

Effect of Process Parameters on Pot Life of Solid Propellant Composite Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene: A Short Review

Abbas Kebritchi* and Hadi Mohamad Taghi Nejad

Chemical Engineering Group (Science and Technology Center of Moossem), Technical Department, Imam Hossein Comprehensive University, Postal Code: 1698715461, Tehran, Iran

Received: 21 June 2017, Accepted: 21 November 2017

Abstract

Effect of process parameters on pot life of composite solid propellant based on hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) is an important issue in the production of medium and large scale grains. In this article, the prolonging of pot life of composite solid propellant based on HTPB was studied through process control of parameters such as: mixing temperature, casting temperature, NCO/OH ratio (r), mixing speed and time, presence of micro or nano-sized aluminum and ammonium perchlorate (AP) and feeding sequence of solid loading. In literature, it is reported that increases in casting temperature result in curing progress and subsequently increases the slurry viscosity. Therefore, it is preferred to increase the pot life by reducing the casting temperature in adjusting the curing process. The curing rate is increased by increasing the NCO/OH ratio, which can be attributed to the growth of molecular weight, branching and more crosslinking of the polymer chain. It is reported that viscosity build up is transformed from linear plot to exponential, when $(\mu\text{AP}_f:\mu\text{AP}_c)$ ratio is exceeded than 1:4. Moreover, by acquiring a 1:2 ratio of $(\mu\text{AP}_f:\mu\text{AP}_c)$, viscosity is increased which makes casting difficult. By studying the increases in feeding rate it is shown that the pot life is mainly determined by feeding rate of $(\text{Al}+2\text{AP}_c+2\text{AP}_f)$ for $(\mu\text{AP}_f:\mu\text{AP}_c)$ ratio of 1:2 and 1:3 and to feeding rate of $(\text{AP}_c+\text{AP}_f+\text{AP}_c+\text{AP}_f+2\text{Al})$ for $(\mu\text{AP}_f:\mu\text{AP}_c)$ ratio of 1:4.

Key Words

casting temperature,
NCO/OH ratio,
mixing speed,
solid loading,
pot life

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.kebritchi@ippi.ac.ir

مروری کوتاه بر اثر پارامترهای فرایند بر عمر کاربری پیشرانه جامد کامپوزیتی برپایه پلی بوتادی ان منتهی به گروه هیدروکسیل

عباس کبریت چی*، هادی محمد تقی نژاد

تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

(مرکز علم و فناوری موسم)، کد پستی: ۱۶۹۸۷۱۵۴۶۱

دریافت: ۱۳۹۶/۳/۳۱، پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۱۳

اثر پارامترهای فرایند بر عمر کاربری پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی برپایه پلی بوتادی ان منتهی به هیدروکسیل (HTPB) برای تولید دانه‌های متوسط و بزرگ حائز اهمیت است. در این مقاله، مروری کوتاه بر افزایش عمر کاربری پیشرانه جامد کامپوزیتی برپایه HTPB، از راه کنترل پارامترهای فرایند نظیر دمای اختلاط و ریخته‌گری، نسبت عامل پخت (نسبت NCO/OH یا r)، سرعت برش همزن و مدت زمان هم‌زدن، به‌کارگیری نانو و میکروذرات آلومینیم و آمونیوم پرکلرات (AP) در دوغاب پیشرانه جامد کامپوزیتی و ترتیب افزودن بار جامد انجام شده است. مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهند، افزایش دمای ریخته‌گری به سبب افزایش میزان پخت، گرانیروی را افزایش می‌دهد. بنابراین کاهش دمای ریخته‌گری، با کنترل فرایند پخت، عمر کاربری را افزایش می‌دهد. با افزایش نسبت r ، سرعت واکنش پخت افزایش می‌یابد که به ازدیاد وزن مولکولی، شاخه‌ای شدن و ایجاد شبکه اتصالات عرضی پلیمر نسبت داده شده است. در مطالعه دیگری گزارش شده است، زمانی که نسبت میکرو AP ریز به میکرو AP درشت ($\mu\text{AP}_f:\mu\text{AP}_c$) از ۱:۴ می‌گذرد، افزایش گرانیروی از حالت خطی به‌نمایی تبدیل می‌شود. همچنین، زمانی که ($\mu\text{AP}_c:\mu\text{AP}_f$) به ۱:۲ می‌رسد، گرانیروی به‌حدی افزایش می‌یابد که ریخته‌گری دچار مشکل می‌شود. نتایج کارهای پژوهشی درباره اثر ترتیب افزودن ذرات جامد نیز بیان می‌دارد که برای نسبت اندازه ذرات ($\mu\text{AP}_f:\mu\text{AP}_c$) ۱:۲ و ۱:۳، ترتیب افزودن ذرات جامد به‌شکل $\text{Al}+2\text{AP}_c+2\text{AP}_f$ و برای نسبت اندازه ذرات ($\mu\text{AP}_f:\mu\text{AP}_c$) ۱:۴ به‌شکل $2\text{Al}+\text{AP}_f+\text{AP}_c+\text{AP}_c+\text{AP}_f$ بیشترین عمر کاربری را دارد.

بسیارش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال هشتم، شماره ۲،
صفحه ۶۲-۵۲، ۱۳۹۷
ISSN: 2252-0449

چکیده



عباس کبریت چی



هادی محمد تقی نژاد

واژگان کلیدی

دمای ریخته‌گری،
نسبت NCO/OH،
سرعت اختلاط،
بارگذاری جامد،
عمر کاربری

مقدمه

پیشرانه جامد کامپوزیتی برپایه پلی‌بوتادی‌ان منتهی به هیدروکسیل (HTPB) شامل سامانه پیونده پلیمری، مواد افزودنی، پودر آلومینیم (Al) به‌عنوان سوخت فلزی و پودر آمونیوم پرکلرات (AP) به‌عنوان اکسنده، به‌طور گسترده در راکت‌های پیشرانه جامد کامپوزیتی به‌کار می‌روند [۱]. فرایند اختلاط پیشرانه در دو مرحله انجام می‌شود. در فاز پیش‌اختلاط تمام مواد تشکیل‌دهنده، به‌جز عامل پخت، در زمان مشخص مخلوط می‌شوند. در مرحله دوم که مرحله پایانی است، عامل پخت اضافه می‌شود. از آنجا که واکنش پخت پس از اضافه‌کردن عامل پخت به دوغاب پیشرانه آغاز می‌شود، زمان بهینه فرایند ریخته‌گری پس از افزودن عامل پخت محدود می‌شود [۲،۳]. دوغاب پیشرانه جامد کامپوزیتی برپایه HTPB باید در پایان اختلاط گرانروی مناسبی داشته باشد تا ریخته‌گری به‌آسانی انجام گیرد. به‌عبارت دیگر، مدت زمان موجود برای ریخته‌گری پیشرانه پس از اضافه‌کردن عامل پخت را عمر کاربری (pot life) گویند. عمر کاربری طولانی برای سامانه پیونده HTPB به‌منظور سهولت فرایندپذیری و تولید دانه بی‌نقص ضروری است [۴].

از اهداف این مطالعه بررسی پارامترهای سینتیکی و رئولوژیکی دوغاب پیشرانه با استفاده از آزمون افزایش گرانروی در طول واکنش پخت است. دوغاب پیشرانه، اگر چه در دمای زیاد دارای گرانروی اولیه کمی است، اما با افزایش زمان پخت، گرانروی به‌سرعت افزایش می‌یابد [۵]. افزایش گرانروی به‌دلیل واکنش پخت و ایجاد اتصالات عرضی در دوغاب پیشرانه است. نقش دما در واکنش پخت برجسته است و با 10°C افزایش دما سرعت واکنش پخت تقریباً دو برابر می‌شود. نگه‌داری دوغاب در دمای زیاد، باعث پخت سریع و کاهش سرعت ریخته‌گری و عمر کاربری می‌شود [۵]. روند افزایش گرانروی در واکنش پلیمرشدن بدون کاتالیزگر HTPB و تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) در دمای 25°C و مقادیر متفاوت مطالعه شده است [۴]. Muthiah و همکاران، نقش سرعت تیغه همزن و زمان چرخه هم‌زدن را در دمای ثابت بررسی کردند. افزایش زمان اختلاط موجب کاهش گرانروی با توجه به چسبندگی بهتر پیونده-پرکننده می‌شود. همچنین، با افزایش عمل برش همزن، گرانروی با کاهش اندازه ذرات AP افزایش می‌یابد [۶،۷]. هرچند گزارش‌های زیادی درباره گرانروی مخلوط پیشرانه جامد کامپوزیتی برپایه HTPB وجود دارد، اما روش‌های افزایش دما و اندازه ذرات AP برای کاهش گرانروی دوغاب پیشرانه بسیار حائز اهمیت هستند. در مطالعه Dhawan و همکاران، نقش پارامترهای فرایند مانند مواد افزودنی و تشکیل‌دهنده جامد، زمان و

دمای پیش‌اختلاط و اختلاط نهایی و تغییر در AP درشت به ریز در گرانروی دوغاب پیشرانه بررسی شده است. در این مطالعه، اثر چهار پارامتر دما، نسبت NCO/OH، سرعت برش همزن و مدت زمان هم‌زدن و نیز نانو و میکروذرات Al و AP بر عمر کاربری پیشرانه جامد کامپوزیتی برپایه HTPB مطالعه شده است [۸].

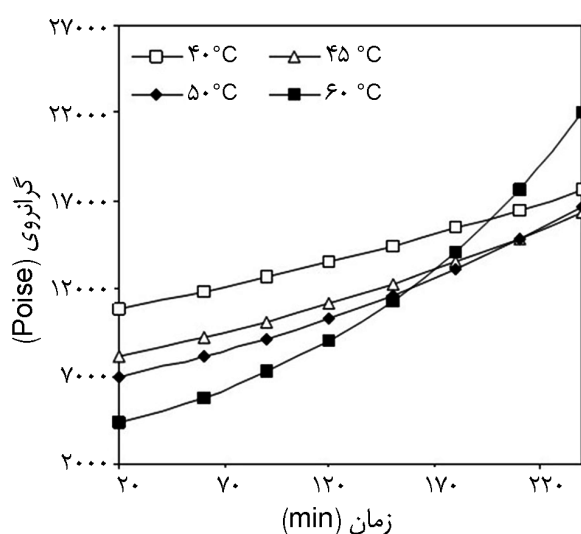
اثر پارامترهای فرایند بر عمر کاربری پیشرانه جامد کامپوزیتی برپایه HTPB

اثر دما

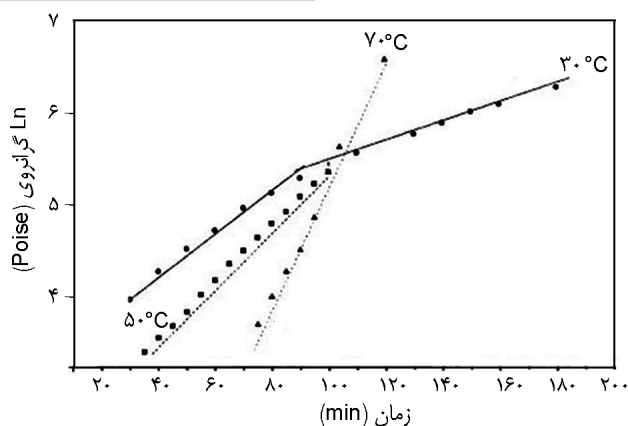
در این مطالعه خواص رئولوژیکی و جریان‌پذیری پیشرانه جامد کامپوزیتی برپایه HTPB با مقدار بارگذاری ۸۶٪ و عامل پخت TDI بررسی شده است. گرانروی دوغاب پیشرانه در محدوده دمایی 40°C – 60°C در زمان‌های متفاوت تا ۵ h پس از پایان اختلاط (EOM) اندازه‌گیری شده است. افزون بر این، شاخص‌های شبه‌پلاستیک و گرانروی نیز تجزیه و تحلیل شده‌اند. گرانروی نمونه دوغاب پیشرانه پس از افزودن عامل پخت TDI در دماهای 40°C ، 45°C و 50°C هر یک در حمام آب گرم به‌طور جداگانه اندازه‌گیری شده است. اندازه‌گیری گرانروی دوغاب با گرانروی‌سنج بروکفیلد با تیغه T-E انجام یافت [۵].

اثر دما بر واکنش پخت و شاخص شبه‌پلاستیک

تغییرات گرانروی به‌عنوان تابعی از زمان برای دوغاب پیشرانه در



شکل ۱- رفتار افزایش گرانروی دوغاب پیشرانه با گذشت زمان [۵].



شکل ۳- نمودار گرانیوی بر حسب زمان در دماهای مختلف برای سامانه HTPB-TDI [۱].

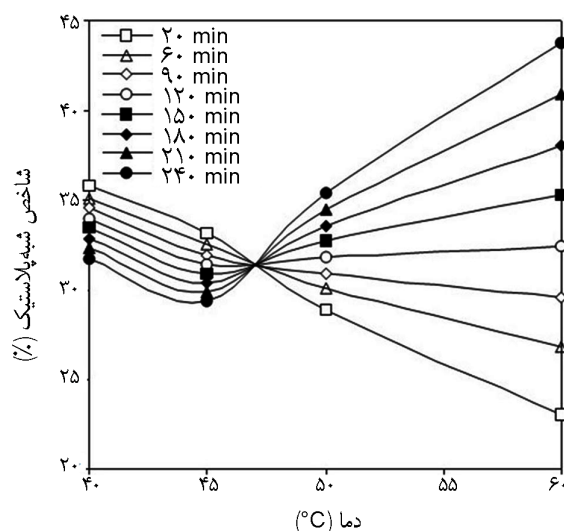
دی ایزوسیانات‌هایی مانند TDI، ایزوفورون دی ایزوسیانات (IPDI) و هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HMDI) با افزایش گرانیوی در طول واکنش پخت انجام می‌شود. با توجه به نمودارهای سینتیکی، واکنش پخت TDI و IPDI در دو مرحله و برای HMDI در یک مرحله انجام می‌شود. در نمودار رئوسینتیکی ثابت‌های سرعت برای دو مرحله K_1 و K_2 تعیین شده‌اند. افزایش دما موجب ادغام و یکی شدن دو مرحله در نمودار می‌شود. نمودارهای رئوسینتیکی در شکل ۳ آورده شده است [۱].

با توجه به این شکل، دو مرحله افزایش گرانیوی برای سامانه HTPB-TDI در دمای 30°C مشاهده می‌شود. اما در دمای 50°C و 70°C جدایی و شکست نمودار دیده نمی‌شود. در دماهای بیشتر، واکنش پذیری هردو ایزوسیانات افزایش می‌یابد. زیرا، واکنش پذیری متفاوت در دمای بیشتر کاهش می‌یابد و در نهایت مراحل یکی می‌شوند [۱].

اثر نسبت NCO/OH (γ)

روند افزایش گرانیوی در واکنش پلیمرشدن HTPB و TDI بدون کاتالیزگر در دمای 25°C و مقادیر نسبت NCO/OH (γ) متفاوت را Sekar و همکاران مطالعه کرده‌اند. جدایی همه مراحل در مقادیر r متفاوت، در شکل ۴ آورده شده است. با توجه به این شکل، با افزایش r مقادیر K_1 و K_2 افزایش می‌یابد. در مقادیر r کم، فعالیت شاخه‌ها و مقادیر K_1 و K_2 کاهش می‌یابند. همچنین می‌توان گفت، اثر r بر K_1 برجسته‌تر از K_2 است [۴].

با توجه به شکل ۴ با افزایش مقدار r ، K_1 و K_2 هر دو افزایش می‌یابند که این افزایش به دلیل ازدیاد شاخه‌ها و وزن سامانه پیونده پلیمری در اثر ایجاد اتصالات عرضی با مقادیر r است. مقادیر کم



شکل ۲- تغییرات شاخص شبه پلاستیک با دما در فواصل زمانی مختلف [۵].

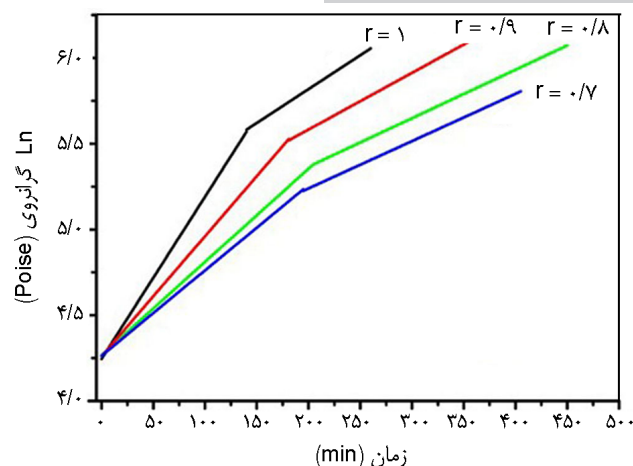
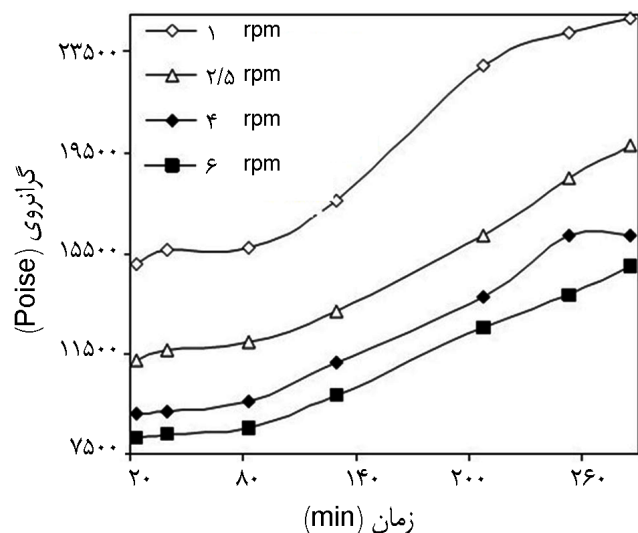
شکل ۱ آمده است. این شکل نشان می‌دهد، اگر چه دوغاب پیش‌رانه در دمای زیاد دارای گرانیوی اولیه کمی است، ولی با افزایش زمان پخت، گرانیوی به سرعت افزایش می‌یابد [۵].

شکل ۲ تغییرات شاخص شبه پلاستیک را با دما نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۲ شاخص شبه پلاستیک نمونه دوغاب، در تمام زمان‌ها تا دمای 47°C در حال کاهش است. شاخص شبه پلاستیک دوغاب برای زمان‌های کمتر از ۱۲۰ min پس از دمای 47°C رو به کاهش و برای زمان‌های بیش از ۱۲۰ min پس از دمای 47°C رو به افزایش می‌گذارد. همچنین، تمام منحنی‌ها از نقطه‌ای عبور می‌کنند که شاخص شبه پلاستیک در دمای 47°C ، 31% است. بنابراین می‌توان فرض کرد، حفظ دمای 47°C دوغاب، شاخص شبه پلاستیک سازگاری را به دست می‌دهد و ریخته‌گری در این دما به کیفیت بهتر دانه پیش‌رانه منجر می‌شود [۵].

با توجه به شکل ۲، شاخص شبه پلاستیک در دمای 40°C و 45°C با افزایش زمان کاهش می‌یابد. در حالی که در دمای 50°C و 60°C با افزایش زمان، شاخص شبه پلاستیک رو به افزایش است. این نتایج نشان می‌دهد، دوغاب پیش‌رانه در دمای کم دارای رفتار نیوتنی و در دمای زیاد رفتار غیر نیوتنی دارد. افزون بر این، شاخص گرانیوی دوغاب پیش‌رانه صرف نظر از دما با گذشت زمان نیز افزایش می‌یابد. این افزایش گرانیوی به دلیل واکنش پخت و ایجاد اتصالات عرضی در دوغاب پیش‌رانه است [۵].

اثر دما بر افزایش گرانیوی

در مطالعه دیگری Sekar نشان داد، پلیمرشدن توده HTPB و



شکل ۴- نمودار گرانیروی برحسب زمان در دمای 25°C و مقادیر مختلف r برای سامانه TDI-HTPB [۴].

شکل ۶- اثر زمان و سرعت برش بر گرانیروی دوغاب پیشرانه جامد کامپوزیتی در دمای 40°C [۵].

بر توازن نسبت ذرات درشت و ریز AP اثر می‌گذارد و موجب افزایش گرانیروی می‌شود. در شکل ۵ صرف‌نظر از سرعت اختلاط در طول فاز اولیه پخت، شاخص گرانیروی بیشتر یا کمتر ثابت باقی می‌ماند. اما با گذشت زمان، شاخص گرانیروی با ازدیاد سرعت مخلوط‌کردن افزایش می‌یابد [۶].

اثر سرعت همزن و مدت زمان هم‌زدن بر رفتار شبه پلاستیک

در مطالعه Mahanta و همکاران، گرانیروی نمونه دوغاب پیشرانه را پس از اضافه‌کردن عامل پخت TDI در دماهای 40°C ، 45°C و 50°C هر یک به‌طور جداگانه در حمام آب گرم با گرانیروی‌سنج بروکفیلد با تیغه T-E اندازه‌گیری کردند که به‌ترتیب در سرعت‌های برش ۱، ۲/۵، ۴ و ۶ rpm انجام شد [۵].

شکل ۶، دوغاب پیشرانه را در دمای 40°C نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با افزایش سرعت برش، گرانیروی ظاهری در زمان مشخص کاهش می‌یابد. این رفتار نشانگر ماهیت شبه‌پلاستیکی دوغاب پیشرانه است [۵].

اثر ذرات AI و AP

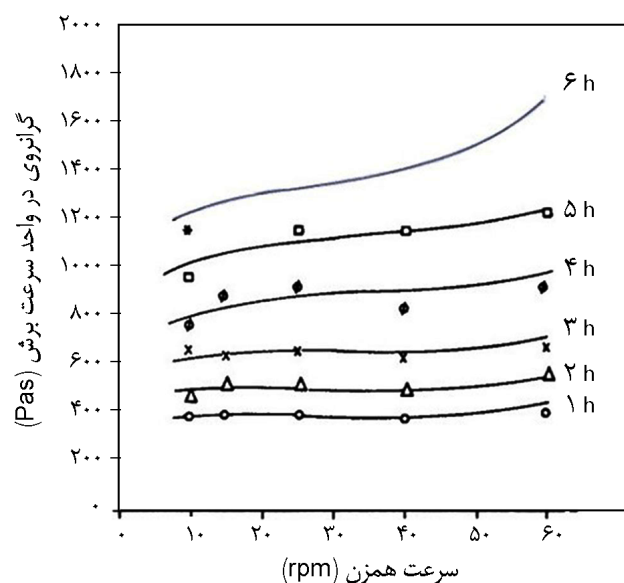
اثر اندازه ذرات AP با نسبت درشت به ریز

عوامل موثر بر عمر کاربری پیشرانه جامد کامپوزیتی بر پایه HTPB مانند اندازه ذرات AP، توزیع اکسند، نسبت بهینه اکسند درشت به ریز، مقدار AI و سطح بار جامد را Dhawan و همکاران گزارش داده‌اند [۷]. گرانیروی مخلوط پیشرانه جامد کامپوزیتی بر پایه HTPB با نرم‌کننده و افزودن عامل پخت در دماهای مختلف

نقطه شکست در مقادیر r کوچک، به‌سبب کاهش واکنش‌پذیری زیاد $p\text{-NCO}$ در مراحل ابتدایی واکنش است. مقادیر K_1/K_2 در $r=1$ به‌طور درخور توجهی بیش از مقادیر حاصل با کاتالیزگر است. این موضوع نشان می‌دهد، کاتالیزگر دی‌بوتیل قلع‌دی‌لورات (DBTDL) واکنش‌پذیری $o\text{-NCO}$ را بیشتر از $p\text{-NCO}$ افزایش می‌دهد [۴، ۹].

اثر سرعت برش همزن و مدت زمان هم‌زدن

در فرایند اختلاط سرعت ۲۵ rpm برای همزن در نبود عامل پخت تقریباً مناسب است. اما فراتر از آن می‌تواند باعث خردشدن ذرات AP شود. اختلاط بیشتر به شکستگی ذرات AP منجر می‌شود،



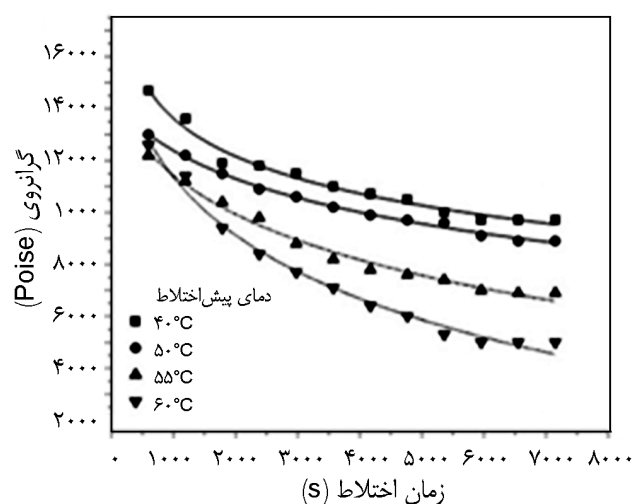
شکل ۵- نقش سرعت همزن بر گرانیروی در واحد سرعت برش [۶].

تحت تاثیر فاز مایع سامانه پیونده پلیمری پیشرانه قرار دارد، بلکه به محتوا و اندازه پرکننده‌های جامد بستگی دارد. گرانیوی دواغاب پیشرانه پیش مخلوط شده با افزایش زمان و دمای اختلاط کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار AP ریز، گرانیوی اولیه کاهش می‌یابد. اما با افزایش نسبت AP ریز به ۲۰٪ تا ۲۵٪ گرانیوی افزایش می‌یابد. نرم‌کننده به بارگذاری بیشتر با ذرات جامد کمک می‌کند و باعث کاهش گرانیوی می‌شود. ولی می‌تواند نتایج نامطلوبی بر خواص مکانیکی پیشرانه پخت شده داشته باشد. برای ریخته‌گری آسان دواغاب پیشرانه و محقق شدن دانه بی‌نقص، ضروری است که دواغاب پیشرانه گرانیوی کم و معقول داشته باشد [۷،۹]. در کار آزمایشگاهی این مطالعه، متوسط جرم مولکولی HTPB، ۲۸۰۰ g/mol، مقدار هیدروکسیل ۳۵، دی‌اکتیل آدیپات (DOA)

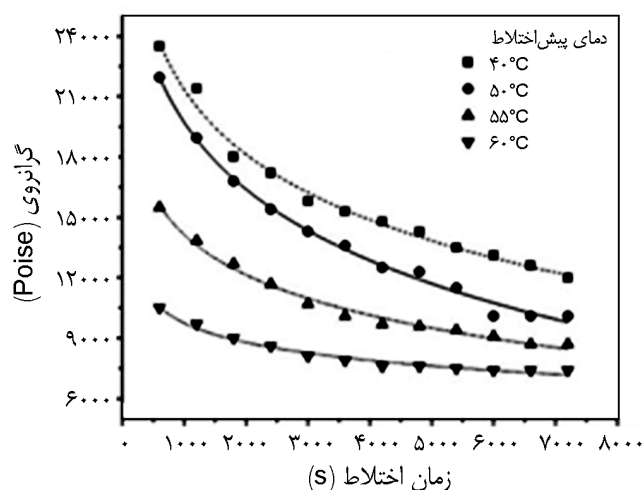
جدول ۱- مشخصات فرمول‌بندی پیشرانه جامد کامپوزیتی برپایه HTPB [۷].

مقدار (%wt)	اجزا
۱۰/۲۷	HTPB
۳	نرم‌کننده DOA
۱۸	Al
۶۸	AP درشت + AP ریز
۰/۷۳	TDI

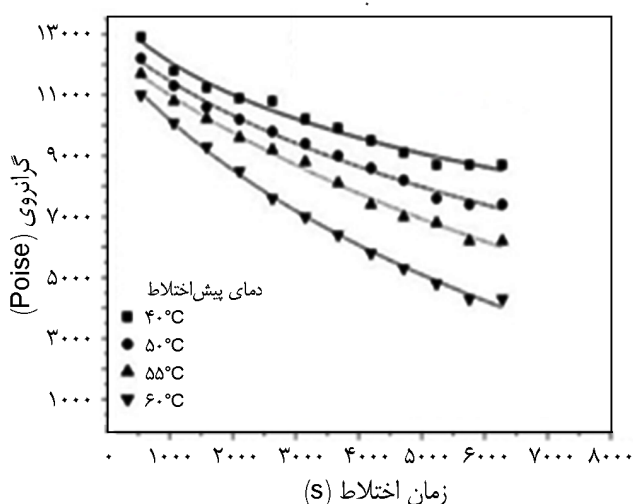
بررسی می‌شود. افزایش دما هرچند باعث کاهش گرانیوی در نبود عامل پخت می‌شود، اما وجود آن باعث ژل‌شدگی زودرس دواغاب پیشرانه جامد کامپوزیتی بر پایه HTPB می‌شود. گرانیوی، نه تنها



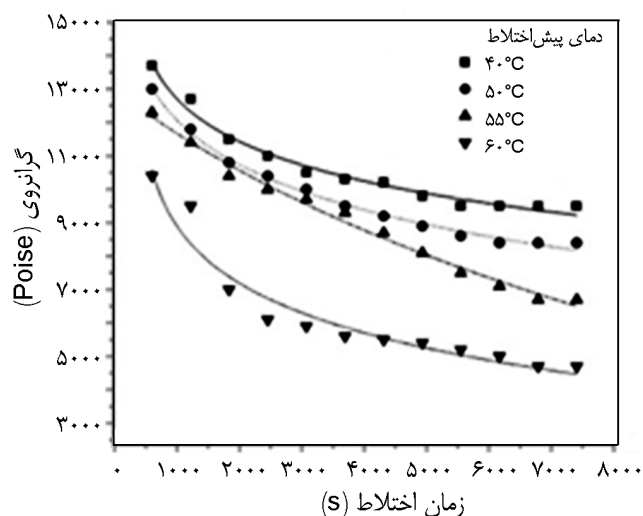
(ب)



(الف)

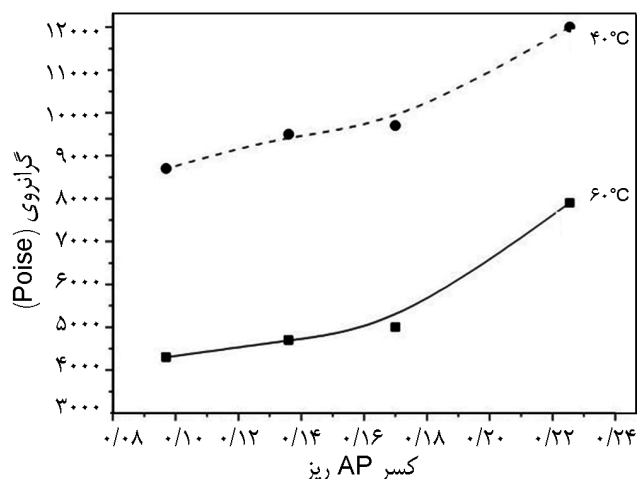


(ت)



(پ)

شکل ۷- داده‌های گرانیوی در دماها و ترتیب و توالی‌های مختلف با افزودن AP درشت و ریز: (الف) ۲:۱، (ب) ۳:۱، (پ) ۴:۱ و (ت) ۶:۱ [۷].



شکل ۹- اثر درصد AP ریز بر گرانیوی دوغاب [۷].

نسبت AP ریز به ۳۵٪ می‌رسد، گرانیوی به سرعت افزایش یافته و ریخته‌گری دچار مشکل می‌شود [۱۰].

زمانی که نسبت AP ریز ۲۵٪ است، گرانیوی کاملاً معقول و ریخته‌گری آسان می‌شود. نتایج تجربی بیانگر وجود وابستگی زیاد بین کسر حجمی بار جامد و گرانیوی است [۱۰]. با توجه به داده‌های شکل ۹، با افزایش نسبت AP ریز گرانیوی دوغاب افزایش می‌یابد [۷]. برای به دست آوردن زمان اختلاط بهینه با توجه به داده‌های آزمایشگاهی در شکل ۷، گرانیوی‌های مختلف با زمان برای $\mu AP_f: \mu AP_e$ با نسبت‌های ۱:۲، ۱:۳، ۱:۴ و ۱:۶ در چهار دمای ۴۰، ۵۰، ۵۵ و ۶۰°C رسم شده است. می‌توان مشاهده کرد، گرانیوی دوغاب پس از کاهش با شیب ملایم، کاهش سریع اولیه نشان می‌دهد. این کاهش سریع را می‌توان به مرطوب شدن ذرات جامد با پیونده پلیمری و اثر ژل‌گرایی پیونده پلیمری نسبت داد [۷]. به طور معمول در فرمول‌بندی پیش‌رانه‌ها از $\mu AP_f: \mu AP_e$ با نسبت ۱:۳ استفاده می‌شود. عملیات پیش‌اختلاط در سه دمای ۴۰، ۵۰ و ۶۰°C انجام شده، اما عملیات اختلاط نهایی در ۴۰°C انجام می‌شود. دلیل آن است که TDI واکنش‌پذیری زیادی با هیدروکسیل موجود در پیونده پلیمری دارد، از این رو در دمای بیشتر عمر

جدول ۲- اثر دمای پیش‌اختلاط بر گرانیوی پایان اختلاط و گرانیوی نهایی [۷].

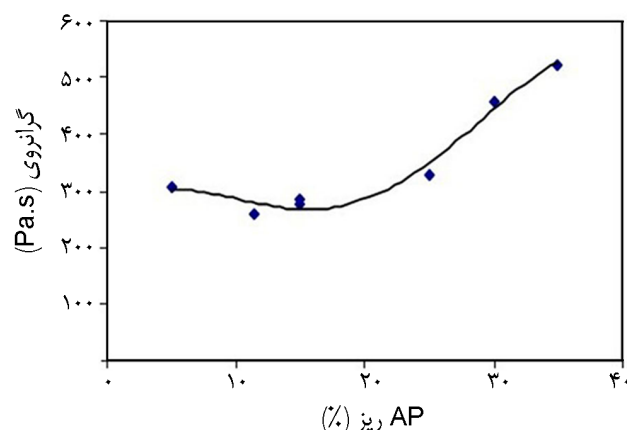
دمای پیش‌اختلاط (°C)	گرانیوی پایان اختلاط در ۴۰ min (Poise)	میانگین گرانیوی (Poise)
۴۰	۵۴۰۰	۶۴۷۰
۵۰	۴۹۶۰	۶۰۹۰
۶۰	۳۹۵۰	۵۳۲۰

به عنوان نرم‌کننده و TDI به عنوان عامل پخت استفاده می‌شود. AP درشت با اندازه $340 \mu m$ و AP ریز با اندازه $40 \mu m$ تا $45 \mu m$ و Al با اندازه $16 \mu m$ استفاده می‌شوند. مشخصات پیش‌رانه جامد کامپوزیتی بر پایه HTPB در جدول ۱ آمده است [۷].

اختلاط پیش‌رانه با دو همزن تیغه سیگمای افقی در مخلوط‌کن با ۸۶٪ بارگذاری جامد انجام می‌شود. دما با گردش آب گرم کنترل می‌شود. اختلاط دارای دو مرحله است. در مرحله اول تمام مواد تشکیل‌دهنده، به جز عامل پخت، به طور کامل در زمان از پیش معین مخلوط می‌شوند. در مرحله دوم، عامل پخت TDI در فرایند زمانی مشخص به دوغاب پیش‌اختلاط اضافه می‌شود. گرانیوی دوغاب در فواصل منظم زمانی تا دو ساعت پس از اضافه کردن همه مواد تشکیل‌دهنده، به طور کامل اندازه‌گیری می‌شود. ثابت سرعت چرخش همزن ۲/۵ rpm حفظ می‌شود [۷].

نقش نسبت ریز به درشت ذرات AP ($\mu AP_f: \mu AP_e$) بر گرانیوی در دماها و زمان‌های مختلف

گرانیوی پیش‌اختلاط به عنوان تابعی از زمان در دماهای مختلف با افزودن AP درشت و ریز بررسی می‌شود. اطلاعات مربوط به گرانیوی نمونه در شکل ۷ نشان داده شده است [۷]. $\mu AP_f: \mu AP_e$ با نسبت‌های مختلف برای مشاهده اثر ذرات بر گرانیوی بررسی می‌شود. گرانیوی دوغاب پیش‌رانه جامد کامپوزیتی بر پایه HTPB با افزایش AP ریز تا ۲۵٪ کاهش می‌یابد، اما AP ریز فراتر از ۲۵٪، گرانیوی را به طور نمایی افزایش می‌دهد [۷]. گرانیوی دوغاب پیش‌رانه به طور شایان توجهی با اندازه ذرات AP تغییر می‌کند. شکل ۸ نشانگر اثر AP ریز بر گرانیوی دوغاب پیش‌رانه جامد کامپوزیتی بر پایه HTPB است. با عبور مقدار AP ریز از ۲۰٪، گرانیوی به طور نمایی افزایش می‌یابد. هنگامی که



شکل ۸- اثر مقدار AP ریز بر گرانیوی پیش‌رانه [۱۰].

جدول ۳- انواع فرمول بندی با درصد های مختلف نانوذرات AP [۱۱].

اجزا	ترکیب استاندارد (%)	ترکیب ۱ (%)	ترکیب ۲ (%)	ترکیب ۳ (%)
HTPB+TDI	۱۰/۷۸	۱۰/۷۸	۱۰/۷۸	۱۰/۷۸
DOA + افزودنی و ضد اکسند	۳/۲۲	۳/۲۲	۳/۲۲	۳/۲۲
AP دواندازه ای	۶۸	۶۷	۶۵	۶۳
Al	۱۸	۱۸	۱۸	۱۸
نانو AP	۰	۱	۳	۵

می دهند. بنابراین روشن است، با افزایش نانوذرات AP، گرانروی به دلیل بیشتر بودن سطح ویژه AP افزایش می یابد [۱۱].

اثر نانو و میکروذرات Al

Maggi هر دو پودر نانو و میکروذرات Al به منظور بهبود خواص رئولوژیکی ارزیابی کرده است. میکروذرات Al راحت تر مخلوط شده و هزینه کمتری دارند و نسبت به نانو ذرات Al کنترل گرانروی آن ها آسان تر است. سرعت واکنش پخت زمانی بیشتر است که از ذرات Al با اندازه بزرگتر استفاده می شود. بنابراین، سرعت واکنش پخت برای ذرات Al با سطح ویژه بیشتر، کمتر است [۱۲]. در مطالعه Pang و همکاران، از دو ترکیب متفاوت برای تعیین نقش نانو Al بر گرانروی استفاده شده است. در ترکیب ۱ از ۱۲٪ HTPB، ۱۵٪ Al و ۷۱٪ AP با دو اندازه در محدوده ۱ μm تا ۵ μm و ۲٪ سایر مواد تشکیل دهنده استفاده شده است. در ترکیب ۲ نیز ۱۲٪ HTPB، ۵٪ میکرو Al، ۱۰٪ نانو Al، ۷۱٪ AP با دو اندازه در محدوده ۱ μm تا ۵ μm و ۲٪ سایر مواد تشکیل دهنده به کار رفته است. دمای اختلاط دوغاب پیشرانه ۵۰°C است. گرانروی ترکیب ۱ با افزایش زمان اختلاط به آرامی افزایش می یابد، اما با اضافه کردن نانوذرات Al به پیشرانه، گرانروی ترکیب ۲ با ازدیاد زمان اختلاط با سرعت بیشتری افزایش می یابد [۱۳].

کاربری را کاهش می دهد. با توجه به جدول ۲، میانگین گرانروی مقدار متوسط گرانروی اندازه گیری شده برای ۲ h تا ۳ h به فاصله ۱ h پس از عملیات اختلاط است [۷].

اثر نانوذرات AP

در ابتدا مقدار نانوذرات AP در فرمول بندی پیشرانه جامد کامپوزیتی با بارگذاری ۸۶٪ به مقدار ۱٪ حفظ می شود و پس از آن به ۵٪ افزایش می یابد. ریخته گری و پخت دوغاب در ۵۰°C با بررسی افزایش گرانروی انجام می شود. مواد تشکیل دهنده مصرفی در پیشرانه کامپوزیتی که در آن از نانوذرات AP استفاده شده، در جدول ۳ همراه با استاندارد آورده شده است [۱۱].

اثر نانوذرات AP بر افزایش گرانروی پیشرانه جامد کامپوزیتی در جدول ۴ آمده است. با توجه به جدول، با افزایش مقدار نانوذرات AP گرانروی پایانی پیشرانه جامد کامپوزیتی افزایش می یابد. گرانروی پایانی ترکیب ۱ با ۱٪ نانوذرات AP به ۸۶۴ Pa.s، گرانروی پایانی ترکیب ۲ با ۳٪ نانوذرات AP به ۹۶۰ Pa.s و گرانروی پایانی ترکیب ۳ با ۵٪ نانوذرات AP به ۱۱۲۰ Pa.s در همان دما افزایش می یابد. افزایش گرانروی دوغاب پیشرانه جامد کامپوزیتی در فواصل زمانی ۳۰ min اندازه گیری می شود [۱۱]. داده ها افزایش گرانروی دوغاب پیشرانه جامد کامپوزیتی را نشان

جدول ۴- اثر نانوذرات AP بر افزایش گرانروی پیشرانه جامد کامپوزیتی [۱۱].

زمان (min)	ترکیب استاندارد (Pa.s)	ترکیب ۱ (Pa.s)	ترکیب ۲ (Pa.s)	ترکیب ۳ (Pa.s)
پایان اختلاط (۴۰°C)	۷۶۸	۸۶۴	۹۶۰	۱۱۲۰
۳۰	۸۱۶	۸۹۶	۱۰۲۴	۱۱۸۴
۶۰	۸۳۲	۹۹۲	۱۰۸۸	۱۲۱۶
۹۰	۸۸۰	۱۰۲۴	۱۱۲۰	۱۲۸۰
۱۲۰	۹۶۰	۱۰۸۸	۱۲۰۰	۱۳۷۶

جدول ۵- گرانروی نسبت‌های ترتیب داده شده مختلف درشت به ریز AP [۷].

AP درشت به ریز با نسبت ۴:۱		AP درشت به ریز با نسبت ۳:۱		AP درشت به ریز با نسبت ۲:۱	
گرانروی (Poise)	ترتیب افزودن	گرانروی (Poise)	ترتیب افزودن	گرانروی (Poise)	ترتیب افزودن
۱۴۹۱۴	A+2C+2F	۱۵۹۸۳	A+2C+2F	۲۳۵۸۰	A+2C+2F
۱۵۸۵۸	2C+2F+A	۱۷۰۹۷	2C+2F+A	۲۷۰۵۴	2C+2F+A
۱۲۹۱۶	C+F+C+F+2A	۱۸۲۱۶	C+F+C+F+2A	۲۸۲۷۹	C+F+C+F+2A

سپس Al (2C+2F+Al)

۳- نیمی از AP درشت، سپس نیمی از AP ریز، پس از آن باقی مانده AP درشت و AP ریز، سپس Al در دو مرحله (C+F+C+F+2Al). عملیات پیش‌اختلاط در دمای ۴۰°C انجام می‌شود [۷]. با افزایش نسبت AP ریز گرانروی افزایش یافته و با افزایش زمان اختلاط گرانروی کاهش می‌یابد. با توجه به جدول ۵، ترتیب (Al+2C+2F) کمترین گرانروی را برای AP درشت به ریز با نسبت ۲:۱ و ۳:۱ دارد و ترتیب C+F+C+F+2Al کمترین گرانروی را برای AP درشت به ریز با نسبت ۴:۱ دارد. درواقع می‌توان گرانروی ترتیب داده شده را از نسبت درشت به ریز AP با استفاده از ضرایب وارد شده در جدول ۵ پیش‌بینی کرد. این روش به بهینه‌سازی گرانروی و خواص مکانیکی پیش‌رانه کمک می‌کند [۷].

اثر اندازه ذرات دوتایی و سه‌تایی AP

در مطالعه Rodic و همکاران، نقش میکروذرات دوتایی و سه‌تایی AP و همچنین نقش پایدارکننده‌های تیتانیم، زیرکونیم و آنتیموان تری‌اکسید بر گرانروی دوغاب پیش‌رانه جامد کامپوزیتی بر پایه HTPB در مجاورت عامل پخت IPDI، نرم‌کننده، ضد اکسند و در نبود آلومینیم به‌عنوان سوخت فلزی بررسی شده است. مواد تشکیل‌دهنده در دمای ۵۰°C با یکدیگر مخلوط می‌شوند. سه گروه فرمول‌بندی با نسبت و اندازه AP متفاوت در این آزمون آورده شده است [۱۵].

گروه ۳: AP ۲۰۰ μm (۶۰٪) و ۸۰ μm (۱۵٪)،

گروه ۴: AP ۲۰۰ μm (۲۲/۵٪)، ۸۰ μm (۳۴/۵٪) و ۱۰ μm (۲۱/۵٪). در گروه ۴ با افزودن ذرات ۱۰ μm که حدود ۳۰٪ کل AP را شامل می‌شود، مقدار گرانروی به نصف کاهش می‌یابد.

گروه ۵: AP ۲۰۰ μm (۵۵٪) و ۱۰ μm (۲۴٪).

گرانروی دوغاب پیش‌رانه برای گروه ۳ بیشتر از گروه ۴ و ۵ است.

استفاده از نانوذرات Al در سامانه پخت یگانه و دوگانه

زمانی که برای اختلاط نانوذرات Al در فرمول‌بندی پیش‌رانه جامد کامپوزیتی با ۸۶٪ بار جامد، از روش‌های مرسوم استفاده شود، مشکل بروز می‌کند. بنابراین، به‌جای درصد بهینه نانوذرات Al، از سامانه پخت دوگانه استفاده می‌شود. به‌طور خلاصه، در سامانه پخت دوگانه متشکل از TDI و IPDI برای اختلاط نانوذرات Al (۹۳ nm) به مقدار ۱۸٪ در پیش‌رانه جامد کامپوزیتی به‌جای میکروذرات Al استفاده می‌شود [۱۴].

گرانروی فرمول‌بندی پیش‌رانه با استفاده از سامانه پخت دوعاملی و تغییر مقدار نانوذرات Al از ۰ تا ۱۸٪ بررسی شده است. مقادیر گرانروی در EOM برای پیش‌رانه جامد کامپوزیتی با ۸۶٪ بارگذاری جامد با استفاده از سامانه پخت دوگانه متشکل از TDI و IPDI در محدوده Poise ۱۴۰۰-۹۰۰۰ در دمای ۵۰-۶۰°C است. افزایش گرانروی نشان می‌دهد، عمر کاربری دوغاب پیش‌رانه با ۱۸٪ نانوذرات Al با استفاده از عامل پخت دوتایی بیشتر از ۳ h است [۱۴].

اثر ترتیب و توالی افزودن ذرات AP و Al

سه ترتیب مختلف برای تعیین نقش ترتیب و توالی افزودن ذرات AP و Al بر گرانروی پیش‌رانه بررسی شده‌اند. پودر Al در یک مرحله و سپس AP درشت و ریز در دو مرحله (در مدت زمان هر ۱۰ min) به سامانه پیونده پلیمری دوغاب پیش‌رانه جامد کامپوزیتی اضافه و موجب کاهش گرانروی دوغاب می‌شوند. گرانروی دوغاب پیش‌رانه برای تعیین عمر کاربری بهینه ارزیابی می‌شود [۸]. مواد جامد به‌ترتیب زیر اضافه می‌شوند:

۱- ابتدا Al و سپس AP درشت در دو مرحله و به‌دنبال آن AP ریز در دو مرحله با فاصله زمانی ۱۰ min پس از افزودن هر یک (Al+2C+2F).

۲- AP درشت در دو مرحله و به‌دنبال آن AP ریز در دو مرحله و

افزایش گرانروی شود. با افزایش مقدار میکرو AP ریز، گرانروی اولیه کاهش می‌یابد. اما با افزایش نسبت میکرو AP ریز فراتر از ۲۰٪ تا ۲۵٪ گرانروی افزایش می‌یابد. نرم‌کننده به بارگذاری بیشتر ذرات جامد کمک می‌کند و باعث کاهش گرانروی می‌شود، اما می‌تواند نتایج نامطلوبی بر خواص مکانیکی پیشراشه پخت‌شده داشته باشد. با افزایش مقدار نانوذرات AP، گرانروی پایانی پیشراشه جامد کامپوزیتی افزایش می‌یابد. بنابراین روشن است، با افزایش نانوذرات AP، گرانروی به دلیل بیشتر بودن سطح ویژه AP افزایش می‌یابد. گرانروی پیشراشه جامد کامپوزیتی برپایه HTPB که دارای ۱۵٪ میکروذرات AI است، با افزایش زمان اختلاط به آرامی افزایش می‌یابد. اما با اضافه کردن نانوذرات AI به مقدار ۵٪، گرانروی با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد. میکروذرات AI راحت‌تر مخلوط شده و هزینه کمتری دارند و نسبت به نانوذرات AI کنترل گرانروی آن‌ها آسان‌تر است. زمانی که از ذرات AI با اندازه بزرگ‌تر استفاده می‌شود، سرعت واکنش پخت بیشتر است. بنابراین، سرعت واکنش پخت برای نانوذرات AI کمتر است که سطح ویژه بیشتری دارند.

مراجع

1. Sekkar V., Ambika D., and Ninan K., Rheo-Kinetic Evaluation on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1869-1876, 2001.
2. Rao M., Scariah K., Varghese A., Naik P., Swamy K., and Sastri K., Evaluation of Criteria for Blending Hydroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) Polymers Based on Viscosity Build-Up and Mechanical Properties of Gumstock, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1645-1651, 2000.
3. Mahanta A. and Monika G., Analysis of Torque-Time Profile of Composite Propellant Slurry: Isothermal Cure Kinetics and Evaluation of Pot Life, *J. Indian Counc. Chem.*, **26**, 94-99, 2009.
4. Sekkar V. and Raunija T.S.K., Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Polyurethane Networks as Solid Propellant Binder-State of the Art, *J. Propul. Power.*, **31**, 16-35, 2014.
5. Mahanta A.K., Dharmasakti I., and Pattnayak P.K., Rheological Behaviour of HTPB-Based Composite Propellant: Effect of Temperature and Pot Life on Casting Rate, *Defence Sci. J.*, **57**, 435-443, 2007.
6. Muthaiah R., Manjari R., Krishnamurthy V.N., and Gupta B.R., Rheology of HTPB Propellant: Effect of Mixing Speed and Mixing Time, *Defence Sci. J.*, **43**, 167-176, 1993.
7. Nair C.R., Prasad C.D.V., and Ninan K.N., Effect of Process Parameters on the Viscosity of AP/AI/HTPB Based Solid Propellant Slurry, *J. Energy Chem. Eng.*, **35**, 1-10, 2013.
8. Sekkar V., Alex A.S., Kumar V., and 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: Pure Appl. Chem.*, **54**, 171-175, 2017.
9. Chai T., Liu Y.C., Ma H., Yu Y.W., Yuan J.M., Wang J.H., and Guo J.H., Rheokinetic Analysis on the Curing Process of HTPB-DOA-MDI Binder System, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Hangzhou, China, 20-23 May, 1-8, 2016.
10. Iqbal M.M. and Liang W., Modeling of Composite Propellant Properties Based on Polymer Rheology, *42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Sacramento, California, 1-8, 9-12 July, 2006.

با توجه به مقایسه مقادیر گرانروی، مناسب‌ترین گرانروی مربوط به گروه ۵ است [۱۵].

نتیجه‌گیری

مطابق مطالعات انجام گرفته درباره دوغاب پیشراشه جامد کامپوزیتی، مقایسه بین دما و عمر کاربری حیاتی است، زیرا افزایش دما با افزایش مقدار پخت، گرانروی را افزایش می‌دهد. شاخص شبه‌پلاستیک پیشراشه جامد کامپوزیتی برپایه HTPB در دمای ۴۰ و ۴۵°C با افزایش زمان کاهش می‌یابد. در حالی که در دمای ۵۰ و ۶۰°C با افزایش زمان، شاخص شبه‌پلاستیک رو به افزایش است. این نتایج نشان می‌دهد، دوغاب پیشراشه در دمای کم رفتار نیوتنی و در دمای زیاد رفتار غیرنیوتنی دارد. در فرایند اختلاط، سرعت ۲۵ rpm همزن، در نبود عامل پخت تقریباً مناسب است. اما فراتر از آن می‌تواند باعث خرد شدن ذرات AP و

11. Kumari A., Mehilal J.S., Jain M., and Bhattacharya B., Nano-Ammonium Perchlorate: Preparation, Characterization, and Evaluation in Composite Propellant Formulation, *J. Energy Mater.*, **31**, 192-202, 2013.
12. Maggi F., Curing Viscosity of HTPB-Based Binder Embedding Micro and Nano-Aluminum Particles, *Propell. Explos. Pyrot.*, **39**, 755-760, 2014.
13. Pang W.Q., Fan X.Z., Zhao F.Q., and Zhang W., Xu H.-X., Yu H.-J., Xie W.-X., Yan N., and Liu F.-L., Effects of Different Nanometric Particles on the Properties of Composite Solid Propellants, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **39**, 329-336, 2014.
14. Kumari A., Kurva R., Jain S., Jawalkar S.N., Mehilal M., Singh P.P., and Bhattacharya B., Evaluation of Nanoaluminum in Composite Propellant Formulation Using Bicurative System, *J. Propul. Power*, **31**, 393-399, 2015.
15. Rodić V., Dimić M., Brzić S., and Gligorijević N., Cast Composite Solid Propellants with Different Combustion Tabilizers, *Sci. Tech. Rev.*, **65**, 3-10, 2015.