

بررسی خواص مکانیکی و ضربه ویژه پیشرانه جامد مرکب بر پایه آمیزه HTPB/PEG و نرم کننده بوتیل ننا

امید مقدس^۱، یداله بیات^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، ۲- دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران
(تاریخ وصول: ۹۸/۴/۱۱، تاریخ پذیرش: ۹۸/۶/۳۱)

چکیده

استفاده از ترکیبات پراثری، به عنوان بایندر یا نرم کننده در فرمولاسیون پیشرانه جامد مرکب، از جمله روش‌های افزایش ضربه ویژه است. پلی بوتادین با گروه‌های انتهایی هیدروکسی (HTPB) یکی از پیش-پلیمرهایی است که به‌طور ویژه جهت استفاده به عنوان بایندر در پیشرانه، سنتز شده است. ترکیب کردن PEG با HTPB، باعث افزایش قطبیت بایندر شده و مانع از مهاجرت نرم کننده قطبی مثل بوتیل ننا می‌شود. در این مطالعه، ابتدا الاستومرهای آمیزه HTPB/PEG تهیه شد و خواص مکانیکی و حرارتی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، پیشرانه‌های بر پایه HTPB/PEG دارای ۷۵٪ بار جامد تهیه شد و خواص مکانیکی آن با پیشرانه تهیه شده از بایندر HTPB مقایسه شد. ترکیب کردن PEG به بایندر، باعث افزایش تنش و کرنش پیشرانه شده و همچنین موجب مثبت‌تر شدن موازنه اکسیژن آن می‌شود. افزایش بوتیل ننا به پیشرانه دارای ۷۵٪ بار جامد، ضربه ویژه تئوری و نیمه تجربی را به ترتیب معادل ۷/۹s و ۶/۹s افزایش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: پیشرانه جامد مرکب، HTPB، PEG، نرم کننده پراثری، خواص مکانیکی، ضربه ویژه.

Investigation of Mechanical Properties and Specific Impulse of Composite Solid Propellant Based on HTPB/PEG Blend and BuNENA Plasticizer

Y. Bayat*, O. Moghadas

Malek Ashtar University of Technology
(Received: 7/2/2019, Accepted: 9/22/2019)

Abstract

A way to increase the specific impulse of solid propellants is using the energetic components such as energetic binder or energetic plasticizer in the propellant formulations. Hydroxy terminated poly butadiene (HTPB) is the one of pre-polymer which was specifically synthesized for its use as a binder in propellant. Incorporating PEG into HTPB chains increases the polarity of binder. In this study, in the first step, elastomers of HTPB/PEG blend are prepared and their mechanical and thermal properties are investigated. Then, the propellant based-on HTPB/PEG blend was prepared and its mechanical properties were compared to the propellant based-on HTPB binder. Incorporation of PEG into the binder, increases the stress and elongation of the propellant and also, influences its oxygen balance. In the solid propellant with 75% solid loading, theoretical and semi empirical specific impulse were increased to 7.9s and 6.9 respectively, by the addition of BuNENA.

Keywords: Composite Solid Propellant, HTPB, PEG, Energetic Plasticizer, Mechanical Properties, Specific Impulse.

* Corresponding Author E-mail: y_bayat@mut.ac.ir

۱- مقدمه

می‌کند. از آنجایی که خواص مکانیکی GAP کمتر از HTPB است، انتظار می‌رود که آمیزه این دو، دارای خواص مکانیکی کمتر از HTPB باشد؛ اما مشاهده شده است که تنش و کرنش، نسبت به الاستومر HTPB، افزایش پیدا می‌کند که به دلیل ایجاد شبکه‌های پلیمری درهم نفوذ کرده است. همچنین، ترکیب کردن ۱۰٪ وزنی GAP با HTPB، باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای از $72/5^{\circ}\text{C}$ به $74/2^{\circ}\text{C}$ شده است [۷]. همچنین، خواص مکانیکی بایندهای پلی‌اورتانی بر پایه GAP با ترکیب کردن پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) با آن بهبود پیدا می‌کند [۴] و در این مطالعه، تأثیر ترکیب کردن PEG و شبکه HTPB همراه با نرم کننده بوتیل‌نا در فرمول بندی الاستومر بر پایه HTPB، به وسیله اندازه‌گیری خواص مکانیکی و حرارتی مورد بررسی قرار می‌گیرد. در انتها همچنین، اثر PEG و بوتیل‌نا بر روی کارایی پیشرانده بر پایه HTPB و آمونیوم پرکلرات (AP) و تغییرات ضربه ویژه (Isp) آن بررسی می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

کلرید روی، سدیم کربنات، منیزیم سولفات، تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI)، دی‌اکتیل سبسات (DOS)، ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI)، پلی‌اتیلن گلیکول-۱۰۰۰ (PEG-1000) با ارزش هیدروکسیل $107-118\text{mgKOH.g}^{-1}$ و نقطه ذوب $33-40^{\circ}\text{C}$ و پلی‌اتیلن گلیکول-۲۰۰۰ (PEG-2000) با ارزش هیدروکسیل $51-63\text{mgKOH.g}^{-1}$ و نقطه ذوب $49-52^{\circ}\text{C}$ ، از شرکت مرک آلمان، بوتیل‌اتانول آمین از شرکت سیگما - آلدردیج آمریکا، روغن سیلیکون از شرکت فلوکا سوئیس، استیک‌انیدرید از صنایع شیمیایی اصفهان، اسید نیتریک (۹۸٪) و آمونیوم پرکلرات (AP) با دانه‌بندی $350\ \mu\text{m}$ و $8\ \mu\text{m}$ از صنایع شیمیایی پارچین، پودر آلومینیوم (Al) با دانه‌بندی $50-30\ \mu\text{m}$ و تریس-۱-۲-متیل آزیریدینیل فسفین‌اکسید (MAPO) از سازمان صنایع فضایی و HTPB با متوسط عددی جرم مولکولی ۲۵۸۶ و عاملیت ۲/۲۲ و گرانی ۲/۹۸ Pa.s و رطوبت ۰/۰۳٪ وزنی از کشور چین خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. برای اندازه‌گیری خلوص نرم کننده سنتز شده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)، ساخت شرکت واترز آلمان با مدل ۶۰۰ استفاده شد که در آن از ستون C8 $(250 \times 4/6\text{mm})$ با سرعت جریان $1\ \text{ml.min}^{-1}$ و آشکارساز فرابنفش مرئی با طول موج $230\ \text{nm}$ ، استفاده گردید. برای اندازه‌گیری رطوبت از دستگاه کارل فیشر، ساخت شرکت مترآهم سوئیس با مدل KF-۷۰۱، برای اندازه‌گیری ضریب شکست از دستگاه ابمت ساخت اتریش با مدل ۲۰۰، برای اندازه‌گیری کالری احتراق از بمب

یکی از راه‌های افزایش ضربه ویژه پیشرانده‌های جامد مرکب موشکی، استفاده از اجزای پرانرژی مثل بایندر یا نرم کننده پرانرژی به‌جای اجزای خنثی، در فرمولاسیون پیشرانده است [۱]. نرم کننده‌های نیترات-استر^۱، مثل نیتروگلیسیرین (NG)، تری‌متیلول اتان تری‌نیترات (TMETN) و بوتیل-N-(۲-نیتروکسی‌اتیل) نیترامین (BuNENA) خواص الاستومری بایندر را بهبود می‌دهند و به دلیل پرانرژی بودن، موجب افزایش انرژی سامانه بایندر در پیشرانده می‌شوند. اگر فرمولاسیون پیشرانده، دارای نرم کننده باشد؛ می‌بایست بایندر و نرم کننده با هم سازگار^۲ باشند تا اطمینان حاصل شود که نرم کننده از ترکیب پیشرانده مهاجرت نمی‌کند و یا ته‌نشین نمی‌شود و به عبارت دیگر، جدایی فاز در آن‌ها رخ نمی‌دهد. بوتادین با گروه انتهای هیدروکسی (HTPB)، پیش-پلیمری است که به‌طور ویژه، جهت استفاده به عنوان بایندر در پیشرانده جامد مرکب، سنتز شده است و به دلیل دارا بودن استحکام کششی بالا، جامدپذیری خوب و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پایین یکی از بایندهای رایج در پیشرانده‌های جامد مرکب محسوب می‌شود [۲]. HTPB با نرم کننده‌های خنثی و غیر قطبی، مثل دی‌اکتیل آدیپات (DOA) و دی‌اکتیل سبسات (DOS) در فرمولاسیون پیشرانده‌های جامد استفاده می‌شود. به‌طور معمول، HTPB با نرم کننده‌های پرانرژی قطبی مثل بوتیل‌نا امتزاج‌ناپذیر^۳ بوده و به دلیل تفاوت در پارامتر حلالیت پلیمر و نرم کننده، جدایی فازی در آن‌ها رخ می‌دهد [۳ و ۴]. به منظور استفاده از نرم کننده پرانرژی در پیشرانده بر پایه HTPB، می‌توان از کوپلیمر کردن HTPB و یا آمیزه کردن^۴ آن با یک پلیمر قطبی استفاده کرد. بنت و همکارانش [۳] نشان دادند که کوپلیمر بلوکه‌ای HTPB/PCP با نرم کننده‌های پرانرژی سازگار هستند. در پژوهش انجام شده توسط منسر [۵] و همکارانش نشان داده شد که پلی‌اتر تهیه شده از تتراهیدروفوران (THF)، اگر چه دارای ظرفیت پذیرش بار جامد بالا و دمای انتقال شیشه‌ای پایینی است، ولی با نرم کننده‌های نیترات استری امتزاج‌ناپذیر است. در صورتی که، کوپلیمر THF/اکستان با نیترات‌های استر سازگار است و می‌توان با اضافه کردن نرم کننده پرانرژی مقدار ضربه ویژه پیشرانده تهیه شده را افزایش داد. همچنین، آمیزه‌های پلیمری به عنوان بایندر در فرمولاسیون پیشرانده‌های جامد مرکب گزارش شده است. کوهگا و همکارانش [۶] نشان دادند که مشخصه‌های حرارتی بایندر HTPB با افزایش مقدار کمی پلی‌تتراهدروفوران (PTHF) افزایش می‌یابد. در یکی دیگر از پژوهش‌های صورت گرفته، خواص مکانیکی و حرارتی گلیسیدیل‌آزید پلیمر (GAP) با ترکیب کردن HTPB^۵ با آن بهبود پیدا

1- Nitrate Ester Plasticizers

2- Compatible

3- Incompatible

4- Blending

5- Incorporate

گردید و به مدت ۱۵ دقیقه همچنان عمل هم‌زدن ادامه پیدا کرد. سپس مخلوط حاصل به قالب‌های آلومینیومی (ASTM D-۶۳۸) منتقل و بعد از گاز زدایی تحت خلأ، به مدت هفت روز در دمای 60°C قرار گرفت. نمونه شاهد نیز به همین روش تهیه شد، با این تفاوت که فقط از HTPB به‌عنوان بایندر و از DOS به‌عنوان نرم‌کننده استفاده شد.

۲-۴- تهیه فرمولاسیون پیشرانه جامد مرکب بر پایه آمیزه HTPB/PEG و نرم‌کننده بوتیل‌نا

در جدول (۲)، مقادیر اجزای پیشرانه‌های تهیه شده بر حسب درصد وزنی آورده شده است (از نمونه شماره P۱ و شماره P۵ به‌عنوان شاهد استفاده گردید).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خواص الاستومر HTPB/PEG

الف) بررسی خواص مکانیکی: با توجه به جدول (۱)، در نمونه‌های E۱ تا E۴ مقدار PEG موجود در کل آمیزه پلیمری برابر با ۱۰٪ کل آمیزه پلیمری است. بررسی‌های ظاهری نشان داد که آمیزه HTPB/PEG با هر دو عامل پخت TDI و IPDI به‌طور کامل پخت می‌شود.

در منابع گزارش شده است که PEG به دلیل دارا بودن پارامتر حلالیت برابر با $(\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3})^{1/2}$ ۲۲/۸ که به معنای زیاد بودن قطبیت آن است، تا پنج برابر مقدار خود می‌تواند نرم‌کننده نیرتات استری را در خود نگه داشته و مانع از مهاجرت آن شود [۱۰]. در آمیزه‌های تهیه شده نیز به این موضوع توجه شد و در نمونه‌های E۳ و E۴ مقدار نرم‌کننده، پنج برابر مقدار PEG انتخاب شد و عدم مهاجرت نرم‌کننده مشاهده گردید. بر اساس تجربیات به دست آمده از الاستومرهای تهیه شده، دمبل‌هایی برای بررسی خواص کرنشی این آمیزه‌ها تهیه گردید. در کنار دمبل‌هایی تهیه شده برای آمیزه HTPB/PEG و نرم‌کننده بوتیل‌نا، دمبل‌هایی نیز از HTPB و نرم‌کننده دی‌اکتیل سبسات (DOS) - به‌عنوان شاهد- تهیه شد تا خواص مکانیکی آن‌ها با هم مقایسه شود (E۰).

در شکل (۱) نمودار تنش-کرنش الاستومرهای تهیه شده بر اساس ترکیب درصد موجود در جدول (۲)، نشان داده شده است. در جدول (۳)، مقادیر عددی تنش و کرنش نمونه‌ها آورده شده است. با توجه به شکل (۱)، افزایش PEG به HTPB باعث افزایش کرنش و تنش (در نقطه بیشینه) نمونه‌ها شده است. این پدیده مشابه با پژوهش انجام شده توسط مین و همکارانش [۸] است، که در آن افزایش PEG به GAP باعث افزایش کرنش و تنش بیشینه آمیزه پلیمری شده است. علت این پدیده را چنانچه در همین پژوهش ذکر شده است، می‌توان خاصیت انعطاف‌پذیری بالای PEG دانست که به دلیل دارا بودن پیوندهای اتری باعث افزایش کرنش می‌شود.

کالری‌متر، ساخت شرکت جمینی بی وی هلند با مدل IKA C-۴۰۰۰، در فشار ۶۰ atm، برای اندازه‌گیری Tg از دستگاه DSC، ساخت شرکت نتش آلمان با مدل F۴maia-۲۰۰، برای اندازه‌گیری میزان خواص مکانیکی از دستگاه آزمون کرنش، ساخت شرکت هوا ایران با مدل ۲۰۰، و سرعت کرنش $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ، برای شناسایی نرم‌کننده از دستگاه FT-IR، ساخت شرکت بروکر آلمان با مدل Tensor-۲۷، برای کاهش دمای واکنش از چیلر، ساخت شرکت لادا برینکمن آمریکا با مدل RUL-۴۰، برای هم‌زدن نمونه از دستگاه همزن مکانیکی، ساخت شرکت فاین تک کره جنوبی، با مدل SDS-۴۱، برای قالب‌گیری الاستومرها از قالب دمبلی شکل با شماره استاندارد ASTM D-۶۳۸، آلومینیومی با روکش تفلونی، و برای قالب‌گیری پیشرانه‌های تهیه شده از قالب دمبلی شکل با شماره استاندارد CIPA Publ-۲۱ آلومینیومی با روکش تفلونی، استفاده شد.

۲-۲- سنتز بوتیل-N-(۲-نیتروکسی‌اتیل) نیترامین

بوتیل‌نا با استفاده از دستورالعمل ارائه شده توسط راتو^۱ و همکارانش سنتز شد [۹]. برای این منظور ۱۰۰ ml (۲/۴ mol) اسید نیتریک ۹۸٪ در ظرف واکنش دو جداره دو لیتری ریخته شد و به وسیله چیلر، اتانول سرد شده به جداره آن وارد گردید تا دمای اسید نیتریک به 20°C برسد. سپس ۱۱۷g (۱ mol) بوتیل‌اتانول آمین، قطره قطره به اسید نیتریک سرد شده اضافه گردید و با استفاده از همزن مغناطیسی مخلوط به خوبی هم زده شد. در این مرحله باید توجه داشت که دما از 5°C بالاتر نرود. سپس، ۲/۴g (۱۷/۶ mmol) کلرید روی در ۲۵۹g (۲/۵ mol) استیک انیدرید حل شد، و قطره قطره به محلول حاصل از مرحله قبل اضافه گردید. پس از هم‌زدن به مدت دو ساعت، محلول زرد رنگ حاصل بر روی یخ خرد شده ریخته شد تا تشکیل دو فاز دهد. فاز آلی جدا، و دو مرتبه (۲×۱۰۰ ml) با محلول سدیم کربنات ۵٪ شسته شد. در ادامه، فاز آلی با ۱۰۰ ml آب مقطر شسته شد و با مقدار کافی منیزیم سولفات، آب‌گیری گردید. بعد از صاف کردن محلول با فیلتر G-۳، در نهایت ۱۶۵/۶g (بازده ۸۰٪) بوتیل‌نا سنتز شد.

۲-۳- تهیه الاستومر از آمیزه HTPB/PEG دارای نرم‌کننده بوتیل‌نا

برای این منظور، الاستومرهایی بر پایه HTPB و PEG-۲۰۰۰ به همراه مقادیر متفاوت نرم‌کننده بوتیل‌نا با عوامل پخت IPDI و TDI مطابق جدول (۱) تهیه شد. مقدار مشخصی از PEG به بشر پلاستیکی غوطه‌ور در حمام روغن با دمای 70°C ریخته شد. پس از ذوب شدن PEG، HTPB به آن اضافه گردید و آمیزه، به وسیله همزن مکانیکی هم زده شد. پس از ۲۰ دقیقه، بوتیل‌نا به مخلوط مرحله قبل اضافه گردید. در نهایت پس از گذشت ۳۰ دقیقه از هم‌زدن مخلوط، عامل پخت اضافه

جدول ۱- آمیزه‌های HTPB/PEG با مقادیر متفاوت نرم کننده و عامل پخت.

شماره نمونه	HTPB (g)	PEG (g)	BuNENA (g)	DOS (g)	$\frac{PEG(g)}{HTPB + PEG(g)}$	$\frac{BuNENA(g)}{HTPB + PEG(g)}$	TDI (g)	IPDI (g)	R*	نتیجه
E۰**	۷۰/۰۰	-	-	۲۸/۰۰	-	-	۴/۴۰	-	۰/۸	پخت انجام شد
E۱	۶۳/۰۰	۷/۰۰	۲۸/۰۰	-	۰/۱۰	۰/۴۰	۴/۴۰	-	۰/۸	پخت انجام شد
E۲	۶۳/۰۰	۷/۰۰	۲۸/۰۰	-	۰/۱۰	۰/۴۰	-	۵/۴۰	۰/۸	پخت انجام شد
E۳	۶۳/۰۰	۷/۰۰	۳۵/۰۰	-	۰/۱۰	۰/۵۰	۴/۴۰	-	۰/۸	پخت انجام شد
E۴	۶۳/۰۰	۷/۰۰	۳۵/۰۰	-	۰/۱۰	۰/۵۰	-	۵/۴۰	۰/۸	پخت انجام شد

*در همه جدول‌ها منظور از R، نسبت NCO به OH است. **نمونه شاهد

جدول ۲- درصد وزنی مواد مورد استفاده در تهیه پیشرانه.

شماره نمونه	AP (۳۵۰ μm) (g)	AP (۱ μm) (g)	Al (g)	HTPB (g)	PEG (g)	BuNENA (g)	DOS (g)	MAPO (g)	روغن سیلیکون (g)	TDI (g)	IPDI (g)	R	بار جامد (درصد وزنی)
P۱	۴۸/۰۰	۱۲/۰۰	۱۵/۰۰	۱۷/۰۰	-	-	۶/۵۵	۰/۱۰	۰/۲۰	۱/۰۵	-	۰/۸	۷۵
	۴۸/۰۰	۱۲/۰۰	۱۵/۰۰	۱۵/۳۰	۱/۷۰	۶/۵۵	-	۰/۱۰	۰/۲۰	۱/۰۵	-	۰/۸	
P۳	۵۳/۶۰	۱۳/۴۰	۲۲/۰۰	۶/۴۱	۰/۷۴	۲/۹۰	-	۰/۲۰	۰/۲۰	۰/۵۵	-	۰/۸	۸۹
	۵۳/۶۰	۱۳/۴۰	۲۲/۰۰	۶/۴۱	۰/۷۴	۲/۹۰	-	۰/۲۰	۰/۲۰	-	۰/۵۵	۰/۸	
	۵۳/۶۰	۱۳/۴۰	۲۲/۰۰	۷/۱۵	-	۲/۹۰	-	۰/۲۰	۰/۲۰	-	۰/۵۵	۰/۸	

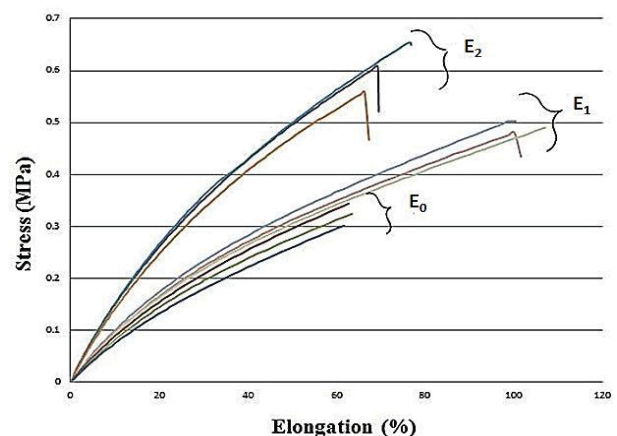
منجر به کاهش کرنش، و نیز افزایش استحکام، به دلیل افزایش چگالی شبکه‌ای شدن و افزایش اتصالات عرضی در پلی‌اورتان می‌شود. (ب) بررسی خواص حرارتی: مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای الاستومرها نیز با روش DSC^۱ اندازه‌گیری شده است. به این ترتیب که الاستومر دارای HTPB و DOS دارای T_g برابر با ۷۵/۷ C^o- است (نمونه E۰). ترکیب کردن ۱۰٪ وزنی PEG با HTPB (نمونه E۱) باعث می‌شود تا مقدار T_g - در نسبت نرم کننده و عامل پخت ثابت - کاهش پیدا کند. علت این پدیده را می‌توان به متفاوت بودن سرعت پخت HTPB و PEG نسبت داد. تفاوت در سرعت پخت پیش پلیمرها سبب می‌شود تا در نهایت یک ترکیب نامنظم پلیمری حاصل شود و T_g آن نسبت به شبکه منظم HTPB کاهش پیدا کند و به ۷۷/۲ C^o- برسد. ترموگرام‌های DSC دو نمونه در شکل (۲) آورده شده است.

۳-۲- بررسی خواص پیشرانه‌های تهیه شده از آمیزه HTPB/PEG و نرم کننده بوتیل‌نا

(الف) بررسی خواص مکانیکی: شکل (۳)، نمودار تنش - کرنش مربوط به پیشرانه شاهد (پیشرانه بر پایه HTPB و DOS) و پیشرانه تهیه شده بر پایه آمیزه HTPB/PEG با ۷۵٪ بار جامد را نشان می‌دهد. مقادیر اجزای پیشرانه در جدول (۴) (نمونه شماره P۱ و P۲) دیده

جدول ۳- مقادیر تنش و کرنش الاستومرهای تهیه شده.

نمونه	تنش بیشینه (MPa)	کرنش بیشینه (%)
E۰	۰/۶۴	۶۲/۷۰
E۱	۰/۴۹	۱۰۰/۸۷
E۲	۰/۶۱	۷۰/۳۳



شکل ۱- نمودار تنش - کرنش الاستومرهای تهیه شده از نمونه (E۰) و نمونه‌های (E۱) و (E۲).

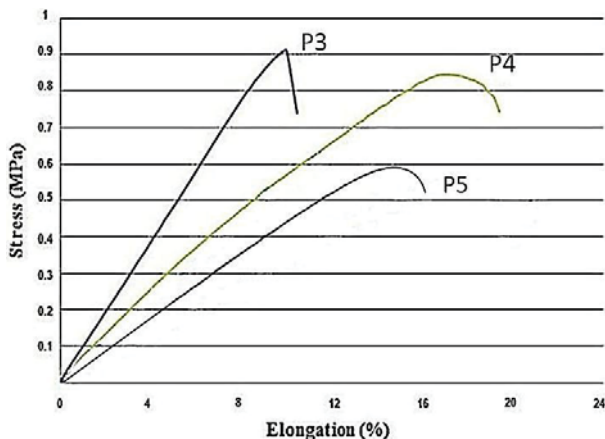
در همان شکل (۱)، نمودار E۲، مربوط به افزایش مقدار TDI است و همان طور که انتظار می‌رود، افزایش عامل ایزوسیانات در پلی‌اورتان

1- Differential Scanning Calorimetry

بر روی خواص مکانیکی پیشرانه مورد بررسی قرار گیرد. همان‌طور که انتظار می‌رود، افزایش بار جامد باعث کاهش خاصیت کششی پیشرانه شده است و افزایش میزان کرنش در این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های قبلی به دلیل افزایش میزان MAPO از ۰/۱۰ به ۰/۲۰ است (جدول ۲). در نمونه شماره P۴ از عامل پخت IPDI به جای TDI جهت افزایش خاصیت کرنشی پیشرانه، استفاده شد. همان‌طور که انتظار می‌رود استفاده از نرم کننده بوتیل‌نا با همراه PEG موجب می‌شود تا خواص مکانیکی پیشرانه نسبت به نمونه شاهد (P5) که در آن از نرم کننده DOS و پیش پلیمر HTPB استفاده گردیده است، بهبود پیدا کند. این نتیجه مشابه با نتیجه حاصل از بررسی و مقایسه نمونه‌های الاستومری است که در بخش ۳-۱ آورده شده است. در همه نمونه‌ها از روغن سیلیکون جهت بهبود فرآیندپذیری و افزایش رئولوژی^۱ به عنوان کمک فرآیند^۲ - چنانچه در منابع ذکر شده است - استفاده گردید [۱۱]. نمودار تنش - کرنش پیشرانه‌های تهیه شده در شکل (۴) دیده می‌شود. مقادیر عددی تنش و کرنش پیشرانه‌ها در جدول (۴) آورده شده است.

جدول ۴- مقادیر تنش و کرنش پیشرانه‌های تهیه شده.

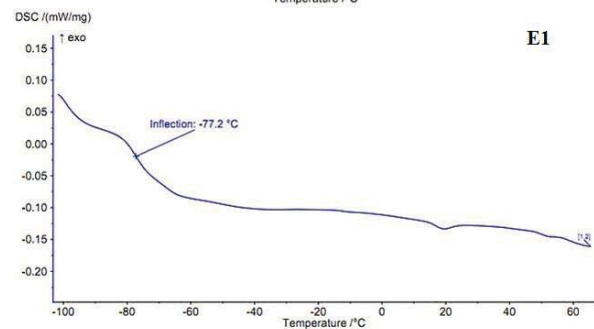
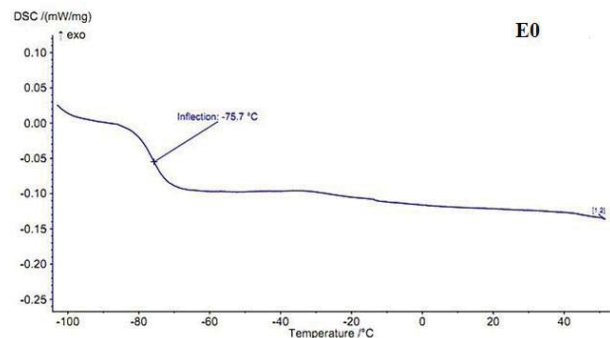
شماره نمونه	تنش (MPa)	کرنش (%)
P1	۰/۵۰	۲۲/۰۲
P2	۰/۶۱	۲۶/۰۴
P3	۰/۹۱	۱۰/۰۴
P4	۰/۸۴	۱۷/۸۴
P5	۰/۵۹	۱۵/۰۳



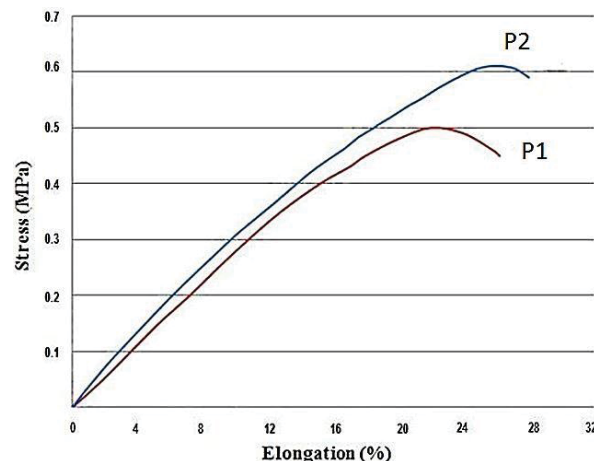
شکل ۴- نمودار تنش - کرنش پیشرانه‌های (P3)، (P4) و (P5).

ب) بررسی ضربه ویژه: در پژوهشی که در سال ۱۹۸۸ صورت گرفت، محققان با استفاده از رابطه ساده (۳-۱) توانستند ضربه ویژه پیشرانه را محاسبه کنند [۱۲].

می‌شود. طبق نمودار، جایگزینی بخشی از HTPB با PEG در پیشرانه استفاده از نرم کننده بوتیل‌نا، باعث افزایش کرنش و تنش پیشرانه شده است. علت را می‌توان مشابه با الاستومرهای تهیه شده از این آمیزه، مربوط به خاصیت انعطاف‌پذیری PEG دانست. در صورتی که تنها از نرم کننده بوتیل‌نا و پیش پلیمر HTPB استفاده گردد، مهاجرت نرم کننده رخ خواهد داد. بنابراین استفاده از PEG در فرمولاسیون، اجتناب‌ناپذیر است.



شکل ۲- دمای شیشه ای الاستومرها.



شکل ۳- نمودار تنش - کرنش پیشرانه‌های (P1) و (P2).

در نمونه‌های P3 تا P5 از ۸۹٪ بار جامد استفاده گردید و مشخصات بایندر پلیمری مشابه با نمونه P2 انتخاب شد تا تأثیر افزایش بار جامد

1- Rheology
2- Processing Aid

جدول ۶- مقادیر موازنه اکسیژن اجزای مختلف پیشرانه.

ترکیب	موازنه اکسیژن (%)
AP	+۳۴/۰
Al	-۸۸/۹
HTPB	-۳۲۴/۰
PEG	-۱۸۱/۸
BuNENA	-۱۰۴/۳
DOS	-۲۷۳/۷
MAPO	-۱۹۳/۴
TDI	-۱۷۴/۵

جدول ۷- مقادیر موازنه اکسیژن پیشرانه بر پایه HTPB/PEG دارای ۷۵ و ۸۹ بار جامد.

نمونه	موازنه اکسیژن (%)	بار جامد (%/وزنی)
پیشرانه (P۲)	-۵۴/۷۶	۷۵
پیشرانه (P۱)	-۶۹/۵۰	
اختلاف	۱۴/۲۹	
پیشرانه (P۴)	-۱۹/۲۳	۸۹
پیشرانه (P۵)	-۲۶/۸۷	
اختلاف	۷/۶۴	

۴- نتیجه گیری

یکی از روش های افزایش کارایی پیشرانه ها، استفاده از اجزای پرنرزی به جای اجزای خنثی در آن ها است. نرم کننده های پرنرزی قطبی، تنها در پیشرانه هایی استفاده می شوند که دارای پلیمر قطبی باشند. عمدتاً پلیمرهای قطبی خواص مکانیکی پایینی دارند و پیشرانه های بر پایه این پلیمرها نیز به تبع آن، دارای خواص مکانیکی پایینی هستند. در حالت عادی، به دلیل تفاوت در قطبیت HTPB و بوتیل ننا، استفاده از این دو در کنار هم در فرمولاسیون پیشرانه امکان پذیر نیست. برای حل این مشکل می توان با حذف قسمت کوچکی از HTPB و جایگزینی پلیمری قطبی مثل PEG با آن، قطبیت بایندر را افزایش داد و مانع از مهاجرت بوتیل ننا از آن شد. این تحقیق نشان داد که با حذف حداکثر ۱۰٪ وزنی HTPB و استفاده از PEG به جای آن، و به کار بردن نرم کننده پرنرزی بوتیل ننا به جای نرم کننده خنثی، ضربه ویژه نیمه تجربی در فرمولاسیون های بر پایه ۷۵٪ بار جامد و در فرمولاسیون های بر پایه ۸۹٪ بار جامد به ترتیب ۶/۹s و ۲/۱s افزایش پیدا می کند و همچنین خواص مکانیکی پیشرانه جدید نیز نسبت به پیشرانه بر پایه HTPB و نرم کننده خنثی بهبود می یابد.

$$I_{sp} = \frac{6}{3} \sqrt{\Delta H_c} \quad (۱-۳)$$

در اینجا ΔH_c آنتالپی احتراق پیشرانه بر حسب کالری بر گرم است که مقدار I_{sp} را بر حسب ثانیه می دهد. در ادامه بررسی های انجام گرفته بر روی پیشرانه تهیه شده، از رابطه (۳-۱) در محاسبه ضربه ویژه نیمه تجربی استفاده گردید که مقادیر آن در جدول (۵) نشان داده شده است. لازم به ذکر است که آنتالپی احتراق پیشرانه های تهیه شده به وسیله بمب کالری متر در فشار ۳۰ atm تحت جو آرگون، اندازه گیری شد. همان طور که قبلاً توضیح داده شد، برای اندازه گیری I_{sp} تئوری از نرم افزار GDL-Propep۳۲ استفاده گردید. نتایج نشان می دهد که فرمولاسیون تهیه شده بر اساس نرم کننده پرنرزی و درصدی بایندر پلی اتری باعث افزایش مقدار ضربه ویژه نیمه تجربی و تئوری شده است. با توجه به مقادیر درج شده در جدول (۵)، مقدار ضربه ویژه پیشرانه بر پایه HTPB/PEG دارای ۸۹٪ بار جامد به پیشرانه شاهد ۲، نسبت به همین اختلاف در نمونه های دارای ۷۵٪ بار جامد، نزدیک تر است. علت آن کم بودن میزان نرم کننده پرنرزی در نمونه های دارای ۸۹٪ بار جامد است؛ چون مقدار نرم کننده پرنرزی کم است، بنابراین تأثیر کمتری در افزایش ضربه ویژه خواهد داشت.

جدول ۵- مقادیر آنتالپی احتراق و ضربه ویژه پیشرانه (P۱) تا (P۵).

نمونه	$\Delta H_c (\text{cal.g}^{-1})$	I_{sp} (s) تجربی	I_{sp} (s) تئوری	بار جامد (%/وزنی)
پیشرانه (P۲)	۱۱۳۲	۲۱۲/۰	۲۵۴/۰	۷۵
پیشرانه (P۱)	۱۰۶۰	۲۰۵/۱	۲۴۶/۱	
اختلاف	۷۲	۶/۹	۷/۹	
پیشرانه (P۴)	۱۶۶۷	۲۵۷/۲	۲۶۳/۶	۸۹
پیشرانه (P۵)	۱۶۴۰	۲۵۵/۱	۲۶۳/۱	
اختلاف	۲۷	۲/۱	۰/۵	

ج) بررسی موازنه اکسیژن: در محاسبه موازنه اکسیژن^۱ پیشرانه از روش ارائه شده توسط کو و آچاربا استفاده شد [۱۳]. طبق تعریف، موازنه اکسیژن تعداد مولکول های اکسیژنی است که بعد از اکسید شدن عناصر C، H، Al، Mg و غیره، باقی می ماند و داشتن موازنه اکسیژن مناسب از شاخص های مهم پیشرانه است که کارایی آن را بیان می کند. در جدول (۶)، مقادیر موازنه اکسیژن اجزای تشکیل دهنده پیشرانه آورده شده است. محاسبات نشان داد که استفاده از نرم کننده بوتیل ننا و به کار بردن PEG در فرمولاسیون پیشرانه، به دلیل دارا بودن اتم اکسیژن در ساختار شیمیایی شان، باعث مثبت تر شدن موازنه اکسیژن می شود که به معنای بهبود کارایی پیشرانه است. در جدول (۷) مقادیر موازنه اکسیژن فرمولاسیون های مختلف پیشرانه آورده شده است.

مراجع

- [7] Mathew, S. "Thermomechanical and Morphological Characteristics of Cross-Linked GAP and GAP-HTPB Networks with Different Diisocyanates"; *Propell., Explos., Pyrotech.* 2008, 33, 146-152.
- [8] Min, B. S.; Baek, G.; Ko, S. W. "Characterization of Polyether-type GAP and PEG Blend Matrices Prepared with Varying Ratios of Different Curatives"; *J. Ind. Eng. Chem.* 2007, 13, 373-379.
- [9] Rao, K. P. C.; Sikder, A. K.; Kulkarni, M. A.; Bhalerao, M. M.; Gandhe, B. R. "Studies on n-BuylNitroxyethylnitramine (n-BuNENA): Synthesis- Characterization and Propellant Evaluations"; *Propell., Explos., Pyrotech.* 2004, 29, 93-98.
- [10] Stacer, R. G.; Husband, D. M. "Molecular Structure of the Ideal Solid Propellant Binder"; *Propell., Explos., Pyrotech.* 1991, 16, 167-176.
- [11] Gould, R. F. "Propellants Manufacture- Hazard- and Testing"; American Chemical Society: Washington, 1969, 90-91.
- [12] Bhat, V. K.; Kulkarni, A. R.; Singh H. "Rapid Estimation of Specific Impulse"; *Defence Sci. J.* 1988, 38, 59-67.
- [13] Kuo, K. K. Y.; Acharya, R. "Applications of Turbulent and Multi-Phase Combustion"; John Wiley & Sons: New Jersey, 2012, 5-7.
- [1] Provatas, A. "Energetic Polymers and Plasticizers for Explosive Formulations- A Review of Recent Advances"; Aeronautical and Maritime Research Laboratory, DSTO-TR-0966, Melbourne, 2000.
- [2] Jain, S. R. "Solid Propellant Binders"; *JSIR.* 2002, 61, 899-911.
- [3] Bennett, S. J.; Barnes, M. W.; Kolonko, K. J. "Propellant Binder Prepared from a PCP/HTPB block Polymer"; US Patent 4,853,051, 1989.
- [4] Min, B. S. "Characterization of the Plasticized GAP/PEG and GAP/PCL Block Copolyurethane Cinder Matrices and its Propellants"; *Propell., Explos., Pyrotech.* 2008, 33, 131-138.
- [5] Manser, G. E.; Shaw, G. C. "Internally-Plasticized Polyethers from Substituted Oxetanes"; US Patent 4,764,586, 1988.
- [6] Kohga, M.; Naya, T.; Okamoto, K. "Burning Characteristics of Ammonium-Nitrate-Based Composite Propellants with a Hydroxyl-Terminated Polybutadine/Polytetrahydrofuran Blend Binder"; *Int. J. Aerosp. Eng.* 2012, 2012,1-9.