

## بررسی کهولت سوخت جامد مرکب بر پایه HTPB با روش آنالیز خواص مکانیکی دینامیکی

محمدتقی ساوجی\*<sup>۱</sup>، حامد صالحی<sup>۲</sup>، ابراهیم زنجیریان<sup>۳</sup>

۱ و ۲ - تهران - پژوهشکده مهندسی جهاد کشاورزی

(تاریخ وصول: ۸۷/۷/۳۰، تاریخ پذیرش: ۸۸/۳/۵)

### چکیده

مسئله کهولت و پایداری، یکی از مهم‌ترین و پیشرفته‌ترین زمینه‌های شیمی پلیمر است. سوخت‌های جامد نیز بعنوان موادی بر پایه بایندر پلیمری از این قاعده مستثنی نیستند. روشی که برای تعیین خواص سوخت در طی زمان کهولت تسریع یافته در اینجا توصیف می‌شود، اندازه‌گیری مشخصات مکانیکی دینامیکی نمونه است (DMA). هرچند بر اساس جستجوهای انجام گرفته، گزارش‌های بسیار محدودی به بررسی روش DMA به منظور استخراج خواص کهولت پرداخته‌اند، در داخل کشور این روش تاکنون مورد استفاده قرار نگرفته است. در این روش تغییرات در مدول الاستیک ( $E'$ ) و دمپینگ ( $\tan \delta$ ) نمونه سوخت در طول زمان کهولت و نسبت به دما مطالعه می‌شوند. کهولت تسریع یافته در مقاله حاضر در دماهای محیط، ۴۵، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد و حداکثر به مدت ۸۰۰۰ ساعت انجام شد. روش DMA در مورد سوخت جامد مرکب بر پایه HTPB در حدود ۱۲٪ کاهش در دمپینگ را بر اثر کهولت حرارتی آشکارسازی نمود. این داده‌ها در نهایت می‌توانند به منظور تعیین سرعت کهولت، طول عمر و مکانیسم تخریب سوخت در طول زمان انبارداری مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی: کهولت، سوخت جامد، خواص مکانیکی دینامیکی (DMA)، رزین HTPB

### ۱. مقدمه

از آنجا که بشر امروز به ارتقاء کیفیت و افزایش طول عمر محصولات پلیمری خود تمایل زیادی دارد، موضوع کهولت اهمیت خاصی در این باره یافته است. با تحقیق بر روی مکانیسم‌های انواع مختلف کهولت و

توسعه روش‌هایی برای محافظت مواد پلیمری، می‌توان به پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای در بهبود طول عمر یک ماده پلیمری (حتی به میزان ده تا صد برابر طول عمر پلیمر محافظت نشده) دست یافت [۱].

\* E-mail: mtsavoji@eri.ac.ir

۴- Dynamic Mechanical Analysis

۱- کارشناسی ارشد

۲- استادیار

۳- کارشناسی ارشد

سوخت‌های جامد نیز بعنوان موادی بر پایه بایندر پلیمری از این قاعده مستثنی نیستند. بطور کلی، سوخت‌های کامپوزیتی، الاستومرهایی هستند که با ذرات بسیار ریز پر شده‌اند و در موتورهای سوخت جامد بکار می‌روند. در حال حاضر در سرتاسر جهان سوخت‌های جامد کامپوزیتی بر پایه HTPB<sup>۱</sup> کارآمدترین سوخت‌ها برای استفاده در موتور موشک‌های سوخت جامد هستند [۲-۴]. شبکه پلی‌یورتانی بدست آمده از پخت HTPB با یک دی‌ایزوسیانات مناسب، ماتریس مناسبی برای نگهداری اکسیدکننده و سوخت فلزی فراهم می‌کند [۴]. از آنجا که سوخت‌های جامد حاوی مقادیر زیادی از مواد انرژی‌زا می‌باشند، انبارداری آنها برای مدت طولانی موجب تخریب آنها می‌گردد. کهولت شیمیایی ممکن است بر اثر واکنش‌های حرارتی، اکسایشی یا رطوبتی ایجاد شود و باعث ایجاد تغییراتی در سوخت از قبیل نرم شدن، سخت شدن، جذب آب، رنگ پریدگی و رهائش گاز شود [۲].

هر چند که روش‌های آنالیز فیزیکی و شیمیایی زیادی برای مطالعه کهولت سوخت‌های جامد بکار رفته است ولی اندازه‌گیری تغییرات خواص مکانیکی اولیه مانند مدول یانگ، استحکام کششی و درصد ازدیاد طول، متداول‌ترین این روش‌ها است که تست نمونه در آنها تا شکست کامل نمونه ادامه می‌یابد. معمول‌ترین روش به منظور استخراج این خواص مکانیکی از سوخت، برنامه کهولت تسریع یافته<sup>۲</sup> است [۵]. کهولت تسریع یافته به این صورت است که قطعات سوخت در دماهای خاصی (برابر و اغلب بالاتر از دمای انبارداری سوخت حداکثر تا ۸۰°C [۲]) نگهداری می‌شود و خواص مکانیکی آنها در فواصل زمانی معین، از طریق نمونه‌برداری از قطعات سوخت توسط آزمایشات کشش تعیین می‌شود. دماهای بالاتر از ۸۰°C در آزمون کهولت تسریع یافته، مکانیسم‌هایی را برای تخریب فعال می‌کنند که در شرایط عادی وجود ندارند. روش‌های سنتی کهولت مقادیر زیادی از نمونه‌ها را مصرف می‌کنند که همین امر موجب افزایش هزینه تهیه مواد و نگهداری آنهاست. روش دیگری که برای تعیین خواص ماده در طی زمان کهولت در اینجا توصیف می‌شود و تاکنون در صنایع دفاعی کشور به این منظور مورد استفاده قرار نگرفته است، اندازه‌گیری مشخصات مکانیکی-دینامیکی نمونه است. به این صورت که نمونه‌هایی از پیش‌رانه با استفاده از طیف‌سنج مکانیکی در سطوح کرنش پایین و فرکانس‌های کم آزمایش می‌شوند. خواصی که در اینجا توسط تکنیک DMA اندازه‌گیری می‌شوند عبارتند از: مدول الاستیک (E') و دمپینگ

(tan δ) نمونه سوخت. این خواص در هر یک از دماهای برنامه کهولت تسریع یافته نسبت به زمان کهولت ترسیم می‌شوند و در نهایت به استخراج طول عمر مفید سوخت می‌انجامد. روشهای تعیین طول عمر سوخت در مقاله دیگری توسط نگارنده به تفصیل مورد بحث قرار گرفته است [۶]. روش DMA از چند منظر نسبت به روش‌های سنتی دارای مزیت است [۲، ۳ و ۷]:

۱- از آنجا که آزمایش‌ها غیر مخرب هستند و قطعات کوچکی از نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد، از ماده بسیار کمتری نسبت به آنچه که در روش‌های سنتی مصرف می‌شود، استفاده می‌گردد (ماده مورد نیاز بیش از ده برابر کاهش می‌یابد).

۲- این تکنیک بر روی نمونه‌هایی با ابعاد غیر معمول و منحصر به فرد قابل اجراست که توسط روش‌های سنتی امکان‌پذیر نیست.

۳- نمونه‌های مورد استفاده می‌توانند مستقیماً از موتور موشک استخراج شوند و مشخصات سینتیکی آنها تعیین گردد.

۴- مزیت کلیدی اندازه‌گیری‌های دینامیکی نسبت به سایر تکنیک‌ها، سرعت و حساسیت بیشتر است.

به عنوان مثال، DMA نسبت به تغییراتی که در دمای انتقال شیشه ای (Tg) رخ می‌دهد ۱۰ تا ۱۰۰ برابر حساس‌تر از تکنیک متداول "گرماسنجی روبشی تفاضلی"<sup>۳</sup> (DSC) است. همچنین Tg مواد پلیمری با درجه شبکه‌ای بالاتر<sup>۴</sup> را که توسط DSC نمی‌توان مشاهده کرد به راحتی می‌توان در DMA آشکارسازی کرد [۸].

علیرغم اهمیت پیش‌رانه‌های پایه HTPB و کاربرد آنها در موتور موشک‌های سوخت جامد، تعداد بسیار اندکی از مقالات موجود در نشریات قابل دسترس به کاربرد آزمایشات دینامیکی در تعیین رفتار کهولت پرداخته‌اند [۲] و تنها در دو مقاله داده‌های سینتیکی برای رفتار کهولت با روش DMA استخراج شده است [۲ و ۳].

## ۲. بخش نظری

DMA را می‌توان به صورت ساده اینگونه تعریف کرد:

اعمال یک نیروی نوسانی به نمونه و تجزیه و تحلیل پاسخ ماده به این نیرو (شکل ۱).

۳- Differential Scanning Calorimetry

۴- highly crosslinked

۱- Hydroxyl Terminated Polybutadiene

۲- Accelerated aging

بنابراین یک جسم ویسکوالاستیک را از دو جنبه می‌توان بررسی نمود؛ اول، تمایل ماده به روان شدن که معیار آن اختلاف فاز است و خاصیتی است که تمایل ماده را برای از دست دادن انرژی به صورت گرما (دمپینگ) نشان می‌دهد و دوم، سفتی ماده که معیار آن مدول است و تمایل به بازگشت ماده را به حالت پیش از اعمال تنش (الاستیسیته) نشان می‌دهد [۸]. در این حالت مطابق معادله ۳، مدول مطلق یک جسم ویسکوالاستیک از دو قسمت تشکیل می‌شود که نشان‌دهنده هر دو خاصیت ویسکوالاستیک جسم می‌باشند. [۹]

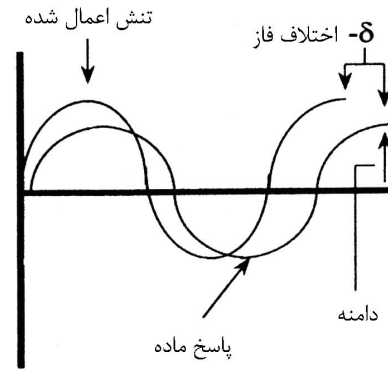
$$E^* = E' + iE'' \quad (3)$$

$E'$  را اغلب قسمت حقیقی مدول و  $E''$  را قسمت موهومی مدول می‌گویند.  $E'$  مربوط به رفتار الاستیک و  $E''$  از رفتار ویسکوز ماده ناشی می‌شود و مقدار مدولی است که ماده به صورت اصطکاک و حرکت‌های درونی تلف می‌کند.

$E'$  به صورت ایده‌آل با مدول یانگ برابر است ولی در دنیای واقعی به دو دلیل اینچنین نیست:

اولاً مدول یانگ به محدوده خاصی از تنش- کرنش متعلق است و شیب قسمت خطی نمودار تنش- کرنش است ولی  $E'$  را در هر نقطه‌ای از خط می‌توان بدست آورد. ثانیاً آزمایش‌های مربوط بسیار متفاوتند. چنانچه ماده در آزمایش تنش- کرنش با سرعت معین و تحت نرخ کرنش ثابتی کشیده می‌شود ولی در آزمایش‌های دینامیکی، تنش به صورت نوسانی تغییر می‌کند. دمپینگ برابر است با  $E''/E'$  و با توجه به نتایج حاصل از شکل ۲، به صورت معادله ۴ تعریف می‌شود.  $\tan \delta$  کمیت مهمی در مطالعات DMA می‌باشد و معیاری است از اینکه ماده به طور مؤثر چه میزان انرژی را به صورت نوآرایی‌های مولکولی و داخلی هدر می‌دهد [۹].

اگر در آزمونهای DMA از کرنش اندک استفاده شود می‌توان از یک نمونه ثابت در طول کل برنامه کهولت استفاده نمود که البته در این صورت نمی‌توان خواص شکست<sup>۲</sup> را تعیین نمود ولی داده‌های آزمایش برای تعیین خواص مکانیکی و تخمین طول عمر سوخت کافی است [۲ و ۷]. کرنش باید به حدی باشد که منحنی تنش- کرنش در محدوده خطی خود قرار گیرد و تنش از استحکام تسلیم افزون نشده و نمونه تخریب نگردد [۹]. (شکل ۳).



شکل ۱- تنش نوسانی و پاسخ ماده به این تنش [۹].

نمونه در DMA در یک چارچوب مستحکم گیر می‌کند و تنش<sup>۱</sup> سینوسی متغیر با فرکانس  $\omega$  به آن اعمال می‌شود (معادله ۱) [۹].

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

که در آن  $\sigma_0$  بیشینه تنش می‌باشد و این تنش ایجاد کرنشی ( $\epsilon$ ) با زاویه فاز  $\delta$  می‌کند که به صورت معادله ۲ بیان می‌شود [۹].

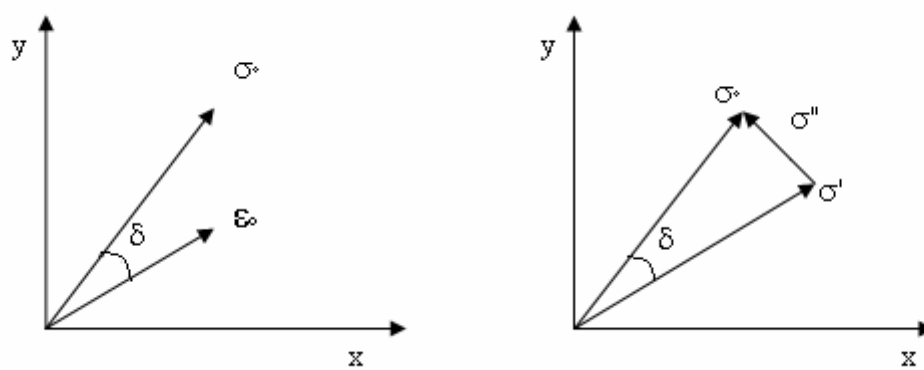
$$\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (2)$$

که در آن  $\epsilon_0$  بیشینه کرنش می‌باشد. منشاء ایجاد این اختلاف فاز، ماهیت ویسکوالاستیک ماده پلیمری است. اگر پلیمر فقط خاصیت الاستیک می‌داشت در این صورت، معادله (۲) به صورت  $\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t)$  می‌شد ولی در حالت ویسکوالاستیک مقداری از انرژی جسم به صورت حرارت تلف می‌شود و به دلیل همین اتلاف، بیشینه انرژی تنش و کرنش در یک لحظه اتفاق نمی‌افتد یعنی تنش و کرنش با یکدیگر هم‌فاز نیستند [۸]. برطبق همین اصل، تعریف مدول در حالت ویسکوالاستیک بصورت نسبت ماکزیمم تنش به ماکزیمم کرنش ( $\sigma_0/\epsilon_0$ ) به علت اینکه درباره اختلاف فاز  $\delta$  هیچ اطلاعاتی بدست نمی‌دهد به تنهایی قابل قبول نیست و به طور کلی برای توجیه نتایج حاصل از یک آزمایش نوسانی دو کمیت  $E^*$  (مقدار مطلق مدول) و  $\delta$  (اختلاف فاز) لازم است.

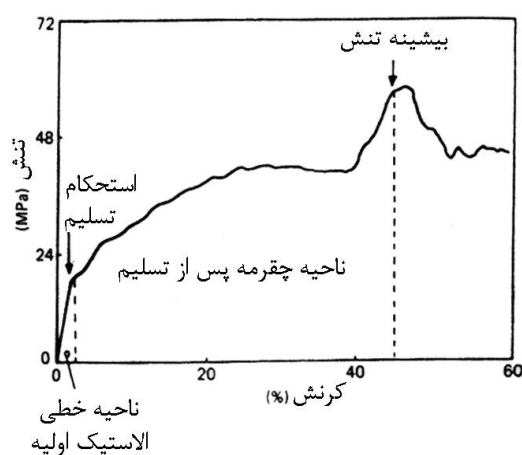
$$\sigma' = \sigma_0 \cos \delta, \quad \sigma'' = \sigma_0 \sin \delta, \quad E' = \frac{\sigma'}{\epsilon_0}, \quad E'' = \frac{\sigma''}{\epsilon_0} \implies \frac{E''}{E'} = \tan \delta \quad (4)$$

۲- failure properties

۱- stress



شکل ۲- روابط موجود میان پارامترهای مختلف در آزمون DMA



شکل ۳- نمودار تنش بر حسب کرنش در یک نمونه سوخت [۷].

### ۱-۲- روبش دما: انتقالات در پلیمرها

یکی از معمول‌ترین کاربردهای DMA تعیین انتقالات مختلف در یک پلیمر است. در یک منحنی نوعی برای  $E'$  نسبت به دما (شکل ۴) مناطق شش‌گانه مذکور مشاهده می‌شوند. توجه این نواحی توسط مدل میل‌لنگ<sup>۱</sup> انجام می‌شود. در این مدل، مولکول پلیمر شبیه یک میل‌لنگ در نظر گرفته می‌شود که از قطعات متصل به هم تشکیل شده است (شکل ۵) و هرچه حجم آزاد<sup>۲</sup> یعنی فضای مورد نیاز برای حرکت قطعات مولکولی بیشتر باشد انعطاف‌پذیری افزایش و مدول کاهش می‌یابد [۹].

در شکل ۴ از دمای بسیار پایین که حرکت شود از ناحیه جامد می‌گذرد که مولکول به شدت تحت فشار است (ناحیه ۶) با افزایش دما حجم آزاد افزایش

می‌یابد و ماده منبسط می‌شود و حرکات زنجیره‌های جانبی (خمشی و کششی) یعنی انتقال گاما رخ می‌دهد ( $T_\gamma$ ). با افزایش دما و حجم آزاد در دمای  $T_\beta$  زنجیره‌های جانبی به همراه قسمت‌هایی از زنجیر اصلی (۴ تا ۸ عضوی) شروع به تحرک می‌کنند (انتقال بتا). این پدیده هنوز به طور کامل شناخته نشده ولی به هر حال از نظر تجربی با چقرمگی<sup>۳</sup> پلیمر مرتبط است. با افزایش دما به  $T_g$  می‌رسد که در آن زنجیرها در مناطق آمورف شروع به حرکات در مقیاس بزرگ می‌کنند. یعنی در این ناحیه مناطق آمورف شروع به ذوب شدن می‌کنند. پس در پلیمری که صد در صد کریستالی باشد،  $T_g$  مشاهده نمی‌شود. در نهایت به نقطه ذوب می‌رسد که لغزش‌ها در آن دما در مقیاس وسیع انجام می‌شود و پلیمر جریان می‌یابد. ترموست‌های پخت شده

۳-Toughness

۱- Crankshaft model

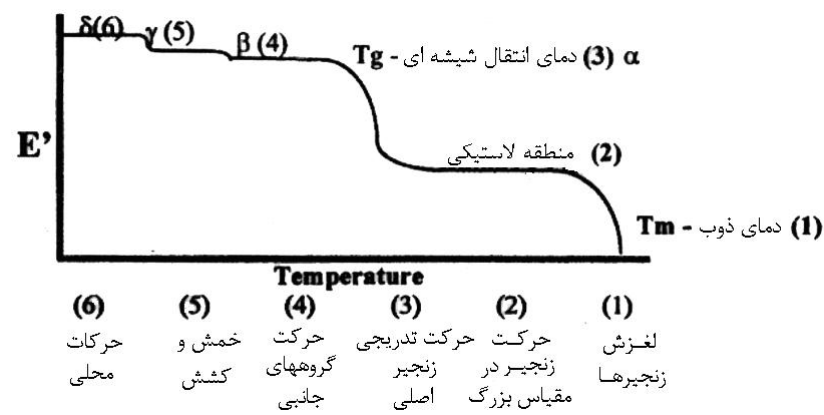
۲- Free volume

در بعضی موارد یک فرکانس به عنوان استاندارد انتخاب می‌شود و مورد استفاده قرار می‌گیرد. به صورت ایده‌آل این استاندارد باید به گونه‌ای باشد که داده‌های جمع‌آوری شده در دستگاه‌های مختلف با یکدیگر قابل مقایسه باشند. با اینکه استانداردهای بسیار متنوعی برای انجام آزمونهای DMA وجود دارد، بسیاری از صنایع، استانداردهای خود را مورد استفاده قرار می‌دهند که در این صورت نوع استاندارد بکار گرفته شده جهت جمع‌آوری اطلاعات حتماً باید ذکر شود. روش آخر، انتخاب یک فرکانس دلخواه است که بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد که در این صورت اغلب از فرکانس ۱ Hz یا ۱۰ rad/s استفاده می‌شود [۹].

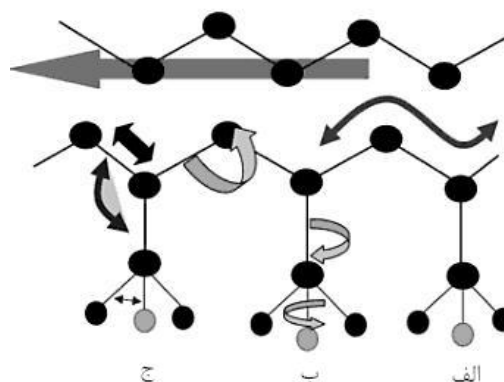
$T_m$  ندارند و پس از  $T_g$  نمونه شروع به سوختن می‌کند و از بین می‌رود چون پیوندهای عرضی مانع از روان شدن پلیمر می‌شوند. سطح زیر منحنی در ناحیه  $\beta$  نشان‌دهنده استحکام ضربه‌ای پلیمر است چرا که حرکت‌های جانبی می‌توانند ضربه را دفع کنند و هر چه این سطح بیشتر باشد استحکام بیشتر است [۹].

## ۲-۲- وابستگی انتقالات به فرکانس

علمی‌ترین روش برای انتخاب فرکانس تنش این است که ماده در معرض فرکانسی قرار گیرد که در دنیای واقعی با آن روبروست ولی این فرکانس اغلب خارج از محدوده دستگاه‌های DMA موجود است.



شکل ۴- یک روبش ایده آل در DMA که اثر آسایش های مولکولی مختلف را بر روی منحنی مدول الاستیک ( $E'$ ) نشان می‌دهد [۹].



شکل ۵- مدل میل لنگ. الف) حرکات چرخشی، ب) حرکات خمشی، ج) حرکات کششی.

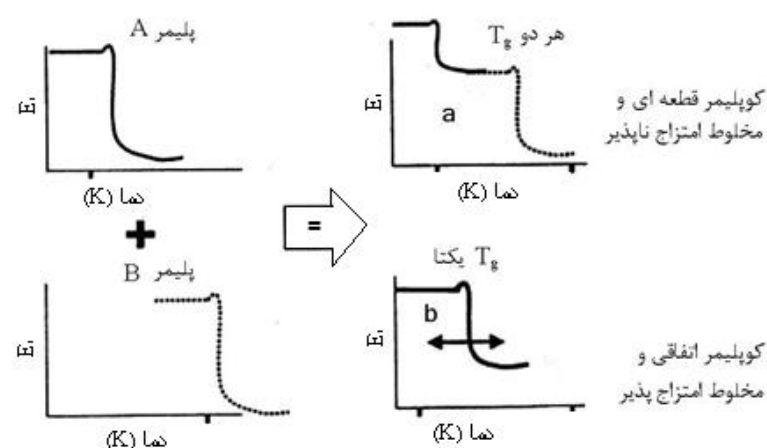
### ۳-۲- پلیمرهای پر شده<sup>۱</sup>

بسیاری از پلیمرهای تجاری حاوی اصلاح‌کننده‌ها و پرکننده‌ها هستند که به منظور بهبود خواص و / یا کاهش قیمت به آن‌ها اضافه می‌شوند. تأیید حضور این افزودنی‌ها و نیز تعیین غلظت آن‌ها توسط روش‌های دیگر نیز انجام شده است ولی DMA این امکان را می‌دهد که اثرات آن‌ها را بر روی خواص توده پلیمر بررسی شود. این اثرات ممکن است شامل ایجاد تغییر در منحنی مدول الاستیک باشد و یا بصورت تغییر در استحکام و دمای انتقالات مشاهده شوند. چنانچه هو<sup>۲</sup> و همکارانش ذکر کردند خواص مکانیکی- دینامیکی پلیمرهای پر شده نه تنها به طبیعت پلیمر و پرکننده وابسته است بلکه تحت تأثیر خصوصیات سطح مقطع پلیمر- پرکننده نیز می‌باشد [۸] هر چند این وابستگی پیچیده است و کاملاً شناخته شده نیست [۴] ولی چندان شدید نیست و پرکننده‌ها اثر نسبتاً کمی بر روی کهولت دمایی این الاستومرهای پر شده دارند [۲ و ۹]. بسیاری از پلیمرها حاوی یک پلیمر ثانویه می‌باشند که یا به صورت فیزیکی با پلیمر اولیه مخلوط می‌شود و یا پیوند شیمیایی با آن ایجاد می‌کند که در صورت دوم کوپلیمر نامیده می‌شود. در طیف DMA غالباً می‌توان انتقالات هر دو پلیمر و نیز پرکننده را مشاهده کرد. برای کوپلیمرها

در طیف DMA دو حد نهایی به صورتی که در شکل ۶ خلاصه شده است مشاهده می‌شود [۸]. در این نمودارها، مدول الاستیک بر حسب دما رسم شده است. نمودار a در این شکل، نمایانگر یک طیف DMA نوعی از مخلوط دو پلیمر امتزاج ناپذیر A و B یا یک کوپلیمر قطعه ای است که در حقیقت، کوپلیمر قطعه ای ساختاری شبیه به مخلوط پلیمرها دارد. در این نمودار،  $T_g$  مربوط به هر کدام از پلیمرها در مخلوط پلیمری یا قطعات پلیمری در کوپلیمر قطعه ای- به طور جداگانه نمایان شده اند. نمودار b در شکل ۴ نشان دهنده طیف نوعی DMA مربوط به مخلوط دو پلیمر امتزاج پذیر یا یک کوپلیمر اتفاقی است. در اینجا،  $T_g$ ، حاصل برآیند  $T_g$  هر کدام از پلیمرها در مخلوط پلیمری است و در مورد کوپلیمر اتفاقی،  $T_g$ ، حاصل برآیند  $T_g$  پلیمرهای فرضی است که می‌تواند از هر کدام از مونومرهای تشکیل دهنده بوجود آید.

### ۳. مواد و دستگاهها

نمونه‌های مورد استفاده در آزمایش‌های DMA از دو نوع سوخت جامد با کدهای H<sub>1</sub> و H<sub>2</sub> تهیه شده اند.



شکل ۶- نحوه اثر اختلاط پلیمرها بر  $T_g$  [۹].

۱- Filled Polymers

۲- S. Y. Ho

جهاد،  $mm^3 (2 \times 10 \times 20)$  انتخاب شد. یکنواختی سطح نمونه و تثبیت ضخامت در نواحی مختلف نمونه، عوامل مهمی هستند که باید به منظور دستیابی به نتایج قابل اطمینان رعایت گردد. این در حالی است که برش سوخت توسط دست، دقتی در حد  $0.5mm$  به ضخامت نمونه می‌بخشد که البته در آنالیزهای دقیق قابل قبول نبود.

تلاش‌ها در جهت ساخت وسیله‌ای به منظور برش سوخت آغاز شد و پس از گذشت حدود یک ماه با استفاده از قطعات و وسایل موجود در پژوهشکده مهندسی جهاد به ساخت وسیله‌ای منتهی شد که توان برش سوخت را با دقتی در حدود  $0.5mm$  دارد. در شکل ۷، عکس مربوط به نمونه‌های برش داده شده توسط این وسیله به نمایش گذاشته شده‌اند. شایان ذکر است که میزان اتلاف نمونه در این وسیله بسیار ناچیز و زمان صرف شده به ازای برش هر نمونه، کمتر از یک دقیقه است.

نمونه سوخت  $H_1$  با استفاده از بایندر HTPB آنیونی با ترکیب درصد وینیل: سیس: ترانس برابر با  $60 : 15 : 25$  و نمونه سوخت  $H_2$  با استفاده از بایندر HTPB رادیکالی با ترکیب درصد وینیل: سیس: ترانس برابر با  $60 : 20 : 20$  در پژوهشکده مهندسی جهاد کشاورزی ساخته شده است. در ادامه و در معرفی هر کدام از نمونه‌های استفاده شده در این مقاله، مدت زمان نگهداری نمونه‌ها در دمای محیط یا تحت دمای کهولت تسریع یافته ذکر شده است.

آزمایش‌های DMA با استفاده از حالت کشش دستگاه Du Pont DMA 983 و تحت کشش ۲٪ انجام گرفت و برش نمونه‌های آزمایش، بوسیله دستگاه ابداعی انجام شد.

#### ۴. روشها

بر اساس دستورالعمل انجام آزمون DMA [۱۰]، مناسب‌ترین ابعاد برای نمونه سوخت قابل تست توسط دستگاه DMA موجود در پژوهشکده مهندسی



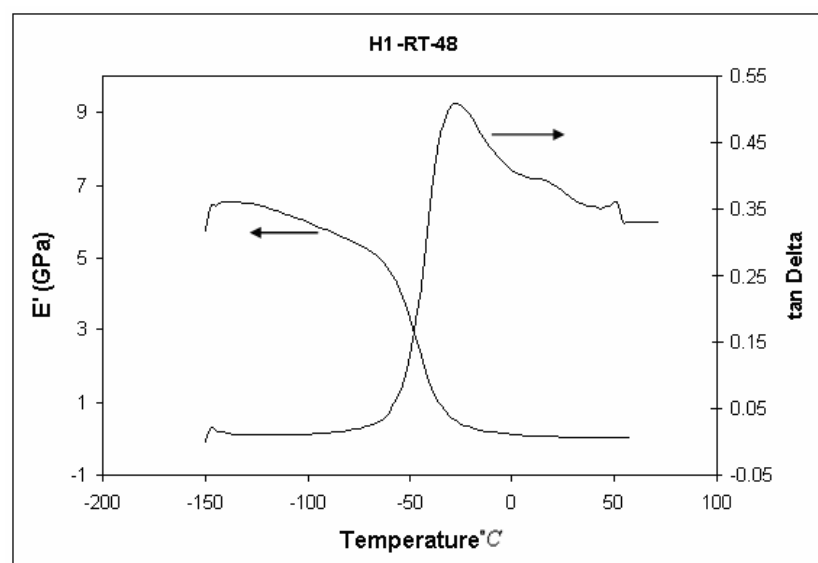
شکل ۷- عکس مربوط به نمونه‌های برش داده شده توسط دستگاه ابداعی.

## ۵. نتایج و بحث

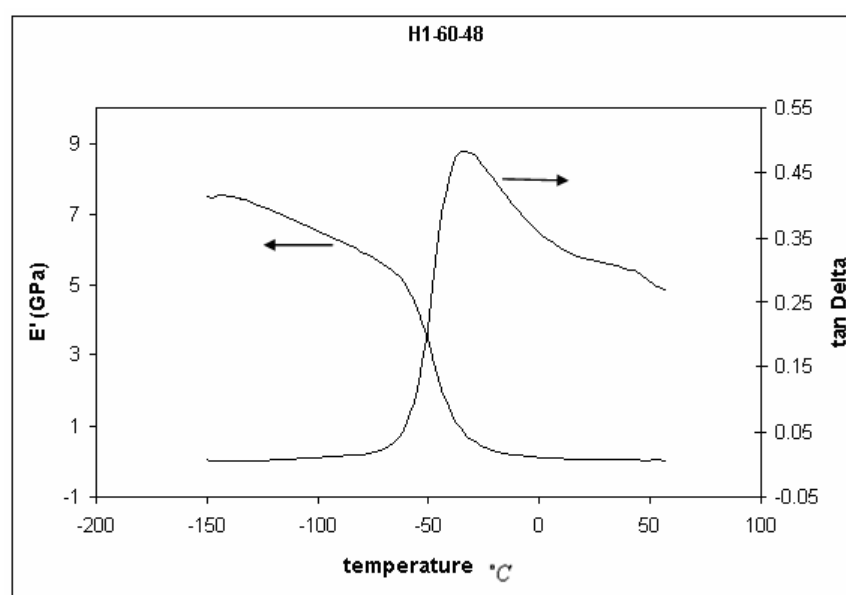
### ۵-۱- سوخت H1

آزمون DMA بر روی ۲ نمونه سوخت H<sub>1</sub> انجام گرفت و جهت بررسی تکرارپذیری، این عمل سه بار تکرار گردید. یکی از نمونه‌ها به مدت ۴۸ هفته در دمای ۶۰°C (H1-۶۰-۴۸) و دیگری به مدت ۴۸ هفته در دمای اتاق (H1-RT-۴۸) قرار گرفته بودند. نتیجه برآیند سه نمودار حاصل از آزمون‌های DMA در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده

شده است. بر اساس آنچه که در بخش ۲-۳ (در رابطه با کوپلیمر قطعه ای) ذکر شد، در منحنی  $\tan \delta$  بر حسب دما در طیف DMA، دو قله مشاهده می‌شود که این پدیده در هر دو دمای ۲۵°C و ۶۰°C مشاهده می‌شود و نشاندهنده این است که این پدیده مستقل از دمای کهولت است. قله اول در دمای ۳۴°C متعلق به قسمت‌های نرم بایندر HTPB و قله دوم در ۳۵°C متعلق به قسمت‌های سخت زنجیر پلیمری بایندر است [۲، ۴ و ۹].



شکل ۸- نمودار دمپینگ و مدول الاستیک بر حسب تابعی از دما برای نمونه پیش‌رانده پایه HTPB در فرکانس ثابت 1 Hz و مدت زمان کهولت ۸۰۰۰ ساعت در دمای محیط.

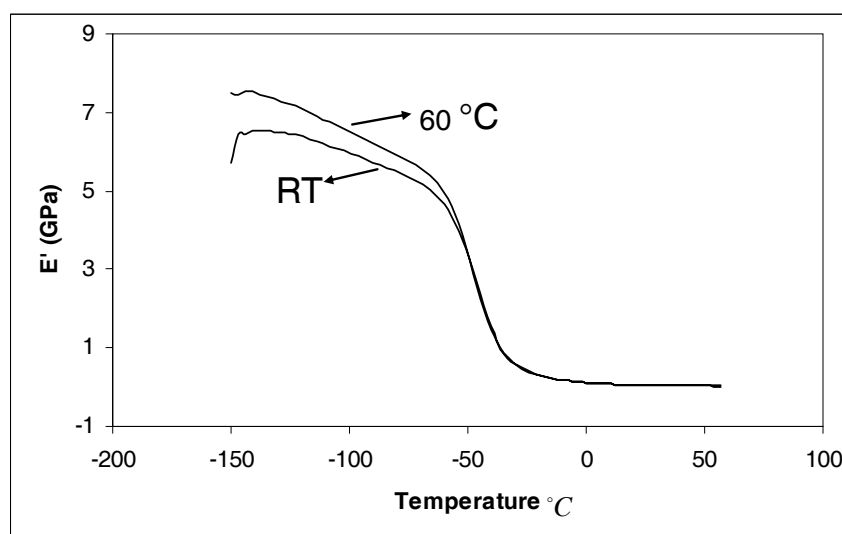


شکل ۹- نمودار دمپینگ و مدول الاستیک بر حسب تابعی از دما برای سه نمونه از پیش‌رانده H1 در فرکانس ثابت 1 Hz و مدت زمان کهولت ۸۰۰۰ ساعت در دمای ۶۰°C.

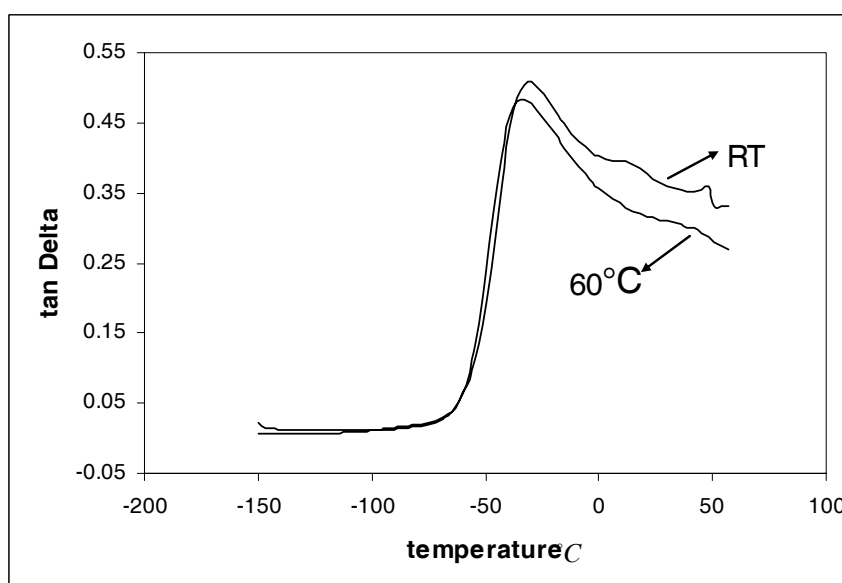


نشان‌دهنده سخت‌تر و شیشه‌ای‌تر شدن سوخت است. این موضوع در شکل ۱۱ نیز به خوبی قابل رؤیت است. در شکل ۱۱ با افزایش دمای کهولت از دمای اتاق به  $60^{\circ}\text{C}$ ، دمپینگ کاهش می‌یابد و این نیز به معنی شکننده‌تر شدن سوخت در اثر افزایش دمای نگهداری است.

در شکل ۱۰، مدول الاستیک برای هر دو دمای کهولت بر روی یک نمودار آورده شده است و شکل ۱۱ نشان دهنده دمپینگ برای هر دو دمای کهولت بر روی یک نمودار می‌باشد. چنانچه در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، با افزایش دمای کهولت از دمای اتاق به  $60^{\circ}\text{C}$ ، مدول افزایش یافته است که این امر



شکل ۱۰- مقایسه مدول الاستیک برحسب تابعی از دما برای نمونه پیش‌ران HI در دمای محیط و  $60^{\circ}\text{C}$  در فرکانس ثابت 1 Hz.

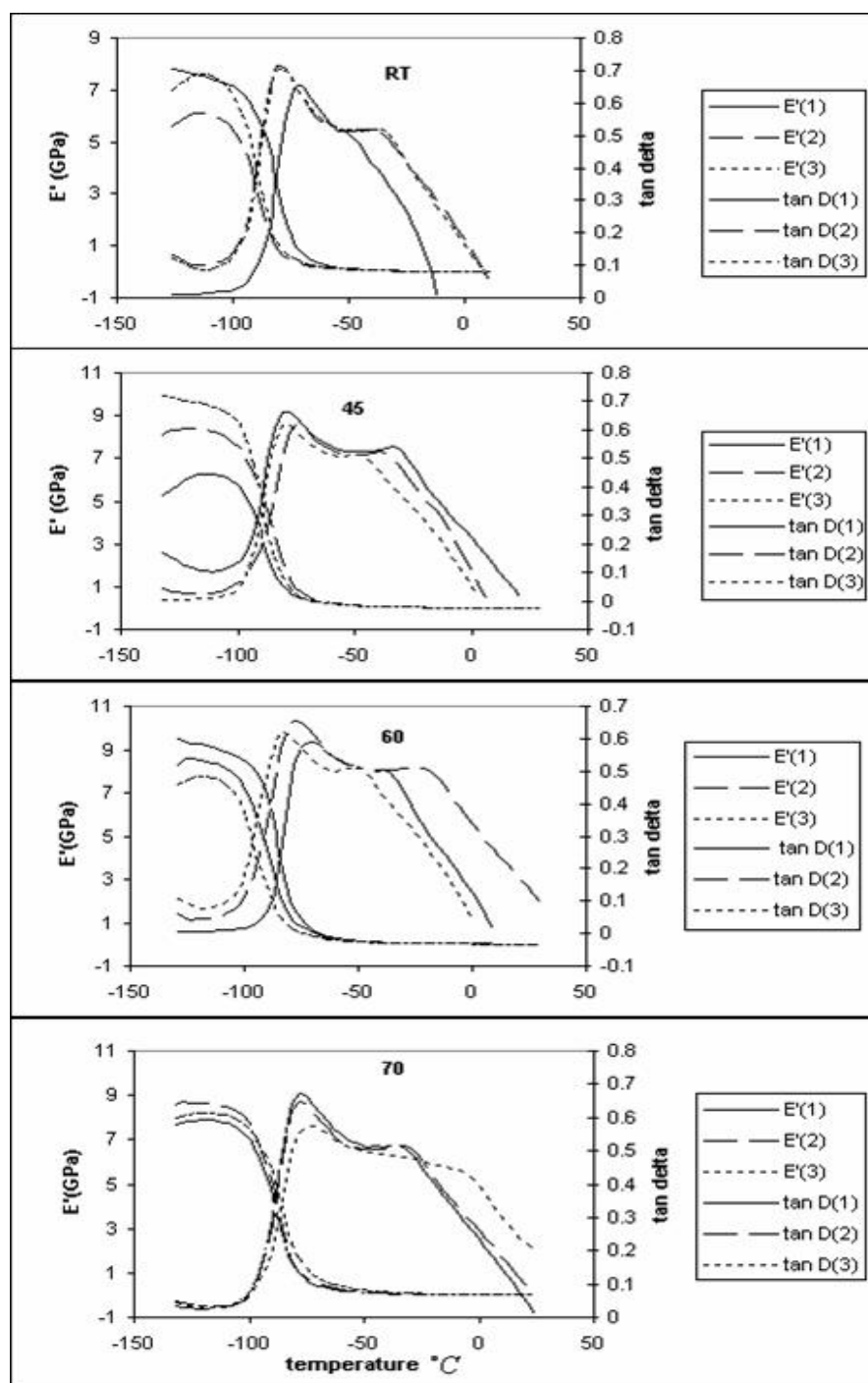


شکل ۱۱- مقایسه دمپینگ برحسب تابعی از دما برای نمونه پیش‌ران HI در دمای کهولت  $25^{\circ}\text{C}$  (Room) و  $60^{\circ}\text{C}$  در فرکانس ثابت 1 Hz.

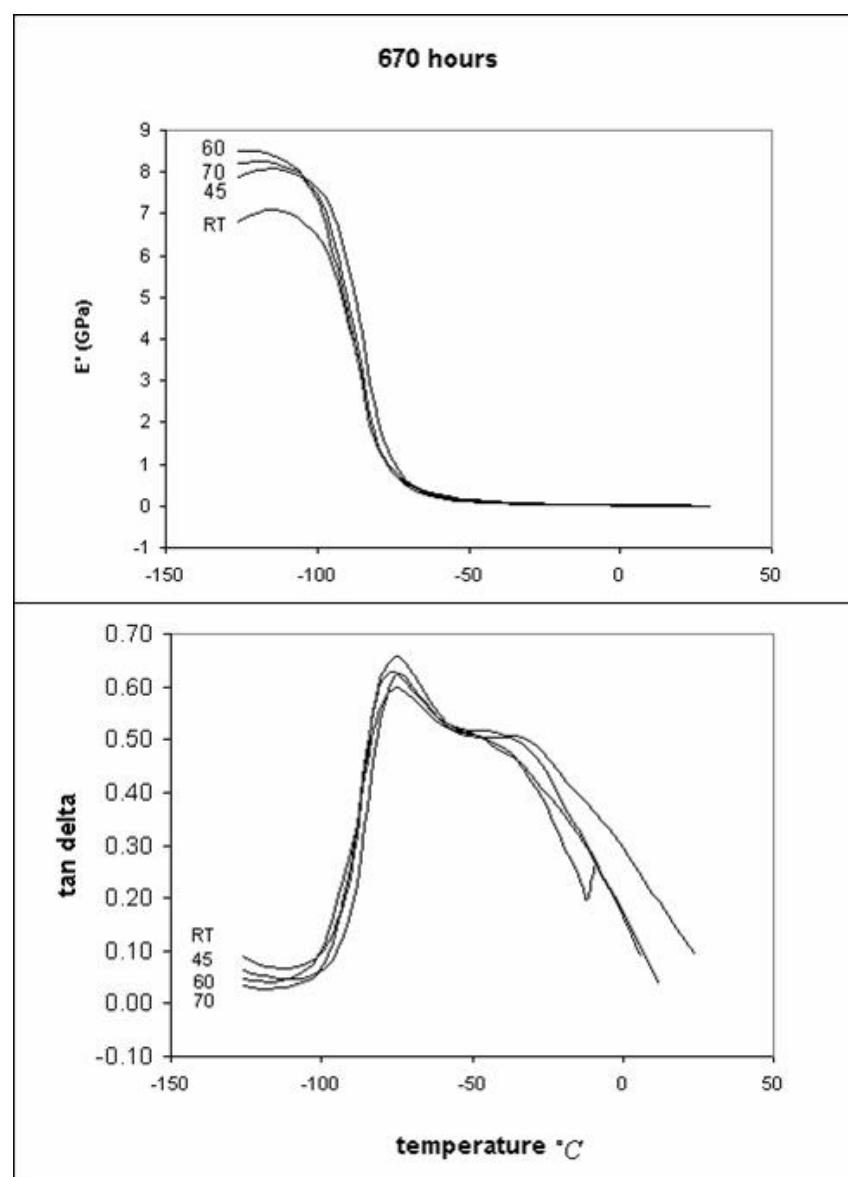
۵-۲- سوخت H2

مبنای مقایسه نمودارها گردید. شکل ۱۲ نشان‌دهنده منحنی‌های مدول الاستیک و دمپینگ برای نمونه‌های سوخت H2 در دماهای کپولت مختلف مربوط به هر سه نمونه مورد آزمایش برای هر دما می‌باشد. برآیند سه نمونه جهت مقایسه مدول الاستیک و دمپینگ آنها در نمودارهای مجزا در شکل ۱۳ به نمایش گذاشته شده است.

نمونه‌هایی با ابعاد  $2 \times 10 \times 20$  mm<sup>3</sup> از سوخت H2، کپولت یافته به مدت ۴ هفته در دماهای محیط، ۴۵، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد، برداشته شد. در اینجا نیز همانند سوخت H1 به منظور بررسی تکرارپذیری، از هر دمای کپولت، سه نمونه برداشته شد و برآیند آنها



شکل ۱۲- مدول الاستیک و دمپینگ برحسب دما برای نمونه H2 کپولت یافته در دماهای ۲۵ و ۴۵ و ۶۰ و ۷۰°C در مدت زمان ۶۷۰ ساعت در فرکانس ثابت 1Hz (به منظور بررسی تکرارپذیری پاسخ این نمونه به آزمایش DMA در دماهای مختلف)



شکل ۱۳- مقایسه نمودارهای مدول الاستیک و دمپینگ میانگین برای نمونه های سوخت H2 در دماهای کپولت متفاوت.

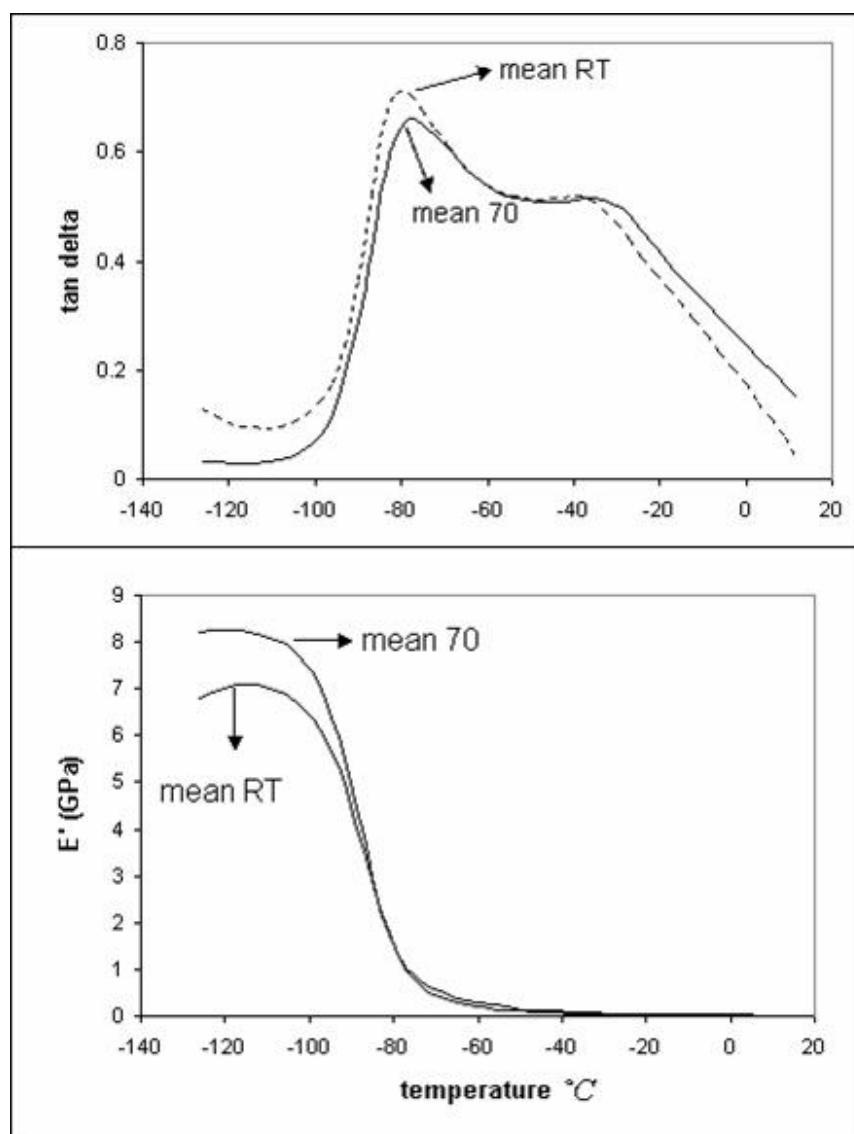
مکانیکی- دینامیکی نیاز است، حداکثر و حداقل دمای کپولت یعنی ۲۵ و ۷۰°C جداگانه بررسی می شود.

منحنی های مدول الاستیک و دمپینگ میانگین برای دماهای ۲۵ و ۷۰°C به صورت جداگانه در شکل ۱۴ رسم شده است. منحنی های مدول الاستیک در محدوده وسیعی از دما، بر روی یکدیگر منطبق هستند و نمی توانند مبنای پیش بینی خواص گردند. چرا که تغییری در مدول در اثر افزایش دمای کپولت از ۲۵ به ۷۰°C نشان نمی دهند. از طرفی دمپینگ نیز پس از دمای

طبق آنچه که از نمودارها به دست می آید، نمونه های حاضر در دماهای کپولت مختلف در دمای تست بسیار پایین، ترتیب قابل پیش بینی در افزایش مدول الاستیک (به استثنای ۶۰ و ۷۰°C) و کاهش دمپینگ در اثر افزایش دمای کپولت دارند. ولی در دماهای اندکی بالاتر، نظم این ترتیب به سرعت از بین می رود به نحوی که در دماهای گذار شیشه ای، ترتیب خاصی را نمی توان برای نمودارها مشخص نمود. از آنجا که برای بررسی روند تغییرات خواص مکانیکی در اثر تغییر در دمای کپولت، بیشترین تغییرات در خواص

دمایی که در آن بیشترین اختلاف بین دمپینگ دو نمونه سوخت وجود دارد، مبنای مقایسه نمونه‌ها و بررسی سینتیک کپولت سوخت به حساب می‌آید. این دما در مورد سوخت H2 در دمای شیشه‌ای اول یعنی حدود  $-78^{\circ}\text{C}$  واقع است و در این دما، اختلاف بین دمپینگ نمونه‌های ۲۵ و ۷۰ حدوداً برابر است با ۰/۰۲ و این یعنی تقریباً ۳٪ از بیشینه دمپینگ. در سوخت HI، وضعیت بهتر است. بیشترین اختلاف دمپینگ بین منحنی‌های دمپینگ RT و ۶۰ در دمای  $18^{\circ}\text{C}$  وجود دارد که برابر است با ۰/۰۶۵ و این یعنی تقریباً ۱۲٪ از بیشینه دمپینگ.

خاصی تغییر رویه می‌دهد، بدین معنی که از دمای  $-36^{\circ}\text{C}$  به بعد، دمپینگ نمونه کپولت یافته در دمای  $-70^{\circ}\text{C}$  بر خلاف انتظار بالاتر از دمپینگ نمونه کپولت یافته در دمای اتاق قرار می‌گیرد. به منظور بررسی تکرارپذیری داده‌های آزمایشات، از پارامتر انحراف استاندارد نسبی استفاده می‌شود که بر روی دماهای انتقال شیشه‌ای که در آن‌ها دمپینگ در مقدار بیشینه خود قرار دارد، اعمال می‌شود. جمع‌بندی نتایج حاصل از آزمایشات DMA در مورد سوخت‌های H1 و H2 در دمای مختلف کپولت و بر روی نمونه‌های متفاوت در جدول ۱ آمده است.



شکل ۱۴- مقایسه نمودارهای مدول الاستیک و دمپینگ میانگین برای نمونه‌های سوخت H2 در دماهای کپولت ۲۵ و  $70^{\circ}\text{C}$  بعد از گذشت مدت زمان ۶۷۰ ساعت.

جدول ۱- جمع بندی نتایج حاصل از طیفهای DMA در دماهای انتقال شیشه ای

H1				H2				نمونه	دمای کهولت
Hard segments		Soft segments		Hard segments		Soft segments			
tan δ	Tg (°C)	tan δ	Tg (°C)	tan δ	Tg (°C)	tan δ	Tg (°C)		
۰/۴۱۱	۱۸	۰/۴۴۹	-۲۷	۰/۴۹۶	-۴۷	۰/۶۵۲	-۷۱	۱	
۰/۴۰۹	۹	۰/۵۰۷	-۳۳	۰/۵۲۰	-۴۰	۰/۷۱۹	-۸۰	۲	
۰/۳۶۷	۱۸	۰/۵۵۲	-۳۳	۰/۵۱۷	-۳۷	۰/۷۰۶	-۸۰	۳	
۰/۳۹۶	۱۵	۰/۵۱۵	-۳۱	۰/۵۱۱	-۴۱	۰/۶۹۲	-۷۷	میانگین	
۶/۲	۳۴	۶/۶	۱۱	۲/۵	۱۲	۵/۱	۶/۷	انحراف استاندارد نسبی (%)	
نمونه سوخت موجود نبود				۰/۵۳۹	-۳۳	۰/۶۶۶	-۸۰	۱	
				۰/۵۱۹	-۳۸	۰/۶۱۷	-۷۵	۲	
				۰/۵۱۳	-۴۸	۰/۶۲۳	-۸۰	۳	
				۰/۵۲۴	-۴۰	۰/۶۳۵	-۷۸	میانگین	
				۲/۶	۱۹	۴/۲	۳/۷	انحراف استاندارد نسبی	
-	-	۰/۴۷۰	-۳۳	۰/۵۰۳	-۴۱	۰/۵۹۴	-۷۴	۱	
۰/۳۲۷	۳۰	۰/۴۹۷	-۳۳	۰/۵۰۸	-۲۲	۰/۶۵۴	-۷۷	۲	
۰/۳۰۳	۳۹	۰/۴۹۰	-۳۶	۰/۵۰۹	-۵۰	۰/۶۲۴	-۸۳	۳	
۰/۳۱۵	۳۴/۵	۰/۴۸۶	-۳۴	۰/۵۰۷	-۳۷	۰/۶۲۴	-۷۸	میانگین	
۵/۳	۱۸	۲/۸	۵	۰/۶	۳۸	۴/۸	۵/۹	انحراف استاندارد نسبی	
نمونه سوخت موجود نبود				۰/۵۱۴	-۳۵	۰/۶۷۴	-۷۷	۱	
				۰/۵۲۰	-۳۵	۰/۶۴۹	-۷۸	۲	
				۰/۴۸۲	-۳۳	۰/۵۷۶	-۷۳	۳	
				۰/۵۰۵	-۳۴	۰/۶۶۲	-۷۶	میانگین	
				۴/۰	۳/۴	۲/۷	۳/۵	انحراف استاندارد نسبی	

### ۶. نتیجه گیری

با وجود اختلاف زیاد بین دماهای کهولت ۲۵ و ۷۰°C در سوخت H2، تغییرات چندانی در خواص مکانیکی مورد نظر (مدول الاستیک و دمپینگ) مشاهده نگردید. این موضوع نشاندهنده این است که در مدت ۴ هفته کهولت قابل ملاحظه ای برای سوخت H2 ایجاد نشده است. احتمالاً این سوخت، به منظور تعیین خواص در خلال انبارداری، باید زمان بیشتری تحت برنامه کهولت تسریع یافته قرار گیرد. این در حالی است که سوخت H1 پس از ۴۸ هفته بر اثر تغییر دمای کهولت از ۲۵ به ۶۰°C دچار ۱۲٪ تغییر در خاصیت مکانیکی دینامیکی دمپینگ می‌گردد که می‌توان آن را قابل قبول دانست و

سینتیک کهولت این سوخت را به این روش پیش‌بینی نمود. بدین ترتیب به طور کلی روش DMA تکنیک مناسبی برای سوخته‌های جامد مرکب معرفی می‌شود که میدان عمل برای تحقیقات و آزمایش در این زمینه بسیار وسیع است و می‌تواند از این پس موضوع تحقیقات و پروژه‌های متنوعی در زمینه کهولت تسریع یافته قرار گیرد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از جناب آقای مهندس حسن ابراهیمی به خاطر ارایه پیشنهادهای مفید در طول انجام این کار تحقیقاتی تشکر می‌نمایند.

## ۷. مراجع

- [1]. A. S. Kusminski, translated by B. N. Leyland, "The aging and stabilization of polymers", Elsevier Co., Moscow, (1971).
- [2]. J. L. Fuente, Olga Rodriguez, "Dynamic Mechanical Study On The Thermal Aging Of a Hydroxyl Terminated Polybutadiene- Based Energetic Composite", J. Appl. Poly. Sci., Vol.87, 2397-2405, (2003).
- [3]. D. M. Husband, "Use Of Dynamic Mechanical Measurements to Determine the Aging Behavior of Slid Propellants", Propellants Explosives Pyrotechnics, Vol.17, 196-201, (1992).
- [4]. José L. de la Fuente, Marta Fernández-García, María L. Cerrada, "Viscoelastic Behavior in a Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Gum and Its Highly Filled Composites: Effect of the Type of Filler on the Relaxation Processes", J. Appl. Poly. Sci., Vol.88, 1705-1715, (2003).
- [5]. حامد صالحی، "مطالعه کِهولت سوخت جامد مرکب بر پایه پلی اتر یورتان"، مجله علمی-پژوهشی مواد پُرانرژی، سال اول، شماره ۱، ص ۶۷-۵۷، بهار ۱۳۸۵.
- [6]. محمدتقی ساوجی، ابراهیم زنجیریان، "مطالعه روشهای مختلف اندازه گیری میزان کِهولت سوخت جامد مرکب"، پنجمین همایش سراسری مواد منفجره، پیروتکنیک و پیشرانه، تهران، ایران، اسفند ۱۳۸۶.
- [7]. D. M. Husband, Francisco Q. Roberto, "Solid Propellant Service Life Analysis Via Nondestructive Tests", US Pat No. 5,038,295 (1991)
- [8]. S. Y. Ho, C.W. Fong, "Correlation between fracture properties and dynamic mechanical relaxation in composite propellants", Polymer, Vol.28, No.4, 739-744, (1987).
- [9]. Kevin P. Menard, "Dynamic Mechanical Analysis", CRC Press, Florida, (1999).
- [10]. Du Pont Instruments Dynamic Mechanical Analyzer 983 Operator's Manual