

بررسی نفوذ نرم‌سازها و تأثیر آن بر خواص مکانیکی پیشراندهای جامد مرکب

جبرائیل الهوردیزاده، محمدعلی دهنوی*

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

پیام نگار: mdehnavi@iust.ac.ir

چکیده

عوامل مختلف موثر بر مهاجرت نرم‌ساز^۱ در پیشراندهای جامد مرکب مطالعه و تأثیر نفوذ نرم‌ساز بر خواص مکانیکی پیشرانده بررسی شده است. همچنین، پدیده مهاجرت نرم‌ساز در حالت پایا و ناپایا مطابق با قوانین نفوذ فیک بررسی شد. چندین روش به منظور جلوگیری از مهاجرت اجزای مایع در پیشراندهای جامد مرکب ارائه شده است. یک برنامه کامپیوتری بر مبنای مدل قانون دوم نفوذ فیک برای مدل‌سازی و شبیه‌سازی داده‌های غلظت به دست آمده از آزمایش‌ها تدوین شده است. تطابق نتایج شبیه‌سازی و نتایج حاصل از آزمایش‌ها اعتبار مدل را تایید کرد.

کلیدواژه‌ها: پیشراندهای جامد مرکب، نرم‌ساز، نفوذ و قوانین فیک، مهاجرت نرم‌ساز

۱- مقدمه

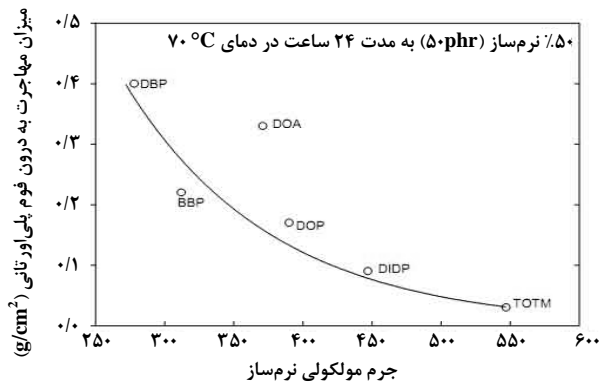
نرم‌ساز مطابق با استاندارد ای‌اس‌تی‌ام‌دی-۸۸۳^۶ ماده‌ای است که برای افزایش فراوری و انعطاف‌پذیری پلاستیک به آن افزوده می‌شود. نرم‌سازها موادی با وزن مولکولی کم (در مقایسه با پیش‌سپار سیستم ملاط) و نقطه جوش بالا هستند که خواص و مشخصه‌های انعطاف‌پذیری پلاستیک‌ها را تغییر می‌دهند [۲]. افزایش نرم‌سازها به ایجاد خواص مکانیکی مطلوب، انعطاف‌پذیری در دمای پایین، بهبود استحکام کششی، درصد افزایش طول و دمای شیشه‌ای شدن^۷ (T_g) منجر می‌شود. به طور طبیعی؛ نرم‌سازها مواد الیگومری‌اند که جرم مولکولی آن‌ها بین ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ است. نرم‌سازهای با جرم مولکولی بالای ۲۰۰۰، گرایش به ویسکوز شدن دارند و نرم‌سازهای با جرم مولکولی زیر ۲۰۰، در کاهش T_g موثر است، اما فراریت

پیشراندهای جامد مرکب^۲ نیروی پیشرانندگی لازم را برای به حرکت در آوردن راکت‌ها و موشک‌های مدرن امروزی فراهم می‌آورند. این پیشراندها از سه قسمت عمده بسیار آلی که هم به عنوان ملاط چسب^۳ و هم به عنوان سوخت عمل می‌کند، یک اکسیدکننده جامد غنی از اکسیژن به عنوان منبع اکسیژن برای اکسایش و یک سوخت فلزی قابل احتراق تشکیل شده‌اند. علاوه بر این‌ها، مقادیر کمی مواد افزودنی مانند نرم‌سازها، عوامل پیوندی^۴، پایدارسازها^۵ و آنتی‌اکسیدان‌ها، با توجه به الزامات مورد نیاز به آن‌ها اضافه می‌شود [۱].

1. Plasticizer
2. Solid Composite Propellant
3. Binder
4. Bonding Agent
5. Stabilizer

6. ASTM D-883

7. Glass Transition Temperature



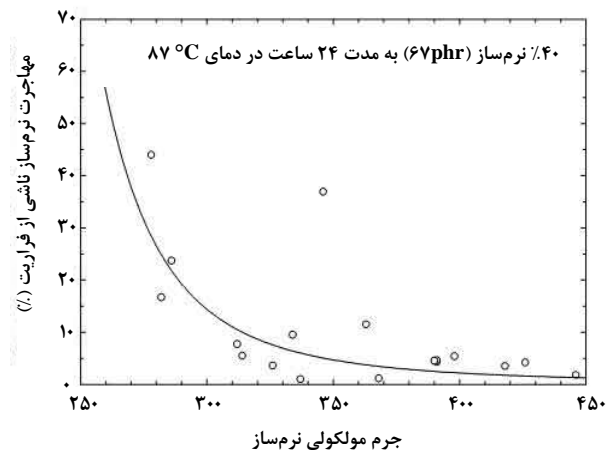
شکل ۲. رابطه بین جرم مولکولی نرم‌ساز و مهاجرت به فوم پلی‌اورتانی [۵]

نرم‌سازهای به کار رفته در پیش‌رانه‌های جامد مرکب به دو دسته نرم‌سازهای خنثی و نرم‌سازهای پیرانرژی تقسیم می‌شوند [۶]. نرم‌سازهای خنثی در بهبود خواص مکانیکی موثرند، اما عملکرد فرمولبندی را از طریق کاهش موازنه اکسیژن کاهش می‌دهند. نرم‌سازهای پیرانرژی، علاوه بر بهبود خواص مکانیکی، محتوی انرژی فرمولبندی را نیز افزایش می‌دهند. این خواص از طریق نرم کردن ماتریس بسپاری و انعطاف‌پذیری بیشتر آن حاصل می‌شود. علاوه بر نرم‌ساز، بهبود خواصی مانند استحکام کششی، درصد افزایش طول و دمای شیشه‌ای شدن (T_g)، می‌تواند موجب کاهش گرانیوی مخلوط (شکل (۳)) به منظور بهبود فرایندپذیری، موازنه اکسیژن، محتوی انرژی و سرعت سوزش شود که این نیز به نوبه خود به افزایش خواص بالستیکی می‌انجامد. نرم‌سازها مشخصات معینی دارند که از جمله می‌توان به تأثیر مثبت بر ایمنی و عملکرد، خواص مکانیکی، پایداری شیمیایی، کاهش سمیت، فراریت و مهاجرت (تراوش)، سازگاری با شرایط محیطی مختلف و قابلیت دسترسی اشاره کرد [۳].

با توجه به شکل (۳)، نرم‌ساز ایزودسیل پلارگونات^۶ (IDP) به عنوان بیشترین کاهش دهنده گرانیوی در فرایند ساخت و روغن بسط‌دهنده بسپار^۷ (PEO) دارای کم‌ترین گرانیوی در ملاط پلی‌بوتادی‌ان خاتمه یافته با گروه هیدروکسی^۸ (HTPB) است. علت این اختلاف زیاد در ساختار مولکولی آن‌هاست، که IDP بیشترین قابلیت را به لحاظ ایجاد پیوندهای قطبی با اجزای قطبی سوخت

بیشتری دارد و تمایل به مهاجرت^۱ آسان دارند. مقدار بهینه جرم مولکولی نرم‌سازها بین ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ است [۳].

مهاجرت به عنوان نفوذ هر ماده افزودنی از پلاستیک به ماده در تماس با آن بیان می‌شود [۴]. نرم‌سازها در مقابل مهاجرت‌هایی مقاوم‌اند که دارای جرم مولکولی بالای ۴۰۰ باشند. در شکل (۱) رابطه بین جرم مولکولی نرم‌ساز و افت نرم‌ساز در اثر فراریت ترسیم شده است که با افزایش جرم مولکولی نرم‌ساز از میزان مهاجرت آن از طریق تبخیر و فراریت کاسته می‌شود. در شکل (۲) رابطه میان جرم مولکولی نرم‌ساز و مهاجرت آن به درون ماده در تماس با آن ترسیم شده است که بیانگر کاهش نرخ مهاجرت به کمتر از 0.1 g/cm^3 با افزایش جرم مولکولی نرم‌ساز به بالاتر از ۴۰۰ است [۵].



شکل ۱. رابطه بین جرم مولکولی نرم‌ساز و افت غلظت نرم‌ساز ناشی از فراریت [۵]

مطابق شکل (۲)، با افزایش جرم مولکولی نرم‌ساز از میزان مهاجرت کاسته می‌شود، به طوری که نرم‌ساز دی‌بوتیل‌فتالات^۲ (DBP) با جرم مولکولی حدود ۲۸۰ بیشترین مقدار مهاجرت و نرم‌ساز تری‌اکتیل‌تری‌متیلات^۳ (TOTM) با جرم مولکولی حدود ۵۴۰ کمترین میزان مهاجرت را دارد. میزان مهاجرت نرم‌سازهای دی‌اکتیل‌فتالات^۴ (DOP) و دی‌ایزودسیل پلارگونات^۵ (DIDP) با جرم مولکولی بالای ۴۰۰ نیز کمتر از ۰/۲ است [۵].

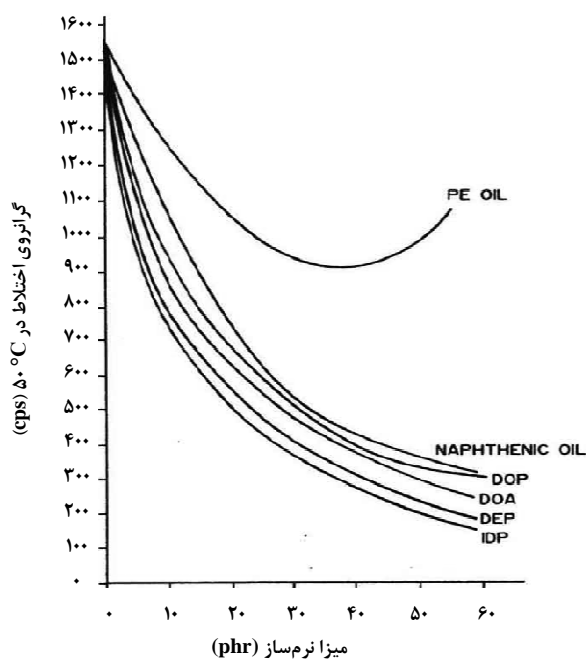
1. Migration
2. Dibutyl Phthalate
3. Trioctyltrimellitate
4. Dioctyl Phthalate
5. DiIsodecylpelargonate

6. Isodecylpelargonate
7. Polymer Extender oil
8. Hydroxyl Terminated Polybutadiene

می‌شود، نفوذ و اکسایش ماتریس بسیاری است که در دمای محیط اتفاق می‌افتد و با افزایش دمای انبارداری تشدید می‌شود. نفوذ نرم‌سازها همچنین می‌تواند منجر به تجزیه و تفکیک پیوندها در لایه‌های داخلی شود و تغییرات مکانیکی پیش‌رانده و کارایی موتور راکت را تحت تأثیر خود قرار دهد. از این رو، یکی از مسائل مهم در هنگام تولید و انبارداری اغلب موتورها، اتصال میان پیش‌رانده و عایق بدنه است. بنابراین، مهاجرت اجزاء از میان فصل مشترک سیستم ساندویچ مانند مشکل اصلی است. در نتیجه، در سال‌های اخیر محققان برای به حداقل رساندن زینهای پدیده مهاجرت از طریق نفوذ به تلاشهای زیادی دست زده‌اند [۸،۹].

مثلاً، استارک^۴ و چوی^۵ در سال ۲۰۰۵ تأثیر جرم مولکولی نرم‌سازها بر زمان ماندگاری در نمونه‌های PVC را توسط ۴ نوع نرم‌ساز استرهای فتالیک‌اسید، استرهای اسید چرب چند عاملی و چندین نرم‌ساز متفرقه بررسی کردند [۵]. نیز، مطابق با کار تحقیقاتی جی‌دی‌برد^۶ و گای^۷ در سال ۱۹۸۶، خواص موادی که در تولید پیش‌رانده موتور راکت استفاده می‌شود، ممکن است سبب تغییرات زینباری در نتیجه نفوذ اجزای مایع شوند. این به تغییر خواص پیش‌رانده منجر می‌شود که به نوبه خود شکست موتور راکت را به دنبال خواهد داشت [۱۰]. نورسل دیلسیز^۸ و آلپر^۹ در بررسی خواص کهولت الاستومرهای بر پایه HTPB حاوی استیل‌فروسن، پدیده مهاجرت اجزاء با جرم مولکولی پایین، از پیش‌رانده به عایق راکت را به عنوان یکی از عوامل مؤثر در تعیین طول عمر موثر پیش‌رانده مطرح کردند. آنان مهاجرت اتفاق افتاده در موتور راکت را در نتیجه اختلاف غلظت اجزای متحرک در دو سطح متصل به هم دانستند و بیان کردند، اگر اجزای متحرک به صورت شیمیایی با مواد زیر لایه^{۱۱} پیوند برقرار نکرده باشند، در نتیجه تفاوت غلظت در دو ناحیه، سرانجام به ناحیه با غلظت پایین‌تر مهاجرت می‌کنند. آنان مهاجرت اجزاء با جرم مولکولی پایین، مانند نرم‌سازها و مشتقات فروسن از درون پیش‌رانده به عایق در طول فرایند پخت و دوره کهولت را از لحاظ علمی قابل تأمل و از لحاظ صنعتی مهم

مانند اکسیدکننده و پیوندهای واندروالسی را با اجزای غیرقطبی یا کم قطبی سوخت مانند ملاط دارد. هم‌چنین، از نرم‌سازهای دی‌اکتیل‌آدیپات^۱ (DOA) و IDP به علت نقش مؤثر آن‌ها در تسهیل فرایند ساخت و اختلاط در پیش‌رانده‌های مرکب استفاده فراوانی می‌شود [۷].



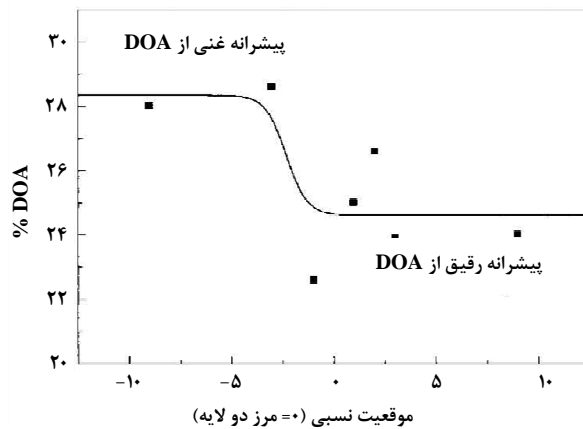
شکل ۳. تأثیر نرم‌سازهای مختلف بر گرانروی پیش‌رانده جامد مرکب [۷]

انتخاب نرم‌ساز در سیستم پیش‌رانده به عوامل مهمی از جمله محتوای انرژی، سازگاری با سیستم ملاط، تأثیر بر فرایندپذیری، تأثیر بر پوت لایف^۲ دوغاب پیش‌رانده، خواص مکانیکی محصول نهایی، قابلیت دسترسی و هزینه بستگی دارد. از آن جا که نرم‌ساز بخشی از اجزاء فرمولبندی پیش‌رانده است، در نتیجه ارزش سوختی آن عامل مهمی به شمار می‌آید. از سوی دیگر، نرم‌سازها به صورت شیمیایی با سیستم ملاط پیوند برقرار نکرده و می‌توانند از میان سطح مشترک نواحی مرزی تشکیل شده در فرمولبندی به خاطر تفاوت غلظت آن نفوذ کنند [۷]. پیش‌رانده‌ها در طول دوره انبارداری متحمل فرایندهای طبیعی تخریب شده که از آن به عنوان کهولت^۳ یاد می‌شود. سازوکارهای عمده‌ای که منجر به فرایند کهولت

4. Stark
5. Choy
6. J. D. Byrd
7. Guy
8. Nursel Dilsiz
9. Alper
10. Substrate

1. Dioctyladipate
2. Pot Life
3. Aging

اختلاف غلظت، محتوی DOA در پیش‌رانه غنی از DOA کاهش و در پیش‌رانه رقیق از DOA در تماس با هم افزایش پیدا می‌کند که این تغییرات مربوط به اختلاف غلظت در دو ناحیه است [۱۳].



شکل ۴. نیمرخ تغییرات غلظت DOA در فصل مشترک پیش‌رانه غنی از DOA و رقیق از DOA [۱۳]

نفوذ مولکول‌های کوچک در یک ماده بسپاری با روابط متنوعی بیان می‌شود که معروف‌ترین آن قانون اول فیک برای نفوذ حالت پایاست، که با معادله (۱) بیان می‌شود.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

J شار ماده نفوذکننده، D ضریب نفوذ، C غلظت ماده نفوذ کننده و x عمق نفوذ است. شار ماده نافذ متناسب با گرادیان غلظت ماده نفوذکننده با یک ثابت تناسب است که همان ضریب نفوذ به‌شمار می‌آید. اختلاف غلظت میان مایع خالص و غلظت همان مایع در ماتریس بسپاری نیروی محرکه فرایند است [۴].

در صورتی که فرایند نفوذ به زمان وابسته باشد، یعنی آهنگ نفوذ با زمان تغییر کند؛ در این حالت نفوذ ناپایاست و از قانون دوم فیک پیروی می‌کند. در اکثر فرایندهای واقعی، تغییرات غلظت نفوذکننده ثابت نیست، بلکه با زمان تغییر می‌کند. معادله (۲) نفوذ حالت ناپایا بنابر قانون دوم فیک را نشان می‌دهد [۴].

ارزیابی کردند [۱۱]. سابرم^۱ مطالعات خود را بر کهولت گرمایی نمونه‌های پیش‌رانه متصل به هم، حاوی فروسن و بدون آن، به منظور بررسی دیده مهاجرت معطوف کرد. سوت^۲ میزان مهاجرت نرم‌سازها نرم‌سازها و کاتالیزورهای سرعت سوزش را با استفاده از روشهای کروماتوگرافی GC-MAS و HPLC بررسی کرد [۱۱]. فرایند نفوذ نرم‌سازهای DOZ و DBP، DOP در لایه مرزی پیش‌رانه بر پایه HTPB با لاینر و عایق از جانب جولیانیولباردی^۳ و همکارانش بررسی شد [۸،۹]. ون‌کتسان و همکارانش^۴ به بررسی مهاجرت نرم‌ساز دی‌اکتیل‌آدیپات در فواصل مختلف پیش‌رانه متصل به عایق گرین پیش‌رانه جامد به کمک ۴ نمونه از PLI1 تا PLI4 در شرایط کهولت شتاب‌دار شده پرداختند. آنان تلاش خود را بر دو عامل، دوره (مدت زمان) کهولت و دمای کهولت معطوف کردند [۱۲].

در مقاله حاضر، با بررسی فرایندهای نفوذ نرم‌سازها در حالت کلی و تعمیم آن به پیش‌رانه‌های جامد مرکب و نیز ارائه روش‌های ممکن به منظور جلوگیری و یا کاهش دادن این پدیده ویرانگر مطالعه شده است. علاوه بر این، برای نخستین بار شبیه‌سازی فرایند نفوذ در داخل پیش‌رانه و نیز از پیش‌رانه به لایه عایق و برعکس، با استفاده از دو معادله مختلف در چارچوب یک برنامه کامپیوتری بر پایه قوانین نفوذ فیک شبیه‌سازی شده است.

۲- نفوذ و مهاجرت نرم‌ساز

در مهاجرت، تک مولکول‌های مایع در ضمن حرکت‌های تصادفی ناشی از انرژی سینتیک به داخل حفره‌های مجاور تشکیل شده در ماتریس الاستومری نفوذ می‌کنند. عامل حرکت ترمودینامیکی، تمایل به برقراری تعادل پتانسیل شیمیایی (مثلاً غلظت) مایع نفوذ کننده از میان الاستومر است. مهاجرت در سیستم‌های الاستومری در نتیجه گرادیان غلظت جزء نفوذ کننده از میان فصل مشترک دو ماده است. در صورتی که جزء نفوذ کننده از طریق پیوند شیمیایی به ماتریس الاستومر متصل نشده باشد، در جهت غلظت‌های کمتر مهاجرت می‌کند [۱۰]. علامت منفی در قانون اول فیک بیانگر نفوذ از محلی با غلظت بالا به سمت محلی با غلظت پایین است که در شکل (۴) مشاهده می‌کنید. همان‌طور که انتظار می‌رود، در اثر

1. Saberman
2. Swett
3. JulianoLibardi at el.
4. D.Venkatesan at el.

در سرتاسر پیشرانه انجام شده، تغییرات چشمگیری در توزیع غلظت نرم‌ساز را در مناطقی از پیشرانه که در فاصله ۱cm از عایق قرار داشته، نشان می‌دهد. در این نواحی، غلظت نرم‌ساز اندازه‌گیری شده مقدار بسیار کمتری از مقدار اولیه غلظت نرم‌ساز است. این موضوع در فواصل دورتر از سطح اتصال عایق و پیشرانه نیز با شدت کمتری قابل مشاهده است. در جدول (۱) نفوذ نرم‌ساز از نواحی نزدیک سطح اتصال به عایق و لاینر درج شده است [۱۲].

جدول ۱. توزیع غلظت نرم‌ساز در پیشرانه بعد از مرحله پخت و قرار گرفتن در دمای ۸۰°C به مدت ۶۰ روز [۱۲]

غلظت نرم‌ساز DOA (%)	فاصله ناحیه پیشرانه از عایق (cm)
۲/۰۶۶	۱
۲/۷۰۳	۴
۲/۸۸۱	۷
۲/۹۰۹	۱۰
۲/۹۰۱	۱۳

۳-۱ تغییرات مکانیکی عایق و پیشرانه ناشی از مهاجرت

نرم‌ساز

پیشرانه‌های مرکب معمولاً حاوی تعدادی اجزای متحرک مانند کاتالیزورهای سرعت سوزش، نرم‌سازها، عوامل پخت و عوامل پیوندی‌اند. مهاجرت مواد افزودنی غیر پیوندی از میان فصل مشترک‌های پیشرانه اهمیت زیادی در سازوکار کهولت دارد [۱۳]. اکسایش ماتریس پلی‌بوتادینی و کاهش نرم‌ساز از طریق مهاجرت و تبخیر به عنوان مهم‌ترین عوامل کاهنده خواص پیشرانه‌های جامدند، که به واکنش‌های مولکولی یا نفوذ مربوط است. بنابراین، از طریق روابط نیروی جنبشی پوشش داده شده و با افزایش دمای ذخیره‌سازی پیشرانه افزایش می‌یابد [۱۵]. خواص موادی که در تولید پیشرانه موتور راکت استفاده می‌شوند در نتیجه نفوذ اجزای مایع از میان فصل مشترک‌ها ممکن است متحمل تغییرات زیان‌باری شوند. این تغییرات به تغییر خواص پیشرانه منجر می‌شود که به نوبه خود شکست موتو راکت را به دنبال خواهد داشت. حساس‌ترین این فصل مشترک‌ها، فصل مشترک میان لاینر/عایق و

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

بنابراین، قانون اول فیک در مورد نفوذ حالت پایا و قانون دوم فیک در مورد نفوذ حالت ناپایا بکار برده می‌شود. هر دو قانون نفوذ از ضریب نفوذ D برای مشخص کردن خواص نسبی ماده نفوذ کننده و ماتریس پلیمری برای شرایط خاص (مثلاً دما و فشار) استفاده می‌کنند [۴].

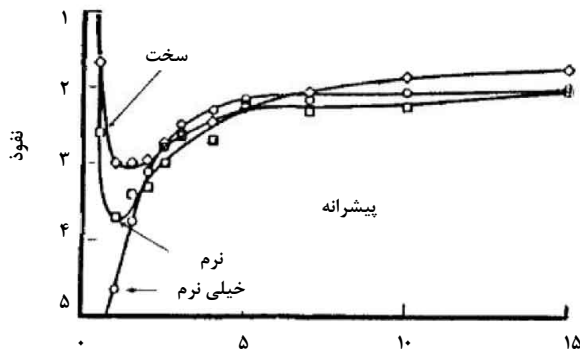
۳-۲ نفوذ نرم‌سازها در پیشرانه‌های جامد مرکب

فرایندهای نفوذ می‌توانند از تأثیر مطلوب و مخرب برخوردار باشند. نفوذ اجزایی مانند پیش‌سپار و یا عوامل پخت از پیشرانه به درون مواد عایق در تماس با پیشرانه اغلب یک فرایند مطلوب است، در صورتی که نتیجه آن نفوذ متقابل بسیار-بسیار باشد؛ مطابق با نظریه نفوذ چسبندگی می‌تواند به اتصال بهتری میان عایق و پیشرانه منجر شود، هر چند این پدیده ممکن است باعث تغییر نسبت مولی NCO/OH در نزدیکی سطح مشترک عایق با پیشرانه در طول فرایند پخت^۱ ملاط پلی‌اورتانی شود که به تغییرات خواص مکانیکی مانند تنش، کرنش، مدول، سختی و ایجاد ناحیه‌ای با چسبندگی ضعیف از پیشرانه منجر می‌شود [۱۴].

زمانی که پلیمر حاوی نرم‌ساز در تماس با بسیار مادر قرار گیرد، نرم‌ساز احتمالاً به بسیار اصلی مهاجرت می‌کند و مقدار مهاجرت آن به چندین عامل از جمله، سیستم بسیار-نرم‌ساز، قطبیت بسیار و نرم‌ساز، چگالی اتصالات عرضی بسیار، جرم مولکولی نرم‌ساز و جز آنها وابسته است [۴].

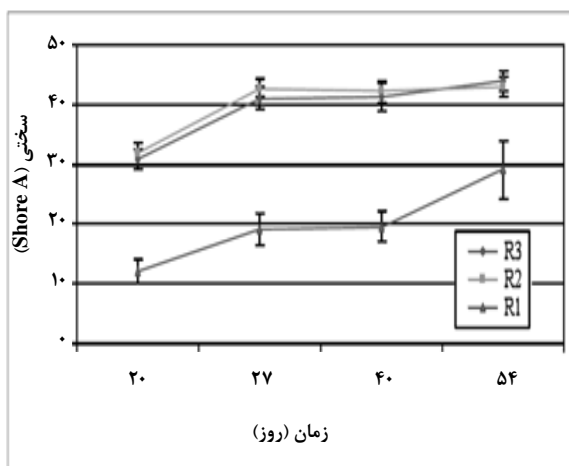
مهاجرت در موتور راکت پیشرانه جامد ناشی از اختلاف غلظت اجزای متحرک در فصل مشترک دو ماده متصل به هم است. اگر اجزای متحرک دارای پیوند شیمیایی با ماتریس بسیار نباشند به سمت ناحیه با غلظت پایین‌تر مهاجرت می‌کنند. مهاجرت مواد افزودنی با جرم مولکولی پایین مانند نرم‌ساز از پیشرانه به عایق در حین پخت و کهولت پیشرانه دارای اهمیت علمی و صنعتی زیادی است. این پدیده می‌تواند به سرعت سوزش بالای موضعی در موتور و ایجاد نوسانات فشاری و از کار افتادن موتور منجر شود [۱۱]. آزمایشهایی که برای بررسی یکنواختی توزیع غلظت نرم‌ساز

1. Curing



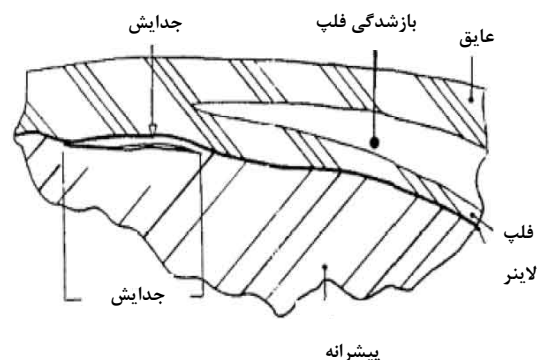
شکل ۶. نمودار سختی در برابر فاصله پیشرانه از لاینر [۱۶]

مهاجرت نرم‌ساز به سخت شدن لایه پیشرانه می‌انجامد و چسبندگی بین لایه‌ها را کم می‌کند. میزان کرنش در تنش حداکثر (λ_m) نمونه‌های پیشرانه ناشی از تأثیر دما بر ماتریس پیشرانه نیز به مهاجرت نرم‌ساز و خرابی عوامل پیوندی و ضعیف شدن چسبندگی میان اکسند و سیستم ملاط شده است. علاوه بر آن، مهاجرت نرم‌ساز و زوال عوامل پیوندی در طی دوره انبارداری بلند مدت، یکی از دلایل عمده گسستگی پیوند میان AP و ماتریس ملاط است که ترک و شکست گرین پیشرانه را ایجاد می‌کند [۱۷]. در شکل (۷)، سختی به صورت تابعی از زمان برای نمونه‌های کهولت یافته در دمای محیط را مشاهده می‌کنید. انحنای ایجاد شده در پیشرانه در نواحی R1، R2 و R3، به ترتیب، مربوط به فاصله ۳، ۲۵ و ۵۵ میلی‌متر از لایه فصل مشترک است [۸].



شکل ۷. نمودارهای سختی نسبت به زمان نگهداری در دمای محیط در نواحی مختلف پیشرانه [۸]

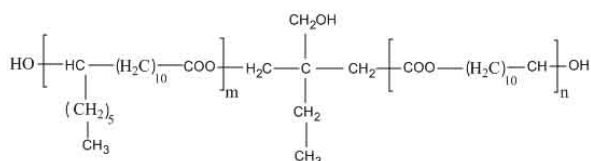
فصل مشترک پیشرانه/ لاینر است. اجزای متحرک از پیشرانه به سمت لاینر و عایق حرکت می‌کنند، در مقابل اجزای موجود در عایق و لاینر نیز به درون پیشرانه نفوذ می‌کنند. مهم‌ترین تغییرات ویرانگر در یک لایه نازک از پیشرانه متصل به عایق در فاصله ۵mm اول پیشرانه اتفاق می‌افتد که ممکن است به نرم شدن پیشرانه و کاهش استحکام تنشی و یا سخت شدن این لایه منجر شود که به کاهش میزان کرنش در این ناحیه می‌انجامد. همچنین، ممکن است به ایجاد ترک یا جدایی میان دو لایه و شکست در عملیات موتور راکت منجر شود. در شکل (۵) یک نمونه از جدایی پیشرانه در چند میلی‌متر بالاتر از لاینر را مشاهده می‌کنید؛ این جدایی در ناحیه لایه نرم شده پیشرانه ایجاد شده است. نظر بر این است که لایه نرم شده در اثر نفوذ عامل پخت به بیرون از پیشرانه و نفوذ اجزای فرار با جرم مولکولی کم، از عایق به درون پیشرانه که با هم واکنش برقرار می‌کنند و از پخت جلوگیری می‌کنند، ایجاد می‌شود [۱۶].



شکل ۵. جدایش پیشرانه از عایق در نتیجه تشکیل لایه نرم در پیشرانه [۱۶]

در شکل (۶)، نیم‌رخ تغییرات سختی در هر دو لایه سخت و نرم پیشرانه را مشاهده می‌کنید. در این شکل، ملاحظه می‌شود که آزیردین اضافه شده به لاینر HTPB بر اثر واکنش با AP، ناحیه فصل مشترک را سخت‌تر می‌کند. در این صورت، نفوذ کنترل شده به پیشرانه مفید است، در حالی که اکثر فرایندهای نفوذ، ویرانگر و زیان‌بارند. با این حال، در برخی طراحی‌های گرین می‌تواند منجر به سخت شدن بیش از اندازه پیشرانه شود که باعث به وجود آمدن ترک ناشی از کاهش میزان کرنش پیشرانه می‌شود [۱۶].

با استفاده از روش‌های یادشده، تا حدی مشکلات مهاجرت مرتفع می‌شود. ولی همان طور که گفته شد، موارد بالا عمومی نیست و بسته به نوع پیشرانه و عایق متغیر است. مثلاً، در گرین پیشرانه مرکب جامد که از ملاط ایزروپلی‌ال^۱ بر پایه روغن کرچک، استر اشباع شده‌ای با وزن مولکولی در حدود ۲۰۰۰، استفاده می‌کند. زنجیرهای شاخه‌ای C₆ موجود ساختار ایزروپلی‌ال شکل (۹) به خاطر ایجاد خواص دمایی پایین خوب این ماده را به عنوان یک سیستم حاوی نرم‌ساز داخلی مطرح می‌کند، بنابراین، این نوع ملاط در بارگیری جامد^۲ ۸۳٪ خواص مکانیکی خوب و قابل قبولی ارائه می‌دهد، در حالی که هیچ گونه نرم‌سازی به آن اضافه نشده است. پس در این صورت مشکل مهاجرت نرم‌ساز در این گونه سیستم‌ها مرتفع شده است [۱۹].



شکل ۸. ساختار مولکولی ایزروپلی‌ال [۱۹]

از سوی دیگر، نرم‌سازهای اپوکسی-نئوپولاک و ترکیبات منوآپوکسی زنجیربلند به عنوان نرم‌سازهایی که با بسپارها واکنش شیمیایی می‌دهند و انعطاف‌پذیری و خواص دمایی پایین بسپار را بهبود می‌بخشند، به عنوان نرم‌ساز واکنشی شناخته می‌شوند. این نوع نرم‌سازها به خاطر افزایش انعطاف‌پذیری به عنوان انعطاف‌پذیرکننده معرفی می‌شوند. از مهم‌ترین ویژگی این نرم‌سازها عدم گرایش به تراوش (مهاجرت) در طول دوره ساخت و ذخیره‌سازی است [۱]. استفاده از لاینری با ترکیب درصد شامل HTPB، دی‌متیل ایزوسیانات (DMI)، عامل پیوندی آزیریدینی و کربن سیاه به عنوان پرکننده نیز می‌تواند به عنوان مانعی در برابر مهاجرت نرم‌سازها در پیشرانه‌های متصل به بدنه مطرح شود، اگر این مخلوط روی عایق مونومر اتیلن-پروپیلن‌دی‌ان^۳ (EPDM) پوشش داده شود به میزان زیادی از مهاجرت نرم‌کننده‌ها جلوگیری می‌کند [۲۰].

1. ISRO Polyol
2. Solid Loading
3. Ethylene-Propylene-Diene Monomer

با توجه به شکل (۷) میزان سختی هر ۳ ناحیه با گذشت زمان افزایش پیدا کرده که مهم‌ترین عامل، کاهش میزان نرم‌ساز موجود در پیشرانه بر اثر مهاجرت به لایه عایق است. میزان سختی نواحی R1 و R2 نیز مشابه بوده، ولی میزان سختی ناحیه R1 یعنی ناحیه متصل به عایق به خاطر از دست دادن نرم‌ساز بیشتر است، که مؤید بیشترین تغییرات لایه نازک نزدیک سطح اتصال پیشرانه و عایق است [۸].

تأثیر مهاجرت نرم‌سازها بر استحکام کششی نمونه‌های قرار داده شده در شرایط کهولت شتاب‌یافته، در جدول (۲) قابل مشاهده است. مطابق نتایج جدول، میزان استحکام کششی نمونه‌ها با افزایش زمان انبارداری، تا وقتی که میزان نرم‌ساز در عایق و پیشرانه به تعادل نرسیده رو به افزایش است [۱۳].

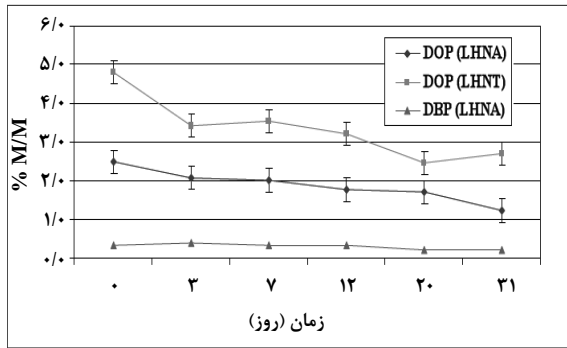
جدول ۲. آزمون کهولت نمونه در دمای ۶۵°C در خط مرزی

پیشرانه، لاینر، عایق [۱۳]

زمان (روز)	%DOA پیشرانه	%DOA لاینر/ عایق	σ^m استحکام کششی (MPa)
زمان تهیه	۱/۹۲	۰	-
۵	-	۲/۵۸	-
۷	۱/۶۸	۲/۶۷	۰/۶۴۷
۲۱	۱/۳۵	۴/۰۹	۰/۶۵۷
۳۲	۰/۹۷	۳/۸۹	۰/۶۸۶
۶۷	۱/۱۸	۵/۴۸	۰/۷۱۵
۸۲	۱/۱۹	۵/۱۹	۰/۷۰۶
۱۸۷	-	-	۰/۹۳۱

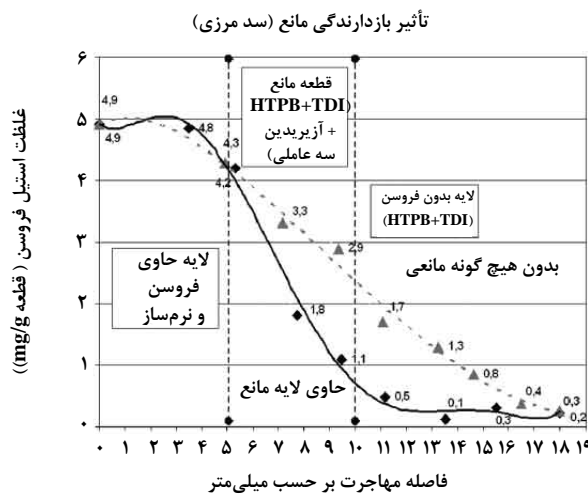
۲-۳ جلوگیری از مهاجرت نرم‌ساز

روش‌های مختلفی به منظور جلوگیری از مهاجرت نرم‌ساز به درون عایق وجود دارد که با توجه به نوع پیشرانه و عایق مورد استفاده متغیر است. از جمله این روش‌ها می‌توان به گرین پیشرانه بدون نرم‌ساز، ماده عایق موازنه شده با پیشرانه از نظر نرم‌ساز، پوشش‌دهی مانعی میان پیشرانه و عایق، مواد عایق مقاوم در برابر مهاجرت، فیلم پلی‌استری پوشش داده شده با فلز و استفاده از لاینر با چگالی اتصالات عرضی بالا و بدون نرم‌ساز اشاره کرد [۱۸].



شکل ۱۰. غلظت جرمی DOP و DBP بر حسب زمان در لایه عایق نمونه‌های تهیه شده با لاینر LHNA و LHNT [۹]

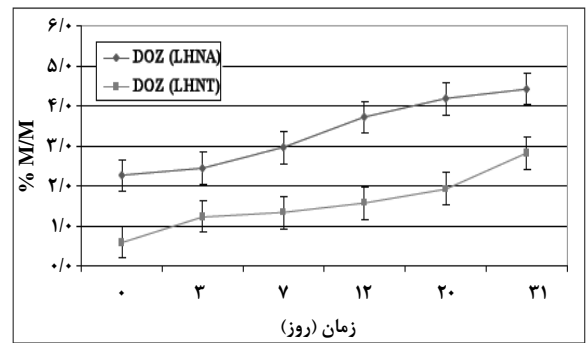
ترکیبات فروسن جلوگیری کرد. در شکل (۱۱) استفاده از این ترکیبات را بین دو لایه حاوی فروسن و بدون آن را مشاهده می‌کنید، این شکل نشان می‌دهد که غلظت فروسن در فاصله ۱۱mm در فرمولبندی بدون مانع ۱/۷mg/g است، در حالی که غلظت فروسن در این فاصله برای فرمولبندی با مانع فقط در حدود ۰/۵mg/g است [۱۱].



شکل ۱۱. تأثیر مانعی آزیریدین ۳ عاملی بر حسب مهاجرت استیل فروسن [۱۱]

همچنین، برخی مطالعات نشان می‌دهند که اتصال فروسن‌ها به سیستم ملاط از طریق پیوندزنی یا با وارد کردن فروسن به درون ساختار ملاط در طول دوره پخت یک راه موثر برای الحاق این مواد و کاهش تمایل به مهاجرت است. پیوند زدن فروسن در نواحی انتهایی پلی‌استرها با شاخه‌ای به عنوان یک روش موثر در جهت پیشگیری از مهاجرت فروسن‌ها است [۲۱].

در پیش‌ران‌هایی که دارای تنها یک نوع جزء قادر به مهاجرت (عموماً نرم‌ساز) هستند، روش ساده به منظور کاهش مهاجرت استفاده از مواد عایقی است که نسبت به نرم‌ساز با پیش‌ران موازنه شده و یا استفاده از لاینرهایی با چگالی اتصالات عرضی بالا است. در شکل‌های (۹) و (۱۰) فرایند نفوذ نرم‌سازهای DOP، DBP و دی‌اکتیل‌آزلات^۱ (DOZ) در لایه مرزی پیش‌ران بر پایه HTPB با لاینر و عایق با استفاده از دو نوع لاینر مختلف به منظور چسباندن پیش‌ران به عایق بررسی شده است. ترکیب هر دو نوع لاینر بر پایه HTPB بوده، که لاینر مشخص شده با LHNA (لاینر مرسوم) شامل نرم‌ساز دی‌بوتیل‌فتالات و لاینر LHNT (لاینر بدون نرم‌ساز) دارای چگالی اتصالات عرضی بالاتر در نتیجه افزایش عوامل ارتقاءدهنده پیوند است و هیچ نوع نرم‌سازی در ساختار خود را شامل نمی‌شود. نتایج نشان می‌دهد که نرم‌ساز DOZ از پیش‌ران به درون عایق و لاینر نفوذ کرده و از طرف دیگر نرم‌سازهای DOP و DBP نیز خواص متقابلی بروز می‌دهند و از سطح عایق به درون پیش‌ران نفوذ کرده‌اند. همان‌طور که در شکل‌ها مشاهده می‌شود لاینر LHNT به عنوان یک عامل بازدارنده در مقابل نفوذ نرم‌سازها عمل می‌کند [۹].



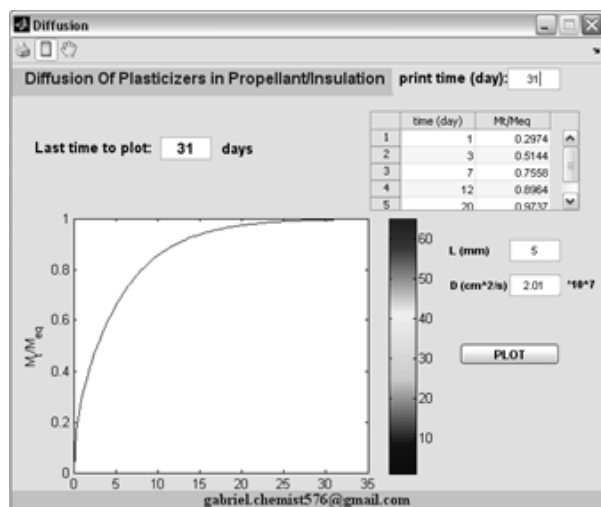
شکل ۹. غلظت جرمی نرم‌ساز DOZ بر حسب زمان در لایه عایق نمونه‌های تهیه شده با لاینر LHNA و LHNT [۹]

همچنین، استفاده از یک فیلم مانع میان پیش‌ران و عایق جهت کنترل مهاجرت می‌تواند مفید باشد. از جمله این مواد می‌توان به فویل آلومینیم، چم‌قلیز^۲ و فیلم مایلار^۳ اشاره کرد [۱۶].

به علاوه، با بهره‌گیری آزیریدین‌های ۳ عاملی که موجب افزایش چگالی شبکه‌ای‌ساز می‌شود، می‌توان از مهاجرت نرم‌سازها و

1. DioctylAzelate
2. Chemglaze
3. Mylar film

شبهه سازی غلظت نرم ساز در لایه 5mm از پیشرانه پس از سپری شدن 31 روز، به صورت شکل (12) ارائه شده است.



شکل 12. نتایج شبهه سازی غلظت نرم ساز در مدت زمان 31 روز

4-1 تعیین کردن ضریب نفوذ (D)

ضریب نفوذ نرم ساز (D) به صورت تجربی از ترسیم نمودار $\ln(1 - M_t / M_\infty)$ بر حسب زمان (t)، و به دست آوردن شیب نمودار، α ، و قرار دادن آن در رابطه $\ln(1 - M_t / M_\infty) = -D\pi^2 t / L^2$ به دست می آید. با این روش، مقدار خطا قابل چشم پوشی است و به کمتر از 0.1٪ می رسد. با به دست آوردن غلظت نرم ساز در هر زمان t و در زمان تعادل و جاگذاری ضخامت نمونه در رابطه بالا، مقدار D در هر لحظه و برای هر مکانی از نمونه قابل دستیابی است. در شکل های (13) و (14) ضریب نفوذ به دست آمده از اطلاعات غلظت کروماتوگرافی گاز در رابطه (4) نشانده می شود و نتایج شبهه سازی به دست می آید.

4-2 معتبر سازی نتایج

به منظور معتبر سازی نتایج به دست آمده از شبهه سازی، داده های ناشی از شبهه سازی این تحقیق با نتایج تجربی به دست آمده از کار آزمایشگاهی و نیز نتایج تجربی سایر پژوهشگران [9] مقایسه شد، که این نتایج در ادامه خواهند آمد.

4- مدل سازی و شبهه سازی فرایند نفوذ در سیستم پیشرانه/عایق

پدیده نفوذ در لایه های پیشرانه/ لاینر/ عایق ناشی از اختلاف غلظت در این نواحی است. فرایند نفوذ در چنین سیستمی را می توان بنابر قانون دوم فیک بیان کرد [9]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (3)$$

برای حل کردن این معادله، به دو شرط مرزی و یک شرط اولیه نیاز است. نظر به این که $-l < x < l$ از یک سطح نمونه با ضخامت $2l$ باشد و فرض شود که به ازای $t = 0$ ، غلظت ثابت و C_0 است و در سطح، غلظت C_1 است، شرایط اولیه و مرزی معادله (2) از این قرار است:

الف) شرط اولیه

$$t = 0, -l < x < l \rightarrow C(l, 0) = C_0$$

ب) شرایط مرزی

$$t > 0, x = 0 \rightarrow \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

$$t > 0, x = l \rightarrow C(l, t) = C_1$$

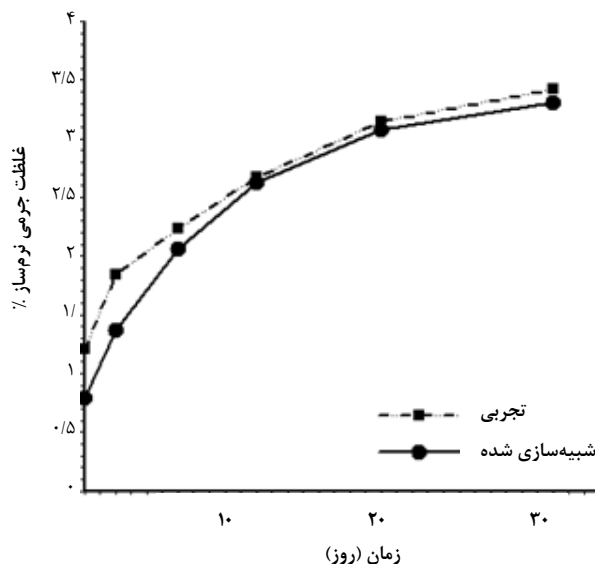
برای حل این معادله، فرض می شود ضریب نفوذ ثابت است و پدیده هایی مثل تبخیر در سطح، واکنش های شیمیایی میان ماتریس و مولکول های نفوذ کننده اتفاق نمی افتد [22].

با بهره گیری از فرض های بالا و شرایط مرزی و اولیه، و حل معادله با استفاده از روش جداسازی متغیرها، غلظت جرمی M به کمک معادله (4) تعیین می شود [9]:

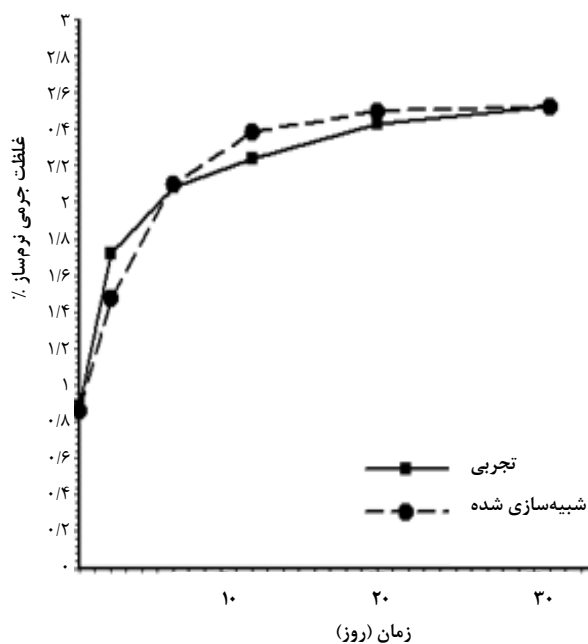
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \quad (4)$$

در روابط بالا، M_t غلظت جرمی در لایه در مدت زمان t، M_∞ غلظت جرمی در وضعیت تعادل، L ضخامت صفحه مسطح پیشرانه و D ضریب نفوذ است.

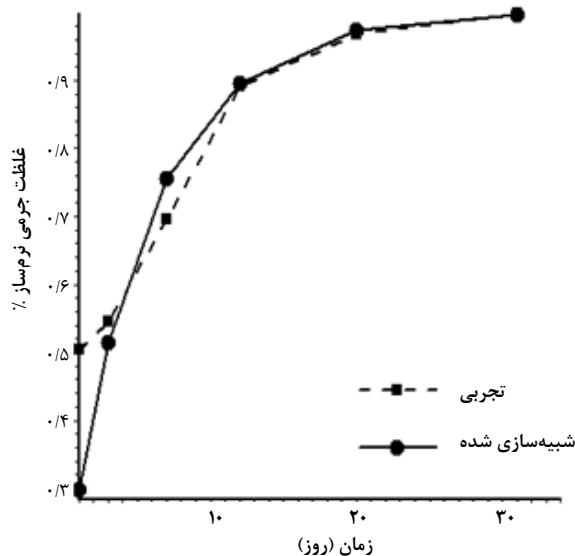
معادله حاکم بر مدل همراه با شرایط مرزی و اولیه مشخص شده با استفاده از یک برنامه نرم افزاری شبهه سازی شد. یک نمونه از نتایج



شکل ۱۴. نتایج تجربی و شبیه‌سازی تغییرات غلظت نرم‌ساز DOS بر حسب زمان در لایه عایق در دمای ۶۰°C



شکل ۱۳. نتایج تجربی و شبیه‌سازی تغییرات غلظت نرم‌ساز DOP نسبت به زمان در پیش‌رانه در دمای ۸۰°C



شکل ۱۵. مقایسه تغییرات غلظت نرم‌ساز DOZ بر حسب زمان در لایه عایق با لاینر LHNA در دمای ۸۰°C [۸]

در این شکل نیز تطابق مطلوب بین نتایج مشهود است. در شکل (۱۵)، تغییرات غلظت نرم‌ساز دی‌اکتیل‌آزلات (DOZ) موجود در لایه عایق با لاینر LHNA که از پیش‌رانه به این لایه نفوذ کرده، ترسیم و نتایج حاصل از آن از طریق نرم‌افزار شبیه‌سازی شده است. که بیشترین اختلاف مربوط به نخستین روز بعد از مرحله پخت است. در این مدت زمان، مقدار نشان داده شده ناشی از شبیه‌سازی کمتر از مقدار تجربی است که نشان می‌دهد فرایند نفوذ در مرحله پخت اتفاق افتاده است.

مطابق شکل (۱۳)، نتایج شبیه‌سازی با نتایج تجربی ناشی از نفوذ نرم‌ساز دی‌اکتیل‌فتالات موجود در لایه عایق به پیش‌رانه، تطابق مطلوبی دارد. در شکل (۱۳) نمودار افقی نمایانگر زمان ذخیره‌سازی بر حسب روز و محور عمودی درصد غلظت نرم‌ساز در هر لحظه از زمان است. با توجه به شکل (۱۳)، میزان نرم‌ساز موجود در پیش‌رانه با گذشت زمان رو به افزایش است که نفوذ نرم‌ساز از لایه عایق به پیش‌رانه را نشان می‌دهد.

نتایج حاصل از شبیه‌سازی تغییرات غلظت نرم‌ساز دی‌اکتیل‌سبکات (DOS) در پیش‌رانه مرکب، مقایسه آن با نتایج تجربی حاصل از آزمایشها، در شکل (۱۴) نشان داده شده است.

مطابق شکل (۱۴)، مشاهده می‌شود که تغییرات غلظت نرم‌ساز در چند روز اول تفاوت قابل ملاحظه‌ای با هم داشتند، ولی از روز هفتم به بعد میان نتایج تجربی و شبیه‌سازی تطابق مطلوب و مناسبی برقرار بود.

در شکل (۱۴) نتایج حاصل از کار تجربی جولیانو لیباردی و همکارانش [۸]، در برنامه شبیه‌سازی شد و نتایج حاصل از این برنامه و نتایج عملی، به منظور مقایسه ترسیم شدند.

- [5] Stark, T. D., Choi, H., Diebel, P. W., "The Influence of Molecular Weight on Plasticizer Retention" GFR Magazin, 23(2), 1-6, (2005).
- [6] Davenas, A., "Solid Rocket Propulsion Technology" Pergamon Press Ltd, First English edition, Printed in Great Britain by The Bath Press, Avon, 497-499, (1993).
- [7] Muthiah, R., Somasundaran, U. I., Verghese, T. L., Thornas, V. A., "Energetics and Compatibility of Plasticizers in Composite Solid Propellants" Journal of Defense. Science, 39(2), 147-155, (1989).
- [8] Libardi, J., Ravagnani, S. P., Morais, A. M. F., Cardoso, A. R., "Study of plasticizer diffusion in a solid rocket motor's bondline" Journal of Aerospace Technology and Management, 1(2), 223-229, (2009).
- [9] Libardi, J., Ravagnani, S. P., Morais, A. M. F., Cardoso, A. R., "Diffusion of Plasticizer in a Solid Propellant Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene", PolimerosCiencia E Tecnologia, 20(4), 241-245, (2010).
- [10] Unver, A., Dilsiz, N., Volkan, M., Akoval, G., "Investigation of Acetyl Ferrocene Migration from Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Elastomers by Means of Ultraviolet-Visible and Atomic Absorption Spectroscopic Techniques" Journal of Applied Pol Sci, 96, 1654-1661 (2005).
- [11] Dilsiz, N., Unver, A., "Characterization Studies on Aging Properties of Acetyl Ferrocene Containing HTPB-Based Elastomers" Journal of Applied Polymer Science, 101, 2538-2545 (2006).
- [12] Venkatesan, D., Srinivasan, M., Reddy, K. A., Pendse, V. V., "The Migration of Plasticizer in Solid Propellant Grains" Polymer International, 32, 395-399, (1993).
- [13] Gottlieb, L., Bar, S., "Migration of Plasticizer between Bonded Propellant Interfaces" Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 28(1), 12-17, (2003).
- [14] Grythe, K. F., Hansen, F. K., "Diffusion Rates and the Role of Diffusion in Solid Propellant Rocket Motor Adhesion" Journal of Applied Polymer Science, 103, 1529-1538 (2007).
- [15] Judge, M. D., "An Investigation of Composite Propellant Accelerated Ageing Mechanisms and Kinetics" Propellants, Explosives, Pyrotechnics 28 (1), (2003).
- [16] Byrd, J. D., Guy, C. A., "Destructive effects of diffusing species in propellant bond systems" AAIA/SAE/ASME/ASEE 21 ST Joint Propulsion Conference, (1985).
- [17] Amged, A. A., Guo-biao, K., "The Influence of Aziridine on the Aging of Composite Solid Rocket Propellant", CADDM, 18(1), 88-93, (2008).
- [18] Probestor, M., Schmucker, R. H., "Ballistic Anomalies InSolid Rocket Motors Due To Migration Effects" ActaAstronautica, 13(10), 599-605, (1986).

۵- نتیجه گیری

نرم‌سازها مایعاتی با نقطه جوش بالا و جرم مولکولی پایین‌اند که معمولاً به منظور بهبود خواص پیش‌رانها به آنها افزوده می‌شوند. از آن جا که نرم‌سازها با سیستم ملاط پیوند شیمیایی برقرار نمی‌کنند، در نتیجه به نفوذ و مهاجرت به سطح در تماس با آن گرایش دارند که میزان این نفوذ به جرم مولکولی نرم‌ساز، غلظت، دمای ذخیره‌سازی، و چندین عامل دیگر بستگی دارد. با کاهش جرم مولکولی نرم‌ساز، میزان نفوذ و مهاجرت از سیستم پیش‌ران به عایق و لاینر افزایش می‌یابد. نفوذ از محلی با غلظت بالا به سمت ناحیه‌ای که غلظت برقرار است. به علاوه، دما یکی از عوامل مهم در تعیین مقدار نفوذ است، به طوری که با افزایش دمای ذخیره‌سازی نمونه‌ها، نفوذ به شدت افزایش، و با کاهش آن کاهش می‌یابد. سطح اتصال عایق و پیش‌ران بیشترین تغییرات را از نفوذ نرم‌کننده‌ها و سایر مواد افزودنی متحمل می‌شود. به طوری که بیشترین تغییرات خواص مکانیکی در ۵ میلی‌متر نزدیک سطح اتصال رخ می‌دهد و با فاصله گرفتن از سطح اتصال میزان نفوذ کم می‌شود. برای جلوگیری از پدیده مهاجرت نرم‌ساز در پیش‌رانها، می‌توان به استفاده از مواد عایق مقاوم در برابر مهاجرت و لاینرهای با چگالی اتصالات عرضی بالا به منظور استفاده در سیستم پیش‌ران مرکب جامد اشاره کرد. نتایج مدل‌سازی و شبیه‌سازی تغییرات غلظت نرم‌ساز در برنامه، با نتایج تجربی بخوبی تطابق داشت. نتایج شبیه‌سازی نیز تغییرات غلظت نرم‌ساز با افزایش دما و زمان در عایق و پیش‌ران را تأیید می‌کند.

مراجع

- [1] Agrawal, J. P., "High Energy Materials" Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 214-220, (2010).
- [2] Alkaabi, Kh., "The synthesis, chemical and physical characterisation of selected energetic binder systems" PhD Thesis in polymer science, Stellenbosch, 50-60, (2009).
- [3] Provatas, A., "Energetic Polymer and Plasticizers for Explosive Formulations-A Review of Recent Advances" DSTO TR-0966, Department of Defence, Australia, (2000).
- [4] Wypych, G., "Handbook of plasticizer" ChemTec Publishing, Toronto, Canada, 81-92 (2004)

- [19] Krishnamurthy, V. N., Thomas, S., "ISRO Polyol - The Versatile Binder for Composite Solid Propellants for Launch Vehicles and Missiles" DefSci J, 37(1), 599-605, (1987).
- [20] Navale, S. B., Sriraman, S., Wani, V., Manohar, M. V., Kakade, S. D., "Effect of Additives on Liner Properties of Case-bonded Composite Propellants" DefSci J, 54(3), 353-359 (2004).
- [21] Xiao, F., Feng, F., Li, L., Zhang, D., "Investigation on Ultraviolet Absorption Properties, Migration, and Catalytic Performances of Ferrocene Modified Hyper-Branched Polyesters" Propellants Explos. Pyrotech, 38, 358 – 365 (2013).
- [22] Roduit, B., Brandsch, R., Folly, P., Sarbach, A., Berger, B., Vogelsanger, B., Ossola, B., Jeuniau, L., Guillaume, P., "Simulation Of Deterrent Diffusion In Double Base Propellant Under Different Temperature Profiles"; International Annual Conference-Fraunhofer-Institut fur ChemischeTechnologie ICT, 41; V 39, (2010).