

مطالعه پارامترهای موثر بر خواص مکانیکی پیشرانده جامد مرکب بر پایه HTPB/Al/AP

سیدرضا تقوی^۱، محمدعلی دهنوی^{۲*}، فرشاد بهمنی^۳

۱ و ۲ - کارشناسی ارشد ۲ - دانشیار، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، تهران

*Email: mdehnavi@ihu.ac.ir

(تاریخ وصول: ۹۶/۱۰/۱۳، تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۲)

چکیده

موفقیت موتور پیشرانده‌های جامد مرکب وابسته به خواص مکانیکی گرین پیشرانده در برابر تنش‌های کششی، فشاری و برشی و تغییرات شدید نیروی ثقل حین پرتاب می‌باشد. در این مقاله تاثیر اجزاء فرمولاسیون و سایر پارامترهای موثر بر خواص مکانیکی (استحکام کششی، ازدیاد طول و مدول الاستیسیه) و نحوه اثر گذاری آن‌ها بر پیشرانده‌های جامد مرکب بر پایه AP/Al/HTPB بررسی شده است. هدف اصلی مقاله کسب درک جامعی از نحوه اثر گذاری و ارائه راه کار در جهت ارتقاء خواص مکانیکی پیشرانده جامد مرکب می‌باشد. ریزساختار (سیس، ترانس، وینیل)، وزن مولکولی، گروه‌های هیدروکسیل و عاملیت پیش پلیمر HTPB، نوع عامل پخت، نسبت مقدار NCO عامل پخت به مقدار OH پیش پلیمر و عامل شبکه‌ای کننده (NCO/OH)، بکارگیری نرم کننده، عامل شبکه‌ای کننده و عامل پیوندی، اندازه، شکل، توزیع و مقدار بار جامد از مهم ترین عوامل تاثیر گذار بر خواص مکانیکی پیشرانده جامد مرکب می‌باشند. بررسی‌ها نشان داد تغییر در توزیع اندازه ذرات AP، تغییر در نسبت عامل پخت به پیش پلیمر (NCO/OH) و بکار گیری عامل پیوندی و عامل شبکه‌ای کننده عملیاتی ترین پارامترها در جهت ارتقاء خواص مکانیکی پیشرانده می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: خواص مکانیکی، پیشرانده جامد مرکب، پودر آلومینیوم، آمونیوم پرکلرات و HTPB.

The Study of Effective Parameters on Mechanical Properties AP/Al/HTPB Based Composite Solid Propellant

S. R. Taghavi, M. A. Dehnavi*, F. Bahmanifar

Imam Hossein Comprehensive University, Tehran

(Received: 1/3/2018, Accepted: 1/22/2018)

Abstract

The success of the composite solid propellant motor depends on mechanical properties of the propellant grain against tensile, compression and shear stresses and intensive changes in gravity during launch. In this paper, the effect of formulation components and other parameters affecting mechanical properties (tensile strength, elongation and elastic modulus), and their effects AP/Al/HTPB based composite solid propellants have been investigated. The main objective of the paper is to obtain a comprehensive understanding of how to influence and provide a way to improve the mechanical properties of composite solid propellant Microstructure (cis, trans, vinyl), molecular weight, hydroxyl groups and HTPB pre-polymer functionality, type of curing agents, ratio of curing agents NCO value to pre-polymer and chain extender OH value (NCO / OH), use of plasticizer, chain extender and cross-linking agent, size, shape, distribution and solid loading are one of the most important parameters affecting mechanical properties of solid propellant. Investigations showed that changes in the distribution of AP particle size, the ratio of curing agents NCO value to pre-polymer and chain extender OH value (NCO / OH), use of chain extender and cross-linking agent are the most operational parameters for upgrade the propellant mechanical properties.

Keywords: Mechanical Properties, Composite Solid Propellant, Aluminum Powder, Ammonium Perchlorate, HTPB.

۱- مقدمه

پلی‌یورتان‌ها را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد که موجب بهبود خواص مکانیکی می‌شود. محمود و خان [۱۲] تاثیر افزودن همزمان عامل پیوندی و عامل شبکه‌ای را بررسی و نتیجه گرفتند که عامل شبکه‌ای کننده موثرتر از عامل پیوندی می‌باشد و خواص مکانیکی در بهبود خواص بالستیکی موثر می‌باشد.

مواد افزودنی با استقرار بر روی سطح ذرات اکسیدکننده موجب تغییر در برهمکنش بین سطح ذرات جامد با زنجیره‌های پلیمری سیستم بایندر می‌شود که می‌تواند بر خواص مکانیکی پیشرانده موثر باشد. برای پیشرانده‌های بر پایه AP/Al/HTPB کشیسارگار و همکارانش [۱۳] دریافتند که افزودن ۱-۰/۲۵ درصدی نانو و میکرو ذرات اکسید کروم (Cr_2O_3) به عنوان بهبود دهنده نرخ سوزش موجب افزایش استحکام کششی و مدول و کاهش ازدیاد طول می‌شود. بر خلاف تاثیر افزودن اکسید کروم، توماس و همکارانش [۱۴] افزودن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم^۲ (تیتانیا) به عنوان کاتالیست نرخ سوزش را موجب کاهش استحکام کششی و مدول و افزایش ازدیاد طول معرفی کردند. نانداگوپالا و همکارانش [۱۵] تاثیر AP پوشش‌دار شده با HFP-VF را بر خواص پیشرانده بررسی کردند و نتیجه گرفتند افزایش AP پوشش‌دار موجب افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول و کاهش مدول می‌شود. در تازه‌ترین تحقیقات انجام شده عادل و جیووژو [۱۶] با توسعه مدل‌های مکانیکی بر اساس داده‌های تجربی به شبیه‌سازی عددی خواص مکانیکی پیشرانده‌های جامد پرداختند و بیان کردند که قابلیت شبیه‌سازی تغییرات دما و نیرو با انواع گرین‌های مختلف وجود دارد.

۲- خواص مکانیکی

عکس‌العمل پیشرانده جامد مرکب در مقابل نیرو، گشتاور و هرگونه تنش خارجی همواره مورد توجه صنعت پیشرانده بوده‌است که با عنوان خواص مکانیکی معرفی می‌شوند. خواص مکانیکی از جمله استحکام و ازدیاد طول از نمودار تنش- کرنش بدست می‌آیند. رابطه میان تنش، کرنش و مدول الاستیسیته با معادله (۱) بیان می‌شود [۲ و ۱۷].

$$E = \frac{\delta(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{F/A}{\Delta L/L} \quad (1)$$

که E مدول الاستیسیته، δ تنش، ε کرنش، F نیرو وارد شده تحت تنش، t زمان، A سطح مقطع نیروی وارد شده، ΔL تغییر طول جسم و L طول اولیه جسم می‌باشد. استانداردهای مختلفی برای آزمون رفتار تنش- کرنش پیشرانده جامد مرکب وجود دارد. از سال ۱۹۶۷ استاندارد تهیه نمونه JANAF^۳ (نیروی مشترک هوایی و دریای ارتش آمریکا) برای آزمون کششی تک محوره^۴ پیشرانده‌های جامد بکار گرفته

پیشرانده‌های جامد مرکب از سه جزء اصلی اکسیدکننده، سوخت فلزی و سیستم بایندر به همراه مواد افزودنی تشکیل شده‌اند. پیشرانده‌های جامد مرکب بر پایه AP/Al/HTPB از نظر کاربرد جزء گروه پیشرانده‌های راکتی جامد مرکب و از نظر حالت فیزیکی و ماهیت جزء گروه پیشرانده‌های جامد مرکب غیرهمگن طبقه‌بندی می‌شوند. موتورهای حاوی این دسته از پیشرانده‌ها طی ۴۰ سال اخیر از موفق‌ترین و پرکاربردترین موتورها و بوسترهای سامانه‌های موشکی در ماموریت‌های فضایی بوده‌است [۱ و ۲].

بخش عمده عوامل تاثیرگذار بر خواص مکانیکی پیشرانده جامد مربوط به اجزاء فرمولاسیون می‌باشد ذرات AP و پودر Al ۸۰-۸۸٪ جرمی فرمولاسیون پیشرانده‌های جامد مرکب بر پایه AP/Al/HTPB را به خود اختصاص می‌دهند. افزایش محتوای جامد در پیشرانده‌های مرکب موجب افزایش استحکام کششی و مدول و کاهش ازدیاد طول می‌شود. تغییر در اندازه، شکل، توزیع و پوشش‌دار کردن ذرات از مهم‌ترین روش‌های بهبود خواص مکانیکی می‌باشد [۳-۵]. در همین راستا سیریشابو و همکارانش تاثیر افزایش AP بسیار ریز بر خواص مکانیکی پیشرانده جامد مرکب حاوی توزیع سه‌اندازه‌ای AP را بررسی کردند و دریافتند که نسبت ذرات AP درشت به ریز به برابر ۶۷ به ۲۴ درصد وزنی مقدار بهینه برای حداقل ویسکوزیته و حداکثر استحکام مکانیکی می‌باشد [۶].

در رابطه با عوامل ناشی از سیستم بایندر، شهیدزاده و همکارانش [۷] بیان کردند که افزایش عاملیت موثر و توزیع عاملیت (افزایش نسبت ماکرومولکول‌های زنجیره‌های شبکه‌ای کننده به زنجیره افزاینده (CL/CE)) پیش پلیمر موجب افزایش مدول و استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول می‌شود. شقایقی طوسی و همکارانش [۸] عاملیت HTPB را به عنوان حیاتی‌ترین پارامتر برای طراحی و تولید پیشرانده‌های با خواص مکانیکی، دینامیکی و بالستیک مطلوب معرفی کردند. کاو و همکارانش [۹] نسبت NCO/OH، ضریب توسعه زنجیره^۱ (r) و ریزساختار پیش پلیمر را موثرترین عوامل تاثیرگذار بر خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌ها معرفی کردند. سانگینی و همکارانش [۱۰] انتخاب عوامل شبکه‌ای کننده و اتصال دهنده عرضی مناسب، تنظیم نسبت NCO/OH و تغییر نسبت تری‌آل به دی‌آل موثرترین عوامل در راستای بهینه‌سازی خواص مکانیکی پیشرانده‌های جامد مرکب پیشنهاد کردند. شیخی و همکارانش [۱۱] تاثیر افزودن عوامل شبکه‌ای کننده بر خواص مکانیکی را بررسی و بیان داشتند که عامل شبکه‌ای کننده قدرت چسبندگی و خواص خیس‌کنندگی

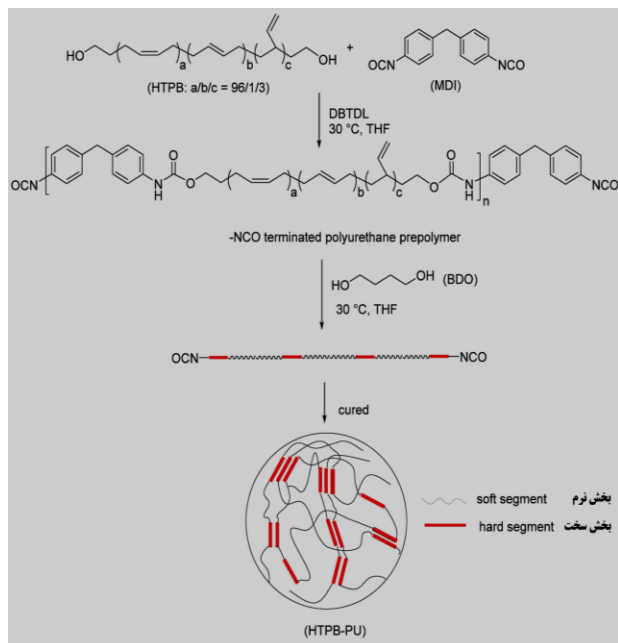
2- Titanium Dioxide or Titania (TiO2)

3- Joint Army Navy Air Force

4- Uniaxial

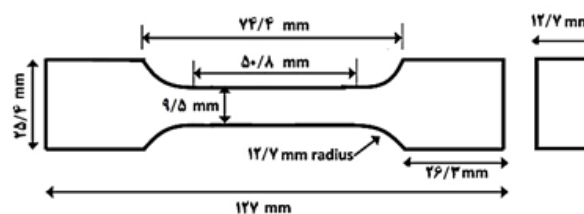
1- Chain Extension Coefficient

پیشرانه ارتباط مستقیم دارد [۲۲]. ریزساختار (سیس، ترانس، وینیل)، وزن مولکولی، توزیع، ویسکوزیته، انواع گروه‌های هیدروکسیل (H.V.G)، عاملیت، توزیع عاملیت، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، تعداد مول دی‌ال‌بایندر و تراکم اتصال عرضی پارامترهای اصلی موثر بر خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB می‌باشند [۸ و ۲۵-۲۲]. کاو و همکارانش [۹] خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB (با محتوای ۹۶٪/۴ سیس) و پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB که با روش تجاری رادیکال آزاد (FHTPB) پلیمره شده‌اند (با محتوای ۲۲٪/۴ سیس) را مورد مطالعه قرار دادند و نتیجه گرفتند خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌ها به شدت وابسته به ریز ساختارهای زنجیره پلیمری، عاملیت موثر و وزن مولکولی پیش‌پلیمر می‌باشد و پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB در مقایسه با پلی‌یورتان‌های بر پایه FHTPB خواص مکانیکی مطلوب‌تری دارند. تفاوت ریز ساختارهای آزمایش‌های کاو و همکارانش بسیار زیاد بود، برای پیش‌پلیمرهای که تفاوت محتوای ریز ساختارهای آن‌ها کمتر باشد، ریز ساختارهای پیش‌پلیمر به طور مستقیم بر خواص مکانیکی، پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB تأثیری ندارد ولی توزیع ایزومرهای سیس، ترانس و وینیل دمای انتقال شیشه‌ای را کنترل می‌کند و به طور غیرمستقیم بر خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB موثر می‌باشد (شکل ۲) [۷].



شکل ۲- فرآیند سنتز پلی‌یورتان بر پایه پیش‌پلیمر HTPB، عامل شبکه‌ای کننده BDO و عامل پخت MDI [۹].

شده‌است و در حال حاضر متداول‌ترین استاندارد برای تهیه نمونه‌ها می‌باشد. ابعاد و هندسه نمونه پیشرانه براساس استاندارد JANAF در شکل (۱) نشان داده شده است [۱۸ و ۱۹].



شکل ۱- ابعاد و هندسه نمونه پیشرانه براساس استاندارد JANAF [۱۸].

۳-۲- تأثیر اجزاء سیستم بایندر بر خواص مکانیکی

سیستم بایندر پیشرانه‌های جامد مرکب بستری را برای بارگذاری سوخت فلزی و اکسیدکننده فراهم می‌کند. سیستم بایندر متشکل از سه جزء اصلی پیش‌پلیمر، عامل پخت و نرم‌کننده می‌باشد. عامل پخت با پیش‌پلیمر واکنش می‌دهد و شبکه پلی‌اورتان‌های را به وجود می‌آورد که محتوای جامد در این شبکه قرار می‌گیرد [۲ و ۲۰]. عامل پخت در انتهای فرآیند اختلاط به مخلوط پیشرانه افزوده می‌شود و بصورت واکنش بخش NCO ساختار مولکولی خود با عاملیت OH پیش‌پلیمر، موجب اتصال زنجیره‌های مولکولی پیش‌پلیمر و تشکیل پلی‌یورتان‌ها می‌شوند، که به فرآیند پخت پیشرانه موسوم می‌باشد [۲ و ۲۰]. در شکل (۲) فرآیند سنتز پلی‌یورتان بر پایه پیش‌پلیمر HTPB، زنجیره افزاینده کننده بوتان دی‌آل (BDO) و عامل پخت MDI نشان داده شده است. پیش‌پلیمر HTPB در حضور کاتالیست پخت DBTDL در دمای ۳۰ °C با عامل پخت MDI واکنش داده و پلی‌یورتان خاتمه یافته با NCO با عامل شبکه‌ای کننده BDO واکنش داده و با اتصال بخش‌های سخت و نرم، تشکیل زنجیره‌های پلیمری پلی‌یورتانی بر پایه HTPB را می‌دهد. فرآیند در حضور مقدار اضافی حلال THF صورت می‌پذیرد [۹].

۳-۱- تأثیر پیش‌پلیمر بر خواص مکانیکی

پیش‌پلیمر بیشترین سهم را در فرمولاسیون سیستم بایندر به خود اختصاص می‌دهد، پیش‌پلیمر خنثی پلی‌بوتادی‌ان خاتمه یافته با هیدروکسی (HTPB) از پرکاربردترین و مهم‌ترین پیش‌پلیمرها برای سیستم بایندر پیشرانه جامد مرکب می‌باشد که قابلیت ۹۱ درصدی بارپذیری را با حفظ خواص مکانیکی در محدوده قابل قبول دارد [۲ و ۲۱]. شرایط عملیاتی و روش پلیمریزاسیون در حین سنتز مشخصات فیزیکی و ساختار پیش‌پلیمر را معین می‌کند که با خواص فیزیکی

جدول ۱- مشخصات و نتایج آزمون‌های مکانیکی مربوط به سه پیش‌پلیمر [۷] و [۸].

مشخصات انواع پیش‌پلیمر		HTPB1	HTPB2	HTPB3
عدد هیدروکسیل (meq/ml)		۳۷/۰۲	۳۵/۹۱	۳۵/۳۴
ویسکوزیته (cPa)		۷۱۲۰	۶۷۵۰	۶۸۰۰
دانسیته (g/cm ³)		۰/۸۷	۰/۸۷	۰/۸۷
وزن مولکولی		۴۹۵۰	۵۰۱۶	۴۹۳۲
عاملیت موثر		۲/۲۰	۲/۱۳	۲/۳۱
ریز ساختار مولکولی	سیس (%)	۲۰	۱۹/۸۴	۲۰/۹۲
	ترانس (%)	۶۷	۶۷/۲۳	۶۶/۲۲
	وینیل (%)	۱۳	۱۲/۹۳	۱۲/۸۶
نسبت تعداد به وزن عاملیت مولکولی (شاخص پراکندگی عاملیت)		۲/۲۶	۲/۳۴	۲/۰۶
زمان ژل برای عامل پخت TDI (min)		۳۲	۴۳	۱۰
توزیع عاملیت (نسبت CL/CE)		۲/۴۱	۰/۶۹	۱/۳۳
مدول یانگ (MPa)		۰/۰۱۵	۰/۰۰۹	۰/۰۱۳
استحکام کششی (MPa)		۰/۷۹	۰/۵۸	۰/۷۶
ازدیاد طول (%)		۸۳	۱۵۵	۱۳۶
شبکه موثر در واحد		۱۲۱	۷۲	۱۰۵

محققان عاملیت هیدروکسیل HTPB که وابسته به روش سنتز آن می‌باشد را به عنوان مهم‌ترین پارامتر تاثیر گذار بر خواص مکانیکی، دینامیکی و بالستیکی پیش‌رانه‌های جامد مرکب معرفی کرده‌اند. افزایش عاملیت موثر در پیش‌پلیمر HTPB موجب افزایش شبکه عرضی در واحد حجم پلیمر می‌شود [۲۴-۲۵]. در جدول (۱) مشخصات سه پیش‌پلیمر به همراه خواص مکانیکی الاستومرهای آن‌ها بیان شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود ارتباط مستقیمی بین ساختار رزین (جرم مولکولی و عاملیت پیش‌پلیمر) و خواص مکانیکی وجود دارد. با افزایش توزیع عاملیت پیش‌پلیمر، تراکم اتصالات عرضی افزایش می‌یابد، با افزایش عاملیت موثر و توزیع عاملیت (افزایش نسبت ماکرومولکول‌های زنجیره‌های شبکه‌ای کننده به زنجیره افزاینده (CL/CE)) پیش‌پلیمر، تراکم اتصالات عرضی افزایش می‌یابد و موجب افزایش مدول و استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول می‌شود. در عین حال رابطه خطی بین عاملیت موثر و خواص مکانیکی وجود ندارد [۷] و [۸]. مدول و استحکام کششی بالایی پلی‌یورتان بر پایه HTPB1 ناشی از تراکم بیشتر عاملیت هیدروکسیل در جرم مولکولی کوچکتر از ۴۰۰۰ در پیش‌پلیمر HTPB است [۷].

بکارگیری HTPB با وزن مولکولی مناسب در فرمولاسیون پیش‌رانه جامد موجب بهبود فرآیندپذیری، افزایش ازدیاد طول و انعطاف پذیری

زنجیره می‌شود [۲۰]. پیش‌پلیمرهای HTPB با وزن مولکولی مختلف، بخش سخت متفاوتی در پلی‌یورتان‌ها تولید می‌کنند [۹]. برای پیش‌پلیمرهای با وزن مولکولی کمتر بخش‌های سخت قابل دسترس بیشتر از پیش‌پلیمرهای با وزن مولکولی بیشتر می‌باشد و با کاهش وزن مولکولی تاثیر بخش‌های نرم و سخت زنجیره پلیمری بر خواص مکانیکی بیشتر می‌باشد [۲۲]. چون یان و همکارانش [۲۶] با بررسی تاثیر وزن مولکولی HTPB بر خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB/TDI دریافتند که با افزایش وزن مولکولی HTPB، استحکام کششی کاهش و ازدیاد طول افزایش می‌دهد. آنها بیان کردند که بزرگی وزن مولکولی HTPB بر اندازه شبکه پلی‌یورتانی تاثیر می‌گذارد و با کاهش وزن مولکولی HTPB شبکه‌ها متراکم‌تر و کوچک‌تر می‌شوند که نهایتاً موجب افزایش ازدیاد طول و کاهش استحکام کششی می‌شود. محققان در جهت ارتقاء خواص مکانیکی پیش‌رانه‌های بر پایه رزین‌های با وزن مولکولی بالا، عاملیت کم و مقدار هیدروکسیل کم، افزایش مقدار عامل پخت و یا نسبت NCO/OH را پیشنهاد می‌دهند [۲۲ و ۲۶].

۳-۲- تاثیر عامل پخت بر خواص مکانیکی

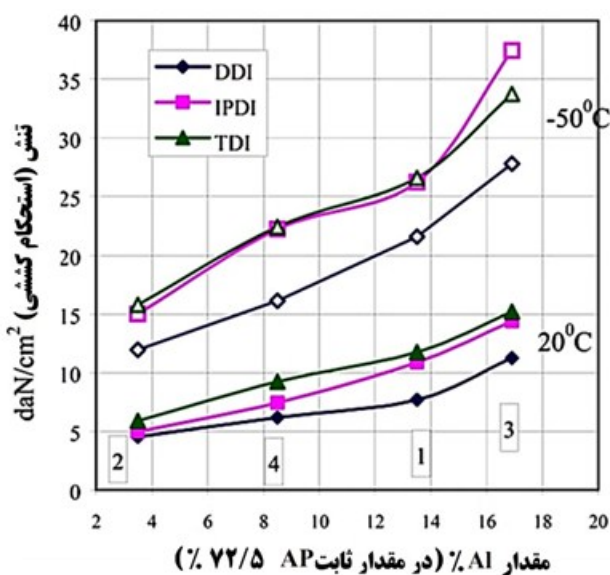
عامل پخت به نسبت سایر اجزاء در مقادیر کمتری به فرمولاسیون پیش‌رانه جامد مرکب اضافه می‌شود، اما می‌تواند تاثیر چشم‌گیری بر خواص مکانیکی داشته باشد. ترکیب‌های دی‌ایزوسیانات‌دار معمولاً به عنوان عامل پخت پیش‌رانه‌های جامد بکار گرفته می‌شوند. دی‌ایزوسیانات‌ها منومرهای با دو گروه ایزوسیانات هستند (OCN-R-NCO)، که در آن‌ها R گروه آلکیل، سیکلوالکیل یا آروماتیک می‌باشد. [۲۷]. نسبت عامل پخت به پیش‌پلیمر (NCO/OH)، نوع ایزوسیانات، نسبت بخش‌های سخت به نرم در زنجیره پلیمری و ساختار مولکولی از مهم‌ترین عوامل تاثیر گذار بر خواص مکانیکی می‌باشد [۲۶-۲۹]. وزن مولکولی، میزان حلقوی بودن، متقارن و نامتقارن بودن مولکول و موقعیت ایزوسیانات‌ها در ساختار مولکولی عامل پخت بر خواص مکانیکی پیش‌رانه موثر می‌باشد. دی‌ایزوسیانات‌های با ساختار خطی استحکام کششی بیشتری ایجاد می‌کنند اما ازدیاد طول بسیار کمتری دارند، در حالت کلی دی‌ایزوسیانات‌های حلقوی سازگاری بیشتری با پیش‌پلیمر HTPB دارند و پیش‌رانه‌های بر پایه آن‌ها خواص مکانیکی مطلوب‌تری دارند. دی‌ایزوسیانات‌های نامتقارن مدول و سختی کمتری ایجاد می‌کنند. موقعیت NCO های دی‌ایزوسیانات بر میزان واکنش پذیری آن تاثیر می‌گذارد [۲۹ و ۳۰]. شکل (۳) ساختار مولکولی متداول‌ترین عوامل پخت پیش‌رانه جامد مرکب بر پایه HTPB را نشان می‌دهد.

وسنا و پاتریک [۵] با تهیه فرمولاسیون‌های بر پایه عوامل پخت DDI، IPDI و TDI مطابق با جدول (۲)، تاثیر نوع عامل پخت بر ویژگی‌های پیش‌رانه جامد مرکب را بررسی کردند و نتیجه گرفتند که عوامل پخت متفاوت شبکه‌های مختلف پلیمری به وجود می‌آورند.

رابطه مستقیمی با مقدار مدول دارند [۹ و ۳۱]. افزایش نسبت NCO/OH معمولاً موجب افزایش قسمت سخت زنجیره، درصد شبکه-ای شدن و ایجاد پیوندهای عرضی پلی یورتان و در نتیجه افزایش استحکام کششی و مدول و کاهش ازدیاد طول می‌شود [۹ و ۲۹]. هووانگ و همکارانش [۳۲] خواص و عملکرد اتصالات عرضی در غشاهای پلی یورتانی بر پایه HTPB را بررسی کردند و آن‌ها زاویه تماس غشا و محلول را به عنوان شاخصی برای بررسی مقدار بخش-های نرم نسبت به بخش‌های سخت پلی یورتان بکار گرفتند و نتیجه گرفتند با افزایش نسبت NCO/OH، زاویه تماس، مقدار HBI، استحکام کششی و مدول افزایش می‌یابد.

جدول ۲- فرمولاسیون‌های پیشرانه مربوط به آزمایش‌های وسنا و پاتریک [۵].

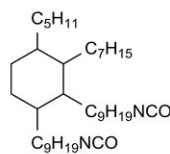
فرمولاسیون	% AI	% AP	محتوای جامد %
فرمولاسیون ۱	۱۳/۵	۷۲/۵	۸۶/۰
فرمولاسیون ۲	۳/۵	۷۲/۵	۷۶/۰
فرمولاسیون ۳	۱۶/۹	۷۲/۵	۸۹/۴
فرمولاسیون ۴	۸/۵	۷۲/۵	۸۱/۰



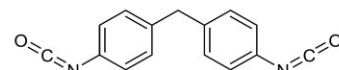
شکل ۴- تنش شکست (حداکثر استحکام کششی) بر حسب مقدار آلومینیوم برای پیشرانه‌های مطابق جدول ۲ در دو دمای ۲۰ °C و ۵۰ °C- برای هر سه عامل پخت [۵].

هوکاوغلو و همکارانش [۳۳] تاثیر تغییر نسبت NCO/OH و نرخ تری‌آل به دی‌آل^۱ را بر خواص مکانیکی پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه HTPB/AI/AP بررسی و نتیجه گرفتند که هرچه نرخ تری‌آل به دی‌آل بیشتر شود، تغییرات نسبت NCO/OH موثرتر می‌باشد. آنها گزارش دادند

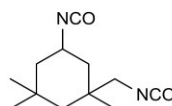
خواص مکانیکی پیشرانه به شبکه پلیمری تشکیل شده بین پیش‌پلیمر و عوامل پخت و وجود اتصالات ثانویه پلیمر با ذرات جامد بستگی دارد [۵].



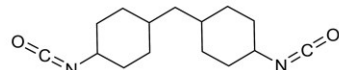
DDI



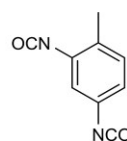
MDI



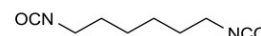
IPDI



H₁₂MDI (PICM)



TDI



HDI

شکل ۳- ساختار مولکولی متداول‌ترین عوامل پخت پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB [۲۷].

شکل‌های (۴ و ۵) به ترتیب تنش ماکزیمم و کرنش برای پیشرانه‌های مطابق جدول ۲ در دو دمای ۲۰ °C و ۵۰ °C- را نمایش می‌دهد. بیشترین استحکام کششی مربوط به فرمولاسیون بر پایه ایزوسیانات آروماتیک‌دار TDI در دمای ۲۰ °C می‌باشد که به دلیل وجود حلقه بنزن تحرک زنجیره‌ای آن کاهش یافته‌است و به بازگشت پیوندهای ثانویه مستحکم منجر شده‌است [۵]. در مقایسه با سایر عوامل پخت، IPDI تراکم گروه یورتان مشابهی دارد، اما با توجه به ساختار حلقوی آن، جهت‌گیری بخش سخت کاهش می‌یابد که موجب اشکال در تشکیل پیوندهای ثانویه می‌شود و سرانجام منجر به کاهش استحکام کششی و افزایش ازدیاد طول می‌شود. پیشرانه حاوی DDI به دلیل دنباله‌های آلیفاتیک شاخه‌دارشان (گروه‌های دودسیل) کمترین مقدار استحکام کششی را دارند، به طوری که جرم مولکولی بین نقاط اتصال شبکه‌ای افزایش و غلظت پیوند یورتان و پیوندهای ثانویه کاهش می‌یابد. خواص مکانیکی پیشرانه بستگی به توازن همه این عوامل و استحکام پیوندهای ذرات جامد- پلیمر دارد. ساختار شیمیایی متنوع، طول زنجیره بین سایت‌های پخت و تحرک پذیری زنجیره‌ای پلی-یورتان‌ها، تفاوت‌های قابل توجهی در خواص مکانیکی پیشرانه به وجود می‌آورد [۵].

قسمت‌های سخت در شبکه‌های پلی یورتان معمولاً حاصل واکنش بین گروه‌های دی‌ایزوسیانات عامل پخت با دی‌ال‌های بایندر می‌باشد و

1 - Triol/Diol Ratios

سکار و همکارانش [۳۴] با بررسی پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB/TDI در نسبت‌های NCO/OH بالاتر از یک، به مدل‌سازی پارامترهای شبکه‌ای و رابطه خواص مکانیکی پرداختند جدول ۳ نتایج تحقیق سکار و همکارانش را نشان می‌دهد. آن‌ها نتیجه گرفتند هنگامی که ایزوسیانات‌های عامل پخت بیش از نسبت استوکیومتری مورد نیاز بکار گرفته شود، ایزوسیانات اضافی با گروه‌های اورتانی واکنش می‌دهد و ایجاد پیوندهای آلفانات^۱ می‌کند. هر پیوند آلفانات یک نقطه اتصال بالقوه است. آنها بیان کردند که با افزایش درصد شبکه‌ای شدن و پیوندهای عرضی پلی‌یورتان، نقاط اتکا و برهمکنش در زنجیره پلیمری کاهش می‌یابد که موجب کاهش طول موثر زنجیره پلیمری و افزایش ازدیاد طول می‌شود. افزایش استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول با درصد شبکه‌ای شدن پلی‌یورتان‌ها رابطه خطی دارد [۳۴].

۳-۳- تاثیر نرم کننده بر خواص مکانیکی

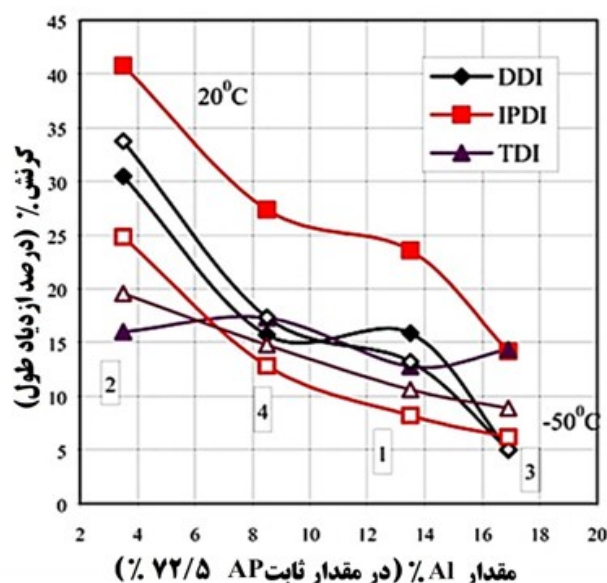
نرم کننده‌ها مایعات روغنی با دمای جوش بالا و معمولاً حاوی ترکیبات استری هستند که به منظور افزایش یکنواختی پیکربندی، بهبود انعطاف پذیری و فرآیند پذیری، کاهش ویسکوزیته، بهبود پات‌لایف و بهبود بارپذیری محتوای جامد به فرمولاسیون پیشرانه اضافه می‌شوند [۲۱ و ۳۵].

جوولکار و همکارانش [۳۶] با تهیه فرمولاسیون‌های منطبق بر جدول (۴) تاثیر افزایش مقدار نرم کننده بر خواص مکانیکی پیشرانه جامد مرکب بر پایه AP/Al/HTPB را بررسی کردند و نتیجه گرفتند کاهش محتوای نرم کننده موجب افزایش قابل توجه استحکام کششی و مدول می‌شود، در حالی که ازدیاد طول به شدت کاهش می‌یابد (شکل ۷). محتوای نرم کننده به طور قابل توجهی خواص مکانیکی را تحت تاثیر قرار داده است. از آنجا که، در تمام ترکیب‌ها نسبت NCO/OH مشابه است، افزایش در مدول ممکن است منسوب به کاهش محتوای نرم کننده باشد. علاوه بر این، رفتار مخلوط‌های که درصد کمتر یا صفر نرم کننده دارند نشان می‌دهد که نرم کننده نه تنها باعث بهبود فرآیند پذیری مخلوط بلکه بر خواص رئولوژی مانند ویسکوزیته ساخت تاثیر خوبی می‌گذارد. علاوه بر این، نرم کننده نیروهای چسبندگی بین زنجیره‌های اتصالات عرضی را کاهش می‌دهد و در نتیجه قابلیت افزایش طول را بهبود می‌بخشد [۳۶].

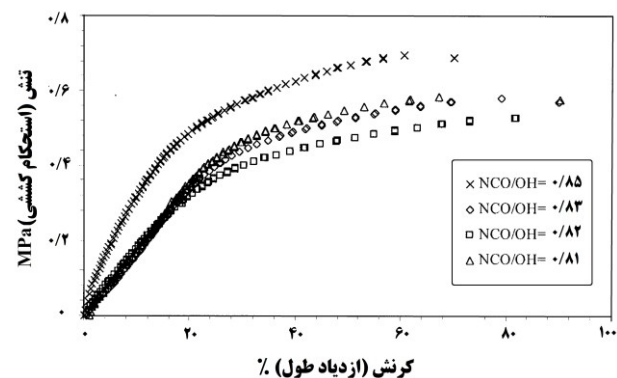
۴- تاثیر AP بر خواص مکانیکی

ذرات AP از سه منظر مقدار، اندازه و توزیع اندازه ذرات بر خواص مکانیکی تاثیر گذارند. در حالت کلی با افزایش بار جامد مقاومت تنشی - کرنشی پیشرانه‌های جامد مرکب بیشتر می‌شود. افزایش مقدار AP موجب افزایش استحکام کششی، مدول و کاهش ازدیاد طول

در یک نسبت ثابت NCO/OH با افزایش نرخ تری‌آل به دی‌آل مقدار استحکام کششی، مدول و سختی ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد و با افزایش نسبت NCO/OH در نرخ‌های مختلف تری‌آل/دی‌آل، پیشرانه رفتار مکانیکی متفاوتی نسبت به رفتار معمول خود نشان می‌دهد، بطوریکه با افزایش نسبت NCO/OH مقدار استحکام کششی، مدول و سختی کاهش و ازدیاد طول افزایش می‌یابد، این رفتار به علت تفاوت واکنش پذیری تری‌آل‌ها و دی‌آل‌ها در تشکیل اتصالات عرضی با ایزوسیانات‌ها می‌باشد [۳۳]. (شکل ۶) نمودار خواص مکانیکی پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه AP/Al/HTPB حاوی ۸۷٪ درصد جرمی بار جامد را در نسبت‌های مختلف NCO/OH نشان می‌دهد. رفتار مکانیکی غیر معمول پیشرانه با افزایش نسبت NCO/OH کاملاً مشهود است [۳۳].



شکل ۵- کرنش (درصد ازدیاد طول) بر حسب مقدار آلومینیوم برای پیشرانه‌های مطابق جدول ۲ در دو دمای ۲۰ °C و -۵۰ °C برای هر سه عامل پخت [۵].



شکل ۶- نمودار خواص مکانیکی پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه AP/Al/HTPB حاوی ۸۷٪ درصد جرمی بار جامد را در نسبت‌های مختلف NCO/OH برای نسبت تری‌آل به دی‌آل ۰/۷ [۳۳].

1- Allophanate Linkage

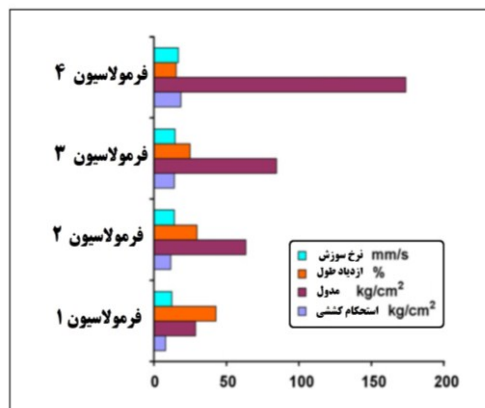
استحکام کششی پیشرانه مشاهده نمی‌گردد. با این حال هنگامی که بارگذاری جامد در محدوده ۸۵-۸۸٪ و مقدار سیستم بایندر در محدوده ۱۲-۱۳٪ قرار می‌گیرد، استحکام کششی با افزایش بار جامد بصورت چشم‌گیری افزایش می‌یابد. حداکثر استحکام کششی در بارگذاری جامد ۸۷٪ اتفاق می‌افتد [۳۸].

می‌شود و این به دلیل افزایش شکل‌گیری پیوندهای عرضی ذرات جامد با زنجیره‌های شبکه ماتریس بایندر می‌باشد [۵ و ۳۷]. پاتیل و سینگ [۳۸] با بررسی تاثیر افزایش مقدار AP بر خواص مکانیکی و بالستیکی پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB نتیجه گرفتند (جدول ۵) که با افزایش بارگذاری جامد از ۸۰ به ۸۳٪ تغییر چشم‌گیری در

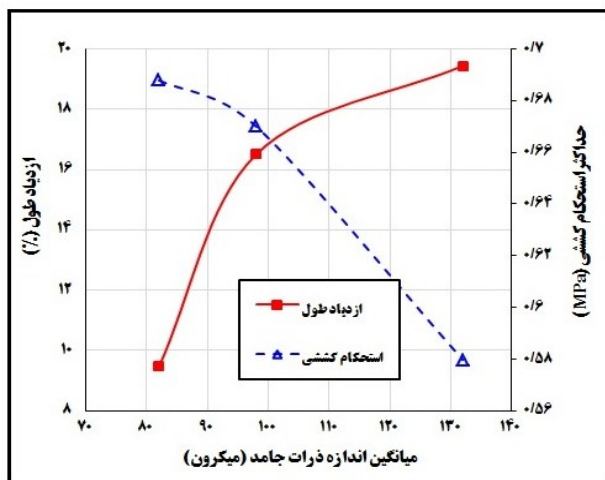
جدول ۳- خلاصه نتایج تحقیقات سکار و همکارانش [۳۴].

نسبت NCO/OH (R)	شاخص پیوند آلوفانات (X)	درصد شبکه‌ای (mol/M ³)	طول زنجیره موثر (LX)	ضریب شاخه-داری (a)	استحکام کششی (kPa)	مدول (kPa)	ازدیاد طول (%)
۱/۰	۰	۹۰	۵۲۴	۰/۸۴۶۷	۶۷۰	۲۲۸	۴۲۰
۱/۱	۰/۰۵۴	۱۰۶	۴۲۱	۰/۸۳۱۹	۷۶۰	۱۸۰	۵۳۰
۱/۲	۰/۰۹۰	۱۳۷	۳۴۷	۰/۸۴۸۰	۸۵۰	۱۵۰	۶۸۰
۱/۳	۰/۱۶۶	۱۶۴	۲۷۶	۰/۸۳۷۳	۹۲۰	۱۳۲	۸۳۰
۱/۴	۰/۲۴۹	۲۰۱	۲۲۶	۰/۸۳۶۵	۱۰۶۰	۱۱۵	۹۴۰
۱/۵	۰/۳۱۵	۲۰۹	۲۰۵	۰/۸۱۹۵	۱۱۱۰	۱۰۵	۱۰۳۰

با افزایش ذرات بسیار ریز AP تا مقدار بهینه استحکام کششی و ازدیاد طول افزایش و مدول و ویسکوزیته دوغاب پیشرانه حین فرآوری کاهش می‌یابد و با بیشتر شدن از مقدار بهینه رفتار تنشی- کرنشی پیشرانه معکوس می‌شود. شکل (۹) تاثیر وجود ذرات بسیار ریز AP بر میزان خیس شوندگی ذرات AP توسط سیستم بایندر برای پیشرانه جامد مرکب را نشان می‌دهد، همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش ذرات بسیار ریز AP فضاهای خالی بین ذرات درشت‌تر AP به وسیله آن‌ها پر می‌شوند و بایندر بیشتری برای خیس کردن ذرات AP در دسترس می‌باشد [۶].



شکل ۷- تاثیر افزایش مقدار نرم کننده بر خواص مکانیکی [۳۶].



شکل ۸- تاثیر میانگین اندازه ذرات محتوای جامد بر استحکام کششی و ازدیاد طول [۴۰].

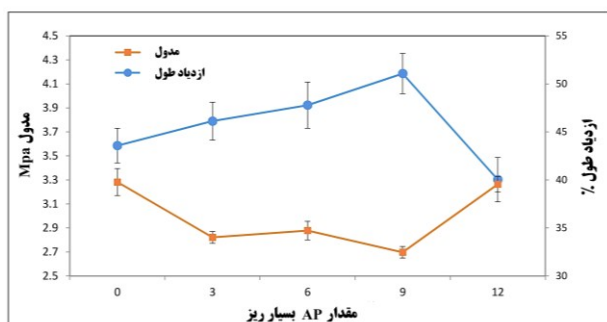
با افزایش نسبت AP ریز به درشت استحکام کششی و مدول افزایش و ازدیاد طول کاهش می‌یابد [۳۷ و ۱۸]. کسر انباشتگی^۱ (بصورت نسبت حجم ذرات به حجم ذرات به اضافه حجم فضای بین آن‌ها تعریف می‌شود) موثرترین عامل بر خواص مکانیکی پیشرانه جامد مرکب می‌باشد که با ارتقاء آن خواص مکانیکی بهبود می‌یابد. کسر انباشتگی با افزایش محتوای ریز ذرات AP افزایش می‌یابد و وابسته به شکل، توزیع و تعداد ذرات و مشخصات سطحی آن‌ها می‌باشد [۶ و ۳۹]. محققان حداکثر کسر انباشتگی محتوای جامد برای پیشرانه جامد مرکب با توزیع ذرات دواندازه‌ای AP را ۸۶٪ وزنی گزارش داده‌اند و برای پیشرانه‌های با توزیع ذرات سه اندازه‌ای این مقدار افزایش می‌یابد. در پیشرانه‌های با توزیع ذرات سه‌اندازه که حاوی ذرات بسیار ریز AP^۲ می‌باشند مقدار بهینه برای بکارگیری ذرات بسیار ریز AP وجود دارد.

1- Packing Fraction
2- Ultrafine

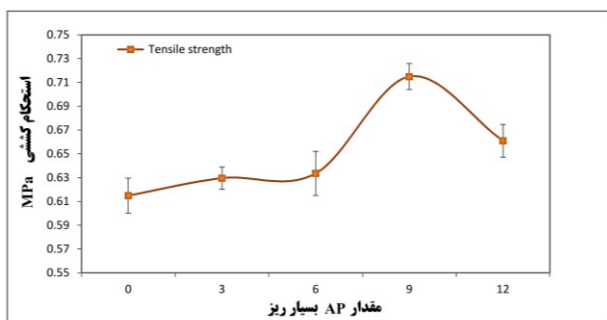
جدول ۵- خلاصه فرمولاسیون و نتایج آزمایشات پاتیل و سینگ [۳۸].

خواص مکانیکی			بارگذاری محتوای جامد	ترکیب درصد			ردیف
مدول یانگ MPa	ازدیاد طول %	استحکام کششی MPa		بایندر %	%AI	%AP	
۲۳/۵	۳/۰	۰/۶	۸۰	۲۰	۱۷	۶۳	۱
۲۸/۶	۲/۵	۰/۶۶	۸۳	۱۷	۱۷	۶۶	۲
۳۵/۰	۲/۵	۰/۷۵	۸۵	۱۵	۱۷	۶۸	۳
۳۷/۸	۳/۰	۱/۰۲	۸۶	۱۴	۱۷	۶۹	۴
۳۱/۷	۳/۵	۱/۱۲	۸۷	۱۳	۱۷	۷۰	۵
۳۴/۱	۲/۵	۱/۰۳	۸۸	۱۲	۱۷	۷۱	۶

شکل (۱۰ و ۱۱) تاثیر افزایش مقدار ذرات AP بسیار ریز بر خواص مکانیکی را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار AP بسیار ریز در مقادیر کمتر و بیشتر از ۹٪ جرمی رفتار مکانیکی پیش‌رانه معکوس می‌شود، به طوریکه در مقدار ۹٪ جرمی AP بسیار ریز ازدیاد طول حداکثر و مدول حداقل می‌باشد.

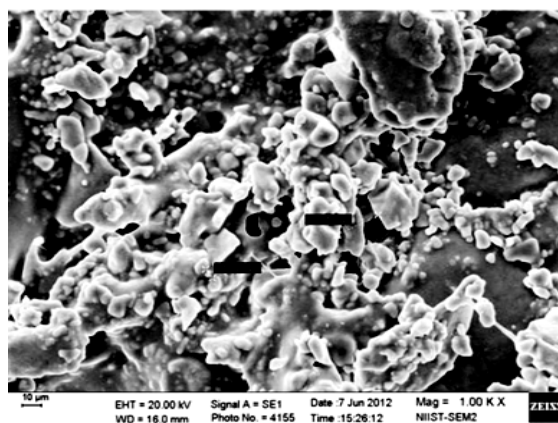
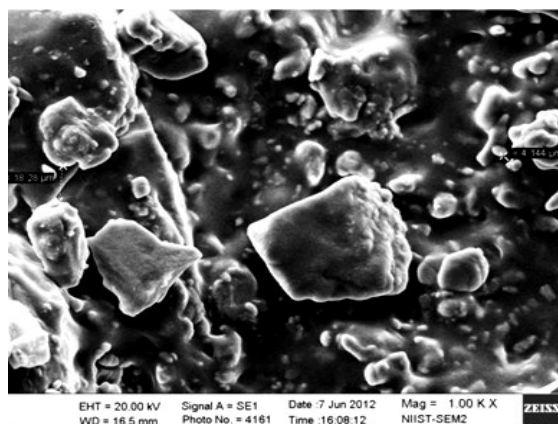


شکل ۱۰- تاثیر افزایش مقدار ذرات AP بسیار ریز بر ازدیاد طول و مدول پیش‌رانه حاوی ۸۶٪ بار جامد و توزیع اندازه ذرات سه اندازه‌ای [۶].



شکل ۱۱- تاثیر افزایش مقدار ذرات AP بسیار ریز بر استحکام کششی پیش‌رانه حاوی ۸۶٪ بار جامد و توزیع اندازه ذرات سه اندازه‌ای [۶].

افزایش بیش از مقدار ۹٪ جرمی AP بسیار ریز موجب می‌شود که ذرات بسیار ریز از فضای خالی موجود بین ذرات درشت‌تر بیشتر شود و تاثیر معکوسی بر رفتار مکانیکی و رئولوژی پیش‌رانه داشته باشد. افزایش میزان خیس شونده‌گی، پیوندهای عرضی بین زنجیره‌های شبکه بایندر و ذرات جامد را افزایش می‌دهد [۶]. در همین راستا



شکل ۹- تاثیر وجود ذرات بسیار ریز AP بر میزان خیس شونده‌گی ذرات AP توسط سیستم بایندر برای پیش‌رانه جامد مرکب (الف) حاوی ۰٪ (ب) حاوی مقدار بهینه ۹٪ ذرات بسیار ریز AP [۶].

جدول ۴- جزئیات فرمولاسیون تحقیق جوولکار و همکارانش [۳۶].

اجزاء فرمولاسیون	۱	۲	۳	۴
TPB+TDI+Others	۱۱/۴	۱۱/۴	۱۱/۴	۱۱/۴
DOA	۴/۰۵	۲	۱/۵	۰
AP	۶۷/۵۵	۶۹/۶	۷۰/۱	۷۱/۶
AI	۱۷	۱۷	۱۷	۱۷

مشابه نهال تیوزون [۴۳] با بررسی تاثیر محتوای ذرات AP و پودر Al بر خواص عملکردی و حساسیتی برای پیشرانه‌های جامد مرکب با محتوای جامد ۸۵/۵٪ جرمی به مقایسه ترکیب درصدی متفاوت ۱۶٪، ۱۸٪ و ۲۰٪ جرمی Al پرداخت و نتیجه گرفت که با افزایش مقدار Al حداکثر استحکام کششی بصورت ناچیز افزایش می‌یابد و فرمولاسیون با ۱۶٪ وزنی Al بالاترین ازدیاد طول را دارد. تیوزون از توزیع ذرات دواندازه‌ای AP استفاده کرد که اندازه ذرات AP ریز با اندازه پودر Al تقریباً برابر بود، لذا می‌توان دلیل اختلاف بسیار ناچیز در خواص مکانیکی پیشرانه‌ها باشد [۴۳]. تاثیر اندازه ذرات جامد بر خواص مکانیکی وابسته به مساحت سطح ذرات جامد است و زمانیکه اندازه ذرات AP با اندازه ذرات پودر Al با هم برابر باشد تاثیر نسبتاً مشابه‌ای دارند. جایگزینی نانو ذرات آلومینیوم با میکرو ذرات آلومینیوم تاثیر نامطلوبی بر خواص مکانیکی دارد [۴۱]. در برخی از موارد فلزات را به‌صورت سیمی و یا ورقه‌ای به منظور افزایش نرخ سوزش و بهبود خواص مکانیکی به فرمولاسیون پیشرانه اضافه می‌کنند [۳].

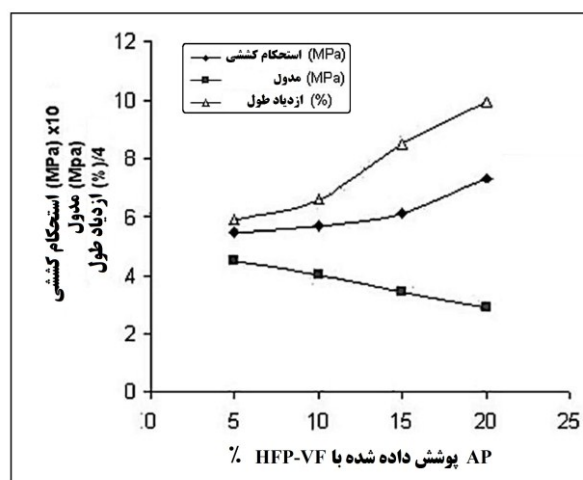
۶- تاثیر مواد افزودنی بر خواص مکانیکی

مواد افزودنی به دامنه وسیعی از مواد اطلاق می‌شود که جهت ارتقاء برخی از خواص پیشرانه در مقدار کم به فرمولاسیون پیشرانه جامد مرکب اضافه می‌شوند. متداول‌ترین مواد افزودنی عامل پیوندی، پایدارکننده، عامل شبکه‌ای کننده، کاتالیست پخت و بهبود دهنده نرخ سوزش می‌باشند. موثرترین افزودنی‌ها بر خواص مکانیکی عامل پیوندی و عامل شبکه‌ای کننده می‌باشند [۱۷، ۲۱].

۶-۱- تاثیر عامل پیوندی بر خواص مکانیکی

عامل پیوندی بر روی سطح ذرات جامد جذب می‌شود و با فعال کردن سطح تماس بین ذرات جامد و بایندر میزان پیوندهای شیمیایی و جذب فیزیکی آن‌ها را بهبود می‌بخشد و با بهبود چسبندگی و برهمکنش بین ذرات جامد و بایندر، عامل بسیار مهمی در ارتقاء خواص مکانیکی پیشرانه می‌باشد و موجب بهبود طول عمر، مقاومت در برابر رطوبت و کاهش شکنندگی پیشرانه می‌شود. [۲ و ۴۴]. پاتیل و سینک در بخش دیگری از آزمایش‌های خود تاثیر افزایش عامل پیوندی MAT (محصول افزایشی MAPO^۲ و دی‌کربواکسیلیک اسید-ها^۳) را بر خواص مکانیکی فرمولاسیون پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB مورد ارزیابی قرار دادند و نتیجه گرفتند با افزایش ۳/۰/۵-۰/۳٪ عامل پیوندی اتصالات شیمیایی مستحکم‌تری بین ذرات AP و سیستم بایندر شکل می‌گیرد و موجب ارتقاء ۴۰٪ استحکام کششی و

محققان تاثیر جایگزینی ۱-۵٪ نانو ذرات با ذرات معمولی AP بر خواص مکانیکی در فرمولاسیون ثابت را بررسی کردند و نتیجه گرفتند که جایگزینی نانو AP موجب افزایش استحکام کششی و مدول و کاهش ازدیاد طول می‌شود [۴۱ و ۴۲]. از دیگر عوامل تاثیر گذار بر خواص مکانیکی پوشش‌دار کردن ذرات AP می‌باشد. محققان با جایگزین کردن ذرات AP پوشش‌دار شده با HFP-VF^۱ با ذرات AP معمولی در یک فرمولاسیون ثابت بر پایه HTPB/Al/AP به ترتیب با ۶۸/۱۸/۱۴ درصد وزنی نتیجه گرفتند که افزایش مقدار AP پوشش‌دار موجب افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول و کاهش مدول می‌شود. شکل (۱۲) تاثیر افزایش مقدار AP پوشش‌دار شده با HFP-VF را بر خواص مکانیکی نشان می‌دهد [۱۵].



شکل ۱۲- تاثیر افزایش AP پوشش‌دار شده با HFP-VF بر خواص مکانیکی پیشرانه جامد مرکب [۱۵].

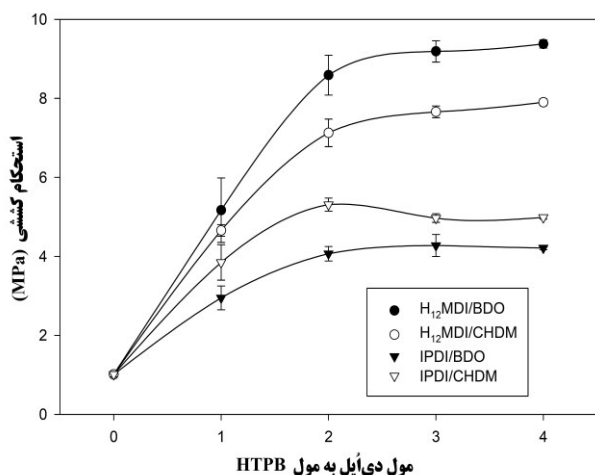
۵- تاثیر Al بر خواص مکانیکی

با افزایش مقدار آلومینیوم استحکام کششی افزایش و ازدیاد طول کاهش می‌یابد، این رفتار به تاثیر اتصالات ثانویه پلیمر با ذرات جامد بستگی دارد. با توجه به نتایج تحقیق وسنا و پاتریک شکل‌های (۴ و ۵) در دمای آزمون یکسان برای محتوای جامد پایین، اختلاف استحکام کششی بسیار کم است و با کاهش بار جامد ویژگی‌های پلیمر در تعیین رفتار پیشرانه غالب می‌شود اما با افزایش محتوای جامد تاثیر اندرکنش عامل پخت با ذرات جامد مشهود است. با افزایش بار جامد در فرمولاسیون‌های بر پایه HTPB/DDI مشاهده می‌شود که استحکام کششی به نسبت سایر فرمولاسیون‌ها کمتر است و ازدیاد طول آن به شدت کاهش می‌یابد، بنابراین عامل پخت DDI برای فرمولاسیون‌های با بار جامد بالا مناسب نمی‌باشد [۵]. در پژوهشی

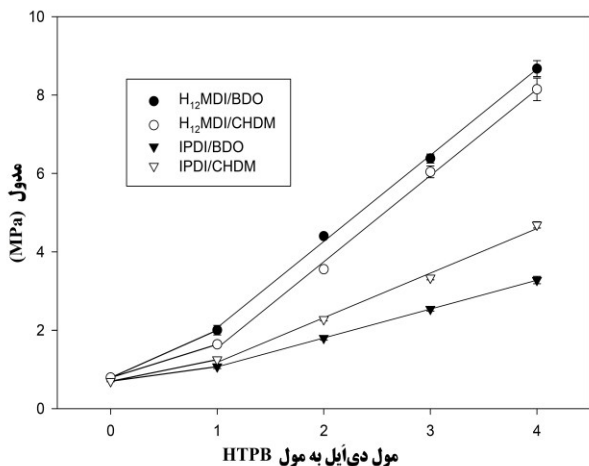
2- Tris-2-Methyl-1-Aziridinyl Phosphine Oxide
3- Dicarboxylic Acids (Tartaric and Adipic Acids)

1- Copolymer of Hexafluoropropylene and Vinylidene Fluoride

بالاترین مقدار ازدیاد طول در نسبت‌های ۲-۱ مول دی‌آل به ۱ مول HTPB اتفاق می‌افتد و بالاترین استحکام کششی مربوط به ترکیب HTPB/H12MDI/BDO می‌باشد [۳۰ و ۴۶]. بخش سخت ساختار مولکولی H12MDI در ترکیبات پلی‌یورتانی مانع از تحرک زنجیره‌ای می‌شود. ترکیب حاوی عامل پخت H12MDI با BDO در بهبود استحکام کششی نسبت به CHDM موثرتر هستند، در صورتیکه رفتار عامل پخت IPDI با آن‌ها معکوس می‌باشد [۳۰ و ۴۶].



شکل ۱۳- تاثیر افزایش نسبت مول دی‌آل به مول HTPB بر استحکام کششی [۴۶].



شکل ۱۴- تاثیر افزایش نسبت مول دی‌آل به مول HTPB بر مدول [۴۶].

ضریب توسعه زنجیره (r) شاخص نسبت پیوندهای OH با NCO پلی-یورتان‌های بر پایه پیش‌پلیمر می‌باشد که با افزایش r خواص مکانیکی ابتدا بهبود و سپس ضعیف‌تر می‌شود. مقدار r طول زنجیره‌های پلی-

ازدیاد طول می‌شود [۳۸]. در جدول ۹ تاثیر افزایش عامل پیوندی بر خواص مکانیکی مشهود است.

جدول ۹- تأثیر عامل پیوندی روی خواص مکانیکی پیشرانده‌های مرکب بر پایه HTPB [۳۸].

E [MPa]	e [%]	s [MPa]	MA [%]	بایندر [%]	AI [%]	AP [%]
۳۵	۲/۵	۰/۷۵	۰	۱۵	۱۷	۶۸
۳۵/۵	۳/۵	۱/۲۶	۰/۳	۱۵	۱۷	۶۸
۲۷/۹	۵/۵	۱/۴۲	۰/۳	۱۵	۱۷	۶۸
۲۷/۰	۵/۰	۱/۲۹	۰/۵	۱۵	۱۷	۶۸

۲-۶- تاثیر عامل شبکه‌ای کننده بر خواص مکانیکی

عوامل شبکه‌ای کننده با توسعه و تقویت زنجیره‌های پلیمری سیستم بایندر موجب افزایش چسبندگی و خاصیت خیس شوندگی پلی-یورتان‌ها می‌شود که منجر به بهبود خواص مکانیکی پیشرانده می‌شوند. الاستومرهای پلی‌یورتان‌ها حاوی بخش‌های نرم و سخت می‌باشد، بخش نرم حاوی زنجیره‌های پلیمری انعطاف‌پذیر و بخش سخت شامل ایزوسیانات‌ها، عامل شبکه‌ای کننده و گروه‌های یورتانی می‌باشد. استفاده از عوامل شبکه‌ای کننده موجب افزایش بخش‌های سخت پلیمر می‌شود که می‌تواند به افزایش ۱۰ برابری استحکام کششی منجر شود. از طرفی تراکم اتصالات عرضی و درصد شبکه‌ای شدن پلی‌یورتان‌های پیشرانده وابسته به مقدار دی‌آل‌های پیش‌پلیمر، تری‌آل-ها و دی‌آل‌های عامل شبکه‌ای کننده و دی‌ایزوسیانات‌های عامل پخت می‌باشد که خواص مکانیکی پیشرانده را مشخص می‌کند [۱۰، ۳۳ و ۴۵]. محققان در راستای بهبود خواص مکانیکی پیشرانده‌های راکتی مرکب، تاثیر برهم‌کنش عوامل پخت IPDI و H₁₂MDI با عوامل شبکه‌ای کننده BDO و CHDM را در بستر پیش‌پلیمری HTPB مورد ارزیابی قرار دادند و نتیجه گرفتند که افزایش قسمت‌های سخت با افزودن عامل شبکه‌ای کننده افزایش می‌یابد و موجب افزایش استحکام کششی می‌شود. آنها تاثیر افزایش دی‌آل را برای ترکیب‌های مختلف بررسی کردند و بیان کردند در ترکیبات بدون محتوای دی‌آل استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول ترکیب‌ها برای هر دو عامل پخت IPDI و H₁₂MDI تفاوت چندانی ندارد، اما با افزایش عامل شبکه‌ای کننده تا نسبت ۲ مول دی‌آل به ۱ مول HTPB استحکام کششی به شدت افزایش می‌یابد و در نسبت‌های بیشتر از ۲، تاثیر افزودن عامل شبکه‌ای کننده بر استحکام کششی کمتر می‌شود (شکل ۱۳)، اما مدول بصورت خطی افزایش می‌یابد (شکل ۱۴).

1- 4,4'-dicyclohexylmethane Diisocyanate
2- 1,4-Butanediol
3- 1,4-Cyclohexane Dimethanol

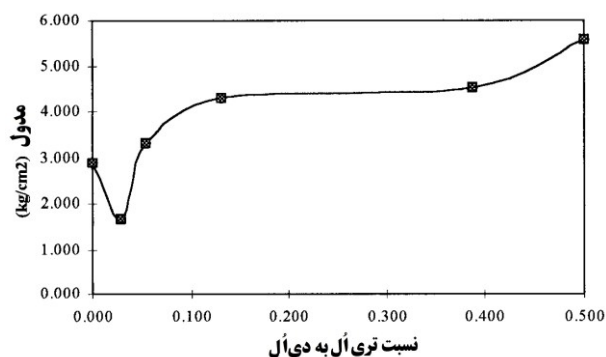
۷- نتیجه گیری

پارامترهای موثر بر خواص مکانیکی (استحکام کششی، ازدیاد طول و مدول الاستیسیه) پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه AP/AI/HTPB شناسایی و نحوه اثر گذاری هر کدام از آن‌ها به تفصیل تحلیل و بررسی شد. بهبود خواص مکانیکی در توسعه خواص بالستیکی پیشرانه موثر می‌باشد، تغییر در پارامترهای موثر بر خواص مکانیکی بر سایر خواص پیشرانه مانند خواص رئولوژی، حساسیتی و عملکردی تاثیر گذار است. بر اساس مطالعات انجام شده با افزایش عاملیت موثر و توزیع عاملیت پیش-پلیمر، تراکم اتصالات عرضی افزایش می‌یابد که موجب افزایش مدول و استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول می‌شود. افزایش وزن مولکولی HTPB موجب کاهش استحکام کششی و افزایش ازدیاد طول می‌شود. افزایش نسبت NCO/OH اثر قسمت‌های سخت در شبکه‌های پلیمری را افزایش و تحرک زنجیره‌ها را کاهش می‌دهد که منجر به افزایش مدول و استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول می‌شود. در پیش‌پلیمرهای با مقدار OH بالا اثر نسبت تری‌آل به دی‌آل بر خواص پیشرانه کمتر می‌باشد.

کاهش محتوای نرم‌کننده موجب افزایش قابل توجه استحکام کششی و مدول می‌شود، در حالی که ازدیاد طول به شدت کاهش می‌یابد. افزایش مقدار AP موجب افزایش استحکام کششی، مدول و کاهش ازدیاد طول می‌شود. جایگزینی نانو ذرات AP موجب افزایش استحکام کششی و مدول و کاهش ازدیاد طول می‌شود اما جایگزینی نانو ذرات آلومینیوم با میکرو ذرات آلومینیوم تاثیر نامطلوبی بر خواص مکانیکی دارد. عامل پخت DDI برای فرمولاسیون‌های با بار جامد بالا مناسب نمی‌باشد.

تغییر در توزیع اندازه ذرات AP، تغییر در نسبت عامل پخت به پیش‌پلیمر (NCO/OH) و بکارگیری عامل پیوندی و عامل شبکه‌ای‌کننده عملیاتی‌ترین پارامترها در جهت ارتقاء خواص مکانیکی پیشرانه می‌باشد عامل شبکه‌ای‌کننده در مقایسه با عامل پیوندی بر خواص مکانیکی پیشرانه موثرتر می‌باشد. خواص سطحی و مشخصات ذرات جامد بر خواص مکانیکی موثر باشد که می‌تواند وابسته به مواد افزودنی باشد. سایر افزودنی‌ها با تاثیر گذاشتن بر فرآیند پخت بیشتر بر رفتار رئولوژی دوغاب پیشرانه موثرند اما بصورت ضمنی می‌توانند بر خواص مکانیکی تاثیر گذار باشند.

یورتانی را کنترل می‌کند. طول زنجیره‌های بیش از حد طولانی و کوتاه برای خواص مکانیکی مضر می‌باشد [۹]. شیخی و همکارانش [۱۱] تاثیر افزودن عامل شبکه‌ای‌کننده PDO^۱ و ISL^۲ را بر خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB ارزیابی کردند و اعلام کردند که عامل شبکه‌ای‌کننده با ساختار خطی (PDO) چسبندگی و خواص مکانیکی بالاتری نسبت به ISL با گروه آروماتیک جانبی ایجاد می‌کند. هاسکا و همکارانش [۴۵] تاثیر تغییر نرخ تری‌آل به دی‌آل را بر خواص مکانیکی الاستمرهای بر پایه HTPB/IPDI با استفاده از تغییر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده TEA^۳ مورد مطالعه قرار دادند و نتیجه گرفتند که با افزایش نرخ تری‌آل به دی‌آل مقدار استحکام کششی و مدول ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد و سرانجام از یک مقداری به بعد تغییرات بصورت خطی افزایش می‌یابند. شکل (۱۵) تغییرات مدول بر حسب نرخ تری‌آل به دی‌آل را نشان می‌دهد.



شکل ۱۵- تغییرات مدول بر حسب نرخ تری‌آل/دی‌آل [۴۵].

۶-۳- تاثیر سایر مواد افزودنی بر خواص مکانیکی

خواص سطحی و مشخصات ذرات جامد مواد افزودنی بر خواص مکانیکی موثر باشد، افزودن کاتالیست سرعت سوزش اکسید کروم موجب افزایش استحکام کششی و مدول و کاهش ازدیاد طول می‌شود در حالیکه افزودن دی‌اکسید تیتانیوم موجب کاهش استحکام کششی و مدول و افزایش ازدیاد طول می‌شود. اختلاف اندرکنش بین سطحی برای مواد افزودنی با زنجیره‌های پلیمری سیستم بایندر در مقایسه با اندرکنش بین سطحی ذرات جامد اکسیدکننده با زنجیره‌های پلیمری سیستم بایندر، خواص مکانیکی پیشرانه را مشخص می‌کند [۹ و ۱۳]. سایر افزودنی‌ها با تاثیر گذاشتن بر فرآیند پخت بیشتر بر رفتار رئولوژی دوغاب پیشرانه موثرند اما بصورت ضمنی می‌توانند بر خواص مکانیکی تاثیر گذار باشند [۴۷].

1- 1,5-Pentanediol
2- N, N-Bis (Hydroxyethyl) Aniline
3- Triethanolamine

مراجع

- [1] DeLuca, L. T. "Highlights of Solid Rocket Propulsion History"; Chemical Rocket Propulsion. 2017. 1015-1032.
- [۲] آگراوال، جی پارگاش. ترجمه دهنوی، محمدعلی. "مواد پرنرزی (منفجره، پیشرانه، پیروتکنیک)". انتشارات دانشگاه امام حسین (ع)، چاپ اول، ۱۷۱-۹۵-۱۳۹۳
- [۳] تقوی، سیدرضا. دهنوی محمدعلی. زراعتکارمقدم، محسن. بهمنی فر، فرشاد. "مطالعه تاثیر افزایش پودر آلومینیوم بر خواص فیزیکی- مکانیکی و عملکردی پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPBT"; چهارمین کنفرانس بین المللی نوآوری های اخیر در شیمی و مهندسی شیمی، ۱۳۹۶.
- [۴] کاوسی قاضلو محمدحسین. غفوری، مرتضی. "مروری بر روش های بهبود خواص مکانیکی پیشرانه های جامد مرکب بر پایه GAP"; نشریه علمی ترویجی تحقیق و توسعه مواد پرنرزی. سال نهم، شماره ۳، صفحه ۲، ۱۳۹۲.
- [5] Vesna, R.; Mirjana, P. "The Effect of Curing Agents on Solid Composite Rocket Propellant Characteristics" Sci. Tech. Rev. 2005, 1, 46-50.
- [6] SureshBabu, K.V.; KanakaRaju, P.; Thomas, C.R.; SyedHamed, A.; Ninan, K.N. "Studies on Composite Solid Propellant With Tri-Modal Ammonium Perchlorate Containing an Ultrafine Fraction"; Def. Technol., 2017.
- [۷] شهیدزاده منصور، شقایق طوسی فواد، مقصودی علی، زمانی مهوش. "بررسی اثر عاملیت هیدروکسیل بر خواص مکانیکی الاستومرهای پلی یورتانی بر پایه پلی بوتادیان با گروه هیدروکسیل انتهایی (HTPB)"; نشریه علمی پژوهشی مواد پرنرزی. سال یازدهم، شماره ۴، صفحه ۳۵، ۱۳۹۵.
- [8] 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.
- [9] Cao, Z.; Zhou, Q.; Jie, S.; Li, B.G. "High cis-1, 4 Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Polyurethanes with Extremely Low Glass Transition Temperature and Excellent Mechanical Properties"; Ind. Eng. Chem. Res. 2016, 55, 1582-1589.
- [10] Sangtyani, R.; Kumar, A.; Kumar, A.; Gupta, M. "Optimization of Network Forming Agents for Different Types of Composite Propellant Grain"; Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2013, 10, 409-417.
- [11] Sheikhy, H.; Shahidzadeh, M.; Ramezanzadeh, B. "An Evaluation of the Mechanical and Adhesion Properties of a Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) Based Adhesive Including Different Kinds of Chain Extenders"; Polym. Bull. 2015, 72, 755-777.
- [12] Mehmood, Z.; Khan, M. B. "Synergistic Enhancement in Mechanical and Ballistic Properties of HTPB Based Energetic Polymer Composites"; Plast. Rubber Compos. 2013, 42, 446-452.
- [13] Kshirsagar, D.; Kurva, R.; Dhabbe, K.; Jawale, L.; Sudhir; Khire, K.; Mehilal. "Effect of Nano Cr₂O₃ in HTPB/AP/Al Based Composite Propellant Formulations"; Def. Sci. J., 2016, 66, 100-107.
- [14] E Thomas, J.C.; Demko, A.R.; Sammet, T.E.; Reid, D.L.; Seal, S.; Petersen, E.L. "Mechanical Properties of Composite AP/HTPB Propellants Containing Novel Titania Nanoparticles"; Propellants, Explos. Pyrotech., 2016, 41, 822-834.
- [15] Nandagopal, S.; Mehilal, M.; Tapaswi, M. A.; Jawalkar, S. N.; Radhakrishnan, K. K.; Bhattacharya, B. "Effect of Coating of Ammonium Perchlorate with Fluorocarbon on Ballistic and Sensitivity Properties of AP/Al/HTPB Propellant"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2009, 34, 526-531.
- [16] Adel, W.M.; Guo-zhu, L. "Developing a Viscoelastic Relaxation Model for AP-HTPB Composite Solid Propellant Based on Experimental Data." 21st AIAA International Space Planes and Hypersonics Technologies Conference. 2017, 2377-2385.
- [17] Davenas, Alain, ed. "Solid Rocket Propulsion Technology"; Newnes, 2012.
- [18] Chu, H. "Studying on Burning Rate of Propellant under Diverse Parameters"; Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science. 2012, 1-3.
- [19] Kelley, F.N. "Solid Propellant Mechanical Properties Testing, Failure Criteria, and Aging."; 1969.
- [20] Aziz, A.; Mamat, R.; Wan Ali, W.A.; Mohd Perang. M.R.. "Review on Typical Ingredients for Ammonium Perchlorate Based Solid Propellant"; Appl. Mech. Mater. 2015, 773, 470-475.
- [21] Sutton, G.P.; Biblarz, O. "Rocket Propulsion Elements"; John Wiley & Sons, 2017.
- [22] Manjari, R.; Somasundaran, U.L.; Joseph, V. C.; Sriram. T. "Structure Property Relationship of HTPB Based Propellants. II. Formulation Tailoring for Better Mechanical Properties"; J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48, 279-289.
- [23] Chen, J. M.; Lu, Z. J.; Pan, G. Q.; Qi, Y. X.; Yi, J. J.; Bai, H. J.; "Synthesis of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Possessing High Content of 1, 4-Units Via Anionic Polymerization"; Chin. J. Polym. Sci. 2010, 28, 715-720.
- [24] Gopala Krishnan, P. S.; Ayyaswamy, K.; Nayak, S. K. "Hydroxy Terminated Polybutadiene Chemical Modifications and Applications"; J Macromol Sci A. 2013, 50, 128-138.
- [۲۵] کبریت چی، عباس. قانع قره باغ، میلاد. "بررسی انواع رزین پلی بوتادیان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) پرنرزی نیترات دار شده و خواص پیشرانه جامد مرکب بر پایه آن"; نشریه پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران. سال دوم، شماره ۲، صفحه ۱۵، ۱۳۹۶.
- [26] Chen, C. Y.; Gao, L. L.; Wang, X. F. "Effects of HTPB with Different Molecular Weight on Mechanical Properties of HTPB/TDI System." Adv Mat Res. 2013, 811, 19-22.
- [27] Alger, M. "Polymer Science Dictionary"; Springer. 2017.
- [28] Fong, C. W.; Hamshere, B. L.; Hooper, J. F. "The Role of Binders in Plateau Burning HTPB-AP Composite Propellants"; Department of Defense, Defense Science and Technology Organization Weapons Systems Research Laborator. 1985, 1-14.

- [۲۹] دهنوی محمدعلی، حاجی بابا، آرمین. "بررسی عوامل موثر بر خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌ها": نشریه علمی ترویجی تحقیق و توسعه مواد پرنرزی. سال دهم، شماره ۲، صفحه ۴۹، ۱۳۹۳.
- [30] Wingborg, N. "Increasing the Tensile Strength of HTPB with Different Isocyanates and Chain Extenders"; Polym. Test. 2002, 21, 283-287.
- [۳۱] وزیر، عباس، کریمی، ناصر. "تأثیر جایگزینی بخشی از AP با RDX بر خواص مکانیکی، ایمنی و عملکردی پیشرانه های جامد مرکب بر پایه HTPB": نشریه علمی ترویجی تحقیق و توسعه مواد پرنرزی. سال دهم، شماره ۲، صفحه ۱۳، ۱۳۹۳.
- [32] Huang, S. L.; Chang, P. H.; Tsai, M. H.; Chang, H. C. "Properties and Pervaporation Performances of Crosslinked HTPB-Based Polyurethane Membranes"; Sep. Purif. Technol. 2007, 56, 63-70.
- [33] Hocaoglu, Ö.; Özbelge, T.; Pekel, F.; Özkar, S. "Fine-Tuning the Mechanical Properties of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene /Ammonium Perchlorate-Based Composite Solid Propellants by Varying the NCO/OH and Triol/Diol Ratios"; J. Appl. Polym. Sci. 2002, 84, 2072-2079.
- [34] 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.
- [35] Kumari, D.; Balakshie, R.; Banerjee, S.; Singh, H. "Energetic Plasticizers for Gun & Rocket Propellants"; Rev. J. Chem. 2012, 2, 240-262.
- [36] Jawalkar, S. N.; Ramesh, K.; Radhakrishnan, K. K.; Bhattacharya, B. "Studies on the Effect of Plasticiser and Addition of Toluene Diisocyanate at Different Temperatures in Composite Propellant Formulations"; J. Hazard. Mater. 2009, 164, 549-554.
- [37] Cmez, A. G.; Erisken, C.; Yilmazer, U.; Pekel, F.; Ozkar, S. "Mechanical and Burning Properties of Highly Loaded Composite Propellants" J. Appl. Polym. Sci. 1998, 67, 1457-1464.
- [38] Patil, M. S.; Haridwar, S. "Ballistic and Mechanical Properties of HTPB Based Composite Propellants"; J. Hazard. Mater. 1988, 19, 271-278.
- [39] Knott, G. M.; Jackson, T. L.; Buckmaster, j. "Random Packing of Heterogeneous Propellants" AIAA J. 2001, 39, 678-686.
- [40] Kumari, A.; Mehilal, Jain, S.; Jain, M. K.; Bhattacharya, B. "Nano-Ammonium Perchlorate: Preparation, Characterization, and Evaluation in Composite Propellant Formulation"; J. Energ. Mater. 2013, 31, 192-202.
- [۴۱] وزیر، سیدعباس، کاوسی قاضو، محمدحسین، غفوری، مرتضی. "آثار به کارگیری نانوذرات در پیشرانه های جامد مرکب": نشریه علمی ترویجی تحقیق و توسعه مواد پرنرزی. سال یازدهم، شماره ۱، صفحه ۴۲، ۱۳۹۴.
- [42] Mehmood, Z.; Khan, M. B.; Abbas, T.; Ahmad, N. M. "Influence of Solid Particle Size on Burning and Mechanical Properties of AP/Al/HTPB Composites"; Key Eng. Mater. 2012, 510, 500-506.
- [43] Tuzun, F. N. "The Effect of Aluminum and Ammonium Perchlorate Content on Temperature Sensitivity, Mechanical Properties and Performance of HTPB Propellants"; Trans. Jpn. Soc. Aeronaut. Space Sci. 2007, 50, 175-180.
- [۴۴] موسوی، حسین، تقی زاده، محمد جواد، موسوی، مجتبی. "بررسی عوامل پیوندی و روش های سنتز عوامل پیوندی آزیپریدینی": نشریه علمی ترویجی تحقیق و توسعه مواد پرنرزی سال دوازدهم، شماره ۱، صفحه ۳۹، ۱۳۹۵.
- [45] Haska, S. B.; Bayramli, E.; Pekel, F.; Oezkar, S. "Mechanical Properties of HTPB-IPDI-Based Elastomers"; J. Appl. Polym. Sci. 1997, 64, 2347-2354.
- [46] Wingborg, N. "Improving the Mechanical Properties of Composite Rocket Propellants"; Department of Fibre and Polymer Technology Royal Institute of Technology. 2004.
- [47] Rodić, V.; Petrić, M. "The Effect of Additives on Solid Rocket Propellant Characteristics"; Rev Sci Tech. 2004, 3, 9-14.