

## مطالعه کهولت سوخت جامد مرکب بر پایه پلی اتر یورتان

حامد صالحی

تهران - پژوهشکده مهندسی جهاد کشاورزی - صندوق پستی ۷۵۴ - ۱۳۴۴۵

پست الکترونیکی: salehi@jercen.com

### چکیده

تغییرات شیمیایی و فیزیکی یک نوع سوخت جامد مرکب بر پایه پلی اتر یورتان در دو مرحله پخت و کهولت مطالعه شده است. سوخت ابتدا در ۴۵ درجه سانتی گراد پخت و سپس تحت کهولت تسریع یافته (Accelerated ageing) در دماهای ۲۵، ۴۵، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. تغییرات سل (قسمتی از بایندر که در شبکه پلیمر شرکت نکرده و در حلال حل می‌گردد) و ژل (قسمتی از بایندر که شبکه ای شده است و در حلال حل نمی‌شود) با استخراج چند مرحله‌ای، جرم مولکولی توسط GPC، تجزیه کمی ایزوسیانات با FTIR و خواص مکانیکی توسط آزمون کشش یک بعدی در فواصل زمانی معینی مورد بررسی قرار گرفت. روند پلیمریزاسیون و تعیین زمان پخت کامل سوخت توسط هر چهار روش مطالعه گردید و مشاهده شد که در مرحله پخت بعدی (Postcuring) نمودار زمان پایان واکنش پلیمریزاسیون نسبت به معکوس دما ( $1/T$ ) برای آنها خطی بوده و مطابقت مطلوبی با یکدیگر دارند. در مرحله کهولت با گذشت زمان، درصد ژل سوخت کاهش، جرم مولکولی سل افزایش و تنش در نقطه ماکزیمم ( $\sigma_m$ ) افت می‌کند و واکنش غالب در کهولت شکست زنجیر (Chain scission) می‌باشد. با استفاده از روابط فیزیکوشیمیایی یک معادله برای کهولت سوخت به صورت  $\sigma_m = k \ln t + a$  ارائه شد که  $k$  ثابت سرعت تخریب سوخت می‌باشد. برای دماهای مختلف  $\ln k$  نسبت به  $1/T$  رسم گردید و مشاهده شد که رابطه آرنیوس در این مورد صادق می‌باشد. انرژی فعالسازی تخریب با استفاده از رابطه آرنیوس برابر  $29/2 \text{ kJ/mol}$  به دست آمد. طول عمر سوخت با استفاده از رابطه زمان - دمای مشتق شده از رابطه آرنیوس و بر اساس  $50\%$  افت خواص برابر  $37/7$  سال محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی: سوخت جامد مرکب، کهولت، پلی اتر یورتان، GPC، خواص مکانیکی، طول عمر

## مقدمه

سوخت جامد مخلوط یکنواختی از مواد شیمیایی است که قابلیت احتراق و تولید گاز به مقدار فراوان را داشته، در حرارت معمولی پایدار است و تحت شرایط کنترل شده انرژی مورد نیاز برای حرکت موشک و ایجاد گاز فراوان را فراهم می نماید.

اساساً یک سوخت مرکب شامل اجزاء زیر می باشد:

الف - یک عامل اکسید کننده که معمولاً نمکهای پرکلرات و نیترات می باشند و اکسیژن مورد نیاز برای احتراق را فراهم کرده و به عنوان منبع اصلی ایجاد گاز در سوخت به شمار می رود.

ب - یک بایندر پلیمری که ذرات ناهمگون را به همدیگر متصل نموده، یک فاز پیوسته ایجاد می کند و همچنین یک عامل تولید کننده گاز و انرژی هم محسوب می شود. یک پلیمر می تواند هم به عنوان ماده سوختنی و هم به عنوان بایندر عمل کند. بایندر که در واقع خواص مکانیکی سوخت را تا حد زیادی تعیین می کند، می تواند از پلیمرهای خطی (آمورف یا کریستالی) و پلیمرهای شبکه ای شده تشکیل شود. بایندر بکار رفته در سوخت های جامد جدید غالباً از پلیمرهای شبکه ای شده تشکیل می شود.

ج - ماده سوختنی نظیر پودر آلومینیوم، که در اثر سوختن موجب بالا رفتن دمای احتراق شده، نیروی رانش را افزایش می دهد.

د - مواد افزودنی نظیر نرم کننده ها، اصلاح کننده های بالستیکی، عوامل پیوند دهنده و آنتی اکسیدان ها که هر کدام برای هدف خاصی به ترکیب سوخت اضافه می شوند.

از آنجاییکه سوخت ها حاوی درصد بالایی از مواد انرژی زا می باشند، لذا انتظار می رود که در زمان های طولانی، دستخوش تغییرات شیمیایی و فیزیکی گردند و خواص مکانیکی و بالستیکی آنها افت کند که اصطلاحاً گفته می شود سوخت پیر یا دچار کهولت شده است. مهمترین پدیده در کهولت سوخت ها تخریب بایندر سوخت می باشد که عامل اصلی تعیین کننده خواص مکانیکی سوخت است. تخریب بایندر بر اساس ساختار شیمیایی آن می تواند از نوع شبکه ای شدن (Crosslinking) و یا شکست زنجیر (Chain scission) باشد. برای مطالعه کهولت مواد مرکب و از جمله سوخت ها غالباً از کهولت تسریع یافته (Accelerated ageing)

استفاده می شود [۵-۱]. کهولت تسریع یافته یک کوشش است برای کاهش مقیاس زمان که با نگهداری سوخت در دماهای بالاتر انجام می گیرد به طوری که بتوان رفتار و عمر سوخت را در زمانهای کوتاهتر پیش بینی نمود. در این راستا تحقیقات متنوعی گزارش شده است که عمدتاً مرتبط با سوخت هایی بر پایه پلی بوتادین بوده [۸-۶] و یا به طور مجزا تخریب بایندرهای پلیمری در دماهای بالا مطالعه شده است [۹-۱۱]. تاکنون مطالعه جامعی در خصوص روند تغییرات شیمیایی و فیزیکی سوخت پلی اتر یورتان و پارامترهای سینتیکی تخریب مربوطه گزارش نشده است. در این تحقیق کوشیده شده است که تغییرات شیمیایی و مکانیکی یک نوع سوخت بر پایه پلی اتر یورتان در مراحل مختلف پخت و کهولت با استفاده از روش های شیمیایی و متدهای تجزیه دستگاهی مورد ارزیابی قرار گیرد و با محاسبه متغیرهای سینتیکی تخریب، طول عمر سوخت تخمین زده شود.

## مواد و روش ها

## مواد

پلی پروپیلن گلیکول (PPG) با جرم مولکولی ۲۰۲۵ و گلیسرول منورسیسیناوانات (GMRO) از شرکت BDH، تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) حاوی ۸۰٪ ایزومر ۴و۲ و ۲۰٪ ایزومر ۶و۲، کربن تترا کلرید، استونیتریل، پتاسیم برمید و تولوئن از شرکت مرک خریداری شدند. آمونیوم پرکلرات ساخت داخل بوده و پس از تبلور مجدد استفاده شده است.

## روش سل - ژل

برای تعیین میزان سل ابتدا سوخت را به صورت تراشه هایی با ضخامت کمتر از ۴۰۰ میکرون در آورده و سپس با استفاده از تولوئن طی سه مرحله مقدار سل استخراج شده که پس از سانتیفوژ و تبخیر حلال میزان سل به دست می آید.

مقدار جامد باقیمانده در مرحله قبل، حاوی آمونیوم پرکلرات و ژل می باشد. برای تعیین مقدار ژل ابتدا آمونیوم پرکلرات توسط استونیتریل استخراج می شود و سپس مقدار ژل پس از خشک شدن محاسبه می شود. جزئیات بیشتر در مرجع [۱۲] موجود است.

INSTRON در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و با سرعت کشش  $49\text{ mm/min}$  انجام شدند. در هر مورد سه نمونه مورد آزمایش قرار گرفت و متوسط آن‌ها به عنوان خواص سوخت در نظر گرفته شد.

### روش تهیه نمونه، انجام آزمایش‌ها و کهولت سوخت

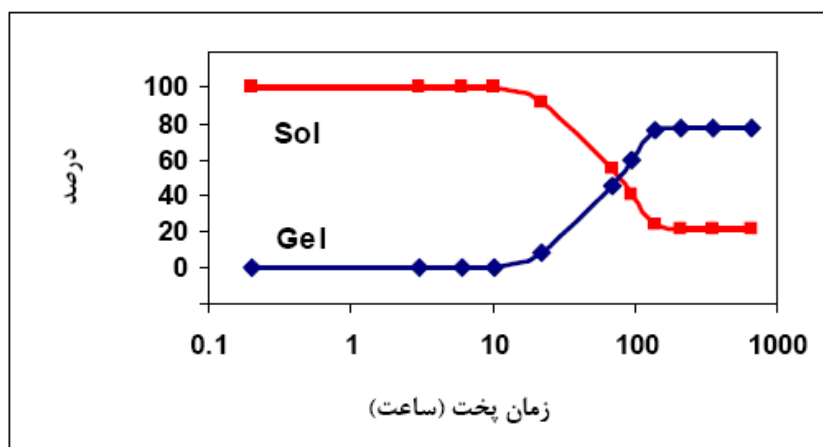
نمونه سوخت با استفاده از بایندر پلی اتر یورتان حاوی دی ال PPG، تری ال GMRO، دی ایزوسیانات TDI و ۷۵ درصد آمونیوم پرکلرات به روش تک مرحله ای [۱۴] و با ۳۰ دقیقه هم زدن تحت خلا تهیه شد. نمونه‌ها برای پخت به مدت ۹۳ ساعت در دمای  $45^{\circ}\text{C}$  قرار داده شدند و در فواصل زمانی معینی از پخت، آزمایش‌های تعیین سل - ژل، GPC و FTIR روی آنها انجام گرفت.

سپس نمونه‌ها تحت کهولت تسریع یافته در دماهای ۲۵، ۴۵، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد قرار داده شدند و طی مدت پنج ماه در فواصل زمانی معینی یک نمونه سوخت از هر دما انتخاب و آزمایش‌های تعیین سل - ژل، GPC، FTIR و خواص مکانیکی روی آنها انجام گرفت.

### بحث و بررسی نتایج

#### سل و ژل

تغییرات سل و ژل در مراحل مختلف پخت در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- تغییرات درصد سل و ژل بایندر در مرحله پخت در دمای  $45^{\circ}\text{C}$

### روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC)

برای بررسی جرم مولکولی از دستگاه GPC شیمادزو- ژاپن مدل LC-4A, CR-4AX استفاده شد. از فاز متحرک تولوئن، آشکار ساز ضریب شکست، ستون های  $10^4$  و  $10^3$  آنگستروم و استاندارد های پلی استیرین در آزمایش‌های GPC استفاده گردید. آزمایش‌های GPC در کلیه مراحل، بر روی سل استخراج شده از سوخت انجام گرفت.

### روش طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه به وسیله دستگاه FTIR بروکر مدل IFS-88 و با استفاده از سلول مایع کلسیم فلورید ( $\text{CaF}_2$  Liquid cell) و حلال کربن تتراکلرید و با اندازه‌گیری جذب در عدد موجی  $2265\text{ cm}^{-1}$  انجام شد. جهت تجزیه کمی NCO ابتدا محلول‌های استاندارد از NCO در غلظت‌های مختلف تهیه شد و منحنی‌های درجه‌بندی مربوطه با  $R=0.9999$  با فاصله‌گذارهای (Spacers) مناسب و با تعیین طول مسیر با روش Interference fringe رسم گردید. سپس سل سوخت توسط کربن تتراکلرید استخراج گردید و غلظت NCO با استفاده از منحنی‌های درجه‌بندی در زمان‌های مختلف پخت و پخت‌بعدی اندازه‌گیری شد. این روش همراه با جزئیات مربوطه قبلاً گزارش شده است [۱۳].

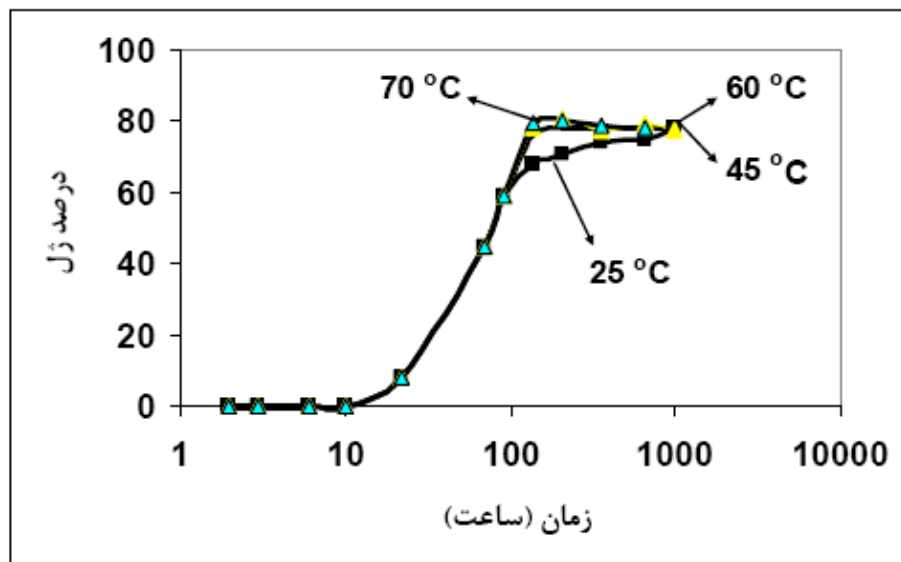
### خواص مکانیکی

آزمایش‌های خواص مکانیکی با استفاده از دستگاه تست کشش

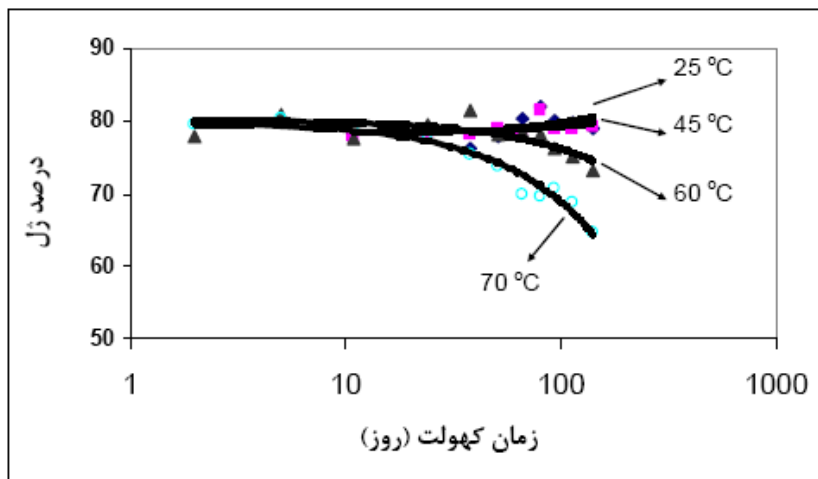
تغییرات ژل در زمان کهولت مورد بررسی قرار گرفت و روند آن در دماهای مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. در دماهای  $25^{\circ}\text{C}$  و  $45^{\circ}\text{C}$  در مدت پنج ماه تغییرات قابل ملاحظه ای در مقدار ژل مشاهده نمی شود ولی در  $60^{\circ}\text{C}$  و  $70^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد میزان ژل به تدریج کاهش می یابد و سرعت کاهش در  $70^{\circ}\text{C}$  بیش از  $60^{\circ}\text{C}$  می باشد. کاهش درصد ژل نشان دهنده شکسته شدن زنجیره های پلیمری در بایندر سوخت و خارج شدن آنها از شبکه سه بعدی بایندر می باشد. این موضوع مبین این مطلب است که در کهولت سوخت حاضر، شکست زنجیر واکنش غالب می باشد. این پدیده بر خلاف روند کهولت سوخت های جامد مرکب بر پایه پلی بوتادین (HTPB,CTPB) می باشد. در این نوع سوخت ها با گذشت زمان میزان ژل کاهش یافته و دانسیته شبکه بایندر بر اثر اتصالات عرضی در نواحی غیر اشباع افزایش می یابد [۱۶، ۱۵، ۱۰، ۷، ۶] و به عبارت دیگر در کهولت سوخت های بر پایه پلی بوتادین واکنش غالب از نوع شبکه ای شدن می باشد. ولی شکست زنجیر در سوخت مورد مطالعه را می توان بر اساس نتایج گزارش شده در کارهای قبلی به ماهیت بایندر آن، یعنی پلی اتر یورتان نسبت داد [۹، ۱۷].

همانطور که ملاحظه می شود، پس از مدت زمان کوتاهی، مقادیر سل به تدریج کم و مقادیر ژل زیاد می گردد. تشکیل ژل نشان دهنده شبکه ای یا سه بعدی شدن بایندر سوخت و عدم انحلال آن در حلال می باشد. هیچگونه ژلی حداقل تا ۱۰ ساعت پخت تشکیل نمی شود ولی به تدریج مقدار آن زیاد شده تا اینکه در حدود ۸ روز مقدار ژل تثبیت می شود و به عبارت دیگر واکنش پلیمریزاسیون به پایان می رسد. نتیجه فوق نشان دهنده این است که در مرحله پخت (۹۳ ساعت) واکنش پلیمریزاسیون خاتمه نیافته و به عبارت دیگر پخت کامل نمی شود و در مرحله کهولت هم پخت ادامه دارد که اصطلاحاً به آن پخت بعدی (Postcure) گفته می شود.

نمونه سوخت پس از ۹۳ ساعت پخت در دمای  $45^{\circ}\text{C}$  جهت مطالعه کهولت در دماهای  $25^{\circ}\text{C}$ ،  $45^{\circ}\text{C}$ ،  $60^{\circ}\text{C}$  و  $70^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد قرار گرفت. تغییرات ژل در مرحله پخت بعدی در دماهای مختلف مطالعه شد که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  میزان ژل در حدود ۲ روز به بیشترین مقدار خود می رسد و به تدریج در دماهای پایینتر این زمان زیادتر شده و در  $25^{\circ}\text{C}$  به حدود ۳۸ روز می رسد.



شکل ۲ - تغییرات درصد ژل طی پخت بعدی در دماهای مختلف (۹۳ ساعت ابتدای نمودار مربوط به مرحله پخت می باشد)



شکل ۳- تغییرات درصد ژل طی کهنولت در دماهای مختلف

طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه

درجه بندی، اندازه گیری شد و نتایج به دست آمده در جدول ۱ درج شده است.

غلظت ایزوسیانات سوخت در مراحل مختلف پخت توسط طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه و با استفاده از منحنی های

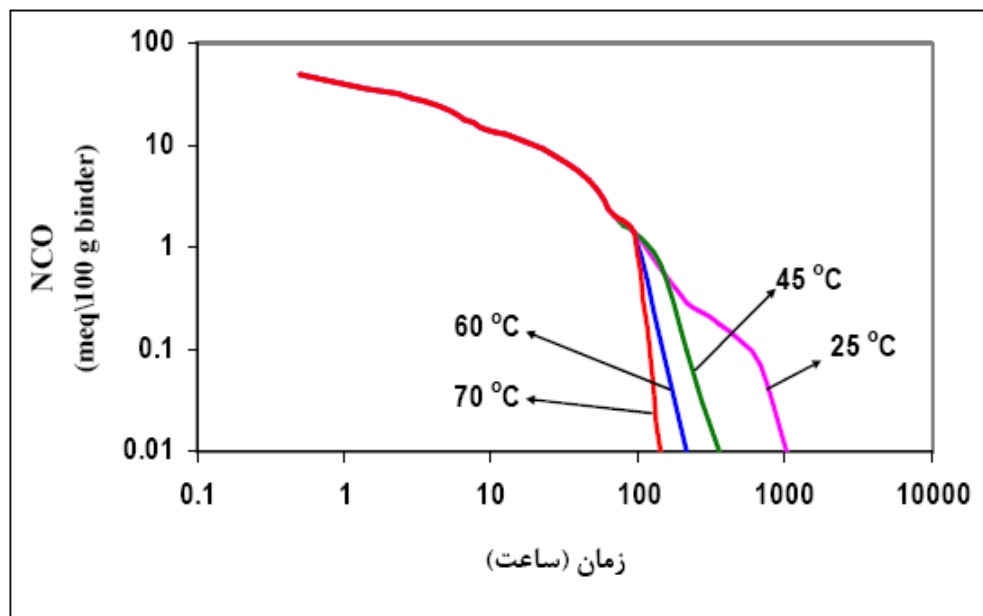
جدول ۱- تغییرات غلظت ایزوسیانات در زمان های مختلف پخت با استفاده از FTIR

(غلظت اولیه ایزوسیانات ۱۰۴/۰۹ meq/100 g binder بود)

غلظت ایزوسیانات (meq/100 g binder)	زمان (ساعت)
۴۸/۶۷	۰/۵
۲۶/۸۵	۳/۵
۱۸/۱۴	۶/۵
۱۳/۵۵	۱۰/۵
۹/۴۳	۲۲/۵
۴/۴۸	۴۵/۵
۲/۰۶	۶۹/۵
۱/۴۰	۹۳/۵

غلظت بالای اولیه آنها نسبت داد [۱۴]. با گذشت زمان مقدار ایزوسیانات ابتدا با سرعت بیشتر و به دنبال آن به تدریج کاسته می‌شود ولی در مدت زمان پخت (۹۳ ساعت) تمام نمی‌شود و لذا تغییرات NCO جهت پیگیری مرحله پخت بعدی طی کهولت تسریع یافته هم مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۴ تغییرات غلظت ایزوسیانات در دماهای مختلف در مرحله پخت بعدی نشان داده شده است.

همانطور که ملاحظه می‌شود غلظت ایزوسیانات طی مدت ۰/۵ ساعت مخلوط کردن، از  $104/09 \text{ meq}/100 \text{ g binder}$  به  $48/67 \text{ meq}/100 \text{ g binder}$  کاهش می‌یابد به عبارت دیگر بیش از ۵۳ درصد واکنش پلیمریزاسیون بایندر به هنگام مخلوط کردن سوخت رخ می‌دهد. این پدیده را می‌توان عمدتاً به فعالیت بسیار بالای گروههای NCO در موقعیت پارا در مقایسه با گروههای NCO در موقعیت ارتو و



شکل ۴- تغییرات ایزوسیانات در پخت بعدی سوخت در دماهای مختلف (۹۳ ساعت ابتدای نمودار مربوط به مرحله پخت می‌باشد)

پخت به دست آمد که در شکل ۵، سه کروماتوگرام مربوط به ۰/۵ ساعت (بعد از عمل مخلوط کردن)، ۶/۵ ساعت و ۴۵/۵ ساعت پخت نشان داده شده است.

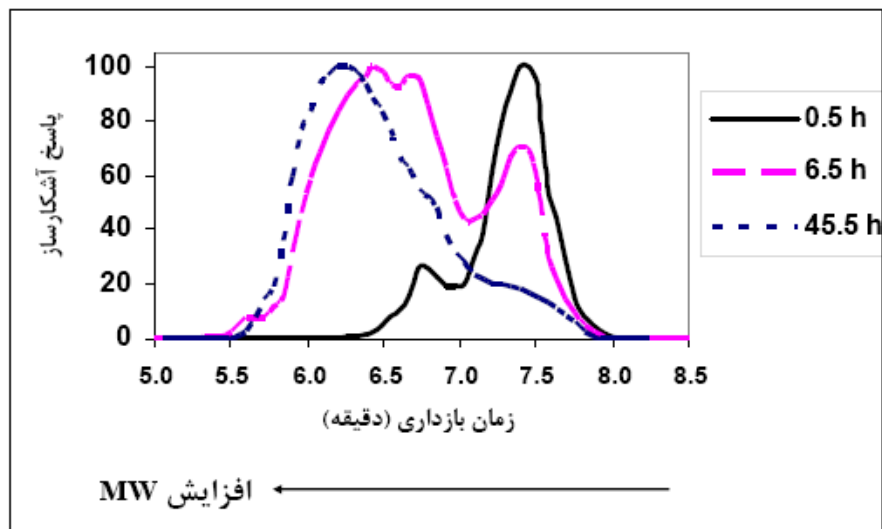
همانطور که ملاحظه می‌شود با گذشت زمان، کروماتوگرام‌ها به سمت زمان‌های بازداری کمتر جابجا می‌شوند و این مبین این است که با پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون، زنجیره‌های پلیمری به تدریج رشد کرده و جرم مولکولی آن‌ها افزایش می‌یابد.

جرم مولکولی متوسط نمونه‌ها با استفاده از منحنی‌های درجه بندی، در مراحل مختلف پخت و پخت بعدی محاسبه شد و نتایج حاصله در دماهای مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است.

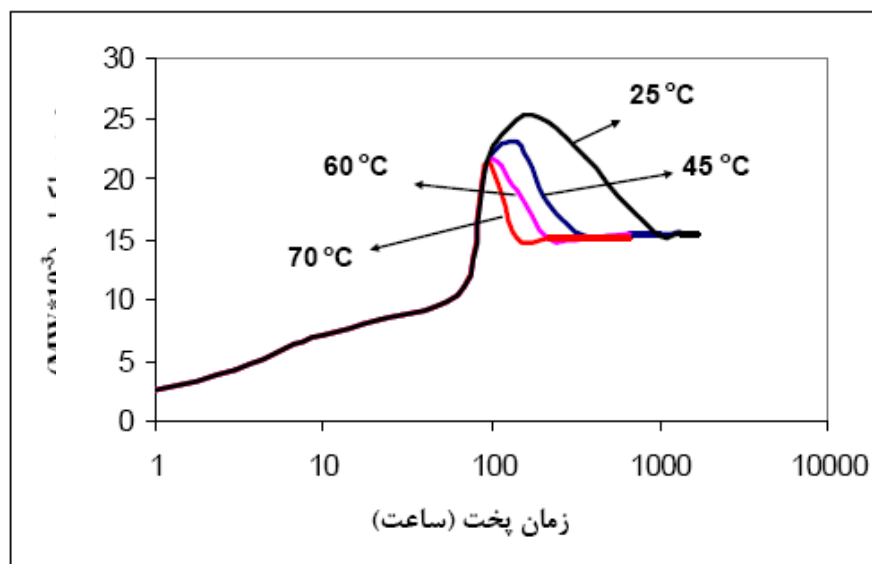
همانطور که مشاهده می‌شود کاهش NCO در دماهای مختلف ادامه می‌یابد و با افزایش دما، زمان اتمام NCO یا زمان خاتمه واکنش پلیمریزاسیون کاهش می‌یابد. در ۲۵ درجه سانتی‌گراد حدود ۳۸ روز، در ۴۵ درجه سانتی‌گراد حدود ۱۱ روز، در ۶۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۵ روز و در ۷۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۲ روز طول می‌کشد تا پخت کامل شود.

### کروماتوگرافی تراوش در ژل

کروماتوگرام‌های حاصل از GPC برای نمونه سوخت در مراحل مختلف



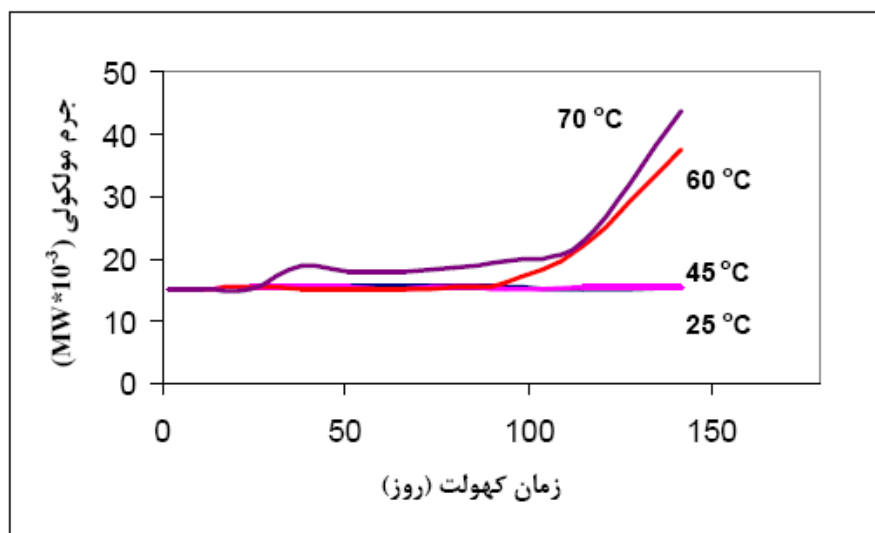
شکل ۵- کروماتوگرام های GPC در مراحل مختلف پخت سوخت



شکل ۶- تغییرات جرم مولکولی طی پخت بعدی در دماهای مختلف

این زمان برای ۲۵ درجه سانتی-گراد حدود ۳۸ روز، برای ۴۵ درجه سانتی-گراد حدود ۱۱ روز، برای ۶۰ درجه سانتی-گراد حدود ۵ روز و برای ۷۰ درجه سانتی-گراد حدود ۲ روز می‌باشد. تغییرات جرم مولکولی در زمان کهولت مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصله در دماهای مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده می‌شود افزایش جرم مولکولی پس از پخت اولیه در تمامی دماها ادامه دارد و پس از گذشتن از یک حداکثر، در حدود جرم مولکولی ۱۵۰۰۰ ثابت می‌شوند. این رفتار در خصوص سوخت بر پایه HTPB هم گزارش شده است [۸]. زمان تثبیت جرم مولکولی یا به عبارت دیگر زمان پایان واکنش پلیمریزاسیون نسبت معکوس با دما دارد.



شکل ۷- تغییرات جرم مولکولی طی کپولت در دماهای مختلف

افزایش دما کاهش می یافت. این رفتار کاملاً مشابه نتایج حاصل از سه روش قبلی می باشد. جهت بررسی رابطه بین زمان پایان واکنش پلیمریزاسیون نسبت به دما، لگاریتم زمان خاتمه پلیمریزاسیون نسبت به  $1/T$  با استفاده از نتایج به دست آمده از آزمایش های ژل، GPC، FTIR و خواص مکانیکی رسم شد (شکل ۹).

همانطور که ملاحظه می شود لگاریتم زمان پخت نسبت به عکس دما برای تمامی موارد خطی می باشد که حاکی از صدق رابطه آرنیوس در این مورد و تطابق مطلوب روش ها با یکدیگر می باشند.

در مرحله کپولت تغییرات خواص مکانیکی نسبت به زمان برای دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد در مدت پنج ماه تغییری در خواص مشاهده نشد ولی در دماهای ۴۵، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی گراد تنش ماکزیمم با گذشت زمان کاهش یافت. این پدیده بر خلاف روند کپولت سوخت های جامد مرکب بر پایه پلی بوتادین (HTPB,CTPB) می باشد، در این نوع سوخت ها تنش ماکزیمم با گذشت زمان افزایش می یابد [۶، ۷، ۱]. این اختلاف در رفتار را عمدتاً می توان به اختلاف در مکانیسم تخریب سوخت های بر پایه پلی بوتادین و پلی اتر نسبت داد که در اولی مکانیسم کپولت از نوع شبکه ای شدن و در دومی از نوع شکست زنجیر می باشد.

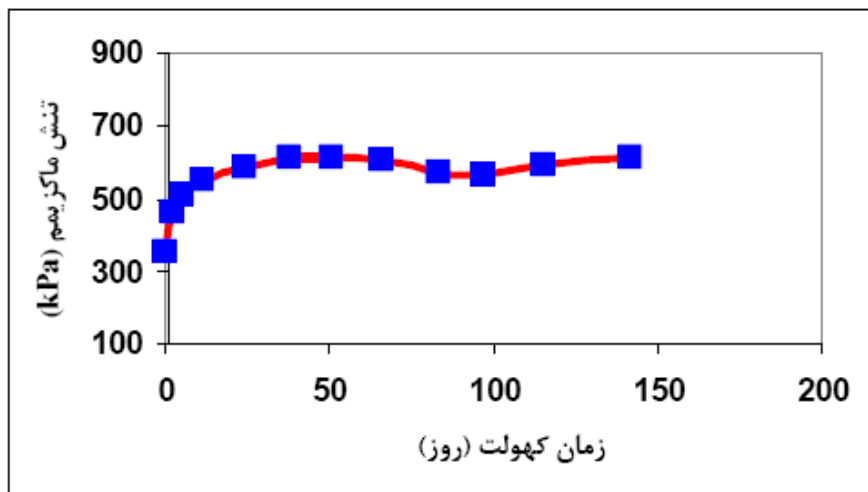
در مرحله کپولت تا حدود پنج ماه در دماهای ۲۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد هیچ گونه تغییری در جرم مولکولی در مراحل مختلف آزمایش مشاهده نمی شود و این موضوع نشان دهنده این است که تخریب شیمیایی قابل ملاحظه ای در این دماها و در طی این مدت در سوخت اتفاق نمی افتد. ولی در دماهای ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی گراد افزایش در جرم مولکولی کاملاً مشهود است و با افزایش دما این تغییر با شدت بیشتری صورت می گیرد. این امر مبین این مطلب است که با افزایش دما، تخریب شبکه پلیمری سریعتر اتفاق افتاده و به طور متوسط زنجیره هایی با جرم مولکولی بالاتر وارد سل می شوند. این نتایج تایید دیگری بر مکانیسم شکست زنجیر برای کپولت سوخت حاضر می باشد.

## خواص مکانیکی

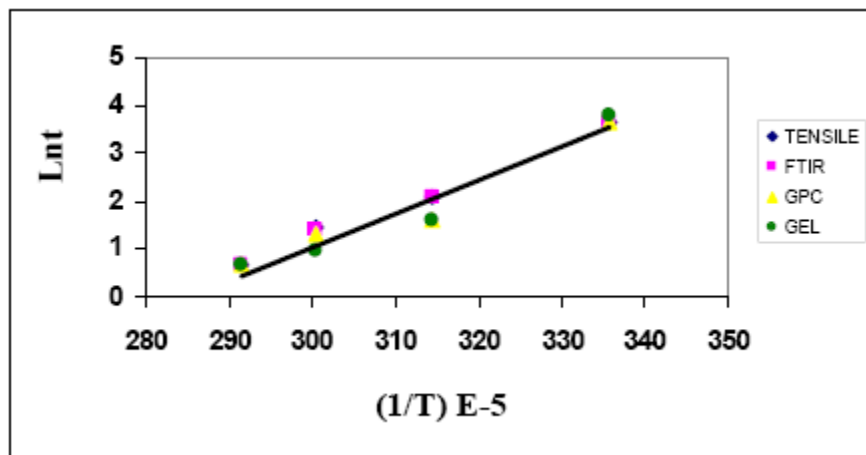
پس از پخت اولیه تغییرات خواص مکانیکی توسط آزمون کشش یک بعدی مورد بررسی قرار گرفت. تنش ماکزیمم ( $\sigma_m$ ) در تمامی دماها به تدریج افزایش یافت که مبین ادامه واکنش های پخت بوده و پس از مدتی خواص مکانیکی ثابت شد. به عنوان نمونه این تغییرات برای دمای ۲۵ درجه سانتی گراد در شکل ۸ نشان داده شده است.

زمان تثبیت شدن خواص یا به عبارت دیگر پایان واکنش پلیمریزاسیون با





شکل ۸- تغییرات تنش ماکزیمم طی کِهولت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد



شکل ۹- نمودار زمان پابان واکنش پخت نسبت به معکوس دمای مطلق، محاسبه شده از روشهای ژل، GPC، FTIR و خواص مکانیکی

شکل ۱۰ نشان داده شده است.

برای این تغییرات معادله ۱ به عنوان معادله کِهولت معرفی شد:

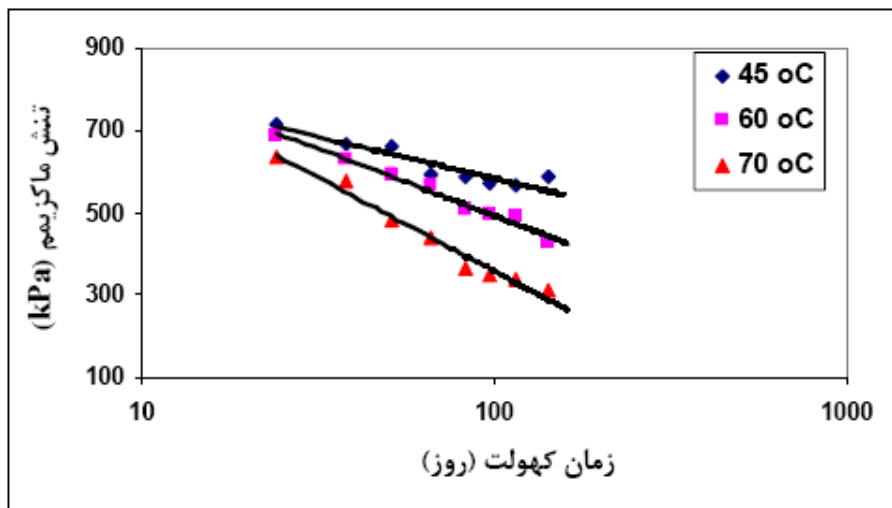
$$\sigma_m = k Lnt + a \quad (1)$$

در این معادله  $k$  ثابت سرعت تخریب،  $t$  زمان کِهولت و  $\sigma_m$  تنش ماکزیمم سوخت در زمان  $t$  می‌باشد. سرعت تخریب با افزایش دما افزایش

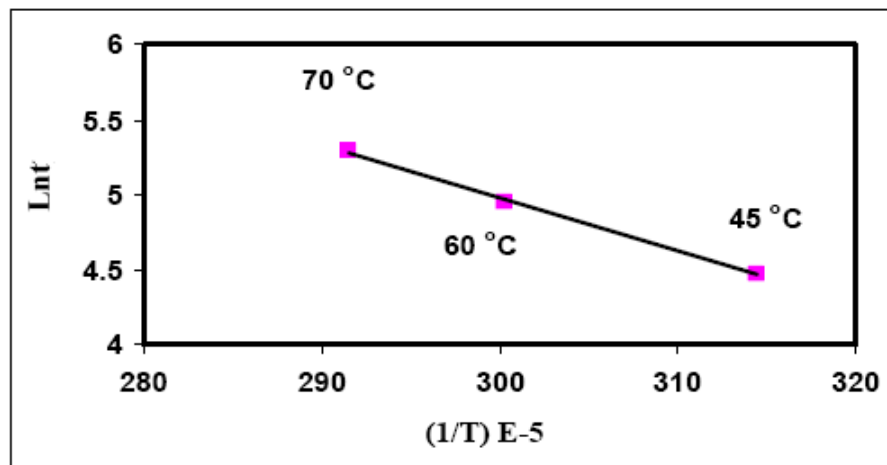
یکی از اهداف مهم بررسی کِهولت سوخت‌ها تخمین طول عمر آن می‌باشد. در کِهولت تسریع یافته معمولاً درجه حرارت به عنوان متغیر تشدید یافته به کار می‌رود و در این حالت ثابت‌های سرعت در گستره‌ای از درجه حرارت در یک مدلی که درجه حرارت را به زمان مربوط می‌کند جایگذاری می‌گردند. در این راستا جهت محاسبه ثابت‌های سرعت کِهولت، تغییرات تنش ماکزیمم سوخت نسبت به زمان برای سه دمای ۴۵، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصله در

می‌یابد. برای دماهای مختلف  $\ln k$  نسبت به  $1/T$  رسم گردید و نتایج مربوطه در شکل ۱۰ نشان داده شده است. ضریب همبستگی برابر ۰/۹۹۹۵ به دست آمد که حاکی از انطباق مطلوب رابطه آرنیوس در این خصوص می‌باشد.

مربوطه در شکل ۱۰ نشان داده شده است. ضریب همبستگی برابر



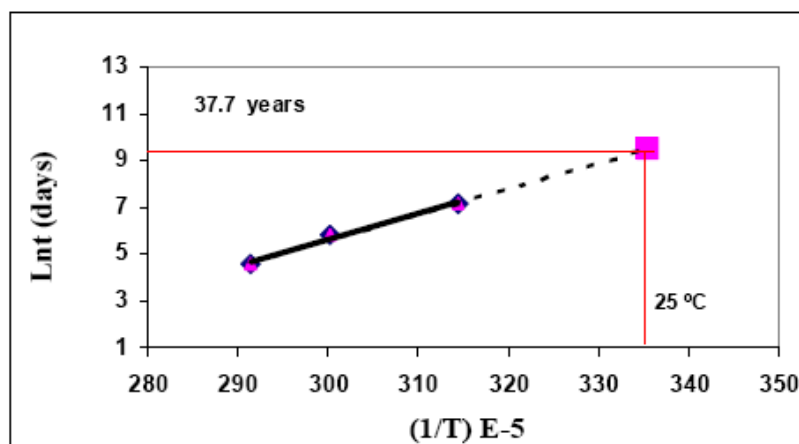
شکل ۱۰- تغییرات تنش ماکزیمم طی کِهولت در دماهای ۴۵، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی گراد



شکل ۱۱- منحنی آرنیوس محاسبه شده از خواص مکانیکی (ماکزیمم تنش)

از رابطه آرنیوس در دمای ۲۵ °C برابر ۳۷/۷ سال به دست آمد. این نتیجه به صورت شماتیک در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

با استفاده از معادله آرنیوس و شیب منحنی، مقدار انرژی فعالسازی برای تخریب سوخت برابر ۲۹/۲ kJ/mol به دست آمد. طول عمر سوخت بر مبنای ۵۰ درصد افت خواص با استفاده از رابطه زمان-دمای مشتق شده



شکل ۱۲- منحنی آرنیوس (زمان - دما) و برون یابی عمر سوخت بر مبنای ۵۰ درصد افت در تنش ماکزیمم اولیه

- 5- Kelen T., "Polymer Degradation", VNR, (1983), New York.
- 6- Christiansen A. G., Layton L. H. & Carpenter R. L., "HTPB Propellant Aging", J. Spacecraft, (1981), 18, 211-215.
- 7- Layton L. H., "Chemical Ageing Studies on ANB - 3066 and TP-H1011 Propellants", AFRPL -TR - 74 - 16 (1974).
- 8- Layton L.H., "Chemical Structural Aging Studies on an HTPB Propellant", NTIS, (1975), AD-A010 731.
- 9- Salehi H. and Semsarzadeh M. A., "Autoxidation of Polypropylene Glycol and its Catalysis with Ferric Acetylacetonate", Eur Polym J, (2000), 36, 1001.
- 10- Akbas A., Aksoy S. and Hasirci N., "Effects of Thermal Ageing on the Properties and Lifetime Prediction of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene", Polymer, (1994), 35, 2568.
- 11- Sekkar V., Ninan K. N., Krishnamurthy V. N. and Jain S. R., "Thermal Decomposition Studies on Copolyurethanes Based on HTPB and Poly (12-Hydroxy Stearic Acid-co-TMP) Ester Polyol", Eur Polym J, (2000), 36, 2437-2448.
- 12- Salehi H., "Master Thesis", Tehran University, (1992).
- 13- Salehi H., Sarbolouki M.N. and Eslami M., "Probing the Cure and Postcure Reactions in Polyurethanes by FTIR...", Iran. J. Chem. & Chem. Eng., 15, 2 (1996).
- 14- Hepburn C. "Polyurethane Elastomers", Applied Science Publishers, (1992), London.
- 15- Assink R. A., Lang, D. P. and Celina M., "Condition Monitoring of a Thermally Aged Hydroxy-Terminated Polybutadiene (HTPB)/Isophorone Diisocyanate (IPDI) Elastomer by Nuclear Magnetic Resonance Cross-polarization Recovery Times", J Appl Polym Sci, (2001), 81, 2, 453-459.
- 16- de la Fuente J. L. and Rodrigues O., "Dynamic Mechanical Study on the Thermal Aging of a Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-based Energetic Composite", J Appl Polym Sci, (2003), 87, 14, 2397-2405.
- 17- Salehi H. and Semsarzadeh M. A., "Kinetic Study of the Auto-Oxidation of Polyurethane", Iran J Polym Sci Technol (Persian ed.), (1998), 12, 75-82.

## نتیجه گیری

روند پلیمریزاسیون بایندر در سوخت و زمان پایان پخت با استفاده از روش های FTIR, GPC, سل - ژل و خواص مکانیکی به خوبی قابل تبیین است. رابطه آرنیوس بین زمان پایان واکنش پلیمریزاسیون و دمای پخت بعدی صادق است و نتایج هر چهار روش تطابق مطلوبی با یکدیگر دارند. کهولت سوخت مورد مطالعه از نوع «شکست زنجیر» می باشد. معادله کهولت سوخت مورد مطالعه به صورت  $\sigma_m = k \ln t + a$  به دست آمد. انرژی فعالسازی تخریب سوخت برابر  $29/2 \text{ kJ/mol}$  محاسبه شد. طول عمر سوخت در دمای  $25^\circ\text{C}$  بر مبنای ۵۰ درصد افت خواص با استفاده از رابطه زمان - دمای مشتق شده از معادله آرنیوس برابر  $37/7$  سال تخمین زده می شود.

## مراجع

- 1- Bunyan P., Cunliffe A. V., Davis A. and Kirby F. A., "The Degradation and Stabilisation of Solid Rocket Propellants", Polym Deg Stab, (1993), 40, 239.
- 2- Buchanan L. S. and Orr F. J., "Analysis of Variables Influencing the Accelerated Ageing Behavior of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene", Polym Test, (2002), 6, 623-631.
- 3- Mott P. H. and Roland C. M., "Aging of Natural Rubber in Air and Seawater", Rubb Chem Tech, (2001), 74, 79-88.
- 4- Gould R. F. (ed.), "Propellant Manufacture, Hazards and Testing Symposium", American Chemical Society, (1969), Washington D. C.