

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

Abbas Kebritchi* and Hadi Mohammad Taghi-Nejad

Chemical Engineering Group (Science and Technology Center of Moosem), Technical Department, Imam Hossein Comprehensive University, P.O. Box 16987154, Tehran, Iran

Received: 18 March 2018, Accepted: 5 July 2018

Abstract

Studying the material parameters in relation to the pot life of composite solid propellant (energetic composite) based on hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) is important in production of large and medium scale grains. The present article is a review on extending the pot life of energetic composites based on HTPB using bicurative curing system of toluene diisocyanate (TDI) and isophorone diisocyanate (IPDI). Moreover, the effect of dibutyltin dilaurate (DBTDL) and ferric tris(acetyl acetate) (FeAA), as curing catalysts, on curing reaction and pot life is studied. The studies showed that pot life extension of energetic composite is possible by tuning the material parameters such as type of curing agent, curing catalyst, plasticizer type and microstructure of HTPB. This can be obtained through primary and binary curatives, tuning the content of curing catalyst and plasticizer and by high cis- or high trans-HTPBs. Highest viscosity in energetic composite slurries has been obtained for TDI system and lowest one has been found for IPDI system. Bicurative curing system has shown a moderate viscosity range. Constant rates of k_1 and k_2 in both HTPB-IPDI and HTPB-TDI systems are increased by catalyst content. By increasing the vinyl content in HTPB, viscosity is increased. Also, the extension and pot life have been promoted by cis and trans contents or lowered vinyl content in HTPB microstructure.

Key Words

curing agent,
pot life,
viscosity,
plasticizer,
catalyst

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

مروری کوتاه بر اثر پارامترهای مواد بر عمر کاربری پیشران جامد کامپوزیتی بر پایه پلی بوتادیان با گروه هیدروکسیل انتهایی

عباس کبریتیچی^{*}، هادی محمد تقی نژاد

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

گروه مهندسی شیمی (مرکز علم و فناوری موسم)، کدپستی ۱۶۹۸۷۱۵۴۶۱

دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۱۵

مطالعه اثر پارامترهای مواد بر عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه پلی بوتادیان با هیدروکسیل انتهایی (HTPB) برای تولید دانه‌های متوسط و بزرگ حائز اهمیت است. در این مقاله، افزایش عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB، از راه به کارگیری سامانه پخت دوگانه متشکل از TDI و IPDI مطالعه شده است. همچنین، اثر دو کاتالیزگر پخت دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL) و فریک تریس استیل استونات (FeAA) بر واکنش پخت و میزان عمر کاربری مطالعه شده است. افزایش عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی با استفاده از پارامترهای مواد نظیر نوع عامل پخت، کاتالیزگر، نرم کننده و ریزساختار رزین HTPB انجام پذیر است. این کار با استفاده از عوامل پخت یگانه و دوگانه و مقایسه آن‌ها با یکدیگر، همچنین تغییر درصد کاتالیزگر و نرم کننده و استفاده از HTPB با درصد سیس و ترانس زیاد انجام پذیر است. برای دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی بیشترین گرانروی برای سامانه TDI، کمترین گرانروی برای IPDI و سامانه عامل پخت دوگانه دارای گرانروی متعادل و بهینه است. ثابت‌های سرعت k_1 و k_2 برای هردو سامانه HTPB-IPDI و HTPB-TDI با افزایش غلظت کاتالیزگر زیاد شده و با افزایش محتوای وینیلی در ریزساختار HTPB، گرانروی افزایش می‌یابد. با ازدیاد محتوای سیس و ترانس و کاهش محتوای وینیلی درصد ازدیاد طول بهبود یافته و عمر کاربری افزایش می‌یابد.

بسیار ش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال هشتم، شماره ۳،
صفحه ۶۸-۵۷، ۱۳۹۷
ISSN: 2252-0449

چکیده



عباس کبریتیچی



هادی محمد تقی نژاد

واژگان کلیدی

عامل پخت،
عمر کاربری،
گرانروی،
نرم کننده،
کاتالیزگر

مقدمه

کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه پلی‌بوتادی‌ان با هیدروکسل انتهایی (HTPB) شامل سامانه پیونده پلیمری، مواد افزودنی، پودر آلومینیم (Al) به‌عنوان سوخت فلزی و پودر آمونیوم پرکلرات (AP) به‌عنوان اکسنده به‌طور گسترده به‌کار می‌روند [۱]. فرایند اختلاط کامپوزیت‌های پرانرژی 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 کامپوزیت‌های پرانرژی آغاز می‌شود، زمان بهینه فرایند ریخته‌گری پس از افزودن عامل پخت محدود می‌شود [۲]. دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB باید در پایان اختلاط گرانیوی مناسبی داشته باشد تا ریخته‌گری به‌آسانی انجام گیرد. به‌عبارت دیگر، مدت زمان ریخته‌گری کامپوزیت‌های پرانرژی پس از اضافه‌کردن عامل پخت را عمر کاربری گویند [۱]. عمر کاربری طولانی برای سامانه پیونده HTPB به‌منظور سهولت فرایندپذیری و تولید دانه بدون نقص ضروری است. شبکه پلی‌یورتانی از راه واکنش اتصالات عرضی HTPB با ایزوسیانات که تشکیل‌دهنده شبکه پلیمری است، با بارگذاری اکسنده، سوخت فلزی و سایر مواد افزودنی در سامانه پیونده، ساختار کامل لازم برای کامپوزیت‌های پرانرژی را فراهم می‌کند [۳].

از اهداف این مطالعه، بررسی پارامترهای سینتیکی تشکیل شبکه یورتان بر پایه HTPB و ترکیب دی‌ایزوسیانات‌های مختلف با استفاده از آزمون افزایش گرانیوی (viscosity build-up) در طول واکنش پخت است. Sekkar و همکاران، برای افزایش عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB، از سامانه پخت دوگانه متشکل از تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) و ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI) استفاده کردند. مشخصه‌های عمر کاربری با بررسی سینتیک پخت سامانه پیونده دوگانه HTPB ارزیابی شد. سینتیک پخت دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی با آزمون افزایش گرانیوی در حین واکنش پخت و تخمین ثابت‌های سرعت برای افزایش گرانیوی مطالعه می‌شود. بنابر این، سامانه پخت دوگانه متشکل از دو عامل پخت با واکنش‌پذیری‌های زیاد و اندک، برای غلبه بر مشکل کم‌بودن عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه TDI استفاده می‌شود. سامانه پخت دوگانه TDI:IPDI با نسبت ۳۰:۷۰ به‌طور جداگانه به دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی اضافه می‌شود [۴].

افزون بر این، Korah Bina و همکاران اثر دو کاتالیزگر پخت DBTDL و فریک تری‌استیل‌استونات (FeAA) را در واکنش پخت مطالعه کردند. واکنش پخت در مجاورت کاتالیزگر FeAA به‌صورت هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HMDI) $\text{IPDI} > \text{TDI}$ است. برای DBTDL به‌صورت $\text{IPDI} > \text{HMDI} > \text{TDI}$ بوده که با نتایج گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) منطبق است [۵]. همچنین، نرم‌کننده DOA موجب افزایش جریان‌پذیری و انعطاف‌پذیری، کنترل و تعادل وزن مولکولی و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی می‌شود. در این مطالعه، اثر ۴ پارامتر عامل پخت، کاتالیزگر، نرم‌کننده و ریزساختار HTPB بر عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB بررسی می‌شود [۶،۷].

اثر عوامل پخت بر عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB

شبکه پلی‌یورتانی از طریق ایجاد اتصالات عرضی HTPB با ایزوسیانات که تشکیل‌دهنده شبکه پلیمری است، با بارگذاری اکسنده و سوخت فلزی و سایر مواد افزودنی در سامانه پیونده، ساختار کامل لازم برای کامپوزیت‌های پرانرژی را فراهم می‌کند. توزیع یکنواخت ذرات جامد در دانه‌های کامپوزیت‌های پرانرژی، تکرارپذیری خواص مکانیکی را تضمین می‌کند. عمر کاربری طولانی برای سامانه پیونده HTPB به‌منظور سهولت فرایندپذیری و تولید دانه بدون نقص، ضروری است. درک تشکیل شبکه یورتانی، به دست‌یابی به عمر کاربری بهینه کمک می‌کند [۱].

در مطالعه Sekkar، پلیمرشدن توده بین HTPB و دی‌ایزوسیانات‌هایی مانند تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI)، ایزوفنیل دی‌ایزوسیانات (IPDI) و هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HMDI) با کمک آزمون افزایش گرانیوی در طول واکنش پخت انجام شده است. در این مطالعه، پارامترهای سینتیکی تشکیل شبکه یورتان بر پایه HTPB و ترکیب دی‌ایزوسیانات‌های مختلف با استفاده از افزایش گرانیوی در طول واکنش پخت، بررسی می‌شود. گرانیوی دوغاب پلیمری در حال پخت در مرحله پیش‌ژل‌شدن، به‌طور مستقیم بر افزایش زنجیر و شاخه‌دارشدن زنجیر اثرگذار است. بنابراین، افزایش گرانیوی ارتباط زیادی به سینتیک تشکیل شبکه در مرحله پیش‌ژل شدن دارد [۴].

در طول فرایند پخت دو عامل در افزایش گرانیوی نقش دارند:

- ۱- افزایش وزن مولکولی در نتیجه افزایش رشد زنجیر پلیمر و
- ۲- شاخه‌دارشدن به‌دلیل وجود گروه عاملی به‌دلیل تری‌ال زیاد.

وجود دو ثابت سرعت متفاوت در یک واکنش، موجب جدایش و شکست در نمودار می‌شود. در نتیجه، واکنش می‌تواند طی دو مرحله انجام شود. جدایش در نمودار می‌تواند به دو دلیل ایجاد شود:

۱- تفاوت در واکنش پذیری گروه عاملی (کنترل فرایند سینتیکی) و
۲- افزایش متوسط گرانیوی که باعث تأخیر در سرعت واکنش با توجه به کاهش آزادی در تحرک زنجیر می‌شود (کنترل فرایند نفوذ) [۱،۴].

به دلیل اینکه HMDI دو ایزوسیانات با واکنش پذیری یکسان دارد، جدایش و شکست در نمودار گرانیوی ایجاد نمی‌شود. اما در TDI و IPDI، به دلیل ایزومری‌های مختلف در TDI و وجود NCO اولیه و ثانویه در IPDI، جدایش در نمودار دیده می‌شود [۴].

در عامل پخت TDI به دلیل ازدحام فضایی گروه متیل واکنش پذیری o-NCO از p-NCO کمتر است. هردو گروه ارتو و پارا به وسیله نقش خروج الکترون مزومری فعال هستند. بنابراین، کاهش گروه p-NCO در فاز اولیه واکنش پخت ممکن است افزون بر ممانعت فضایی، بیشتر باعث غیرفعال کردن گروه o-NCO آن شود. فرض بر این است، در ابتدا وقتی p-NCO واکنش می‌دهد، o-NCO وارد واکنش نمی‌شود. اما فرضیه دقیق تر این است که به هر دو ایزوسیانات به طور رقابتی نگاه شود. نقش واکنش آهسته تر روی سرعت کلی ممکن است به تفاوت ثابت‌های سرعت در واکنش و نسبت جمعیتی آن‌ها بستگی داشته باشد. هرچه تفاوت بین سرعت دو نوع ایزوسیانات کمتر باشد، در مرحله دوم واکنش تأثیر مناسب تری دارد [۱،۴].

افزایش عمر کاربری دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی با عامل پخت یگانه و دوگانه

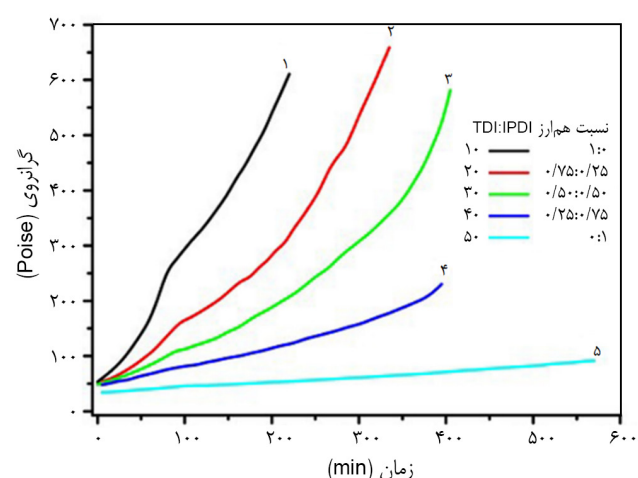
Sekkar و همکاران تلاش کردند تا برای افزایش عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB، سامانه پخت دوگانه متشکل از TDI و IPDI را به کار گیرند. مشخصه‌های عمر کاربری با بررسی سینتیک پخت برای سامانه پیونده دوگانه HTPB ارزیابی شده است. سینتیک پخت دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی با استفاده از آزمون افزایش گرانیوی حین واکنش پخت و تخمین ثابت‌های سرعت برای افزایش گرانیوی مطالعه شد [۸].

به طور کلی، عمر کاربری دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB که با TDI پخت می‌شود، حدود ۴ h تا ۵ h بوده که برای تولید دانه کوچک و متوسط مناسب است. اما زمانی که دانه با اندازه بزرگ لازم باشد، افزایش عمر کاربری اهمیت می‌یابد. سریع ترین

راه حل را می‌توان استفاده از عوامل پخت با واکنش پذیری کم مانند IPDI دانست. در صورت عدم وجود کاتالیزگری مثل دی‌بوتیل تین دی‌لورات (DBTDL)، واکنش میان HTPB و IPDI آهسته است. اگر افزایش گرانیوی بسیار اندک باشد، ممکن است باعث کلوخه شدن و توزیع غیریکنواخت ذرات اکسند در سراسر دانه شود. به کارگیری سامانه پخت دوگانه متشکل از TDI و IPDI در حل این مشکل موثر است. در نتیجه یکی از متنوع ترین روش‌ها برای افزایش عمر کاربری دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی، استفاده از عامل پخت با واکنش پذیری کمتر مانند IPDI به جای TDI است. به طور کلی، عمر کاربری برای دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB با عامل پخت TDI حدود ۴ h تا ۵ h و برای IPDI همان حالت، ۱۲ h تا ۱۶ h است. به دلیل آهسته بودن واکنش بین HTPB و IPDI در طول واکنش پخت، این موضوع ممکن است، موجب گرانش و جاذبه میان ذرات اکسند و توزیع غیریکنواخت آن‌ها در سراسر دانه کامپوزیت‌های پرانرژی شود. با اضافه کردن IPDI در سامانه پیونده عامل پخت دوگانه فرایند پخت در مرحله پیش‌ژل شدن آهسته می‌شود. افزون بر این، افزایش گرانیوی در دو مرحله رخ می‌دهد که مرحله اول سریع تر و مرحله دوم آهسته تر است [۸،۹].

نمودار افزایش گرانیوی برای سامانه HTPB-TDI-IPDI با نسبت‌های مختلف در شکل ۱ آورده شده است. با توجه به نمودار با افزایش جزء IPDI، افزایش گرانیوی کاهش می‌یابد [۴].

داده‌ها نشان می‌دهند، ترکیبات بر پایه عامل پخت دوگانه، عمر کاربری ۷-۸ h دارند. IPDI به دلیل واکنش پذیری و سمیت کمتر و عمر کاربری طولانی تر به TDI ترجیح داده می‌شود. بنابر این، روند جایگزینی TDI با سایر عوامل پخت در کامپوزیت‌های پرانرژی



شکل ۱- نمودار افزایش گرانیوی در برابر زمان برای سامانه HTPB-TDI-IPDI در دمای ۳۰°C [۴].

جدول ۱ - جزئیات انواع فرمول‌بندی‌ها با عوامل پخت مختلف [۱۱].

درصد اجزا	ترکیب I برپایه TDI	ترکیب II برپایه IPDI	سامانه پخت دوگانه ^۱
HTPB	۱۱/۹	۱۱/۹	۱۱/۹
DOA + سایر	۴/۱۷	۴/۱۷	۴/۱۷
AP	۸۰/۲۵	۸۰/۰۲	۸۰/۱۸
AI (بسیار ریز)	۲/۳۸	۲/۳۸	۲/۳۸
عامل پخت	۰/۸۵	۱/۰۸	۰/۹۲
مس کرومیت و آهن اکسید	۰/۴۵	۰/۴۵	۰/۴۵

^۱ TDI: IPDI با نسبت ۷۰:۳۰

برای ریخته‌گری تحت فشار دوغاب مناسب است. وجود IPDI مانند نرم‌کننده عمل می‌کند و برای پخت به دمای زیاد نیاز دارد. کاهش مقدار TDI (۳۰٪) دمای واکنش پخت را بیشتر کاهش می‌دهد و موجب کاهش در گرانشی دوغاب می‌شود. براساس این نتایج، سامانه پخت دوگانه با محتوای ۷۰٪ TDI و ۳۰٪ IPDI برای بیشتر آزمایش‌ها انتخاب می‌شود. با توجه به جدول ۲ بیشترین گرانشی برای سامانه TDI، کمترین گرانشی برای IPDI و سامانه عامل پخت دوگانه دارای گرانشی متعادل و بهینه است [۱۱].

مقادیر گرانشی پایان اختلاط (EOM) برای عامل پخت TDI در دوغاب در حال تخلیه، ۱۸۲۴۰ Poise و برای عامل پخت IPDI در همان حالت ۶۵۶۰ Poise است. مقدار گرانشی پایان اختلاط برای سامانه پخت دوگانه ۱۳۲۸۰ Poise است. همچنین افزایش گرانشی در دمای ثابت، به‌عنوان مثال در ۴۰°C برای ۴ h ارزیابی شد. داده‌ها نشان می‌دهند، تغییر در مقادیر گرانشی برای سامانه IPDI قابل چشم‌پوشی است. در حالی که برای سامانه TDI افزایش گرانشی پس از ۴ h به ۲۲۴۰۰ Poise می‌رسد. افزایش گرانشی برای عامل پخت دوگانه تقریباً ناچیز است. به‌عنوان مثال، در ۴ h به ۱۴۰۸۰ Poise می‌رسد. چگونگی ساختار شیمیایی عامل پخت، تعیین‌کننده سرعت واکنش آن با HTPB است. با توجه به ساختار

در حال افزایش است. دمای پخت TDI به دلیل واکنش‌پذیری زیاد نسبت به IPDI، کمتر است. بنابراین، سامانه پخت دوگانه متشکل از دو عامل پخت با واکنش‌پذیری‌های زیاد و کم برای غلبه بر مشکل کم بودن عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه TDI استفاده می‌شود. سامانه پخت دوگانه TDI و IPDI با نسبت ۷۰:۳۰ به‌طور جداگانه به دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی اضافه می‌شود. برای افزودن عامل پخت دوگانه به دوغاب، ابتدا IPDI و به دنبال آن TDI اضافه می‌شود. در جدول ۱ از سه فرمول‌بندی با عامل‌های پخت متفاوت استفاده شده است [۱۰، ۱۱].

این ترکیبات از نظر افزایش گرانشی و مقدار عمر کاربری اندازه‌گیری می‌شوند. داده‌های افزایش گرانشی به‌وسیله HTPB و DOA، با عامل پخت TDI و IPDI و مخلوطی از هر دو عامل پخت در دمای ۴۰°C در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به این جدول سرعت افزایش گرانشی برای HTPB-TDI سریع‌تر از HTPB-IPDI است. در حالی که برای سامانه پخت دوگانه، سرعت افزایش گرانشی شایان توجه و بهینه است. با توجه به جدول ۲، سامانه پخت دوگانه با محتوای ۷۰٪ TDI و ۳۰٪ IPDI خواص مناسب و گرانشی بهینه‌ای را نشان می‌دهد [۱۱، ۱۲].

افزون بر این، افزایش گرانشی در محدوده Poise ۱۴۰۰۰-۱۸۰۰۰

جدول ۲- افزایش گرانشی برای انواع فرمول‌بندی‌ها بر اساس عوامل پخت، در زمان‌های مختلف [۱۱].

گرانشی (Poise)	ترکیب I برپایه TDI	ترکیب II برپایه IPDI	سامانه پخت دوگانه ^۱
پایان اختلاط در ۳۷ °C	۱۸۲۴۰	۶۵۶۰	۱۳۲۸۰
در ۴۰ °C پس از ۱ h	۱۸۸۸۰	۶۸۸۰	۱۳۶۰۰
در ۴۰ °C پس از ۲ h	۱۹۸۴۰	۶۸۸۰	۱۳۹۲۰
در ۴۰ °C پس از ۳ h	۲۰۳۲۰	۷۲۰۰	۱۳۹۲۰
در ۴۰ °C پس از ۴ h	۲۲۴۰۰	۷۳۸۰	۱۴۰۸۰

^۱ TDI: IPDI با نسبت ۷۰:۳۰

جدول ۳ - انواع فرمول‌بندی کامپوزیت‌های پرانرژی با محتوای بار جامد متفاوت [۱۳].

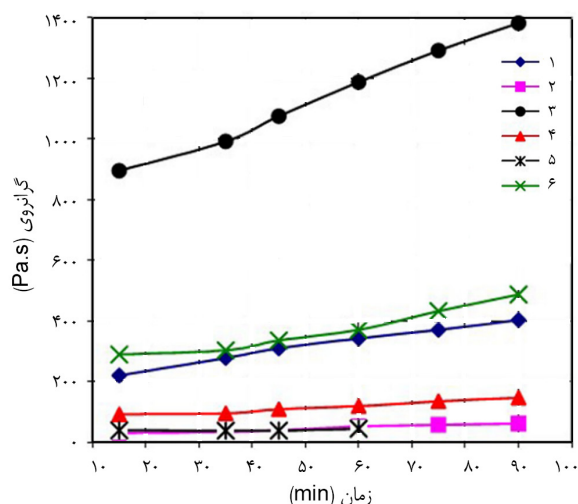
نام ترکیب	Al (wt/.)	AP (wt/.)	بار جامد (wt/.)
۱	۱۳/۵	۷۲/۵	۸۶
۲	۳/۵	۷۲/۵	۷۶
۳	۱۶/۹	۷۲/۵	۸۹/۴
۴	۸/۵	۷۲/۵	۸۱
۵	۸	۶۸	۷۶
۶	۹	۷۷	۸۶

شیمیایی، واکنش‌پذیری TDI با OH رزین بسیار سریع است که علت آن وجود رزونانس در حلقه بنزن است. در حالی که برای IPDI به دلیل وجود ایزوسیانات‌های اولیه و ثانویه متصل به حلقه آلیفاتیک واکنش بسیار آهسته انجام می‌شود. واکنش‌پذیری IPDI در اثر ممانعت فضایی گروه متیل موجود در حلقه کاهش می‌یابد. این خاصیت در IPDI، عمر کاربری طولانی‌تری را برای دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی فراهم می‌کند که در فرایند ریخته‌گری مفید است [۱۱].

رفتار سه عامل پخت دی‌مریل دی‌ایزوسیانات (DDI)، TDI و IPDI

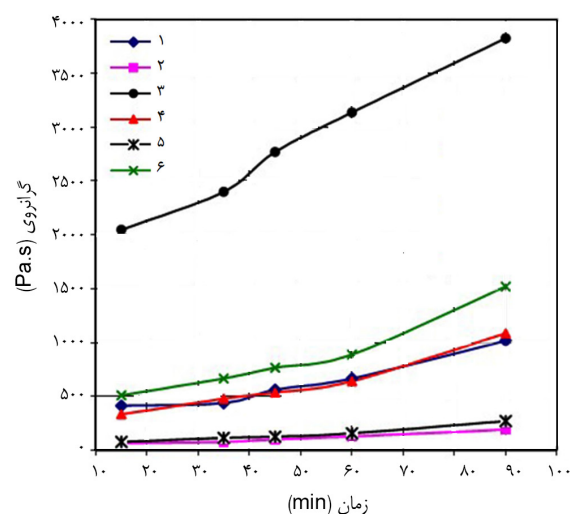
در بارپذیری جامد مختلف

دانشمندان سه نوع مختلف از عوامل پخت همراه با تاثیر آنها بر گرانروی و عمر کاربری را بررسی کرده‌اند. در بخش آزمایشگاهی از دو اندازه AP درشت $200\ \mu\text{m}$ و ریز $5\ \mu\text{m}$ با نسبت ۷۰:۳۰

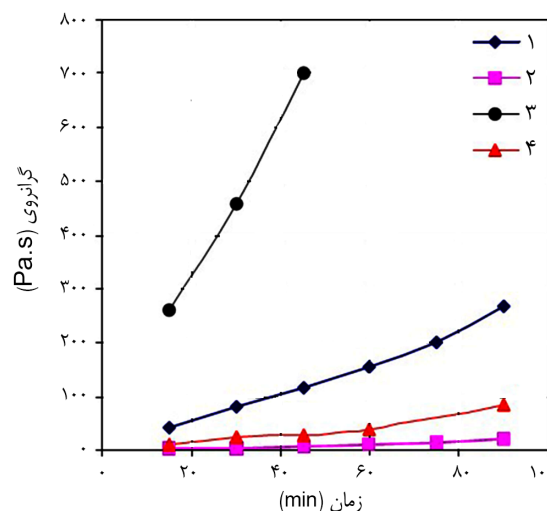


شکل ۳ - وابستگی مقادیر گرانروی به زمان در کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB-IPDI [۱۳].

به‌عنوان اکسنده، پودر Al با دو اندازه ۱۵ و $30\ \mu\text{m}$ با نسبت ۵۰:۵۰ به‌عنوان سوخت فلزی و از عوامل پخت TDI، DDI و IPDI استفاده شده است. فرمول‌بندی‌های کامپوزیت‌های پرانرژی در دمای 70°C به مدت ۱۲۰ h پخت می‌شوند. بسیاری از اجزای مختلف فرمول‌بندی در کامپوزیت‌های پرانرژی مرکب (CRP) بر خواص کامپوزیت‌های پرانرژی موثر هستند. برای اندازه‌گیری کامپوزیت‌های پرانرژی پخت‌نشده، از گرانروی سنج بروکفیلد (HBT) با چرخش تیغه $5\ \text{min}^{-1}$ و دمای 50°C استفاده می‌شود. ترکیبات داده‌شده در جدول ۳ با هر یک از عوامل پخت مشخص ریخته‌گری و پخت می‌شوند [۱۳].



شکل ۴ - وابستگی مقادیر گرانروی به زمان در کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB-TDI [۱۳].



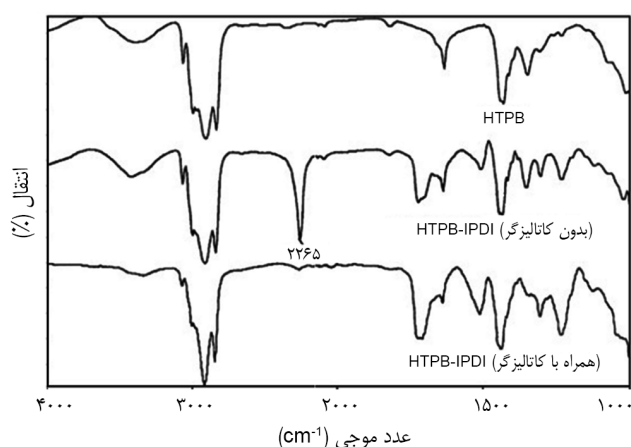
شکل ۲ - وابستگی مقادیر گرانروی به زمان در کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB-DDI [۱۳].

جامد در ترکیب ۴ انحراف درخور توجهی نسبت به مقادیر گرانیوی همان کامپوزیت‌های پرانرژی با عامل پخت IPDI و TDI ندارند. با این حال، با افزودن اجزای بار جامد تا ۸۹٪ گرانیوی ترکیب DDI حدود ۴ تا ۵ برابر نسبت به ترکیب‌های حاوی IPDI و TDI افزایش می‌یابد. این بدان معنی است که در غلظت زیاد اجزای جامد و زنجیر آلیفاتیک طولانی DDI نمی‌تواند ارتباط رضایت‌بخشی با ذرات جامد ایجاد کند، به‌طوری که جریان‌پذیری در آن دشوار می‌شود [۱۳].

در فرمول‌بندی‌های ۱-۴ (جدول ۳)، محتوای AP ثابت و محتوای AI مختلف است. برای ترکیب ۱ افزایش گرانیوی همواره به دلیل درصد بیشتر AI برای همان مقدار محتوای جامد در شکل ۵ دیده می‌شود. مقادیر AI بیشتر در همان بار جامد، ترکیب موفق‌تری برای مقدار گرانیوی مناسب می‌دهد. بنابراین، سطح گرانیوی برای ترکیب ۶ به دلیل کم‌تر بودن محتوای AI (۹٪)، از ترکیب ۱ دارای ۱۳٪ محتوای AI بیشتر است. با توجه به این که چگالی AI نسبت به AP بیشتر است و باعث کاهش حجم مشارکت و کاهش درگیر شدن سامانه پیونده می‌شود، در نتیجه گرانیوی ترکیب کاهش می‌یابد. در بار جامد کم (۷۶٪) برای ترکیب ۲ و ۵، کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه TDI دوره پخت طولانی را با گرانیوی کم طی می‌کنند [۱۳].

اثر کاتالیزگر بر عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB

تشکیل شبکه پلی‌یورتان در واکنش پخت HTPB با سه ایزوسیانات TDI، IPDI و HMDI با استفاده از گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) بررسی شده است. Bina و همکاران اثر دو کاتالیزگر پخت



شکل ۶- نمودار IR تشکیل شبکه یورتان در بود و نبود کاتالیزگر [۵].

مقایسه افزایش گرانیوی برای عوامل پخت IPDI، DDI و TDI

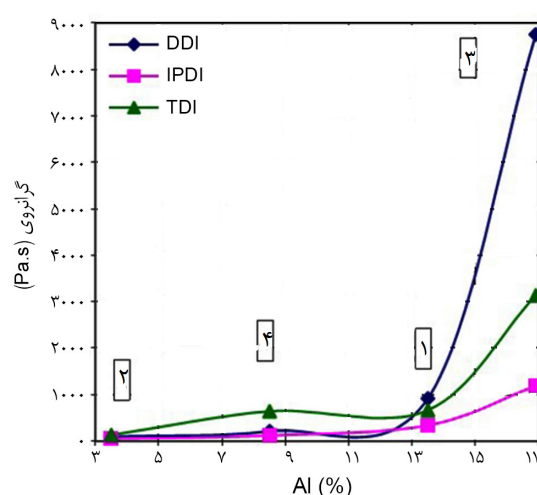
نمودار گرانیوی برای ترکیبات جدول ۳ در شکل‌های ۴-۲ آورده شده است. مقادیر گرانیوی اولیه برای ترکیب ۳ بر پایه عامل پخت DDI (شکل ۲) حتی بیش از مقادیر گرانیوی سایر ترکیبات در پایان اندازه‌گیری است (۲۵۰۰ Pa.s) [۱۳].

در شکل ۳ ترکیبات بر پایه IPDI به‌طور درخور توجهی گرانیوی کمتری نشان می‌دهند (در ۹۰ min تا ۵۰۰ Pa.s). تنها استثنا ترکیب ۳ است که مقدار تغییرات آن از ۹۰۰ Pa.s به ۱۴۰۰ Pa.s می‌رسد، اما برای ریخته‌گری به‌خوبی باقی می‌ماند [۱۳].

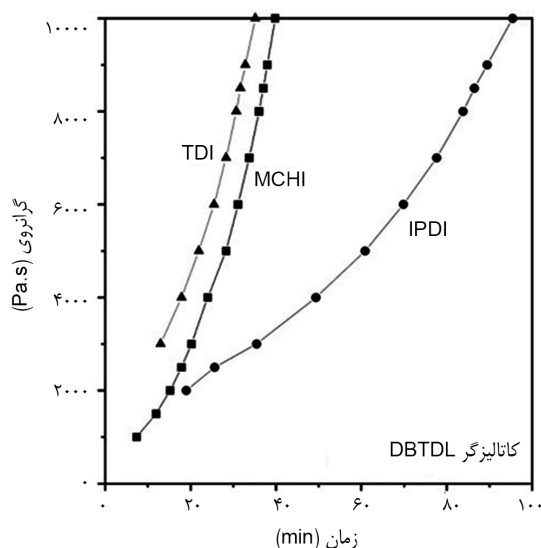
مقادیر گرانیوی کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه عامل پخت TDI (شکل ۴) بین مقادیر دو نوع عامل پخت IPDI و DDI است. این موضوع به‌ویژه زمانی که محتوای فاز جامد از ۷۶٪ به ۸۹٪ افزایش می‌یابد، شایان توجه است. مقادیر اولیه گرانیوی تا ۵۰۰ Pa.s است و پس از گذشت زمان به بیش از ۱۵۰۰ Pa.s افزایش نمی‌یابد، به‌جز ترکیبات با ۸۹٪ بار جامد که تا حد زیادی در این باره متفاوت هستند و گرانیوی آن‌ها تا ۴۰۰۰ Pa.s می‌رسد [۱۳].

نمودار تغییرات گرانیوی در برابر زمان تفاوت‌های درخور توجهی را برای هر سه نوع عامل پخت نشان می‌دهد. این مقادیر از ابتدا تا پایان دوره اندازه‌گیری برای کامپوزیت‌های پرانرژی DDI حدود ۷ برابر افزایش یافت و برای IPDI و TDI به‌ترتیب ۲ و ۳ برابر بود. مقادیر گرانیوی برای کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه IPDI، DDI و TDI در ۶۰ min پس از اضافه‌کردن عامل پخت در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۳].

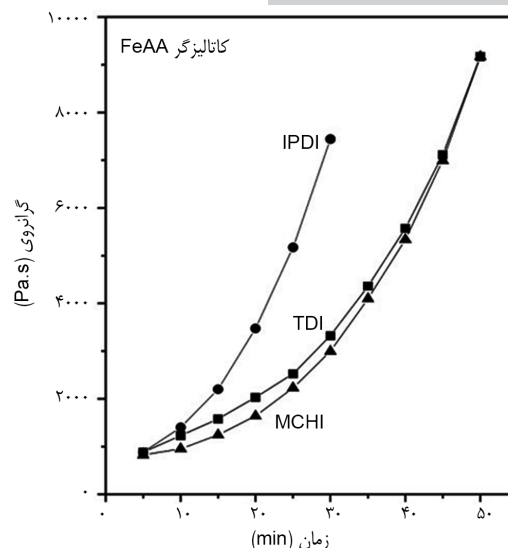
مشاهده می‌شود، کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه DDI با ۸۱٪ بار



شکل ۵- مقایسه مقادیر گرانیوی دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی با انواع عامل پخت پس از ۶۰ min (اعداد شکل نمایانگر فرمول‌بندی‌های جدول ۳ می‌باشد) [۱۳].



شکل ۸ - نمودار افزایش گرانروی انواع سامانه‌های عامل پخت در مجاورت کاتالیزگر DBTDL [۵].



شکل ۷ - نمودار افزایش گرانروی انواع سامانه‌های عامل پخت در مجاورت کاتالیزگر FeAA [۵].

بوده که با نتایج تجزیه DSC منطبق است [۵، ۱۵]. ثابت‌های سرعت k_1/k_2 با افزایش غلظت کاتالیزگر افزایش می‌یابد. از گرانروی سنج بروکفیلد برای اندازه‌گیری گرانروی در طول واکنش پخت استفاده می‌شود. پیش‌پلیمر و دی‌ایزوسیانات با نسبت NCO/OH ثابت و مقادیر مختلف DBTDL مخلوط می‌شوند [۱].

اثر کاتالیزگر بر ثابت‌های سرعت k_1 و k_2

از جدول ۴ می‌توان دریافت، ثابت‌های سرعت k_1 و k_2 برای هردو سامانه HTPB-TDI و HTPB-IPDI با افزایش غلظت کاتالیزگر DBTDL، نسبت r ثابت و دمای 25°C افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت کاتالیزگر نسبت k_1/k_2 برای سامانه HTPB-IPDI افزایش می‌یابد، اما برای سامانه HTPB-TDI تغییر چندانی نمی‌کند [۱].

با افزایش غلظت کاتالیزگر از 0.0215 به 0.0645 میزان واکنش در نقطه جدایش از 0.24 به 0.42 افزایش می‌یابد. این اتفاق نشان می‌دهد، جدایش در نمودار، به‌طور عمده به‌علت ملاحظات سینتیکی است. استفاده از کاتالیزگر و افزایش دمای واکنش، تفاوت ثابت‌های سرعت در دو واکنش را محدودتر می‌کند. همچنین، افزایش غلظت کاتالیزگر تفاوت در واکنش‌پذیری میان دو گروه ایزوسیاناتی را محدود و باریک می‌کند و نقطه جدایش x_1 را به مناطق بالاتر می‌برد [۱].

با افزایش محتوای DBTDL طیف وسیعی از واکنش‌های محافظت‌شده در مرحله II کاهش می‌یابند، زیرا نقطه شکست

DBTDL و فریک تریس استیل‌استونات (FeAA) را در واکنش پخت مطالعه کرده‌اند. ثابت‌های سرعت افزایش گرانروی این سامانه در دمای ثابت با نتایج DSC مقایسه شده است [۵، ۱۴]. شکل ۶ طیف IR را برای HTPB و تشکیل یورتان، پس از گرمادادن سل در DSC، با و بدون کاتالیزگر FeAA نشان می‌دهد. جذب 2258 cm^{-1} از ویژگی‌های ایزوسیانات در نمونه است که نشانگر انجام واکنش پخت ناقص است. به‌منظور اتمام پخت، از کاتالیزگر پخت استفاده می‌شود. طیف IR نمونه پخت‌شده در مجاورت کاتالیزگرهای DBTDL و FeAA، عدم جذب ایزوسیانات و تبدیل کامل گروه هیدروکسیل را به یورتان نشان می‌دهد. هر دو کاتالیزگر دمای واکنش پخت را کاهش می‌دهند [۵].

مقدار کاهش دمای واکنش پخت برای ایزوسیانات‌های آلفاتیک IPDI و HMDI بیش از ایزوسیانات آروماتیک TDI است. بین دو کاتالیزگر، FeAA باعث کاهش بیشتر در دمای واکنش، فاصله دمایی و افزایش بیشتر در مقادیر آنتالپی نسبت به DBTDL می‌شود. سرعت واکنش پخت HTPB به‌صورت $\text{IPDI} > \text{HMDI}$ است. ثابت سرعت واکنش پخت HTPB با کاتالیزگر FeAA بیش از کاتالیزگر DBTDL است. واکنش‌پذیری در مجاورت FeAA به‌صورت $\text{HMDI} > \text{IPDI}$ و برای کاتالیزگر DBTDL به‌صورت $\text{HMDI} > \text{IPDI}$ است. شکل‌های ۷ و ۸ الگوی افزایش گرانروی را با و بدون کاتالیزگرهای DBTDL و FeAA نشان می‌دهند. در مجاورت کاتالیزگر FeAA واکنش پخت به‌صورت $\text{IPDI} > \text{TDI} = \text{HMDI}$ است. در حالی که برای DBTDL به‌صورت $\text{TDI} > \text{HMDI} > \text{IPDI}$

جدول ۴- اثر کاتالیزگر DBTDL بر پارامترهای رئوسیتیکی [۴].

سامانه	مقدار کاتالیزگر DBTDL ($g_{DBTDL}/100 g_{HTPB}$)	$k_1 \times 10^2$ (min^{-1})	$k_2 \times 10^2$ (min^{-1})	k_1/k_2	η_i (Poise)	t_i (min)	x_i
HTPB-IPDI	۰/۰۲۱۵	۰/۸۴	۰/۴۸	۱/۷۴	۱۹۴/۴	۱۲۱/۱	۰/۲۴۳
	۰/۰۳۲۲	۱/۰۶	۰/۶۱	۱/۷۳	۲۳۴/۹	۱۱۲/۸	۰/۳۰۴
	۰/۰۴۳	۱/۴۵	۰/۷۴	۱/۹۴	۲۸۷/۱	۹۶/۹	۰/۳۴۸
	۰/۰۵۳۸	۱/۷۱	۰/۸۶	۲/۰۱	۳۴۲/۷	۹۲/۲	۰/۴۰۴
	۰/۰۶۴۵	۲/۰۷	۱/۰۸	۱/۹۲	۴۰۳/۴	۸۴/۵	۰/۴۱۵
HTPB-TDI	۰/۰۱۰۸	۱/۲۸	۰/۷۲	۱/۷۸	۲۷۷/۳	۱۱۱/۵	۰/۳۴
	۰/۰۲۱۵	۱/۷۴	۱/۰۱	۱/۷۲	۲۸۷/۱	۸۱	۰/۳۴۸
	۰/۰۳۲۲	۲/۱۴	۱/۲۸	۱/۶۷	۲۹۹/۶	۶۸	۰/۳۵۸
	۰/۰۶۴۵	۴/۳۳	۲/۵۴	۱/۷۰	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-

در مرحله دوم با افزایش غلظت کاتالیزگر DBTDL کاهش یابد. شایان توجه است، شاخه‌دار شدن زنجیر در افزایش گرانیوی وقتی با همان مقدار سهم به‌وسیله افزایش زنجیر مقایسه می‌شود بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرد. برای TDI نسبت میان ثابت سرعت k_1/k_2 با افزایش محتوای محتوای کاتالیزگر DBTDL تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. این موضوع نشان می‌دهد هر دو مرحله به‌طور مساوی با کمک کاتالیزگر شتاب می‌گیرند. مقادیر x_i و η_i و k_1/k_2 با افزایش محتوای کاتالیزگر DBTDL به‌میزان در خور توجهی تغییر نمی‌کند، در حالی که t_i تفاوت قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد. نسبت گروه p-NCO به o-NCO در TDI (مخلوط ۲۰:۸۰ ایزومر ۲،۴:۲،۶) ۱:۲ است. بنابراین بخش p-NCO (۳۳٪) رقابت خوبی با میزان واکنش در نقطه شکست دارد. این موضوع نشان می‌دهد، بخش o-NCO احتمالاً پس از مصرف کامل p-NCO در واکنش شرکت می‌کند [۴].

اثر نرم‌کننده بر عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه HTPB

Jawalkar و همکاران، فرمول‌بندی‌های مختلف کامپوزیت‌های پرانرژی را با استفاده از HTPB، Al، AP و تغییر درصد نرم‌کننده و افزودن TDI در دماهای متفاوت آماده و از نظر خواص مکانیکی و افزایش گرانیوی ارزیابی کرده‌اند. با توجه به داده‌ها، با کاهش محتوای نرم‌کننده گرانیوی پایان اختلاط، استحکام کششی و مدول افزایش درخور توجهی می‌یابند، در حالی که ازدیاد طول به‌شدت کاهش می‌یابد. داده‌های مربوط به حساسیت کامپوزیت‌های پرانرژی نشان می‌دهند، با کاهش درصد نرم‌کننده حساسیت افزایش

در واکنش به حوزه بالاتر منتقل می‌شود. این بدان معناست که با افزایش غلظت کاتالیزگر تعدادی از شاخه‌ها در مرحله II کاهش می‌یابند. بنابراین، سهم شاخه‌ای شدن در افزایش گرانیوی در مرحله II با افزایش غلظت کاتالیزگر کاهش می‌یابد. این امر باعث کاهش جزئی در مقدار k_2 می‌شود. از این رو می‌توان دریافت، با افزایش محتوای کاتالیزگر سرعت هر دو مرحله I و II افزایش یافته و واکنش‌پذیری NCO کاهش می‌یابد و موجب کاهش شاخه‌ای شدن زنجیر در مرحله II می‌شود [۱].

در غلظت‌های مختلف کاتالیزگر DBTDL ثابت سرعت برای TDI بیشتر از IPDI است. افزایش در محتوای کاتالیزگر DBTDL ثابت سرعت را برای هر دو مرحله افزایش می‌دهد. برای IPDI ضریب ثابت سرعت برای دو مرحله k_1/k_2 به‌طور گسترده با محتوای کاتالیزگر افزایش می‌یابد. روند مختلف در سینتیک افزایش گرانیوی نشان می‌دهد شاخه‌ها نقش محوری را در سینتیک افزایش گرانیوی بازی می‌کنند. در حالی که در نقطه انحراف t_i که زمان رسیدن به نقطه شکست است، با محتوای کاتالیزگر کاهش می‌یابند. هر دو مقدار واکنش در نقطه انحراف x_i و گرانیوی در نقطه انحراف η_i افزایش می‌یابد. این موضوع تایید می‌کند جدایی نمودار به‌دلیل سازوکار کنترل فرایند انتشار نیست، که اگر این چنین بود x_i و η_i برای محتوای کاتالیزگر در همه موارد باید یکسان به‌دست می‌آمد [۱،۴].

استفاده از کاتالیزگر DBTDL می‌تواند تفاوت ثابت سرعت دو مرحله را کاهش دهد. بنابراین سهم شاخه‌دار شدن زنجیر در افزایش گرانیوی ممکن است با نقش کاتالیزگر هماهنگ نباشد. از این رو انتظار می‌رود سهم شاخه‌دار شدن زنجیر در افزایش گرانیوی

جدول ۵- انواع فرمول بندی کامپوزیت های پرانرژی با مقادیر مختلف نرم کننده [۶].

ترکیب				مقدار اجزا (%)
IV	III	II	I	
۱۱/۴	۱۱/۴	۱۱/۴	۱۱/۴	HTPB + TDI + سایر
۰	۱/۵	۲	۴/۰۵	DOA
۷۱/۶	۷۰/۱	۶۹/۶	۶۷/۵۵	AP
۱۷	۱۷	۱۷	۱۷	Al

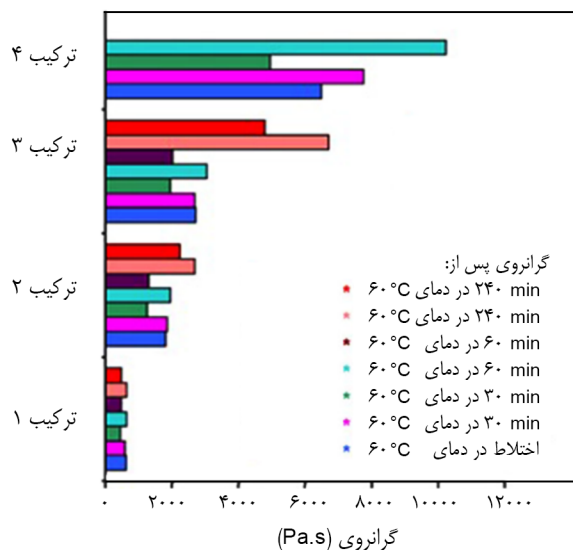
می باید [۶].

نرم کننده ها موجب افزایش جریان پذیری و انعطاف پذیری، کنترل و تعادل وزن مولکولی و کاهش دمای انتقال شیشه ای (T_g) دوغاب کامپوزیت های پرانرژی می شوند. به طور طبیعی، نرم کننده در کامپوزیت های پرانرژی به سمت عایق مهاجرت می کند. این موضوع باعث کاهش خواص مکانیکی و تسریع پیرشدگی کامپوزیت های پرانرژی می شود. برای ماموریت های خاص، کامپوزیت های پرانرژی باید سرعت سوزش زیادی داشته باشند. بنابراین ضروری است که سرعت بارپذیری جامد بتواند تا ۹۰٪ برسد. در چنین شرایطی ریخته گری دوغاب کامپوزیت های پرانرژی با بارپذیری جامد زیاد، به دلیل گرانی زیاد دوغاب عملاً دشوار است. افزون بر این، مخلوط کامپوزیت های پرانرژی ناهمگن است و رزین استفاده شده در سامانه با کمک عامل پخت دو عاملی TDI پخت می شود. از آنجا که واکنش شیمیایی میان OH رزین و NCO به عامل پخت مربوط است، بنابراین رفتار مخلوط غیرنیوتنی می شود [۷].

در فرایند آماده سازی فرمول بندی، ترکیبات مختلفی حاصل می شود که در جدول ۵ آورده شده است. مخلوط های آماده شده برای تجزیه و تحلیل محتوای بارپذیری جامد و افزایش گرانی استفاده می شوند [۶].

اثر نرم کننده و دما بر افزایش گرانی

اثر نرم کننده DOA بر افزایش گرانی در شکل ۹ ارائه شده است. با توجه به شکل ۹ با کاهش درصد نرم کننده DOA گرانی دوغاب افزایش می یابد. همچنین روشن است که نرم کننده نقش مهمی در گرانی پایان اختلاط (EOM) و افزایش گرانی بازی می کند. الگوی افزایش گرانی برای نهایی کردن سطح بهینه نرم کننده در ریخته گری دوغاب لازم و ضروری است. افزون بر این، نقش بارپذیری جامد بر افزایش گرانی ارزیابی شده و داده ها در شکل ۹ آورده شده است. با توجه به این شکل، هرچه بارپذیری جامد



شکل ۹- اثر مقادیر نرم کننده بر افزایش گرانی در دماهای ۴۰°C و ۶۰°C [۶].

بیشتر باشد، گرانی پایان اختلاط (EOM) و افزایش گرانی نیز بیشتر می شود. اثر نرم کننده DOA بر افزایش گرانی مخلوط های مختلف در شکل ۹ مشخص شده است. در این شکل مشاهده می شود، با افزایش دما تا ۴۰°C، کاهش جزئی در گرانی وجود دارد. در حالی که در دمای ۶۰°C کاهش شدید گرانی در همان مخلوط پس از ۱/۵ h مشاهده می شود [۶].

بدین ترتیب در دمای ۶۰°C با درصد نرم کننده بیشتر (۴/۰۵٪) افزایش گرانی حتی پس از ۴ h مفید و محسوس نیست. با این حال، با کاهش درصد نرم کننده، افزایش گرانی مخلوط بسیار محسوس می شود. افزون بر این، وقتی که محتوای نرم کننده DOA به ۰٪ می رسد، افزایش شدید در گرانی مشاهده می شود. افزایش گرانی مخلوط ها در مقادیر کم نرم کننده به دلیل عدم تداخل و پوشش دهی (blanketing) نرم کننده است. کاهش گرانی در دماهای زیاد معمولاً به دلیل تحرک بخش های مختلف زنجیر در HTPB است، در نتیجه باعث کاهش در چسبندگی بخش های HTPB و کاهش واکنش پذیری بین گروه OH رزین و NCO مربوط به عامل پخت می شود [۶،۷].

اثر ریزساختار HTPB بر عمر کاربری و خواص مکانیکی کامپوزیت های پرانرژی بر پایه HTPB

به منظور بهبود خواص مکانیکی HTPB-PU ریزساختارهای سیس، ترانس و وینیل در HTPB نقش مهمی دارند. ویژگی جریان پذیری در HTPB و خواص مکانیکی پلی یورتان به نسبت

کمترین مقدار است. HTPB نوع ۳ نقطه ژل‌شدگی کمی (حدود ۸۰ min) دارد [۱۶].

نتیجه‌گیری

مطابق گزارش‌هایی که پژوهشگران ارائه داده‌اند، در دوغاب کامپوزیت‌های پرانرژی، بیشترین گرانی به سامانه TDI و کمترین به IPDI تعلق دارد و سامانه عامل پخت دوگانه دارای گرانی متعادل و بهینه است. همچنین، افزایش گرانی در محدوده ۱۸۰۰۰-۱۴۰۰۰ Poise برای ریخته‌گری تحت فشار دوغاب مناسب است. ثابت‌های سرعت k_1 و k_2 برای هر دو سامانه HTPB-IPDI و HTPB-TDI با افزایش غلظت کاتالیزگر DBTDL افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت کاتالیزگر نسبت k_1/k_2 برای سامانه HTPB-IPDI افزایش می‌یابد، اما در سامانه HTPB-TDI تغییر چندانی نمی‌کند. DOA به‌عنوان نرم‌کننده با نفوذ بین زنجیرهای پلیمری برای کاهش گرانی دوغاب استفاده می‌شود. نفوذ DOA در زنجیرهای پلیمری نیروی چسبندگی میان آن‌ها را کاهش داده و با افزایش تحرک‌پذیری بخش‌های رزین پلیمری، گرانی را کاهش می‌دهد. با افزایش محتوای وینیلی در ریزساختارهای HTPB، گرانی افزایش می‌یابد. با افزایش محتوای سیس و ترانس و کاهش محتوای وینیلی خواص مکانیکی مانند استحکام کششی و درصد ازدیاد طول بهبود یافته و عمر کاربری افزایش می‌یابد.

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. Korah Bina C., Kannan K., and Ninan K.N., DSC Study on the Effect of Isocyanates and Catalysts on the HTPB Cure Reaction, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **78**, 753-760, 2004.
6. Jawalkar S.N., Studies on the Effect of Plasticiser and Addition of Toluene Diisocyanate at Different Temperatures in Composite Propellant Formulations, *J. Hazard. Mater.*, **164**, 549-554, 2009.
7. Chai T., Liu Y.C., Ma H., Yu Y.W., Yuan J.M., Wang J.H., 2009.

غلظت ریزساختارهای سیس، ترانس و وینیل در HTPB بستگی دارند. درصد نسبی HTPB از ریزساختار به شرایط پلیمرشدن بستگی دارد [۱۶، ۱۷].

با افزایش محتوای وینیلی در ریزساختارهای HTPB، گرانی افزایش می‌یابد. با افزایش محتوای سیس و ترانس و کاهش محتوای وینیلی خواص مکانیکی مانند استحکام کششی و درصد ازدیاد طول بهبود یافته و عمر کاربری افزایش می‌یابد. پلیمرشدن برای تولید ۱۰۰٪ ریزساختار سیس و ترانس در عمل بسیار دشوار و ۴،۱-سیس و ترانس و ۲،۱-وینیل به‌طور تصادفی توزیع می‌شوند. معمولاً HTPB مطلوب به‌ترتیب دارای ۵۵٪ ترانس، ۲۵٪ سیس و ۲۰٪ وینیل است. به‌طور کلی، افزایش محتوای ترانس موجب ازدیاد استحکام کششی، افزایش محتوای سیس موجب بیشترشدن ازدیاد طول و افزایش محتوای وینیلی موجب ازدیاد گرانی می‌شود [۱۶].

Dey و همکاران پخت انواع مختلف HTPB با HMDI را مطالعه کرده‌اند. با توجه به مشخصات پخت، نمونه ۲ با HMDI، دارای نقطه ژل‌شدگی بیشتری (حدود ۹۳ min) در مقایسه با سایر ترکیبات است. این موضوع حاکی از این است که HTPB نوع ۲ به‌دلیل محتوای وینیلی و توزیع وزن مولکولی کمتر عمر کاربری طولانی‌تری دارد. در مجاورت ریزساختار وینیلی زیاد و توزیع وزن مولکولی گسترده، واکنش اتصالات عرضی سریع‌تر و بیشتر انجام می‌شود و زمان نقطه ژل کاهش می‌یابد. در HTPB نوع ۱، ژل‌شدگی حدود ۸۶ min است. در نمونه ۳ محتوای وینیل زیاد و توزیع وزن مولکولی گسترده است. از این رو، نقطه ژل‌شدگی

- 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.
8. Sekkar V. and Raunija T., Issues Related with Pot Life Extension for Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Solid Propellant Binder System, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **40**, 267-274, 2015.
 9. Mahanta, A.K., Monika G., and Devendra D., Rheokinetic Analysis of Hydroxy Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Slurry, *J. Chem.*, **7**, 171-179, 2010.
 10. Ducruet N., Evaluation of Hydroxyl Terminated Polybutadiene-Isophorone Diisocyanate Gel Formation During Cross-linking Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 436-443, 2013.
 11. Jawalkar S.N., Influence of Bicurative on Processibility of Composite Propellant, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 669-676, 2007.
 12. Kurva R., Evaluation of 4-(Dimethylsilyl) Butyl Ferrocene Grafted HTPB as a Burning Rate Modifier in Composite Propellant Formulation using Bicurative System, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **44**, 1-8, 2017.
 13. Vesna R. and Mirjana P., The Effect of Curing Agents on Solid Composite Rocket Propellant Characteristics, *Sci. Tech. Rev.*, **55**, 1-7, 2005.
 14. Sangmook L., Curing Behavior of Polyurethane As a Binder for Polymer-Bonded Explosives, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 980-985, 2015.
 15. Sekkar V., Venkatachalam S., and Ninan K.N., Rheokinetic Studies on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene, *Eur. Polym. J.*, **38**, 169-178, 2002.
 16. Dey A., Shafeeuulla khan Md A., Athar J., Sikder A.K., and Chattopadhyay S., Effect of Microstructure on HTPB Based Polyurethane (HTPB-PU), *J. Mater. Sci. Eng. B5*, **5**, 145-151, 2015.
 17. Sekkar V., Pot Life Extension of Hydroxyl Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Binder System by Tailoring the Binder Polymer Microstructure, *J. Macromol. Sci.*, **54**, 171-175, 2017.