

مطالعه اثر ریزساختار پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB) بر خواص مکانیکی کامپوزیت پراورشی

ابوالفضل دیلمی^۱، عباس کبریتی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناس ارشد، ۲- دکترا دانشگاه جامع امام حسین (ع)

*Email: a.kebritchi@ippi.ac.ir

(تاریخ وصول: ۹۸/۵/۱۶، تاریخ پذیرش: ۹۸/۸/۹)

چکیده

خواص مکانیکی کامپوزیت پراورشی به طور عمده به ریزساختار پیش پلیمر HTPB بستگی دارد؛ بدین ترتیب، ریزساختار پیش پلیمر HTPB از عوامل مهم تأثیرگذار بر خواص مکانیکی کامپوزیت پراورشی بر پایه رزین HTPB است. در این مقاله به مرور تأثیر پارامترهای ریزساختاری HTPB بر رفتار و خواص مکانیکی کامپوزیت پراورشی بر پایه آن پرداخته شده است. تفاوت در سنتز این پلیمرها منجر به ایجاد پلیمرهای مختلف با پارامترهای ریزساختاری چون مقدار هیدروکسیل، توزیع تعداد عاملیت، توزیع نوع عاملیت، وزن مولکولی متوسط عددی، جزء وزن مولکولی بالا و غلظت ریزساختارهای سبب، ترانس و وینیل، متفاوت است. این تفاوتها اغلب بر فرآیندپذیری، سینتیک پخت و به ویژه بر خواص مکانیکی کامپوزیت پراورشی تأثیر دارند. استفاده از گریدهای مختلف HTPB دارای پارامترهای ریزساختاری مختلف، برای رسیدن به خواص مکانیکی بهینه با بارجامد بالا، با توجه به نتایج حاصل شده، نیاز به درک ریزساختار بایندر یعنی پیش پلیمر وجود دارد. مطالعات انجام شده در این مقاله نشان می دهد که با افزایش وزن مولکولی HTPB، استحکام کششی، مدول، مقاومت در برابر پارگی و سختی کاهش می یابد، و با کاهش جزء وزن مولکولی بالای HTPB، ازدیاد طول و مدول کامپوزیت پراورشی افزایش پیدا می کند، و میان مقدار هیدروکسیل و خواص مکانیکی چون استحکام کششی و مدول یک رابطه تقریباً خطی وجود دارد.

واژه های کلیدی: ریزساختار HTPB، خواص مکانیکی، پیش پلیمر HTPB، کامپوزیت پراورشی.

Studying the Effect of Microstructure of Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB) on the Mechanical Properties of HTPB-based Propellant

A. Deylami, A. Kebritchi*

Imam Hossein Comprehensive University

(Received: 08/07/2019, Accepted: 10/03/2019)

Abstract

The mechanical properties of the final energetic composite depend mainly on the HTPB prepolymer microstructure; thus, the prepolymer microstructure of HTPB is one of the important factors influencing the mechanical properties of high-energy composite based on HTPB resin. In this paper, the effect of microstructure parameters of HTPB on the behavior and mechanical properties of its high-energy composite has been investigated. The difference in the production of these polymers, as well as their variability, leads to the formation of various polymers in the microstructure parameters of HTPB (molecular weight distribution and factor distribution). These differences often affect the processability, lifetime of the appliance, the behavior of cooking, and especially the mechanical properties of high-energy composites. Using various grades of HTPB has various microstructural parameters, in order to achieve the optimal mechanical properties with high bar resistance according to the results, there is a need to understand the microstructure of the binder, namely, prepolymer. The studies carried out in this paper show that with increasing molecular weight of HTPB, tensile strength, modulus, rupture resistance and hardness decrease, and by decreasing the high molecular weight component of HTPB, the exponential and high-energy composite modulus increases. There is a linear relationship between the amount of hydroxyl and the mechanical properties of the tensile strength and modulus.

Keywords: HTPB Microstructure, Mechanical Properties, Pot Life, Curing Behavior.

۱- مقدمه

فرآیندی (دما، فشار، نوع کاتالیزور، حلال، ماده اولیه و نسبت آن‌ها) باعث تشکیل محصول‌هایی با پارامترهای متفاوت در تعداد عاملیت (مقدار هیدروکسیل OH_n)، وزن مولکولی متوسط ($w \bar{M}_n$)، گرانروی، عاملیت^۷ و ساختار میکروسکوپی خواهد شد، که تغییر این پارامترها مسلماً بر خواص مکانیکی پلیمر پخت شده تأثیر خواهد گذاشت [۷] و [۸]. در ادامه اثر پارامترهای ریزساختاری HTPB که شامل عاملیت، وزن مولکولی و غلظت ریزساختارهای سیس، ترانس و وینیل بر خواص مکانیکی کامپوزیت پُرانرژی بررسی شده است.

۲- اثر مقدار هیدروکسیل HTPB بر خواص مکانیکی کامپوزیت پُرانرژی بر پایه آن

پیش‌پلیمر HTPB با پلیمریزاسیون بوتادین در محلول مناسب (اتانول) به روش تجزیه حرارتی و فوتوشیمیایی هیدروژن پراکسید^۸، پلیمریزه و تهیه می‌شود. این الکل به شبکه پلیمری وارد شده و در انتهای زنجیر باعث تشکیل گروه هیدروکسیل می‌گردد. افزایش مقدار هیدروکسیل منجر به ایجاد اتصالات عرضی و بزرگ‌تر شدن زنجیر پلیمری و در نهایت باعث افزایش وزن مولکولی پلیمر می‌شود [۷] و [۹].

رزین‌های HTPB با یک طیف وسیعی از مقادیر هیدروکسیل را می‌توان به‌طور مؤثر در فرمولاسیون کامپوزیت پُرانرژی به‌کار برد. خواص مکانیکی در برابر مقادیر هیدروکسیل، با نسبت‌های NCO/OH متفاوت و یکسان به‌عنوان یک پارامتر، در شکل‌های (۲) و (۳) به‌منظور به‌دست آوردن ایده تأثیر کلی مقدار OH بر خواصی شامل استحکام کششی، ازدیاد طول و مدول ترسیم شده است [۱۰-۱۳].

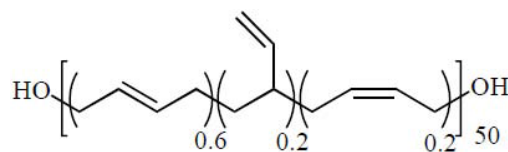
به‌طور کلی از شکل‌های (۲) و (۳) می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش در استحکام کششی با افزایش مقدار OH، نتیجه افزایش غلظت پیوندهای یورتانی قطبی است، که انسجام و پیوستگی را افزایش می‌دهد. همان‌طور که فاصله بین اتصالات عرضی یا وزن مولکولی افزایش می‌یابد (در مقدار پایین OH)، مدول کاهش خواهد یافت و ازدیاد طول و استحکام کششی افزایش می‌یابد، به عبارت دیگر، استحکام کششی و هم مدول وابستگی تقریباً خطی با مقدار OH دارند [۱۰-۱۳]. حساسیت مقدار OH بر خواص مکانیکی را می‌توان به صورت معادلات زیر بیان کرد (جایی که OV مقدار OH است [۱۴]):

$$(1) \quad \text{استحکام کششی (TS)} = 0/734 + 0/124 \times OV$$

$$(2) \quad \text{مدول (M)} = 0/752 + 0/071 \times OV$$

کامپوزیت‌های پُرانرژی با قابلیت کرنش و انعطاف‌پذیری زنجیر بالا از رزین‌های با مقادیر هیدروکسیل پایین‌تر تولید می‌شوند [۱۱].

کاربرد گسترده پیش‌پلیمرهای HTPB در تهیه الاستومرها، چسب‌ها، پوشش‌های ضد خوردگی، عایق‌های الکتریکی، فوم‌ها و غیره باعث شده است تا محققان در خصوص شناسایی مشخصات این رزین و بهبود آن تحقیقات زیادی را انجام دهند [۱-۳]. کامپوزیت پُرانرژی بر پایه HTPB یکی از رایج‌ترین کامپوزیت‌های پُرانرژی جهت استفاده در سامانه‌های متحرک هوایی می‌باشند. این دسته از کامپوزیت‌های پُرانرژی عمدتاً از یک اکسید کننده جامد، پودر فلزی و بایندر پلی‌یورتانی تشکیل شده‌اند. بایندر پلیمری در حدود ۱۵ الی ۲۰ درصد وزنی کامپوزیت پُرانرژی را تشکیل داده و به‌طور کلی حاوی یک پیش‌پلیمر، نرم کننده، اصلاح کننده بالستیکی، عامل پیوندی و آنتی اکسیدان می‌باشد. شکل (۱) ساختار یک نمونه از HTPB با نام تجاری R-45M را نشان می‌دهد که دارای عاملیت ۲/۴-۲/۲ است [۴].



شکل ۱- ساختار HTPB مدل R-45M [۴].

سامانه بایندر در کامپوزیت پُرانرژی بر پایه HTPB، حاصل واکنش بین پیش‌پلیمر HTPB و یک عامل پخت (عامل اتصال دهنده عرضی) است. در طی فرآیند پخت گروه‌های هیدروکسیل موجود در HTPB با دی‌ایزوسیانات واکنش داده و یک پلی‌یورتان را تولید می‌کنند که وظیفه آن نگهداری ذرات جامد در کامپوزیت‌های پُرانرژی می‌باشد [۴]. این نوع پلی‌یورتان‌ها در مقایسه با پلی‌یورتان‌های پلی‌اتر یا پلی‌استر، پایداری و خواص مکانیکی (همانند بارپذیری، تنش کششی و ...) بهتری در دماهای پایین دارند [۱] و [۲]. پیش‌پلیمر HTPB خواص فیزیکی بسیار عالی مانند دمای انتقال شیشه‌ای^۱ پایین، استحکام کششی مناسب، استحکام گسستگی، گرانروی پایین، و مقاومت شیمیایی مناسب را نشان می‌دهد. از جمله عواملی که در خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پُرانرژی جامد باید اندازه‌گیری شود می‌توان به مدول^۲، استحکام کششی^۳، ازدیاد طول^۴ و سختی^۵ اشاره کرد. مدول کامپوزیت‌های پُرانرژی به میزان بار جامد بستگی دارد و با افزایش محتوای بار جامد افزایش می‌یابد. استحکام کششی کامپوزیت‌های پُرانرژی بر پایه HTPB با افزایش میزان پرکننده^۶ افزایش می‌یابد [۲]، ۵ و [۶]. در هنگام سنتز HTPB، کمترین تغییرات در پارامترهای

7- Functionality or f
8- H_2O_2

1- Tg
2- Module
3- Tensile Strength
4- Elongation
5- Hardness
6- Filler

تعداد عاملیت سه و بیشتر باشند و در واکنش شبکه‌ای شدن، در تشکیل و افزایش اتصالات عرضی سهمیم خواهند بود. جهت بررسی تأثیر نحوه توزیع عاملیت بر روی خواص مکانیکی، نمونه‌های پلیمر تولید شده، با استفاده از یک عامل پخت مناسب (IPDI، TDI) و سایر ایزوسیانات‌های سازگار) و به همراه بار جامد مورد نظر (Al)، معمولاً ۲۰-۱۰٪ و AP؛ با رعایت حداکثر نسبت بار جامد (۸۵٪) و نرم کننده مناسب، تحت یک دمای ثابت (معمولاً ۵۰°C) به مدت ۳ تا ۵ روز پخت می‌شوند. پس از ساخت نمونه‌های کامپوزیت پرانرژی، نسبت‌های سه گروه عاملیت CE، CR و NP در نمونه‌های پیش پلیمر استفاده شده در ساخت کامپوزیت پرانرژی، اندازه‌گیری و با توجه به نتایج آزمون استحکام کششی نمونه‌های کامپوزیت پرانرژی خواص مکانیکی بررسی می‌شود. یک نمونه از آنالیز انجام گرفته در این خصوص در جدول (۱) آورده شده است [۱۵].

جدول ۱- توزیع عاملیت نمونه‌های HTPB [۱۵].

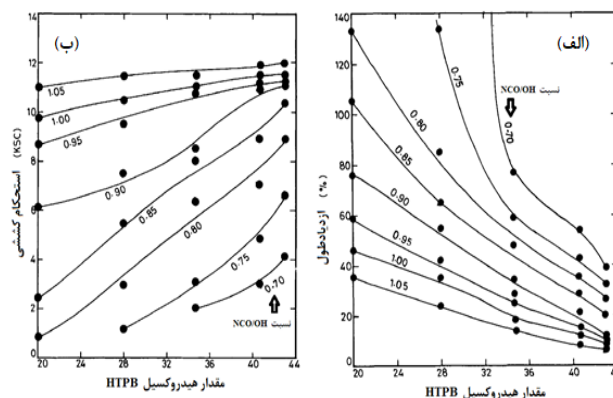
شماره نمونه	کسر جرمی (%) بر حسب عاملیت			روش تهیه نمونه HTPB
	< ۱ (NP)	۱ تا < ۳ (CE)	> ۳ (CR)	
۱	۰	۴۸	۵۲	رادیکال آزاد
۲	۰	۵۶	۴۴	رادیکال آزاد
۳	۰	۶۱	۳۹	رادیکال آزاد
۴	۰	۶۱	۳۹	رادیکال آزاد
۵	۰	۶۷	۳۳	رادیکال آزاد
۶	۰	۷۰	۳۰	رادیکال آزاد
۷	۰	۷۷	۲۳	رادیکال آزاد
۸	۱۰	۵۲	۳۸	رادیکال آزاد
۹	۰	۹۶	۴	آنیونی

بر اساس جدول (۱)، پیش پلیمرهای HTPB تولید شده به روش رادیکال آزاد، اغلب محتوی مقادیر زیادی از CR می‌باشد. بنابراین می‌توانند به تنهایی پخت شوند. جدول (۲) نتایج آزمون خواص مکانیکی آن‌ها را نشان می‌دهد [۱۵].

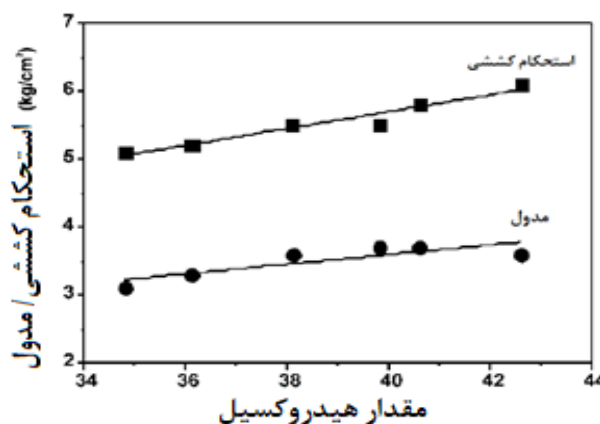
تمامی نمونه‌ها به جزء نمونه شماره ۸ تنها دارای گروه‌های CE و CR می‌باشند. می‌توانیم تأثیر نسبت CE به CR (جدول (۲)) را بر خواص مکانیکی به صورت زیر نشان دهیم [۱۵ و ۱۶]:

۱. با افزایش نسبت CE/CR، ازدیاد طول افزایش می‌یابد.

۲. با افزایش نسبت CE/CR، استحکام کششی و مدول اولیه کاهش می‌یابد.



شکل ۲- ارتباط بین ازدیاد طول (الف)، استحکام کششی (ب) و مقدار هیدروکسیل رزین HTPB در نسبت‌های متفاوت NCO/OH [۱۱].



شکل ۳- تغییر استحکام کششی و مدول با مقادیر هیدروکسیل OH رزین HTPB (NCO/OH = 1) [۱۰].

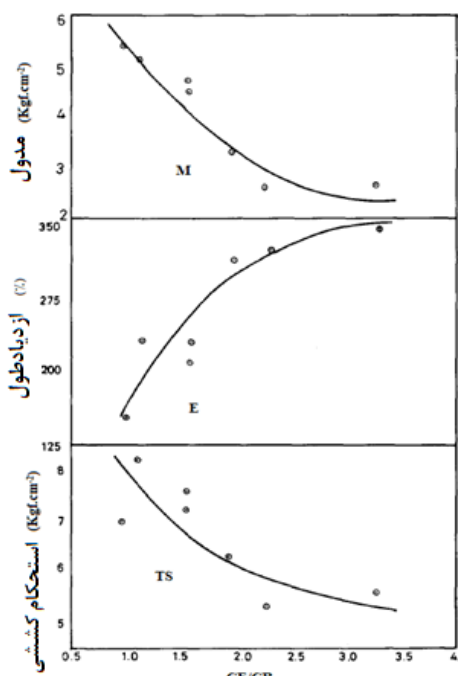
۳- اثر توزیع تعداد عاملیت HTPB بر خواص مکانیکی کامپوزیت پرانرژی بر پایه آن

تعداد عاملیت در پیش پلیمر HTPB معمولاً به صورت یک میانگین یا توزیع در پلیمر بیان می‌گردد [۹]. پس از سنتز نمونه‌های پلیمر، می‌توان سه حالت برای قرارگیری گروه‌ها در زنجیره‌های مولکولی متصور شد [۱۵]:

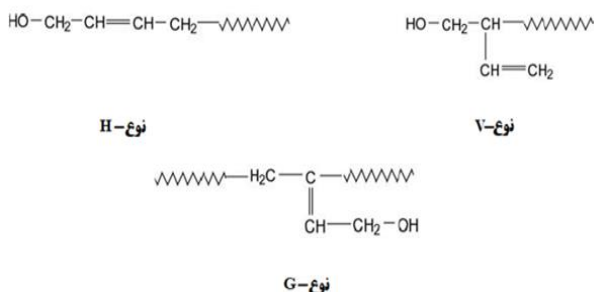
- ۱) گروه خنثی؛ مولکول‌هایی که دارای تعداد عاملیت کمتر از یک بوده و در شبکه پلیمری شرکت نمی‌کنند.
- ۲) گروه افزایش دهنده زنجیر؛ مولکول‌هایی که دارای تعداد عاملیت بیشتر از یک و کمتر از سه می‌باشند. این گروه دارای نقش افزایش دهنده زنجیر در تشکیل شبکه‌های پلیمری و واکنش پخت است.
- ۳) گروه افزایش دهنده اتصالات عرضی؛ مولکول‌هایی که دارای

1- Non-participating or NP
2- Chain Extender or CE
3- Cross-linked or CR

واحدهای ساختاری، به نام‌های: (i) نوع گرانیول^۴ (اشباع شده یا شاخه‌دار)، (ii) نوع ۲-هگزی-۱-ال (H) و نوع وینیلی (V) شناسایی کردند، که نمای آن‌ها در شکل (۵) نشان داده است (سه نوع عاملیت G، H و V نشان دهنده محتوای نسبی گروه‌های هیدروکسیل هستند).



شکل ۴- ارتباط خواص مکانیکی سامانه بایندر با نسبت CE/CR در پلیمر HTPB رادیکال آزاد [۱۵].



شکل ۵- نمایی از انواع عاملیت پلیمر HTPB [۱۸].

در میان این سه نوع هیدروکسیل G، H و V موجود در پلیمر، نوع G شاخه‌ای شده است، در حالی که H و V انتهایی می‌باشند. همچنین، جایی که نوع H و V به‌عنوان زنجیر افزاینده عمل می‌کنند، نوع G باعث ایجاد اتصال عرضی در سامانه پخت شده می‌شود. بدین ترتیب، وجود قسمت‌های بیشتر از هیدروکسیل نوع G در پلیمر، باعث افزایش استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول در شبکه پلی‌یورتان پخت شده

جدول ۲- نسبت CE/CR و خواص مکانیکی نمونه‌های HTPB به روش رادیکال آزاد [۱۵].

خواص مکانیکی			خواص ساختاری		
مدول اولیه (Kg.f.cm ⁻²)	ازدیاد طول (%)	استحکام کششی (Kg.f.cm ⁻²)	وزن مولکولی (M _n) (پاروش (VPO)	CE/CR	شماره نمونه
۵/۴	۱۵۵	۷	۲۵۳۰	۰/۹۲	۱
۵/۱	۲۲۶	۸/۲	۲۵۹۰	۱/۲۲	۲
۴/۷	۲۱۰	۷/۲	۲۶۱۰	۱/۵۶	۳
۴/۵	۲۳۰	۷/۶	۲۵۰۰	۱/۵۶	۴
۳/۳	۳۰۷	۶/۳	۲۶۱۰	۲/۰۳	۵
۲/۶	۳۲۰	۵/۳	۲۰۶۰	۲/۳۳	۶
۲/۶	۳۴۰	۵/۶	۲۵۰۰	۳/۳۴	۷
۳/۱	۲۱۳	۵	۲۴۱۰	۱/۳۷	۸

همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، روند تغییرات مدول اولیه به ارتباط مقادیر تنش و کرنش بستگی دارد. با نگاهی به این جدول می‌توان دریافت که مهم‌ترین پارامتر تأثیرگذار بر خواص مکانیکی نمونه‌های HTPB، مقدار و نحوه توزیع عاملیت است، همچنین کاهش در استحکام کششی و مدول اولیه و افزایش در ازدیاد طول با افزایش در نسبت CE/CR (به جزء نمونه شماره ۸) ارتباط دارند [۱۵].

شکل (۴) منحنی خواص مکانیکی بر حسب نسبت CE/CR برای این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این روند منظم خواص مکانیکی با نسبت CE/CR را می‌توان با استفاده از داده‌های موجود را در قالب یک تابع آماری نشان داد. با استفاده از نرم‌افزارهای رایانه‌ای و توابع ریاضی می‌توان به سه معادله زیر رسید:

$$TS = 9/321 - 1/762R + 0/1716R^2 \quad (۳)$$

$$E = 470/2 - (446/5)/R^2 \quad (۴)$$

$$M = -0/6340 + (10/96)/R - (4/908)/R^2 \quad (۵)$$

که در این معادله‌ها، R نسبت CE/CR، TS استحکام کششی، E ازدیاد طول در نقطه پارگی و M مدول اولیه است [۱۵].

عاملیت مؤثر پلیمرهای HTPB توسط آزمون نقطه ژل، آنالیز حرارتی مکانیکی - دینامیکی^۱ و آزمون کشش حاصل شده و مقایسه می‌شود [۱۷].

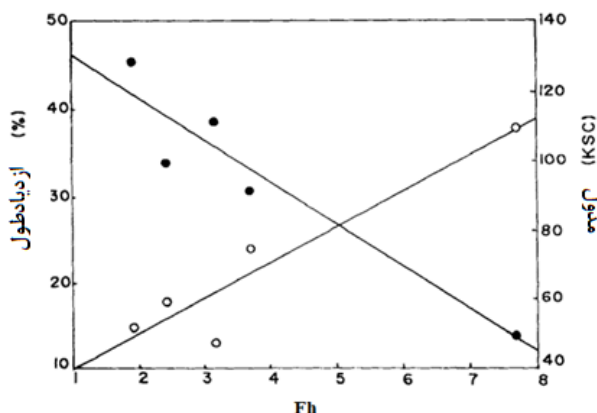
۴- اثر توزیع نوع عاملیت HTPB بر خواص مکانیکی کامپوزیت پیرانرژی بر پایه آن

فام^۲ و همکارانش [۱۸] درباره توزیع نوع عاملیت با مطالعات جامع درباره خصوصیات پلیمرهای HTPB سه نوع عاملیت با پیروی از

4- Geraniol or G

1- DMTA
2- Pham
3- Functionality Type Distribution (FTD)

افزایش وزن مولکولی افزایش می‌یابد. با گسترش مشاهدات در حال حاضر، می‌توان نتیجه گرفت که یک ارتباط خوبی بین جزء وزن مولکولی بالا و خواص مکانیکی پلیمرهای پخت شده مورد انتظار است. مشاهدات حاضر توسط نمودار Fh در برابر ازدیاد طول و مدول رزین‌های پخت شده، که در شکل (۷) نشان داده شده است، تأیید می‌شود [۱۶].



شکل ۷- نمودار Fh در برابر (o) ازدیاد طول؛ (•) مدول برای کامپوزیت پُرانرژی بر پایه HTPB $[NCO]/[OH] = 0.75$ و 0.80 (بارجامد) [۱۶].

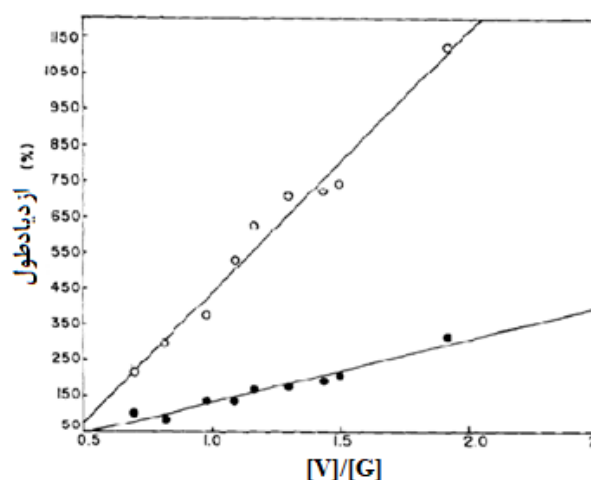
با توجه به شکل (۷) می‌توان دریافت که ازدیاد طول و مدول کامپوزیت پُرانرژی (سامانه بایندر) به‌دست آمده توسط پلیمرهای HTPB پخت شده، با کاهش در جزءهای وزن مولکولی بالا، افزایش می‌یابد [۱۶].

۶- اثر وزن مولکولی متوسط عددی HTPB بر خواص مکانیکی کامپوزیت پُرانرژی بر پایه آن

اثر وزن مولکولی متوسط عددی (\bar{M}_n) HTPB بر خواص مکانیکی پیش‌پلیمرهایی که با واکنش پخت تک مرحله‌ای (\bar{M}_n) حدود g/mol $(8000 - 10000)$ با 4.4 -دی‌فنیل‌متان‌دی‌ایزوسیانات‌تهیه می‌شوند، مانند استحکام کششی، مدول، ازدیاد طول نهایی و سختی بررسی می‌شود. داده‌هایی در مورد ساختار HTPB حاصل از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد توسط کندن و ریچاردسون مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۸) اثر \bar{M}_n بر خواص مکانیکی الاستومرهای تهیه شده با واکنش HTPB و MDI را نشان می‌دهد، که نتایج آن در جدول (۳) آورده شده است [۱۴].

با توجه به شکل (۸ - الف) و جدول (۳) استحکام کششی الاستومر HTPB تک‌مرحله‌ای با افزایش \bar{M}_n HTPB کاهش می‌یابد، و این پدیده بیشتر در پایین \bar{M}_n حدود g/mol 3000 اتفاق می‌افتد. مدول 100% ؛

می‌گردد. از آنجایی که، نوع V موجب بالا رفتن اتصالات یورتانی با یک پیوند یگانه در اتم کربن α $(\sim CH-CH_2-COO-NH-Ar)$ ، و نوع H موجب بالا رفتن اتصالات یورتانی با یک پیوند دوگانه در اتم کربن α $(\sim CH=CH-COO-NH-Ar)$ می‌شود. از این رو، از عاملیت نوع V انتظار می‌رود که در افزایش ازدیاد طول نقش داشته باشد. بنابراین، اثر خالص انواع مختلف عاملیت باعث افزایش ازدیاد طول و کاهش استحکام کششی (TS) می‌شود، زیرا نسبت غلظت نوع وینیلی V به نوع G افزایش می‌یابد، که این واقعیت توسط نمودار ازدیاد طول در برابر نسبت $[V]/[G]$ در شکل (۶) نشان داده شده است. خطی بودن عالی نمودار با یک ضریب همبستگی 0.99 تأثیر توزیع نوع عاملیت (FTD) بر خواص را نشان می‌دهد [۱۶].



شکل ۶- نمودار $[V]/[G]$ در برابر درصد ازدیاد طول: (o) $[NCO]/[OH] = 0.8$ ؛ (•) $[NCO]/[OH] = 0.75$ [۱۶].

با توجه به شکل (۶) ازدیاد طول بایندرها به‌دست آمده توسط رزین‌های HTPB پخت شده با افزایش در نسبت مولی هیدروکسیل‌های نوع V و G، افزایش می‌یابد [۱۶].

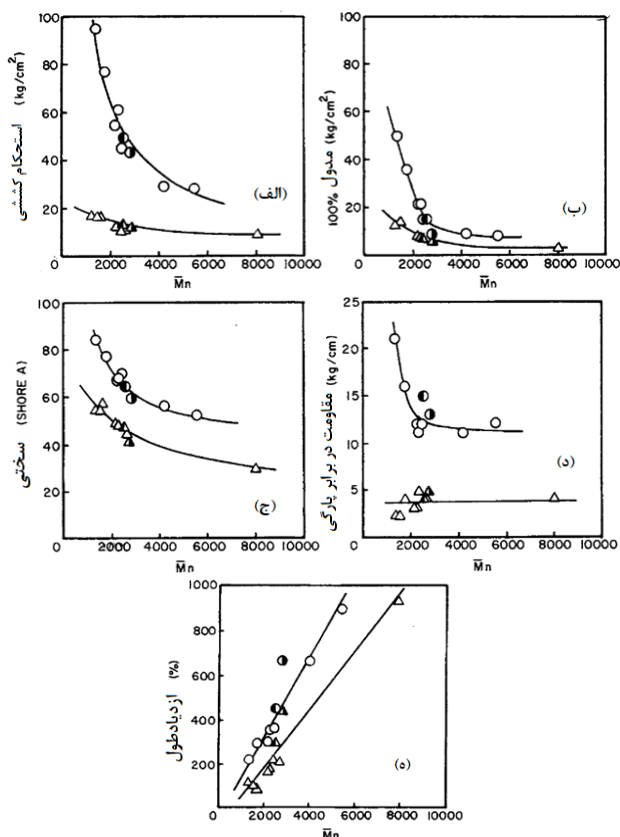
۵- اثر جزء وزن مولکولی بالا HTPB بر خواص مکانیکی کامپوزیت پُرانرژی بر پایه آن

پیش‌پلیمر HTPB تولید شده به روش رادیکال آزاد دارای یک توزیع دو قله‌ای در وزن مولکولی است، یا به عبارت دیگر پیش‌پلیمر HTPB شامل مخلوط مجزا از اجزای با وزن مولکولی بالا و پایین است، که کسری از جزء با وزن مولکولی بالا در پیش‌پلیمر HTPB به‌عنوان جزء وزن مولکولی بالا مشخص می‌شود [۱۸]. مطالعات نشان داد که برای پلیمرهای HTPB، تهیه شده توسط آغازگر H_2O_2 ، عاملیت پلیمر با

2- Fh
3- MDI
4- Condon
5- Richardson

1- Fraction High Molecular Weight or Fh

بهینه با بار جامد بالا با گرانیوی پایین، نیاز به درک غلظت ریزساختار بایندر یعنی پیش‌پلیمر وجود دارد [۱۹].



شکل ۸- اثر وزن مولکولی متوسط عددی HTPB بر خواص مکانیکی الاستومرهای تهیه شده با روش تک‌مرحله‌ای: (▲, △, ○) الاستومرهای تهیه شده با روش تک‌مرحله‌ای، $r = 1$ ؛ (●, ○, ○) الاستومرهای تک‌مرحله‌ای تقویت شده با زنجیر کوتاه دی‌ال (N,N)-بیس (۲-هیدروکسیل پروپیل) آنیلین (HPA)، $HPA/HTPB = 1/0$ ، $r = 1$ ؛ (▲, ●) HTPB گرید R-45HT (۲-هیدروکسیل پروپیل) آنیلین (HPA)، $HPA/HTPB = 1/0$ ، $r = 1$ ؛ (▲, ●) HTPB گرید R-45M عامل ولکانیزه کننده: ۴،۴-دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات؛ کاتالیست: DBTDL [۱۴].

تعیین کمی ریزساختار HTPB (دارای سه گرید مختلف) توسط آنالیز qNMR و اثر آن بر خواص مکانیکی HTPB با استفاده از روش‌های مرسوم هم‌چون آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA)، GPC و غیره انجام می‌شود. مقدار کمی اجزای تشکیل دهنده این سه گرید HTPB کاملاً یکسان است. از داده‌های طیف NMR مشخص شد که HTPB (گرید ۲) و HTPB (گرید ۳) مقدار بالاتری از غلظت سیس و ترانس و مقدار کمتری از غلظت وینیل در مقایسه با HTPB (گرید ۱) دارند. نسبت سیس، ترانس و وینیل مطابق با ناحیه پیک در پیک مشخصه NMR ارزیابی می‌گردد. داده‌های GPC در جدول (۴) آورده شده است [۲۰].

سختی و مقاومت در برابر پارگی به ترتیب در شکل‌های (۸-ب تا د) با افزایش \bar{M}_n با روشی مشابه استحکام کششی، کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، ازدیاد طول نهایی الاستومرهای تک‌مرحله‌ای شکل (۸-ه) با افزایش \bar{M}_n HTPB به صورت خطی افزایش می‌یابد. بنابراین استحکام کششی، مدول، مقاومت در برابر پارگی و سختی با افزایش وزن مولکولی HTPB کاهش می‌یابد و این پدیده در HTPB با وزن مولکولی پایین (Fh) قابل توجه است [۱۰ و ۱۴].

جدول ۳- خواص مکانیکی الاستومرهای تهیه شده با واکنش HTPB و MDI توسط روش تک‌مرحله‌ای a [۱۴].

HTPB mol.wt	استحکام کششی kg/cm ²	ازدیاد طول %	مدول، kg/cm ² (۱۰۰٪)	مقاومت در برابر پارگی kg/cm ²		Shore D	Shore A
				پارگی	پارگی		
۱۳۵۰	۱۶	۱۲۰	۱۲	۲	۵۴	۱۷	
۱۵۳۰	۱۶	۱۰۰	۱۴	۲	۵۴	۱۷	
۲۲۲۰	۱۲	۱۶۰	۹	۳	۴۹	۱۳	
۲۳۱۰	۱۰	۱۷۰	۸	۳	۴۸	۱۳	
۲۴۶۰	۱۰	۲۲۰	۷	۵	۴۷	۱۲	
۲۵۵۰ ^b	۱۳	۲۹۰	۷	۴	۴۷	۱۳	
۲۸۱۰ ^c	۱۲	۴۳۰	۶	۵	۴۱	۱۱	
۸۰۴۰	۹	۹۲۰	۳	۴	۲۹	۸	

a HTPB = مایع؛ MDI = ۴،۴-دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات. $r = 1$ ؛ فرآیند پخت، ۶۰ min در ۱۲۰°C؛ کاتالیست DBTDL (۰/۰۵phr).

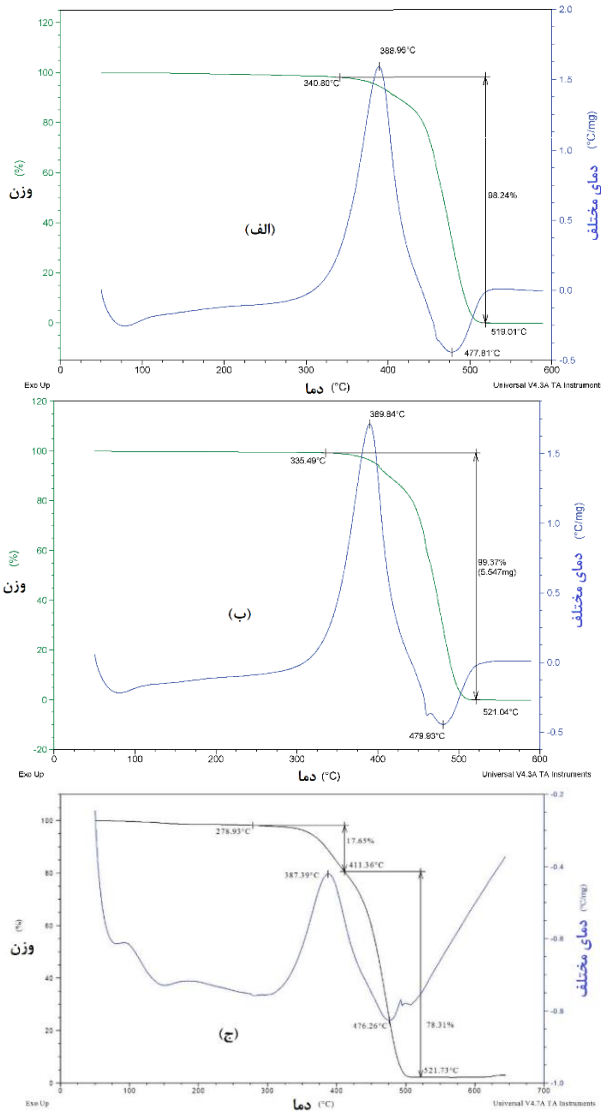
b HTPB = گرید R-45HT از شرکت شیمیایی ARCO.

c HTPB = گرید R-45HT از شرکت شیمیایی ARCO.

۷- اثر غلظت ریزساختارهای (سیس، ترانس و وینیل) HTPB بر خواص مکانیکی کامپوزیت پزانرژی بر پایه آن

خواص مکانیکی سامانه بایندر بر پایه HTPB به شدت به غلظت ریزساختار آن بستگی دارد. ریزساختار HTPB شامل سه پیکربندی اصلی سیس، ترانس^۲ و وینیل^۱ است، که مقادیر این پیکربندی‌ها در ساختار زنجیر پلیمر خواص محصولات نهایی کامپوزیت پزانرژی را تعیین می‌کنند. بنابراین، کنترل و تعیین نسبت‌های سیس، ترانس و وینیل در HTPB بسیار مهم است [۱۹ و ۲۰]. غلظت ریزساختارهای HTPB به روش تهیه پیش‌پلیمر HTPB بستگی دارد. HTPB به‌دست آمده از رادیکال آزاد دارای مقادیر وینیل کمتری یعنی حدود ۲۰٪ است، در حالی که در پلیمریزاسیون آنیونی، با استفاده از یک حلال قطبی می‌تواند حدود ۹۲٪ باشد. برای به‌دست آوردن خواص مکانیکی

1- Cis
2- Trans
3- Vinyl



شکل ۹- (الف): داده‌های STA HTPB (گرید ۱)، (ب): داده‌های STA HTPB (گرید ۲)، (ج): داده‌های STA HTPB (گرید ۳) [۲۰].

۸- نتیجه‌گیری

با بررسی ریزساختار پیش‌پلیمر HTPB با استفاده از روش‌های مختلفی مانند GPC، STA، و NMR و غیره، و درک اثر پارامترهای ریزساختاری HTPB بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پرانرژی جامد بر پایه HTPB، می‌توان به خواص مکانیکی بهینه با بار جامد بالا دارای گرانروی پایین دست یافت. بدین ترتیب، می‌توان اثر پارامترهای ریزساختاری HTPB بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پرانرژی جامد مرکب بر پایه آن را به صورت جدول زیر بیان کرد:

داده‌های GPC جدول (۴) نشان می‌دهد که HTPB (گرید ۲) ناحیه پیک و وزن مولکولی پایین‌تری دارد. توزیع وزن مولکولی HTPB (گرید ۲) نیز در مقایسه با HTPB (گرید ۱) و HTPB (گرید ۳) باریک‌تر است. بنابراین، HTPB (گرید ۲) دارای توزیع وزن مولکولی کمتری نسبت به HTPB (گرید ۱) و HTPB (گرید ۳) است، در نتیجه پایدارتر خواهد بود [۲۰].

جدول ۴- خواص پلیمری تعیین شده توسط کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC) [۲۰].

شماره	خواص	گرید ۱ HTPB	گرید ۲ HTPB	گرید ۳ HTPB
۱	ناحیه پیک (g/mol)	۵۶۵۰	۴۱۵۶	۴۲۳۵
۲	$(g/mol)_n \bar{M}$	۵۸۸۱	۵۵۵۴	۵۱۵۰
۳	$(kg/mol)_w \bar{M}$	۱۷۰۹۴	۱۳۵۰۸	۱۳۷۳۶
۴	پیک وزن مولکولی (kg/mol)	۷۸۷۸	۷۲۲۳	۱۰۰۵۷
۵	MWD (توزیع وزن مولکولی PDI)	۲/۹۱	۲/۴۳	۲/۶۷

شکل (۹- الف، ب و ج) گرمانگار (ترموگرام) TG، DTA، STA) رزین HTPB مختلف را نشان می‌دهد که در $20^\circ C/min$ تا $600^\circ C$ حرارت داده می‌شود، همان‌طور که چن (Chen) و بریل (Brill) و دیو (Du) و همکارانشان اشاره کردند، HTPB دو مرحله مهم افت وزن با جداسازی نامشخص را نشان می‌دهند. در این نرخ گرمایش، مرحله اول مقدار بسیار کوچک‌تر افت وزن و حداکثر نرخ افت وزن را نسبت به مرحله دوم نشان می‌دهد. کل نمونه قبل از اینکه دما به $519^\circ C$ برسد، مصرف می‌شود. مرحله اول اصولاً گسست پلیمری، حلقه‌ای شدن و اتصال عرضی، و مرحله دوم اصولاً تجزیه محصولات حلقه‌ای شده، با نرخ افزایش تجزیه با دما است. از داده‌های حرارتی (DTA) در شکل (۳) می‌توان دریافت که HTPB (گرید ۲) پایداری بیشتر و دماهای تجزیه بالاتری را نسبت به HTPB (گرید ۱) و HTPB (گرید ۳) نشان می‌دهد، که این نتیجه توسط GPC تأیید می‌شود. بنابراین، HTPB (گرید ۲) با غلظت ریزساختار سیس و ترانس بالاتر و توزیع وزن مولکولی پایین یعنی شاخص پراکندگی پایین به‌عنوان یک پیش‌پلیمر برای یک کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب در مقایسه با HTPB (گرید ۱) و HTPB (گرید ۳) به نسبت برتر است [۲۰].

مکانیکی پیش‌پلیمر HTPB به شدت به غلظت ریزساختارهای سیس، ترانس و وینیل آن وابسته است. بنابراین کنترل و تعیین نسبت‌های سیس، ترانس و وینیل در ساختار زنجیر پلیمر HTPB بسیار مهم است، و خواص نهایی کامپوزیت پُرانرژی را تعیین می‌کند.

در مورد میزان سهولت تغییر هر یک از پارامترهای ریزساختاری HTPB به منظور دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب، می‌توان بیان نمود که پارامتر وزن مولکولی متوسط عددی نسبت به پارامترهای مقدار و نوع عاملیت، غلظت ریزساختارهای سیس، ترانس و وینیل به راحتی قابل تغییر است، زیرا تغییر مقدار و نوع عاملیت پیش‌پلیمر HTPB نیاز به واکنش جدید با یک الکل چند عاملی است، و غلظت ریزساختارهای سیس، ترانس و وینیل به روش تهیه پیش‌پلیمر بستگی دارد. به همین دلیل می‌توان به این نتیجه رسید که تغییر وزن مولکولی متوسط عددی نسبت به دیگر پارامترهای ریزساختاری پیش‌پلیمر HTPB آسان‌تر است.

خواص مکانیکی	ازدیاد طول	استحکام کششی	مدول سختی	وزن مولکولی (\bar{M}_n)	جزء وزن مولکولی بالا	مقدار OH	توزیع عاملیت	توزیع نوع عاملیت	غلظت سیس و ترانس
	مستقیم	معکوس	معکوس	-	مستقیم	-	مستقیم	مستقیم	مستقیم
	معکوس	مستقیم	مستقیم	-	مستقیم	مستقیم	معکوس	مستقیم	مستقیم
	معکوس	معکوس	معکوس	-	مستقیم	مستقیم	مستقیم	-	-
	معکوس	معکوس	معکوس	-	مستقیم	مستقیم	معکوس	مستقیم	مستقیم

نینان (Ninan) و همکارانش [۱۵] بر اساس آزمایش‌های انجام شده به این نتیجه رسیدند که در بین پارامترهای ریزساختاری HTPB، مهم‌ترین پارامتر تأثیرگذار بر خواص مکانیکی کامپوزیت پُرانرژی بر پایه HTPB، مقدار و توزیع نوع عاملیت است. در ضمن در سال ۲۰۱۲ نوید احمد (Navida Ahmad) و همکارانش [۱۹ و ۲۰] با بررسی‌های فراوان به این نتیجه رسیدند که خواص

مراجع

- Gopala Krishnan, P. S.; Ayyaswamy, K.; Nayak, S. K. "Hydroxy Terminated Polybutadiene: Chemical Modifications and Applications"; J. Macromole. Sci, Part A. 2013, 50, 128-138.
- وزیری، سید عباس؛ محمدی، علی "تأثیر اندازه ذرات جامد بر خواص مکانیکی و سرعت سوزش پشسترانه جامد مرکب HTPB/AP/AL"; فصلنامه پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، سال سوم، شماره ۱، صفحه ۱۹، ۱۳۹۷.
- Gao, X.; Zhao, T.; Luo, G.; Zheng, B.; Huang, H.; Chai, Y.; Han, X. "A Novel Form-stable Paraffin-based Hydroxyl-terminated Polybutadiene Binder Containing Microencapsulated Paraffin Wax"; J. Therm. Anal. Calorim. 2019, 135, 2125-2136.
- دهنوی، محمدعلی؛ وجدی، محمدرضا "بررسی پارامترهای مؤثر بر کپولت پیش‌ساختارهای جامد مرکب بر پایه HTPB"; فصلنامه تحقیق و توسعه مواد پُرانرژی، سال دهم، شماره ۳، صفحه ۵۳-۴۱، ۱۳۹۳.
- کبریت‌چی، عباس؛ قانع قره باغ، میلاد "پلیمرهای پُرانرژی در کامپوزیت پُرانرژی: رزین پلی‌بوتادین با انتهای هیدروکسیل پُرانرژی (EHTPB) آزیدی و متصل به فلز"; فصلنامه پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، سال دوم، شماره ۴، صفحه ۱۵، ۱۳۹۶.
- Sikder, B. K.; Jana T. "Effect of Solvent and Functionality on the Physical Properties of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB)-Based Polyurethane"; ACS Omega. 2018, 3, 3004-3013.
- Vilar, W. D.; Menezes S. M. C.; Seidl, P. R. "Characterization of Hydroxyl-terminated Polybutadiene"; Polym. Bull. 1997, 38, 311-318.
- کبریت‌چی، عباس، تقی‌نژاد، محمدتقی "مروری کوتاه بر اثر پارامترهای مواد بر عمر کاربری پیش‌ساختار جامد کامپوزیتی بر پایه پلی‌بوتادی ان با گروه هیدروکسیل انتهای"; فصلنامه سپارش، سال هشتم، شماره ۲۸، صفحه ۶۸-۵۷، ۱۳۹۷.
- Odian, G.; "Principles of polymerization"; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.
- Nair, C. R.; Bhaskar, J. U.; Ninan, K. "Polyurethanes from Hydroxyl Terminated Polybutadiene: Effect of Hydroxyl Value on Crosslinking and Mechanical Properties"; J. Polym. Mater. 2013, 30, 363.
- Manjari, R.; Joseph, V. C.; Pandureng, L. P.; Sriram, T. "Structure-property Relationship of HTPB-based Propellants. I. Effect of Hydroxyl Value of HTPB Resin"; J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48, 271-278.
- Manjari, R.; Pandureng, L. P.; Somasundaran, U. I.; Sriram, T. "Structure-property Relationship of HTPB-based Propellants. III. Optimization Trials with Varying Levels of Diol-triol Contents"; J. Appl. Polym. Sci. 1994, 51, 435-442.
- Manjari, R.; Somasundaran, U. I.; 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.
- Ono, K.; Shimada, H.; Nishimura, T.; Yamashita, S.; Okamoto, H.; Minoura, Y. "Effects of Number-average Molecular Weight of Liquid Hydroxyl-terminated Polybutadiene on Physical Properties of the Elastomer"; J. Appl. Polym. Sci. 1997, 21, 3223-3235.
- Ninan, K. V.; Balagangadharan, K. B.; Catherine, K. B. "Studies on the Functionality Distribution of Hydroxyl-terminated Polybutadiene and Correlation with Mechanical Properties"; Polymer. 1991, 32, 628-635.

- [16] Ramarao, M.; Scarish, K. J.; Ravindran, P. V.; Chandrasekharan, G.; Alwan, S.; Sastri, K. S. "Correlation of Binder Mechanical Properties with Functionality Type and Molecular Weight Distribution for Hydroxyl-terminated Polybutadienes: 13C-NMR and SEC Studies"; J. Appl. Polym. Sci. 1993, 49, 435-444.
- [17] 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.
- [18] Sekkar, V.; Alex, A. S.; Kumar, V.; Bandyopadhyay, G. G. "Pot Life Extension of Hydroxyl Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Binder System by Tailoring the Binder Polymer Microstructure"; J. Macromol. Sci, Part A. 2017, 54, 171-175.
- [19] Ahmad, N.; Amir, S.; Naheed, R.; Baig, Z. I.; Rizvi, M.U. H.; "Microstructure Study of Propellant Binder, in Advanced Materials Research"; Trans. Tech. Publ. 2012, 570, 37-42.
- [20] Dey, A.; Sikder A. K.; Athar J. "Micro-Structural Effect on Hydroxy Terminated Poly Butadiene (HTPB) Prepolymer and HTPB Based Composite Propellant"; J. Macromol. Nanotech. Nanomed. 2017, 1, 1-7.