتان حاصله هم استحکام کششی و هم ازدیاد طول قابل قبولی را دارا می‌باشد. با توجه به شکل (۹) انتظار می‌رود که استحکام کششی برای لاینر با نسبت پخت

مقدار NCO می‌باشد پخت نگردید. برای سایر نمونه‌ها استحکام کششی مطابق با روش ذکر شده در بخش ۲ انجام شد که نتایج آن در جدول (۲) آمده است.

جدول ۲- مقادیر استحکام کششی برای نمونه‌های جدول (۱)

مقدار R	حد نهایی استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول در نقطه شکست (%)	مدول در ۱۰۰٪ ازدیاد طول (MPa)	درصد قست‌های سخت (%)
۱	۲/۴۵۹	۵۸۴	۰/۲۷	۱۴/۱۴
۱/۱	۳/۱۵۹	۵۳۱	۰/۴۱	۱۴/۹۳
۱/۲	۴/۷۴۳	۳۶۱	۰/۸۴	۱۵/۷۲
۱/۳	۵/۶۶۰	۲۷۲	۱/۶۵	۱۶/۴۹
۱/۴	۴/۱۸۴	۲۵۸	۱/۸۴	۱۷/۲۶

با افزایش نسبت پخت ($R = NCO/OH$) که در واقع افزایش نسبت دی‌ایزوسیانات به HTPB است، درصد شبکه‌ای شدن و ایجاد پیوندهای عرضی در پلی‌یورتان افزایش پیدا کرده و با افزایش میزان پیوندهای عرضی، سختی پلیمر بیشتر شده و دمای انتقال شیشه‌ای آن نیز بیشتر می‌شود. همچنین افزایش درصد شبکه‌ای شدن و چگالی اتصالات عرضی موجب افزایش استحکام کششی پلیمر و کاهش ازدیاد طول آن در نقطه شکست خواهد شد. در جدول (۲) کاملاً مشخص است که افزایش نسبت پخت ($R = NCO/OH$) باعث افزایش استحکام کششی، مدول و سختی لاینر شده و ازدیاد طول در نقطه شکست کاهش یافته است.

به منظور مقایسه بهتر میان نتایج حاصل از استحکام کششی و بررسی تأثیر افزایش نسبت پخت بر استحکام کششی لاینر، شکل (۶) نمودار تنش در برابر کرنش را برای تمامی نمونه‌ها نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است با افزایش R حد نهایی استحکام کششی برای نمونه‌ها تا $R=1/3$ افزایش و ازدیاد طول در نقطه شکست کاهش می‌یابد. تنها در نمونه $R=1/4$ به علت وجود حباب به وجود آمده ناشی از افزایش سرعت پخت به علت غلظت بالای NCO در نمونه، حد نهایی استحکام کششی کاهش یافته است.

شکل (۷) اثر افزایش نسبت R بر استحکام کششی لاینر را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است به‌طور کلی با بیشتر شدن درصد محتوای سخت پلی‌یورتان استحکام کششی بیشتر شده است. همان‌طور که گفته شد افت استحکام کششی برای نمونه با $R=1/4$ به علت وجود حباب در نمونه است.

در شکل (۷) مشخص است که با افزایش نسبت R از ۱/۱ به ۱/۲ شیب نمودار به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش دارد. به‌طوری که شیب نمودار استحکام کششی در مقابل نسبت R، از نمونه $R=1$ تا $R=1/1$ برابر با ۷ و از نمونه $R=1/1$ تا $R=1/2$ برابر با ۱۵/۸۴ که بیش از دو برابر رشد در

نتایج می‌باشد. جدول (۴) مقایسه میان نتایج به‌دست آمده و نتایج پیش‌بینی شده برای نمونه با نسبت پخت ($R=1/15$) را نشان می‌دهد.

جدول ۴ مقایسه نتایج پیش‌بینی شده و نتایج به‌دست آمده لاینر با $R=1/15$.

خواص	نتایج پیش‌بینی شده	مقادیر اندازه‌گیری شده	درصد (اختلاف %)
حد نهایی تنش (MPa)	۴/۱۰۰	۴/۸۴۹	۱۸
درصد ازدیاد طول در نقطه شکست (%)	۴۴۰	۴۵۵	۰/۰۳
مدول در ۱۰۰٪ (MPa)	۰/۴۱ - ۰/۸۴	۰/۷۷	-

۳-۲- اثر نسبت پخت (R) بر استحکام چسبندگی لاینر

در این بخش اثر نسبت R (NCO/OH) بر استحکام چسبندگی لاینر به پیش‌رانه با ۴ نسبت پخت بررسی می‌شود در مشخصات نمونه‌ها به همراه نتایج حاصل از آزمون پوست کنی ۹۰ درجه آمده است. (جدول ۵). این نتایج شامل: ۱- نیروی وارد شده به واحد عرض نمونه به‌منظور جدایش لاینر از پیش‌رانه (نتایج کمی) و ۲- نحوه جدایش لاینر از پیش‌رانه (نتایج کیفی)، می‌باشد.

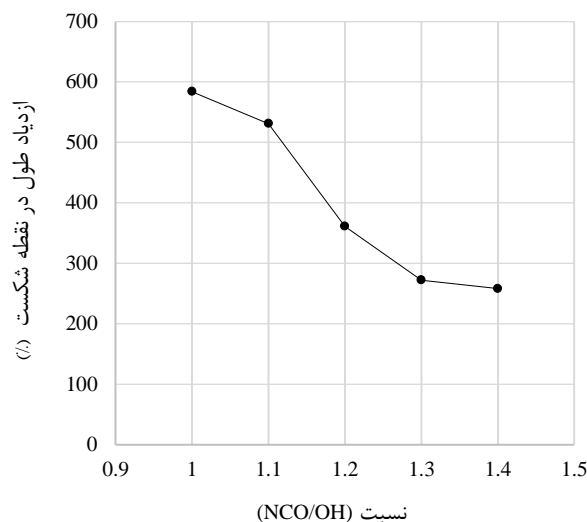
جدول ۵- نتایج کمی و کیفی حاصل از آزمون پوست کنی ۹۰ درجه برای

نسبت‌های مختلف R.

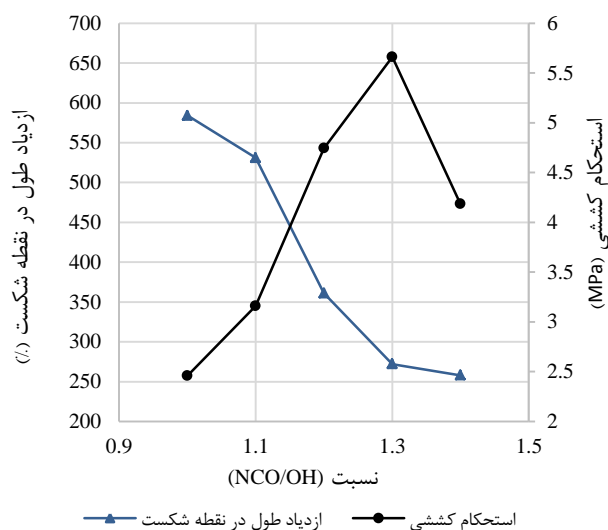
نوع جدایش	استحکام پوست کنی (KN/mm)	نسبت (NCO/OH)
ناهمسان از سطح مشترک	۲/۴۱	۱/۱
همسان از ناحیه پیش‌رانه	۳/۱۷	۱/۱۵
همسان از ناحیه پیش‌رانه	۳/۲۱	۱/۲
همسان از ناحیه پیش‌رانه	۳/۲۵	۱/۳

همان‌طور که مشخص است استحکام چسبندگی برای نمونه R-03 با نسبت پخت $R=1/1$ از نوع جدایش ناهمسان از سطح مشترک است، به این مفهوم که در آزمون پیل جدایش لاینر از پیش‌رانه کاملاً از سطح مشترک^۱ اتفاق افتاده است که نشان می‌دهد میزان ایزوسیانات لاینر به‌منظور ایجاد پیوند یورتانی در سطح پیش‌رانه کافی نبوده و میزان چسبندگی قابل قبول نمی‌باشد. با افزایش R تا ۱/۱۵ و بیش از آن جدایش از نوع شکست همسان از ناحیه پیش‌رانه است، به این معنی که در آزمون پیل، لاینر مقداری از پیش‌رانه را به همراه خود از سطح پیش‌رانه جدا می‌کند که نشان می‌دهد چسبندگی مناسب و پیوند قوی میان لاینر و پیش‌رانه وجود دارد. افزایش مقدار R در لاینر میزان ایزوسیانات مازاد به‌منظور تشکیل پیوند یورتانی در سطح مشترک لاینر

($R = 1/15$) در حدود ۴/۱ MPa و ازدیاد طول در حدود ۴۴۰٪ باشد. به‌منظور صحت سنجی خواص پیش‌بینی شده برای لاینر با نسبت پخت $R=1/15$ ، این نمونه تهیه و خواص آن بررسی شد که نتایج آن در جدول (۳) آمده است.



شکل ۸- اثر افزایش نسبت NCO/OH (افزایش R) بر ازدیاد طول در نقطه شکست.



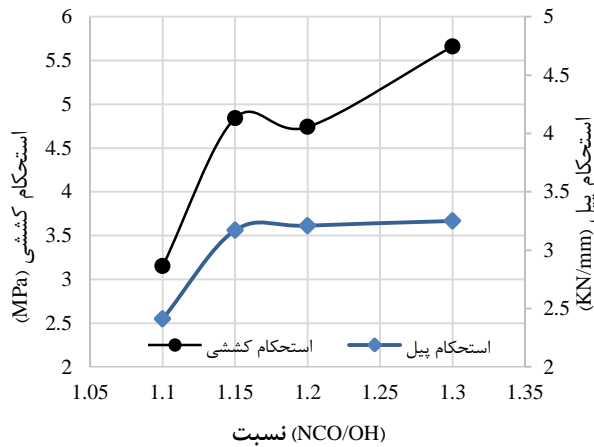
شکل ۹- استحکام کششی و ازدیاد طول لاینر در برابر افزایش R.

جدول ۳- مقادیر استحکام کششی لاینر با نسبت پخت $R=1/15$.

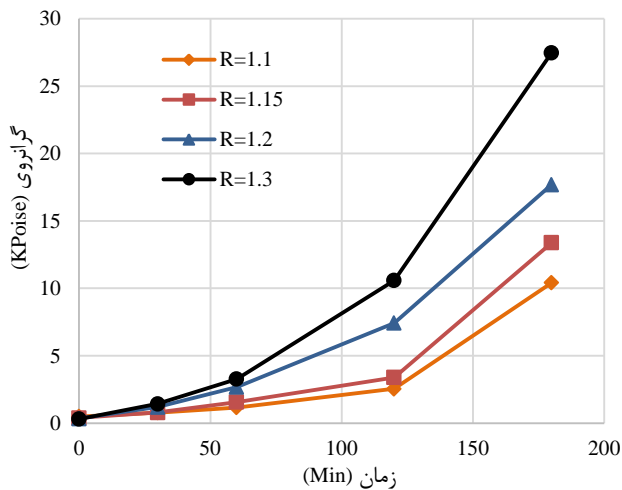
نسبت R	حد نهایی استحکام کششی (MPa)	درصد ازدیاد طول در نقطه شکست (%)	مدول در ۱۰۰٪ ازدیاد طول (MPa)
۱/۱۵	۴/۸۴۹	۴۵۵	۰/۷۷

مقدار حد نهایی تنش برای این نمونه نسبت به مقدار پیش‌بینی شده در حدود ۱۸٪ بیشتر است. و ازدیاد طول در نقطه شکست تنها در حدود ۰/۰۳٪ بیش از مقدار پیش‌بینی شده است که نشان از دقت و صحت

گروه هیدروکسیل وارد واکنش نشده است. شکل (۱۲) سرعت رشد گرانیوی را برای نمونه‌ها نشان می‌دهد. مشخص است با افزایش R سرعت رشد گرانیوی با زمان افزایش می‌یابد.



شکل ۱۱- مقایسه اثر افزایش R بر استحکام کششی و چسبندگی لاینر.

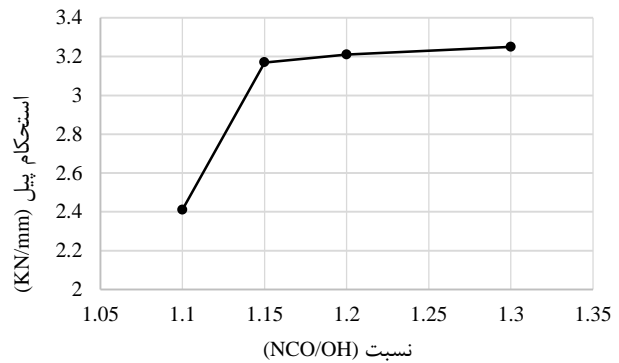


شکل ۱۲- نمودار گرانیوی در مقابل زمان برای نسبت پخت‌های مختلف.

اعمال لاینر بر روی موتورها معمولاً به کمک پاشش انجام می‌شود. اگر چه برای انجام این فرآیند، لاینر به کمک حلال‌هایی مانند اتیل استات و دی‌کلرومتان رقیق می‌شود اما افزایش گرانیوی لاینر که در واقع معیاری از پخت آن است، می‌تواند مشکلاتی را برای فرآیند پاشش ایجاد کند.

افزایش R موجب تسریع فرآیند پخت شده و این امر فرآیندپذیری لاینر جهت اعمال بر روی موتورهای با اندازه بزرگ را با مشکل جدی مواجه خواهد کرد. همچنین افزایش غلظت گروه‌های NCO در یک پلی‌یورتان باعث می‌شود تا عمر مفید پلی‌یورتان کاهش یافته و موجب کپولت آن خواهد شد.

و پیش‌رانه را افزایش می‌دهد. شکل (۱۰) اثر افزایش R بر استحکام چسبندگی را نشان می‌دهد. مشخص است که با افزایش مقدار R تا نسبت ۱/۱۵ استحکام چسبندگی تا حد قابل قبولی بهبود یافته و پس از آن با افزایش مقدار R استحکام چسبندگی تقریباً ثابت خواهد بود.



شکل ۱۰- اثر افزایش R بر استحکام چسبندگی لاینر به پیش‌رانه در آزمون پوست کنی ۹۰ درجه.

تغییرات جزئی در مقادیر آزمون پوست کنی برای نسبت پخت‌های بالاتر از $R=1/15$ نشان می‌دهد که نسبت $NCO/OH=1/15$ دارای مقدار کافی از NCO مازاد، به‌منظور ایجاد پیوندهای یورتانی میان لاینر و پیش‌رانه جهت استحکام چسبندگی مناسب و همین‌طور اتلاف NCO به وسیله رطوبت مواد است. افزایش میزان استحکام چسبندگی تا نسبت پخت ۲-۱/۱۵ و عدم تأثیر افزایش بیش از آن بر چسبندگی در پژوهش چن و همکاران [۷] و هاسکا و همکاران [۸] نیز ذکر شده است که نشان از دقت بالای نتایج به‌دست آمده می‌باشد.

شکل (۱۱) اثر افزایش نسبت R بر استحکام کششی و چسبندگی را برای نمونه‌های لاینر به‌طور یکجا نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است افزایش R تا ۱/۱۵ تأثیر زیادی بر روی خواص لاینر داشته و استحکام چسبندگی و کششی لاینر را تا حد کافی افزایش می‌دهد.

افزایش نسبت پخت به بیش از ۱/۱۵ نه تنها تأثیر چندانی بر روی بهبود خواص لاینر ندارد بلکه دارای معایبی مانند: ۱- کاهش فرآیندپذیری، ۲- کپولت، ۳- افزایش هزینه تولید و ۴- کاهش سطح ایمنی به علت محتوای بیشتر ایزوسیانات نیز هست.

۳-۳- اثر نسبت پخت (R) بر گرانیوی لاینر

جدول (۶) گرانیوی نمونه‌های لاینر، در پایان اختلاط، ۳۰ دقیقه بعد از پایان اختلاط و پس از آن یک، دو و سه ساعت پس از پایان اختلاط را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، با افزایش مقدار R گرانیوی در پایان اختلاط کاهش اما سرعت رشد گرانیوی افزایش می‌یابد.

به نظر می‌رسد که کاهش گرانیوی با افزایش مقدار R در پایان اختلاط به علت رفتار شبه نرم‌کنندگی مقداری از عامل پخت است که هنوز با

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش اثر نسبت عامل پخت بر استحکام کششی لاینر و چسبندگی لاینر به پیشرانه و نیز فرآیندپذیری لاینر بررسی شد که نتایج به دست آمده به شرح زیر است.

۱- افزایش R منتج به افزایش چگالی اتصالات عرضی و درصد شبکه‌ای شدن پلیمر شده و بدین ترتیب حد نهایی استحکام کششی افزایش و ازدیاد طول در نقطه شکست کاهش می‌یابد. حد نهایی استحکام کششی برای لاینر با نسبت‌های پخت ۱، ۱/۱، ۱/۲، ۱/۳ و ۱/۴ به ترتیب برابر با ۲/۴۵، ۳/۱۵، ۴/۷۴، ۵/۶۶ و ۴/۱۸ و ازدیاد طول در نقطه شکست نیز به ترتیب ۵۸۴، ۵۳۱، ۳۶۱، ۲۷۲ و ۲۵۸ درصد است، که نشان می‌دهد نمونه با نسبت پخت ۱/۲ دارای خواص مناسب است. با بررسی نمودارها مشخص شد که نمونه با نسبت عامل پخت $R=1/15$ نیز می‌تواند دارای خواص مناسب باشد بنابراین با تهیه این نمونه و بررسی خواص آن مشخص شد با داشتن حد نهایی استحکام کششی $4/84 \text{ Mpa}$ و ازدیاد طول در نقطه شکست 45% دارای استحکام کششی قابل قبولی می‌باشد. بنابراین با توجه به ملاحظات قیمت، فرآیندپذیری، کهولت و ایمنی فردی، نسبت عامل پخت $R=1/15$ مناسب‌ترین نمونه به لحاظ استحکام کششی است.

۲- افزایش R به بیش از نسبت یک موجب می‌شود که مقدار مازاد ایزوسیانات در سطح لاینر وجود داشته باشد، تا با OH آزاد پیشرانه واکنش داده و با تشکیل پیوند یورتانی در سطح، استحکام چسبندگی افزایش یابد. استحکام چسبندگی به کمک آزمون پوست کنی برای لاینر با نسبت‌های پخت ۱/۱، ۱/۱۵، ۱/۲ و ۱/۳ به ترتیب برابر با $2/41$ ، $3/17$ ، $3/21$ و $3/25$ kN/mm و نحوه جدایش لاینر از پیشرانه به جز در نمونه اول با $R=1/1$ که جدایش از سطح مشترک بوده، برای سایر نمونه‌ها جدایش ناهمسان از ناحیه پیشرانه است. بنابراین سه نمونه اخیر با نسبت‌های پخت ۱/۱۵، ۱/۲ و ۱/۳ به لحاظ چسبندگی دارای استحکام کافی می‌باشند. از آنجا که در هنگام ریخته‌گری پیشرانه درون موتور بخشی از فرآیند پخت لاینر کامل می‌شود، اگر نسبت پخت لاینر بیش از یک باشد، OH آزاد کمتری در سطح لاینر وجود دارد تا با NCO پیشرانه وارد واکنش شود. بنابراین درصد بالای زا پیوندهای یورتانی در سطح، ناشی از واکنش میان NCO مازاد لاینر و OH پیشرانه است. در نهایت با توجه به ملاحظات هزینه، کهولت، فرآیندپذیری و ایمنی فردی، نسبت عامل پخت $R=1/15$ مناسب‌ترین نمونه به لحاظ چسبندگی لاینر به پیشرانه است.

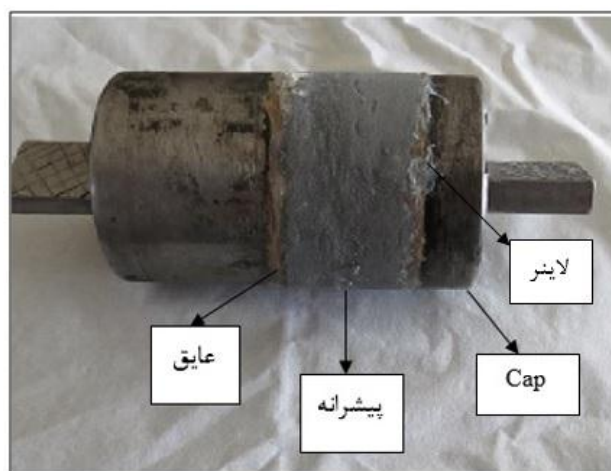
۳- افزایش سرعت رشد گرانیوی لاینر باعث ایجاد مشکلاتی در فرآیند اعمال لاینر در سامانه‌های بزرگ خواهد شد. سرعت رشد گرانیوی که متأثر از مقدار R است، می‌تواند یکی از عوامل محدود کننده در انتخاب نسبت پخت باشد.

جدول ۶- مقادیر گرانیوی لاینر با نسبت پخت‌های مختلف در زمان‌های متفاوت.

نسبت (NCO/OH)	گرانیوی در پایان اختلاط (cP)	گرانیوی بعد از ۳۰ دقیقه (cP)	گرانیوی در پایان ۱ ساعت (cP)	گرانیوی در پایان ۲ ساعت (cP)	گرانیوی در پایان ۳ ساعت (cP)
۱/۱	۴۹۲۰۰	۷۷۵۲۰	۱۱۵۴۰۰	۲۵۵۰۰۰	۱۰۴۲۰۰۰
۱/۱۵	۳۸۱۰۰	۷۹۴۰۰	۱۵۶۷۰۰	۳۳۸۴۰۰	۱۳۳۸۵۰۰
۱/۲	۳۳۷۰۰	۱۱۹۳۰۰	۲۶۸۱۰۰	۷۴۳۰۰۰	۱۷۷۰۰۰۰
۱/۳	۳۰۴۰۰	۱۴۲۷۰۰	۳۲۶۷۰۰	۱۰۵۸۰۰۰	۲۷۴۸۰۰۰

۴-۳- نتایج آزمون Cap-Bond

با توجه به نتایج به دست آمده در قسمت‌های قبل، نسبت پخت $R=1/15$ به عنوان نسبت پخت بهینه در نظر گرفته شد و به منظور شبیه‌سازی شرایط موتور، آزمون Cap-Bond از این نمونه صورت پذیرفت. شکل (۱۳) نمونه تهیه شده با نسبت پخت $R=1/15$ را نشان می‌دهد. در این آزمون دو سر نمونه توسط گیره محکم شده و سپس توسط دستگاه کشیده می‌شود. در این آزمون چسبندگی تمامی سطوح شامل: ۱- بدنه- عایق، ۲- عایق- لاینر و ۳- لاینر- پیشرانه و همچنین استحکام کششی تمامی اجزاء به‌طور هم‌زمان بررسی می‌شود. مناسب‌ترین نوع شکست در این آزمون شکست از ناحیه پیشرانه می‌باشد.



شکل ۱۳- نمونه آماده‌سازی شده جهت انجام آزمون Cap-Bond.

نتایج حاصل از این آزمون نشان داد که لاینر تهیه شده با نسبت پخت $R=1/15$ دارای استحکام کششی و چسبندگی مناسب بوده و جدایش در این آزمون جدایش از ناحیه پیشرانه می‌باشد.

مراجع

- [14] Nema, S.; Nair, P.; Francis, A.; Gowariker, V. "The Effects of Oxidizer Bonding Agents on the Low Temperature Properties of HTPB Propellants"; Proc. of 13th Propulsion Conf. 1977, 932.
- [15] 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"; Defen. Sci. J. 2004, 54, 353.
- [16] Ross, P.; Sevilla, G.; Quagliano, J. "Effect of Chain Extender on the Mechanical and Thermal Resistance Properties of Polyurethane Liners for Composite Propellants"; Polyurethanes 2016, 1, 1-9.
- [17] Sheikhy, H.; Shahidzadeh, M.; Ramezanzadeh, B.; Noroozi, F. "Studying the Effects of Chain Extenders Chemical Structures on the Adhesion and Mechanical Properties of a Polyurethane Adhesive"; J. Ind. Eng. Chem. 2013, 19, 1949-1955.
- [18] Toosi, F. S.; 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.
- [19] Giants, T. W. "Case Bond Liner Systems for Solid Rocket Motors"; Aerospace Report No. TR 0090 (5935-02)-1. El Segundo, CA: Aerospace Corporation, 1991.
- [20] Ionescu, M. "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes"; Ismithers Rapra Publishing, 2005.
- [21] Sekkar, V.; Bhagawan, S. S.; Prabhakaran, N.; Rao, M. R.; Ninan, K. N. "Polyurethanes Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene: Modelling of Network Parameters and Correlation with Mechanical Properties"; Polymer 2000, 41, 6773-6786.
- [22] Villar, L. D.; Cicaglioni, T.; Diniz, M. F.; Takahashi, M. F. K.; Rezende, L. C. "Thermal Aging of HTPB/IPDI-Based Polyurethane as a Function of NCO/OH Ratio"; Mater. Res. 2011, 14, 372-375.
- [23] Naval Sea Systems Command "Military Specification Liner, Case, Rocket Motor"; MIL-L-85490(AS), 1981.
- [24] ATK Thiokol. Specification "Uf-2210 Liner"; TS10239H, 2003.
- [25] Naval Sea Systems Command "Detail Specification Liner"; MIL-DTL-32123A (OS), 2003.
- [26] AMETEK Brookfield "More Solution to Sticky Problems"; <https://www.brookfieldengineering.com//media/ametebrookfield/tech%20sheets/more%20solutions%202017.pdf?la=en>, 2017.
- [27] Huang, S. L.; Lai, J. Y. "Structure-Tensile Properties of Polyurethanes"; Eur. Polym. J. 1997, 33, 1563-1567.
- [1] Kakade, S.; Navale, S.; Narsimhan, V. "Studies on Interface Properties of Propellant Liner for Casebonded Composite Propellants"; J. Energ. Mater. 2003, 21, 73-85.
- [2] Zhou, Q.; Jin-Sheng X.; Xiong C.; Chang-Sheng Z. "Review of the Adhesively Bonded Interface in a Solid Rocket Motor"; J. Adhes. 2016, 92, 402-428.
- [3] Byrd, J. D.; Hightower, J. O. "Adhesive Liner for Case Bonded Solid Propellant"; US Patent 4,429,634, 1984.
- [4] Toulemonde, P.; Diani, J.; Gilormini, P.; Desgardin, N.; Nevière, R. "Propellant Cohesive Fracture During the Peel Test of a Propellant/Liner Structure"; J. Adhes. 2018, 94, 657-666.
- [5] Sutton, G. P.; Biblarz, O. "Rocket Propulsion Elements"; John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- [۶] ولی زاده، شمس الله "بررسی چسبندگی بین الاستومرهای پلی‌یورتان پرشده"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۷۷.
- [7] Chen, G. H.; Tian, J.; Liu, C.; Li, D.; Lu, X. H. "Analysis on the Bonding Property of the Propellant and Liner"; Adv. Mater. Res. 2014, 912, 44-47.
- [8] Haska, S. B.; Bayramli, E.; Pekel, F.; Özkar, S. "Adhesion of an HTPB-IPDI-Based Liner Elastomer to Composite Matrix and Metal Case"; J. Appl. Polym. Sci. 1997, 64, 2355-2362.
- [9] Haska, S. B.; Bayramli, E.; Pekel, F.; Özkar, S. "Mechanical Properties of HTPB-IPDI-Based Elastomers"; J. Appl. Polym. Sci. 1997, 64, 2347-2354.
- [10] Liao, C.Y.; Lee, S. "Improving Bond Strength at Propellant-Liner Interfaces" J. Propul. Power, 2015, 31, 1452-1457.
- [11] Pandya, M. V.; Deshpande, D. D.; Hundiwale, D. G. "Effect of Diisocyanate Structure on Viscoelastic, Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Cast Polyurethanes"; J. Appl. Polym. Sci. 1986, 32, 4959-4969.
- [12] Benli, S.; Yilmazer, Ü.; Pekel, F.; Özkar, S. "Effect of Fillers on Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer"; J. Appl. Polym. Sci. 1998, 68, 1057-1065.
- [13] Gercel, B. O.; Üner, D. O.; Pekel, F.; Özkar, S. "Improved Adhesive Properties and Bonding Performance of HTPB-Based Polyurethane Elastomer by Using Aziridine-Type Bond Promoter"; J. Appl. Polym. Sci. 2001, 80, 806-814.

