

key words

DBTDL Catalyst
Casting Temperature
Curing Agent
Pot-Life
Chemorheology

Effect of Curing Agent, Temperature, and Catalyst on Physical-Mechanical Properties of HTPB- Based Highly-filled Composite

Hadi Mohamad Taghi Nejad, Abbas Kebritchi*, Mohamad Reza
Niazi and Jahanbakhsh Mombini

Abstract

Research Subject: Regarding new researches on chemorheology of highly-filled composites, it is determined that HTPB slurry should have convenient viscosity for ease of casting. In the other words, available time for appropriate casting of highly-filled composite after curing agent addition called pot-life. Long pot-life of HTPB binder system is necessary for good processability and non-defect production of highly-filled composite grains. In addition to long pot-life, the physical-mechanical properties of HTPB-based highly-filled composite are also important.

Research Approach: In this research, effect of curing agent type (molecular structure), casting temperature and the amount of DBTDL as a curing catalyst on chemorheological behavior of HTPB binder system and physical-mechanical properties of highly-filled composite were investigated. Toluene diisocyanate (TDI), isophorone diisocyanate (IPDI) and hexamethylene diisocyanate (HDI) were selected in order to investigate the role of molecular structure of curing agent on chemorheology of binder system and its slurry and also on physical-mechanical properties of highly-filled composite. Moreover, temperatures of 50 ,40, and 60 °C, were selected to study the effect of casting temperature on chemorheology.

Main Results: By every 10 °C decreasing of casting temperature, pot-life of binder system (based on IPDI and TDI) was increased about 10 min. Pot-life of binder system and highly-filled composite slurry based on IPDI in the presence of %0.005 DBTDL (the optimum content) showed the longest pot-life at similar temperatures. The elastomer and highly-filled composite based on IPDI showed the highest crosslinking density (CLD) and modulus in comparison to other curing agents, retaining tensile strength and adequate elongation.

*To whom correspondence should be addressed:

a.kebritchi@ippi.ac.ir

اثر عامل پخت، دما و کنشیار بر خواص فیزیکی-مکانیکی ماده مرکب بسیار پر شده بر پایه HTPB

هادی محمد تقی نژاد^۱، عباس کبریتچی^{۲*}، سید محمدرضا نیازی^۲، جهانبخش
ممبینی^۴

۱- تهران، کارشناسی ارشد دانشگاه جامع امام حسین (ع)

۲- تهران، استادیار دانشگاه جامع امام حسین (ع)

۳ و ۴- تهران، کارشناسی ارشد دانشگاه جامع امام حسین (ع)

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

چکیده

با توجه به پژوهش‌های انجام‌شده بر رفتار شیمی‌رئولوژیکی ماده مرکب بسیار پر شده، دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده بر پایه HTPB باید در پایان اختلاط دارای گرانیروی مناسبی جهت سهولت ریخته‌گری باشد. به عبارت دیگر بازه زمانی موجود برای ریخته‌گری ماده مرکب بسیار پر شده پس از افزودن عامل پخت را عمر کاربری گویند. عمر کاربری طولانی برای سامانه محمل HTPB به منظور سهولت فرایندپذیری و تولید توده ماده مرکب بسیار پر شده‌ی بدون نقص ضروری است. در کنار عمر کاربری بالا بایستی به خواص فیزیکی-مکانیکی ماده مرکب بسیار پر شده بر پایه HTPB نیز توجه کرد.

در پژوهش حاضر اثر نوع (ساختار) عامل پخت، دمای ریخته‌گری و مقدار کنشیار پخت DBTDL، بر رفتار شیمی‌رئولوژیکی سامانه محمل و خواص فیزیکی-مکانیکی مواد مرکب بسیار پر شده بر پایه HTPB مورد بررسی قرار گرفت. سه نوع عامل پخت IPDI، TDI و HDI انتخاب شدند تا اثر ساختار مولکولی بر عمر کاربری سامانه محمل و دوغاب آن و همچنین بر خواص مکانیکی مواد مرکب بسیار پر شده بررسی شود. همچنین، دماهای ۴۰، ۵۰ و ۶۰°C جهت بررسی اثر دمای ریخته‌گری بر رفتار شیمی‌رئولوژیکی در نظر گرفته شدند.

نتایج بررسی اثر دما نشان داد با هر ۱۰°C کاهش دمای ریخته‌گری، حدود ۱۰ min عمر کاربری سامانه محمل (IPDI و TDI) افزایش می‌یابد. سامانه محمل و دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده بر پایه IPDI در حضور مقدار بهینه از کنشیار DBTDL (۰/۰۵٪) نسبت به دو عامل پخت دیگر، طولانی‌ترین عمر کاربری را در دماهای مشابه ارائه کرد. بر اساس نتایج، لاستیک و ماده مرکب بسیار پر شده بر پایه IPDI بیشترین چگالی اتصالات عرضی را نسبت به سایر عوامل پخت داشت؛ همچنین ماده مرکب بسیار پر شده بر پایه IPDI با حفظ استحکام کششی و ازدیاد طول مناسب، دارای بیشترین مدول و چگالی اتصالات عرضی، نسبت به سایر عوامل پخت بود.

کلمات کلیدی

کنشیار DBTDL
دمای ریخته‌گری
عامل پخت، عمر کاربری
شیمی‌رئولوژی

*عهده دار مکاتبات:

a.kebritchi@ippi.ac.ir

مقدمه:

مواد مرکب بسیار پرشده‌ی متداول شامل سامانه محمل (Binder) پلیمری بر پایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (Hydroxyl Terminated Polybutadiene) HTPB هستند که اجزاء آن شامل رزین HTPB، نرم کننده، عامل پخت ایزوسیاناتی و در صورت نیاز کنش‌یار پخت است. این سامانه‌ها، همچنین، شامل اکسید آمونیوم پرکلرات (AP) هستند که به منظور تأمین اکسیژن احتراق رزین و سوخت فلزی به فرمول‌بندی آنها افزوده می‌شود. سوخت فلزی آلومینیوم (Al) جزء مهم دیگر مواد مرکب بسیار پرشده است که موجب بهبود چگالی ماده مرکب بسیار پرشده و آزادسازی انرژی زیاد در اثر واکنش با اکسیژن می‌شود. از مواد افزودنی نیز به منظور بهبود کارایی به سامانه مواد مرکب بسیار پرشده استفاده می‌شود که از مهم‌ترین آنها می‌توان به بهبود دهنده‌های سرعت سوختن، عوامل سطحی، عوامل پیوندی، کنش‌یار، ضد اکسید و پایدارکننده‌های سرعت سوختن اشاره کرد [۲،۱].

فرایند اختلاط ماده مرکب بسیار پرشده در سه مرحله انجام می‌شود؛ در فاز پیش‌اختلاط تمام اجزاء سامانه محمل به‌جز عامل پخت طی زمان مشخصی مخلوط می‌شوند (ساخت سامانه محمل یا لاستیک). در مرحله دوم تمام اجزاء بار جامد (شامل سوخت فلزی و اکسید معدنی) و در مرحله پایانی عامل پخت و (در صورت نیاز) کنش‌یار پخت اضافه می‌شود. از آنجا که واکنش پخت پس از اضافه کردن عامل پخت به دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده آغاز می‌شود، زمان بهینه‌ی فرایند ریخته‌گری پس از اضافه کردن عامل پخت محدود می‌شود (ساخت کامپوزیت بسیار پرشده) [۳،۴].

از آنجا که عمر کاربری (Pot Life) به صورت مدت زمان موجود برای ریخته‌گری ماده مرکب بسیار پرشده پس از اضافه کردن عامل پخت تعریف می‌شود، دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه HTPB باید تا پایان اختلاط دارای گرانیوی مناسب برای سهولت در ریخته‌گری باشد. عمر کاربری افزایش گرانیوی به دلیل واکنش پخت و تشکیل اتصالات عرضی در سامانه محمل و ماده مرکب بسیار پرشده است [۵،۶].

پژوهش سکار (Sekar) و همکاران [۵،۲]، برای بررسی عمر کاربری سامانه محمل و ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه HTPB، از طریق به‌کارگیری عوامل پخت مختلف شامل TDI (Toluene-di-isocyanate) و IPDI (Hexamethylene-di-isocyanate) و همچنین بررسی دماهای مختلف انجام شده است. به دلیل این که HDI در ساختار مولکولی خود دارای دو ایزوسیانات با واکنش‌پذیری یکسان است، جدایش و شکست در نمودار گرانیوی-

زمان ایجاد نمی‌شود؛ اما در TDI و IPDI، به دلیل وجود ایزومری‌های مختلف در TDI و وجود NCO اولیه و ثانویه در IPDI، جدایش در نمودار دیده می‌شود. جدایش در نمودار می‌تواند به دو دلیل ایجاد شود: ۱- تفاوت در واکنش‌پذیری 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). همچنین به منظور بررسی پخت کامل سامانه محمل و ماده مرکب بسیار پرشده، تأثیر کنش‌یار پخت DBTDL (Dibutyl tin dilaurate) در واکنش پخت توسط کورابینا (Korah Bina) و همکاران [۷] مطالعه شده است. ثابت سرعت واکنش پخت HTPB با کنش‌یار DBTDL افزایش چشمگیری نشان می‌دهد. ثابت سرعت برای هر دو سامانه HTPB-IPDI و HTPB-HDI با افزایش غلظت کنش‌یار DBTDL افزایش می‌یابد [۷-۹].

لوسیو (Lucio) و همکاران [۱۰] اثر دما را بر سرعت پخت سامانه محمل HTPB-TDI بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد با افزایش دما از ۵۰ °C به ۸۰ °C سرعت واکنش پخت افزایش چشمگیری دارد، به طوری که ضرایب K_p و K_d در دمای ۸۰ °C بیش از سه برابر دمای ۵۰ °C است. همچنین گوا (Guo) و همکاران [۱۱] اثر دمای ۳۵ °C تا ۷۵ °C را بر سرعت پخت سامانه محمل HTPB-IPDI بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد با افزایش دما سرعت واکنش پخت افزایش چشمگیری دارد، به طوری که K_p و K_d در دمای ۷۵ °C به مراتب بالاتر از دمای ۳۵ °C است.

خواص رئولوژیکی مواد مرکب بسیار پرشده بر پایه HTPB با بارگذاری ۸۶٪ و عامل پخت TDI توسط دانشمندان مختلفی بررسی شده است. گرانیوی دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده در محدوده دمایی ۴۰ °C تا ۶۰ °C در زمان‌های متفاوت تا ۵ ساعت پس از پایان اختلاط (End of Mixing) اندازه‌گیری و شاخص گرانیوی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. گرانیوی نمونه دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده بعد از افزودن عامل پخت TDI در دماهای ۴۰، ۴۵، ۵۰ و ۶۰ °C هر یک در حمام آب گرم به‌صورت جداگانه توسط گرانیوی‌سنج بروکفیلد اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان داد که افزایش گرانیوی دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده اگرچه در دمای بالا دارای گرانیوی اولیه پایینی است، ولی با افزایش زمان پخت، گرانیوی به‌سرعت افزایش می‌یابد [۱۵-۱۲].

سریع‌ترین راه‌حل برای کاهش گرانیوی را می‌توان استفاده از عوامل پخت با واکنش‌پذیری پایین مانند IPDI دانست. در صورت عدم وجود کنش‌یار مثل DBTDL واکنش میان HTPB و IPDI آهسته است. اگر افزایش گرانیوی خیلی پایین باشد باعث کلوخگی و توزیع غیریکنواخت ذرات اکسید در سراسر توده

تغییر شیب واکنش از مرحله اول به مرحله دوم را به مقادیر بالاتر جایجا می‌کند. با افزایش مقدار DBTDL طیف وسیعی از واکنش در مرحله دوم کاهش می‌یابند، زیرا نقطه تغییر شیب واکنش از مرحله اول به مرحله دوم در واکنش به حوزه بالاتر منتقل می‌شود. این بدان معنا است که با افزایش غلظت کنش‌یار تعدادی از شاخه‌ها در مرحله دوم واکنش کاهش می‌یابند؛ بنابراین سهم شاخه‌ای شدن در افزایش گرانی در مرحله دوم با افزایش غلظت کنش‌یار کاهش می‌یابد. این امر باعث کاهش جزئی در مقدار K_p می‌شود؛ بنابراین می‌توان دریافت که با افزایش محتوای کنش‌یار سرعت هر دو مرحله اول و دوم افزایش یافته و واکنش‌پذیری $o\text{-NCO}$ کاهش می‌یابد و موجب کاهش شاخه‌ای شدن زنجیر در مرحله دوم می‌شود [۲۰-۲۲].

در سال ۲۰۱۸ کبریت‌چی (Kebritchi) و همکاران [۲۳،۲۴] نشان دادند که پلی‌میزاسیون توده‌ای بین HTPB و دی‌ایزوسیانات‌هایی مانند IPDI، TDI و HDI توسط افزایش گرانی در طول واکنش پخت انجام می‌شود. با توجه به اطلاعات سینتیکی بدست آمده، واکنش پخت برای TDI و IPDI در دو مرحله و برای HDI در یک مرحله انجام شد. همچنین سرعت واکنش پخت بصورت $HDI > IPDI < TDI$ با نتایج آزمون DSC منطبق بود. آنها نشان دادند افزایش گرانی به دلیل واکنش پخت و ایجاد اتصالات عرضی در دوغاب مواد مرکب بسیار پر شده بوده و لذا نقش دما بر واکنش پخت برجسته است؛ با 10°C افزایش دما سرعت واکنش پخت تقریباً دو برابر می‌شود. نگهداری رزین در دمای بالا، باعث پخت سریع، کاهش سرعت ریخته‌گری و کاهش عمر کاربری می‌شود.

در پژوهش حاضر بصورت هم‌زمان سامانه محمل و دوغاب ماده مرکب پیش‌رانه مرکب به لحاظ تطابق مورد ارزیابی و تحلیل آزمایشگاهی قرار گرفتند. نوآوری این کار نسبت به سایر پژوهش‌ها علاوه بر بررسی شیمی‌رئولوژی هم‌زمان لاستیک و دوغاب و خواص فیزیکی- مکانیکی مواد مورد استفاده در صنعت داخلی و تلاش برای ارائه راهکار جهت افزایش عمر کاربری، تمرکز بر نقش ساختار مولکولی عامل پخت (الیفاتیک خطی HDI یا حلقوی IPDI و آروماتیک TDI) بر شیمی‌رئولوژی و خواص فیزیکی- مکانیکی در غیاب و حضور کنش‌یار است. تجزیه و تحلیل نقطه شکست و نقطه جهش در واکنش‌های دومرحله‌ای برای دو عامل پخت TDI و IPDI به منظور ارزیابی دقیق‌تر رفتار رزین و دوغاب ماده مرکب انجام شد. آزمون‌های متنوعی مانند FT-IR، تورم، چگالی، سختی‌سنجی، کشش و گرانی‌سنجی روی سامانه محمل و دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده برای اطمینان از صحت نتایج بدست آمده، انجام شد. با توجه به تحقیقات آزمایشگاهی

ماده مرکب بسیار پر شده می‌شود. در نتیجه یکی از متنوع‌ترین روش‌ها برای افزایش عمر کاربری دوغاب ماده‌های مرکب بسیار پر شده، استفاده از عامل پخت کمتر واکنش‌پذیر مانند IPDI به جای TDI است. به طور کلی عمر کاربری برای سامانه محمل و دوغاب مواد مرکب بسیار پر شده بر پایه HTPB با عامل پخت TDI حدود ۴ تا ۵ ساعت و برای IPDI در همان حالت، ۱۲ تا ۱۶ ساعت است. با اضافه کردن IPDI در سامانه محمل، فرآیند پخت در مرحله پیش‌ژلینگی آهسته می‌شود. به علاوه افزایش گرانی در دو مرحله به ترتیب سریع‌تر و آهسته‌تر رخ می‌دهد [۱۸-۱۶].

نوع ساختار شیمیایی عامل پخت، تعیین‌کننده سرعت واکنش آن با HTPB است. از آنجا که برای TDI ایزومرهای ۲،۴ و ۶،۲ با نسبت ۸۰:۲۰ موجود است، در نتیجه واکنش‌پذیری آن‌ها با یکدیگر متفاوت است. IPDI نیز دارای NCO اولیه و ثانویه است که واکنش‌پذیری متفاوتی با یکدیگر دارند. با توجه به ساختار 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 صورت می‌گیرد. واکنش‌پذیری IPDI تحت تأثیر ممانعت فضایی گروه متیل موجود در حلقه کاهش می‌یابد. این خاصیت در IPDI، عمر کاربری طولانی‌تری را برای دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده فراهم می‌کند که در فرآیند ریخته‌گری مفید است. خواص مکانیکی ترکیبات پخت شده توسط آزمون کشش Instron انجام شده است [۱۹،۱۵].

در غلظت‌های مختلف کنش‌یار DBTDL ثابت سرعت برای TDI بیشتر از IPDI است. افزایش مقدار کنش‌یار DBTDL، ثابت سرعت را برای هر دو مرحله افزایش می‌دهد. تفاوت در روند سینتیک افزایش گرانی نشان می‌دهد که شاخه‌ها نقش محوری را در این فرآیند ایفا می‌کنند. برای TDI نسبت میان ثابت سرعت K_p/K_t با افزایش مقدار کنش‌یار DBTDL تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند که نشان می‌دهد هر دو مرحله به‌طور مساوی توسط کنش‌یار شتاب می‌گیرند. نسبت گروه $p\text{-NCO}$ به $o\text{-NCO}$ در TDI (مخلوط ۸۰:۲۰ ایزومر ۲،۴ و ۶،۲) ۴۰:۶۰ است؛ بنابراین بخش $p\text{-NCO}$ (۴۰٪) رقابت خوبی با میزان واکنش در نقطه تغییر شیب واکنش از مرحله اول به مرحله دوم دارد. این موضوع نشان می‌دهد که بخش $o\text{-NCO}$ احتمالاً پس از مصرف اکثریت $p\text{-NCO}$ در واکنش شرکت می‌کند [۱۵]. استفاده از کنش‌یار و افزایش دمای واکنش، تفاوت ثوابت سرعت در دو واکنش را محدودتر می‌کند. همچنین افزایش غلظت کنش‌یار، تفاوت در واکنش‌پذیری میان دو گروه ایزوسیاناتی را محدود و باریک می‌کند و نقطه

همراه مواد جامد شامل پودر AP با دو اندازه ۲۵۰ و ۳۰۰ μm، پودر آلومینیوم با اندازه ۳۰۰ μm، کربنات کلسیم با اندازه ۲۰۰ μm و دیگر مواد افزودنی است که همه مواد اولیه آزمایشگاهی از شرکت آلدریچ کشور ایالات متحده آمریکا هستند.

۲-۳- روش ساخت ماده مرکب بسیار پر شده

مواد تشکیل دهنده مایع (مانند HTPB و DOS)، پاداکسنده و اصلاح کننده سرعت سوختن در همزن سیاره‌ای دو پره‌ای ریخته و مخلوط به مدت نیم ساعت به خوبی هم زده شد (تهیه لاستیک همراه با عامل پخت). مواد جامد (پودر AP و Al) در دمای ۴۵ °C به مخلوط همگن اضافه شد. پس از افزودن کل مقدار جامد، عامل پخت اضافه و به مدت ۴۰ دقیقه هم زده شد. مخلوط با ریخته‌گری تحت فشار در دمای ۵۰ °C و به مدت ۵ روز پخت شد. در تمام آزمایش‌ها نسبت مولی (r) NCO/OH، بین ۰/۸۴ تا ۱ بود و با در

انجام آزمون‌های متعدد در انتخاب مقدار کنشیار DBTDL، مقدار بهینه کنشیار برای سامانه بر پایه IPDI تعیین شد که علاوه بر حفظ گرانشی مناسب، خواص فیزیکی- مکانیکی مناسبی را نیز ارائه کرد. در مطالعه حاضر، علاوه بر تعیین دمای بهینه برای سه عامل پخت IPDI، TDI و HDI، مقایسه این سه عامل پخت به لحاظ خواص گرانشی، فیزیکی، مکانیکی و تورمی انجام و با توجه به نتایج حاصل شده عامل پخت بهینه انتخاب شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد آزمایشگاهی

در این پژوهش از رزین HTPB با متوسط وزن مولکولی ۳۰۹۰ g/mol، عدد هیدروکسیل 3×10^{-3} mg KOH/g و ۳۸/۲ گرانروی ۵/۲۶ Pa.s در دمای ۴۰ °C، از نرم کننده دی‌اکتیل سبسات (DOS) با ۹۹/۴۶٪ استر و اسیدیتته ۰/۳۶٪، کنشیار پخت DBTDL با وزن مولکولی ۶۳۱/۵۶ و

جدول ۱. درصد وزنی فرمول‌بندی‌های سامانه محمل یا لاستیک

Table 1. Formulation of binder systems

r	(g) Weight						sample code
	HDI	IPDI	TDI	DBTDL	DOS	HTPB	
0.93	--	--	1.89	No catalyst	6	34.2	T-60
					6	34.2	T-50
					6	34.2	T-40
	--	2.406	--	0.005	6	34.2	I-60 With Catalyst
					6	34.2	I-50 With Catalyst
					6	34.2	I-40 With Catalyst
	1.82	--	--	0.005	6	34.2	H-60 With Catalyst

نظر گرفتن وزن معادل TDI و IPDI ثابت نگه داشته شد. مقادیر OH واکنش‌نداده و اضافی در ترکیب، موجب ازدیاد طول بیشتر در حالت خام می‌شود. در جدول (۱) و جدول (۲) فرمول‌بندی نمونه‌های سامانه محمل و سامانه ماده مرکب ارائه شده است.

۲-۳- روش آزمون

در این پژوهش به منظور پیشگیری از اتلاف مواد اولیه، ابتدا پخت روی سامانه محمل انجام گرفت. بدین منظور تأثیر دمای پخت و عامل پخت بر عمر کاربری سامانه محمل بدون بار جامد در نظر گرفته شد. پس از دستیابی به یک لاستیک پخت‌شده با خواص کشسانی مطلوب، براساس اطلاعات موجود در مراجع و اطلاعات به دست آمده از پخت سامانه محمل، نمونه ماده مرکب بسیار پر شده بر پایه HTPB تهیه و عمر کاربری و خواص فیزیکی- مکانیکی آن مورد

چگالی 1.066 g/cm^3 ، عوامل پخت TDI با خلوص ۹۹٪، وزن مولکولی $174/14 \text{ g/mol}$ و چگالی 1.21 g/cm^3 ، IPDI با وزن مولکولی $222/3 \text{ g/mol}$ و چگالی 1.06 g/cm^3 و HDI با وزن مولکولی $168/2 \text{ g/mol}$ و چگالی 1.05 g/cm^3 ، پودر AP با دو اندازه ۲۵۰ و ۳۰۰ μm، پودر آلومینیوم با اندازه ۳۰۰ μm میکرون، کربنات کلسیم با اندازه ۲۰۰ μm و دیگر مواد افزودنی که توسط صنعت تهیه شدند، مورد استفاده قرار گرفتند. فرمول‌بندی سامانه محمل شامل سه جزء رزین پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل HTPB به مقدار ۱۱/۴، نرم کننده دی‌اکتیل سبسات DOS به مقدار ۲ g، عوامل پخت بر اساس r ثابت، $r=0.93$ با مقادیر وزنی $\text{TDI}=0.63 \text{ g}$ و $\text{HDI}=0.607 \text{ g}$ و $\text{IPDI}=0.63$ و کنشیار پخت DBTDL با مقادیر ۰/۰۵، ۰/۰۷۵ و ۰/۰۱٪ وزنی استفاده شدند. فرمول‌بندی ماده مرکب بسیار پر شده HTPB شامل سامانه محمل به

جدول ۲- درصد وزنی فرمول‌بندی‌های سامانه ماده مرکب
Table 2: Formulation of highly-filled composites by mass percentage

Compounds			I-04	H-03	H-02	T-01
Row	Role	Material	Content (wt. %)	Content (wt. %)	Content (wt. %)	Content (wt. %)
1	Pre-polymer	HTPB	11.240	11.423	11.423	11.400
2	Plasticizer	DOS	4	4	4	4
3	Anti-oxidant	A.O 2246	0.15	0.15	0.15	0.15
4	Bonding agent	MAPO	0.12	0.12	0.12	0.12
5	Mineral salt	CaCO ₃	0.4	0.4	0.4	0.4
6	Ballistic Enhancer	Cu ₂ Cr ₂ O ₅	0.3	0.3	0.3	0.3
7	Metal fuel	Al	15	15	15	15
8	Fine oxidizer	AP _f	26	26	26	26
9	Coarse oxidizer	AP _c	42	42	42	42
10	Curing agent	TDI, HDI or IPDI	0.790	0.607	0.607	0.630
11	Catalyst	DBTDL	0.005	0.0035	0.005	---
Total (%)			100	100	100	100

۲-۳-۵- آزمون FT-IR

برای تعیین میزان پخت و تشکیل یورتان در لاستیک از دستگاه ۱۰۰ FT-IR Spectrum شرکت پرکین المر کشور ایالات متحده امریکا استفاده شد [۲۹-۳۱].

۲-۳-۶- آزمون تورم

برای تعیین چگالی اتصالات عرضی مواد مرکب و لاستیک از آزمون تورم (Swelling) استفاده شد. در این پژوهش آزمون تورم برای نمونه‌ها در حلال تولوئن و دمای ۲۵ °C انجام شد. نمونه‌ها ابتدا برش کاری شده، توزین و اندازه‌گیری ابعاد نمونه‌ها قبل از متورم‌سازی انجام شد و سپس نمونه‌ها در حلال قرار گرفتند. نمونه‌ها پس از گذشت ۲۴ ساعت از حلال خارج و مقدار تورم تعادلی نمونه‌ها از راه وزن سنجی تعیین شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در آون در دمای ۱۰۰ °C قرار گرفتند تا حلال آن‌ها خارج شود و در مرحله بعد مجدداً نمونه‌های خشک‌شده توزین و نتایج ثبت شد. کسر حجمی و چگالی اتصالات عرضی با استفاده از نتایج آزمون تورم و معادله فلوری-رنر (Flory-Rhener) محاسبه شد [۳۲-۳۴].

۲-۳-۷- محاسبات مربوط به نسبت عامل پخت به سامانه محمل (R)

نسبت عامل پخت به سامانه محمل (r) به‌عنوان یکی از متغیرهای مؤثر در پخت لاستیک یورتانی است که در این بخش محاسبات مربوطه (معادله ۱) ارائه می‌شود:

$$R = \frac{mol(NCO)}{mol(OH)} = \frac{M_{Eq}(NCO)}{M_{Eq}(OH)} = \frac{m(NCO)}{m(OH)} \times \frac{M_{Eq}(OH)}{M_{Eq}(NCO)}$$

بررسی قرار گرفت.

۲-۳-۱- آزمون افزایش گرانی (تعیین عمر کاربری)

عمر کاربری سامانه محمل و دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده به ترتیب با استفاده از دستگاه‌های گرانی‌سنج دیجیتالی بروکفیلد مدل RVDV و LVDV ساخت کشور ایالات متحده امریکا در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۶۰ °C اندازه‌گیری شدند [۲۵].

۲-۳-۲- آزمون کشش تک‌محوری

برای بررسی خواص مکانیکی ماده مرکب بسیار پرشده از آزمون کشش تک‌محوری توسط دستگاه Gotech Universal Testing Machine مدل 2000-GT-TCS شرکت سننام ایران با نرخ کشش ثابت ۵۰ mm/min در دمای ۲۵ °C طبق استاندارد ASTM-D412 انجام شد [۲۶-۲۸].

۲-۳-۳- آزمون سختی‌سنجی

برای اندازه‌گیری میزان سختی نمونه‌های لاستیک و ماده مرکب بسیار پرشده، از دستگاه سختی‌سنج Shore A مدل ۱۱ ساخت شرکت سننام ایران استفاده شد. استاندارد مورد استفاده برای این آزمون، استاندارد ASTM D2240 است. برای این منظور تعداد ۵ تکرار آزمون سختی‌سنجی روی هر نمونه انجام و میانگین آن‌ها ثبت شد.

۲-۳-۴- آزمون چگالی

برای تعیین چگالی ماده مرکب بسیار پرشده از دستگاه چگالی‌سنج مدل AS220/C /2 ساخت شرکت RADWAG کشور لهستان با دقت سه رقم اعشار و استاندارد ASTM D792 استفاده شد که اساس کار این دستگاه اندازه‌گیری حجم آب جابجا شده در اثر وزن ماده مرکب بسیار پرشده است.

سامانه محمل و ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه HTPB-TDI به دلیل واکنش پذیری و پخت مناسب نیاز به کنشیار ندارد و در مراجع هم معمولاً از کنشیار برای آن استفاده نشده است؛ زیرا روی عمر کاربری و خواص مکانیکی تأثیر نامطلوب دارد. لذا از سامانه محمل و ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه HTPB-TDI، فقط در حالت بدون کنشیار استفاده شد و نتایج آن با دو سامانه محمل و ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه HTPB-HDI و HTPB-IPDI در حضور و عدم حضور کنشیار مقایسه شد. با توجه به مراجع، مقادیر عمر کاربری برای سامانه محمل و ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه HTPB به ترتیب، ۷۰۰۰۰ CP (که لگاریتم طبیعی آن ۱۱/۱۵ می‌شود) و ۲۰۰۰۰۰۰ CP (۲M) (که لگاریتم طبیعی آن ۱۴/۶ می‌شود) در نظر گرفته شده است [۲۶، ۱۶، ۶، ۵].

۳-۲- اثر دما بر شیمی رتولوژی سامانه محمل HTPB-TDI

در شکل ۱ اثر دما بر افزایش گرانیروی سامانه محمل HTPB-TDI ترسیم شده است که به دلیل کم بودن واکنش پخت در زمان‌های ابتدایی واکنش و همچنین اثر کاهش دما بر افزایش گرانیروی سامانه محمل، گرانیروی در دمای ۴۰ °C دارای مقادیر بالاتری نسبت به دمای ۵۰ °C و ۶۰ °C است. این امر به دلیل کاهش آزادی مولکول‌ها و زنجیرهای سامانه محمل در دمای پایین است. با گذشت زمان و افزایش سرعت واکنش پخت، گرانیروی سامانه محمل با دمای ۴۰ °C نسبت به دمای ۵۰ °C و ۶۰ °C آهسته‌تر افزایش می‌یابد؛ این امر اثر دما بر سرعت واکنش پخت را به خوبی نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۱ از لحظات ابتدایی واکنش تا پایان مرحله اول واکنش برای سه نمونه ۴۰-T (T-DI) در دمای ۴۰ °C، ۵۰-T و ۶۰-T افزایش دما موجب کاهش گرانیروی شده است. این امر به دلیل افزایش آزادی مولکول‌ها و زنجیرهای سامانه محمل در دمای بالا است. این روند در مرحله دوم تا ۲۴۰ دقیقه برای نمونه ۶۰-T و تا ۱۸۰ دقیقه برای نمونه ۵۰-T مشاهده می‌شود، اما بعد از این زمان با افزایش دما، گرانیروی به دلیل فعالیت بیشتر گروه‌های ایزوسیاناتی و تشکیل اتصالات عرضی شدیدتر در اثر پیشرفت واکنش پخت، افزایش بیشتری می‌یابد به گونه‌ای که اثر دما بر افزایش آزادی مولکول‌ها و زنجیرهای سامانه محمل غلبه پیدا می‌کند.

برای سه نمونه ۴۰-T، ۵۰-T و ۶۰-T نقطه انتقال واکنش از مرحله اول به مرحله دوم در حال افزایش است که این پدیده تأثیر دما بر زمان تغییر شیب را نشان می‌دهد. حدوداً با هر ۱۰ °C افزایش دما، نقطه تغییر شیب ۱۵ دقیقه صعود می‌کند؛ علت این امر شرکت

در معادله (۱) M_{Eq} جرم هم‌ارز است. به مقداری از هر ماده، برحسب گرم یا مول که کارایی آن در واکنش‌های شیمیایی معادل یک گرم هیدروژن است، اکی‌والان یا جرم هم‌ارز (M_{Eq}) آن ماده گفته می‌شود. معادله (۲) نحوه محاسبه جرم هم‌ارز را بیان می‌کند.

$$M_{Eq}(OH) = \frac{M_n(OH)}{f(OH)} \quad (2)$$

در معادله (۲) M_n متوسط عددی وزن مولکولی پلیمر است و برای مواد غیر پلیمری مثل عامل پخت نیز همان جرم مولکولی ماده در نظر گرفته می‌شود. f نیز تحت عنوان عاملیت تعریف می‌شود که برای یک ماده غیر پلیمری مثل عامل پخت این پارامتر تعداد گروه‌های NCO موجود بر مولکول در نظر گرفته می‌شود ولی برای مواد پلیمری چون طول زنجیرها متفاوت است و تعداد گروه‌های OH متغیر است، متوسط تعداد گروه‌های OH در زنجیرها در نظر گرفته می‌شود. معادله (۳) نحوه محاسبه f را بیان می‌کند.

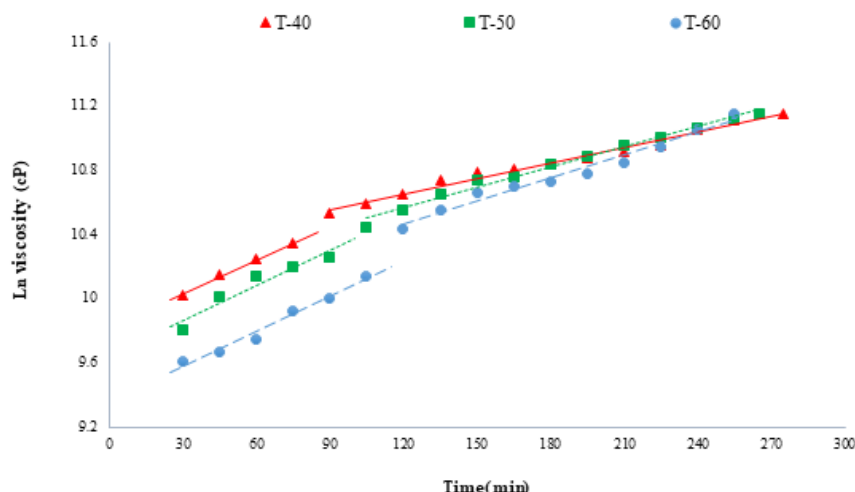
$$f(OH) = \frac{OH_{value} \times M_n(OH)}{56100} \quad (3)$$

که در این معادله OH_{value} مقدار هیدروکسیل موجود در یک گرم رزین است (واحد آن $mg(KOH)/g(sample)$ و با روش تیتراسیون با محلول استاندارد پتاسیم هیدروکسید (KOH) به دست می‌آید. عاملیت عدد بدون بعد است و عدد ۵۶۱۰۰ نیز وزن مولکولی پتاسیم هیدروکسید با واحد mg/mol است.

بنابراین با به دست آوردن مقدار هیدروکسیل موجود در یک گرم سامانه محمل در آزمایشگاه و با روش تیتراسیون و جایگذاری آن در معادله (۳) و دستیابی به عاملیت و سپس جایگذاری آن در معادله (۲) به این شرط که متوسط عددی وزن مولکولی ماده مورد نظر یا معلوم باشد و یا توسط روش‌های GPC و VPO تعیین شود و تعیین شدن جرم هم‌ارز (M_{Eq}) و در نهایت با جایگذاری در معادله (۱) مقدار عامل پخت مورد نیاز برای مقدار مشخصی از سامانه محمل و مقدار r معلوم، به دست می‌آید [۲۸، ۳۷]. به عنوان مثال برای رزین HTPB با متوسط عددی وزن مولکولی $3090 g/mol$ و مقدار هیدروکسی $38/2 mg(KOH)/g(HTPB)$ مقدار مورد نیاز عامل پخت IPDI با جرم مولکولی $222/3 g/mol$ و عاملیت ۲ برای پخت $34/2 g$ رزین HTPB با r برابر با $0/93$ ، برابر با $2/407 g$ گرم است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مقدمه



شکل ۱. اثر دما بر تغییرات لگاریتم طبیعی گرانیوی سامانه محمل HTPB-TDI
Figure 1. Effect of temperature on logarithm of viscosity of HTPB-TDI binder system

نظر می‌رسد.

۳-۳- بررسی شیمی رتولوژی سامانه‌های رزین

HTPB-IPDI و HTPB-HDI در غیاب کنشیار

افزایش گرانیوی برای نمونه سامانه محمل HTPB-IPDI در دمای ۶۰ °C بعد از مدت ۴۸۰ دقیقه از ۱۲۶۴۰ cP در دقیقه ۳۰ به ۳۴۵۰۰ cP در دقیقه ۴۸۰ رسیده است. این امر حاکی از آن است که نمونه I-۶۰ (IPDI) در دمای ۶۰ °C در غیاب کنشیار، حتی در مدت ۴۸۰ دقیقه هم به عمر کاربری (۷۰۰۰۰ cP) نمی‌رسد. این نمونه پس از ۷ روز قرار گرفتن در آن با دمای ۵۰ °C پخت نشد و سطحی چسبنده و حالت سیال داشت، به همین دلیل استفاده از کنشیار برای آن ضروری به نظر می‌رسد. همچنین افزایش گرانیوی برای نمونه سامانه محمل HTPB-HDI در دمای ۶۰ °C بعد از مدت ۴۸۰ دقیقه به ۷۰۰۰۰ cP رسیده است. این نمونه پس از ۷ روز قرار گرفتن در آن با دمای ۵۰ °C پخت نشد و سطحی چسبنده و حالت سیال داشت، به همین دلیل استفاده از کنشیار برای کنترل عمر کاربری و پخت مناسب، لازم است.

۳-۴- اثر مقدار کنشیار DBTDL بر شیمی رتولوژی

سامانه محمل HTPB-IPDI

شکل ۲ روند تغییرات Ln گرانیوی نسبت به زمان برای سامانه محمل HTPB-IPDI با مقادیر مختلف کنشیار DBTDL در دمای ۶۰ °C را نشان می‌دهد. IPDI به دلیل ساختار حلقوی و نامتقارن، همچنین وجود ایزوسیانات نوع اول و نوع دوم، دو مرحله افزایش گرانیوی از خود نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۲ مرحله اول واکنش از EOM تا ۱۰۵ دقیقه و مرحله دوم واکنش از ۱۰۵ تا زمان رسیدن به عمر کاربری است. لذا یک نقطه جهش به دلیل

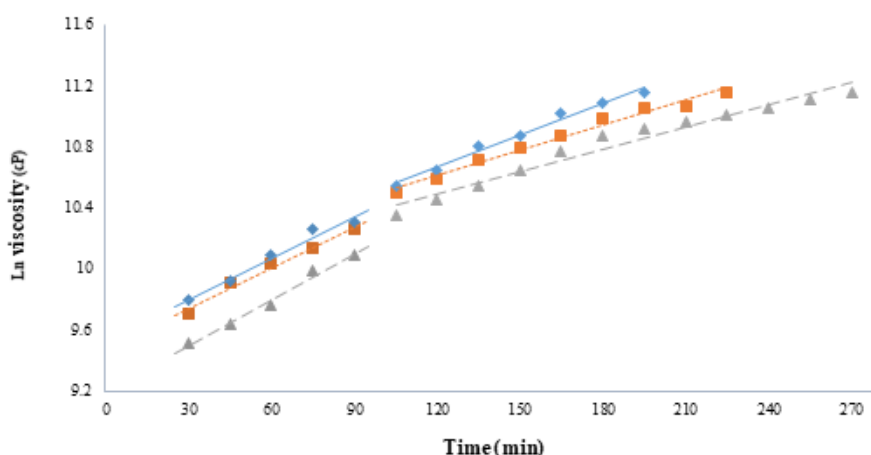
کردن غالب گروه‌های p-NCO در مرحله اول واکنش است.

در مرحله اول، ثابت سرعت افزایش گرانیوی با افزایش دما برای سه نمونه T-۴۰، T-۵۰ و T-۶۰ تقریباً یکسان (۰/۷۳×۱۰^{-۲}) است اما برای مرحله دوم، ثابت سرعت هر چند کمتر از مرحله اول است اما با افزایش دما ثابت سرعت برای سه نمونه T-۴۰، T-۵۰ و T-۶۰ به ترتیب $0/33 \times 10^{-2}$ ، $0/42 \times 10^{-2}$ و $0/48 \times 10^{-2}$ در حال افزایش است. نسبت K_p/K_t برای سه نمونه T-۴۰، T-۵۰ و T-۶۰ به ترتیب ۲، ۱/۷ و ۱/۵ و نقطه تغییر شیب به ترتیب ۹۰، ۱۰۵، ۱۲۰ دقیقه است؛ این امر نشان‌دهنده این است که تأثیر دما بر مرحله اول واکنش، به‌کارگیری جمعیت غالب p-NCO و افزایش نقطه تغییر شیب و در مرحله دوم واکنش، به‌کارگیری سریع‌تر گروه‌های o-NCO، گروه‌های باقی مانده‌ی p-NCO و کاهش نسبت K_p/K_t و عمر کاربری است.

باتوجه به ارزیابی شکل ۱ برای سامانه محمل HTPB-TDI، به ازای هر ۱۰ °C کاهش دما، عمر کاربری ۱۰ دقیقه افزایش نشان می‌دهد. بنابراین عمر کاربری سه نمونه T-۴۰، T-۵۰ و T-۶۰ به ترتیب ۲۷۵، ۲۶۵ و ۲۵۵ دقیقه است. نکته مورد توجه این است که با افزایش دما برای سامانه محمل HTPB-TDI از ابتدا تا ۲۴۰ دقیقه، نمونه T-۶۰ کمترین گرانیوی و طولانی‌ترین عمر کاربری را دارد. در نتیجه می‌توان گفت برای سامانه محمل HTPB-TDI دمای بهینه ۶۰ °C است. کاربرد آن در ریخته‌گری سامانه‌هایی که کمتر از ۲۴۰ دقیقه شارژ می‌شوند، دمای بهینه برای سامانه محمل HTPB-TDI، ۶۰ °C است. همچنین برای سامانه‌هایی در مقیاس بزرگ‌تر که نیاز به عمر کاربری بیشتر از ۲۴۰ دقیقه دارند، دمای ۴۰ °C برای ریخته‌گری به دلیل عمر کاربری بیشتر (۲۷۵ دقیقه) مناسب‌تر به

استفاده از این عامل پخت در صنعت به دلیل سمیت پایین، عمر کاربری بالا و خواص مکانیکی مطلوب تصمیم گرفته شد تا از کنشیار DBTDL به مقدار ۰/۰۰۵ درصد در سامانه محمل HTPB-IPDI و HTPB-HDI استفاده شود. در یک گزارش فنی توسط سکار و همکاران، روند تغییرات لگاریتم طبیعی گرانیوی نسبت به زمان برای سامانه محمل HTPB-IPDI با مقادیر مختلف کنشیار DBTDL انجام شد که با مقادیر به دست آمده در این تحقیق تقریباً نزدیک به هم است. مقایسه کار انجام شده در پژوهش با مقالات، مربوط به عمر کاربری

انتقال واکنش از مرحله اول به مرحله دوم از ۹۰ دقیقه به ۱۰۵ دقیقه مشاهده می‌شود. گرانیوی سامانه محمل HTPB-IPDI در زمان‌های ابتدایی واکنش، به دلیل تأثیر افزایش کنشیار بر افزایش گرانیوی سامانه محمل، در ۰/۰۱ درصد کنشیار دارای مقادیر بالاتری نسبت به ۰/۰۰۷۵ و ۰/۰۰۵ درصد کنشیار است، این امر به دلیل افزایش واکنش اتصالات عرضی و پخت از همان ابتدای واکنش است. در مرحله دوم واکنش نیز همانند مرحله اول با افزایش میزان کنشیار گرانیوی در تمام لحظات بیشتر است. عمر کاربری سامانه محمل HTPB-IPDI با



شکل ۲- اثر مقدار کنشیار بر تغییرات لگاریتم طبیعی گرانیوی سامانه محمل HTPB-IPDI
Figure2: Effect of catalyst content on the logarithm of viscosity of HTPB-IPDI binder system

سامانه محمل HTPB-IPDI در جدول ۳ آورده شده است. علت کمتر بودن عمر کاربری در مقالات در مقایسه با کار آزمایشگاهی پژوهش به دلیل بیشتر بودن نسبت r در مقالات است.

۰/۰۰۵، ۰/۰۰۷۵ و ۰/۰۱ درصد کنشیار به ترتیب ۲۷۰، ۲۲۵ و ۱۹۵ دقیقه است. با توجه به شکل ۲ ثابت سرعت افزایش گرانیوی در مرحله اول بیشتر از مرحله دوم است؛ این امر به دلیل

Comparison	Temperature (°C)	r	Catalyst content (%)	(Min) Pot life	K_1 / K_2	$K_2 \text{ min}^{-1} 10^2 \times$	$K_1 \text{ min}^{-1} 10^2 \times$	Shift point (Min)	Reaction type
Present work	60 °C	0.93	0.01	195	1.6	0.55	0.91	105	Two-step
			0.0075	225	1.3	0.70	0.89	105	
			0.005	270	2	0.48	1	105	
Previous studies	60 °C	1	0.0065	210	1.9	1.08	2.07	80	Two-step
			0.0054	225	2	0.86	1.71	90	

۳-۵- اثر کنشیار بر شیمی رتولوژی سامانه محمل HTPB-IPDI در دماهای ۴۰، ۵۰، و ۶۰ °C با توجه به شکل ۳ از لحظات ابتدایی واکنش تا دقیقه ۷۵ دمای بالاتر نمونه I-۶۰، موجب کاهش گرانیوی در سامانه محمل شده است؛ اما بعد از ۷۵ دقیقه مشاهده می‌شود که با افزایش دما، گرانیوی به دلیل فعالیت بیشتر گروه‌های ایزوسیاناتی و تشکیل اتصالات عرضی شدیدتر، افزایش بیشتری می‌یابد. برای سه نمونه

واکنش‌پذیری بالاتر ایزوسیانات اولیه نسبت به ثانویه آن است. همچنین با افزایش مقدار کنشیار، اختلاف ثابت سرعت واکنش در مرحله اول و مرحله دوم کمتر شده و ثابت سرعت مرحله دوم افزایش می‌یابد؛ این پدیده به دلیل تأثیرپذیری بیشتر ایزوسیانات ثانویه نسبت به ایزوسیانات اولیه از کنشیار است. با توجه به عمر کاربری و پخت مناسب سامانه محمل HTPB-IPDI با ۰/۰۰۵ درصد کنشیار DBTDL و لزوم

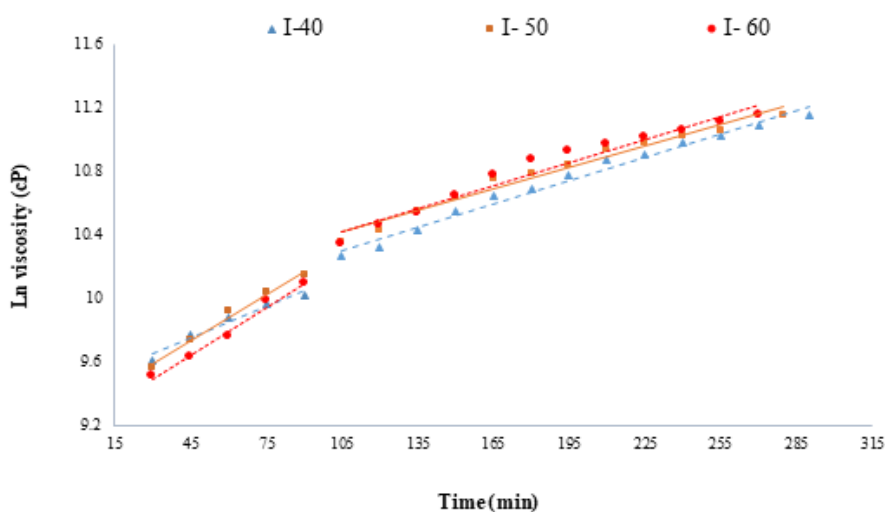
باتوجه به ارزیابی سامانه محمل HTPB-HDI در حضور کنشیار به ازای هر 10°C کاهش دما، عمر کاربری ۵ دقیقه افزایش نشان می‌دهد. سامانه محمل HTPB-HDI در سه دمای 40°C ، 50°C و 60°C در حضور کنشیار به دلیل سرعت واکنش پخت بالا، عمر کاربری پایینی دارد و این موضوع ریخته‌گری را با مشکل مواجه می‌کند؛ لذا استفاده از کنشیار DBTDL برای این عامل پخت مناسب نیست. برای رفع این مشکل در تحقیقات آتی می‌توان از کنشیار DBTDL به مقدار کمتر یا از کنشیارهایی با واکنش‌پذیری پایین‌تر استفاده کرد.

۳-۷- اثر نوع عامل پخت و دما بر شیمی‌رئولوژی سامانه محمل بر پایه HTPB در حضور کنشیار

شکل ۴ مقایسه تغییرات Ln گرانیروی نسبت به زمان

فوق، نقطه جهش و همچنین نقطه تغییر شیب واکنش از مرحله اول به مرحله دوم به ترتیب ۹۰ تا ۱۰۵ دقیقه و ۱۰۵ دقیقه است که این پدیده عدم تأثیر دما بر زمان جهش و نقطه تغییر شیب واکنش را نشان می‌دهد.

باتوجه به ارزیابی سامانه محمل HTPB-IPDI به ازای هر 10°C کاهش دما، عمر کاربری ۱۰ دقیقه افزایش نشان می‌دهد، در نتیجه افزایش دما موجب تسریع در ژل‌شدگی و عمر کاربری می‌شود. در مرحله دوم واکنش با کاهش دمای نمونه $I-40$ ، گرانیروی در تمام لحظات کمتر است. عمر کاربری سامانه محمل برای نمونه‌های $I-40$ ، $I-50$ و $I-60$ در حضور کنشیار DBTDL به مقدار $0/005$ درصد، به ترتیب 270 ، 280 ، 290 دقیقه



شکل ۳. اثر دما بر لگاریتم طبیعی گرانیروی سامانه محمل HTPB-IPDI در حضور کنشیار

Figure 3. Effect of temperature on the logarithm of viscosity of HTPB-IPDI binder system in the presence of catalyst

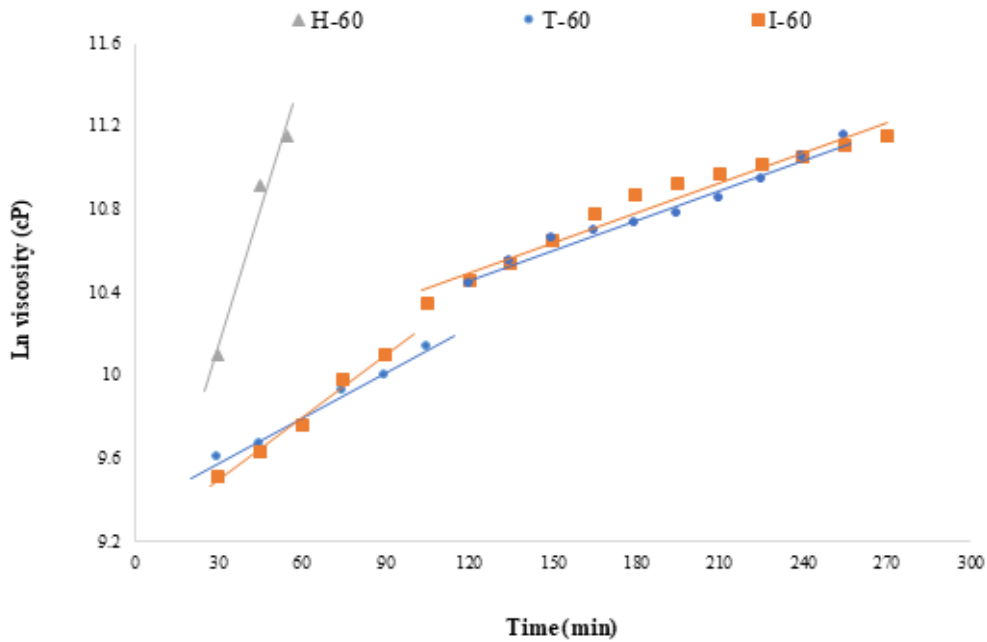
برای سامانه محمل HTPB-TDI، با سامانه محمل HTPB-IPDI و HTPB-HDI در حضور کنشیار در دمای 60°C را نشان می‌دهد. عمر کاربری سامانه محمل HTPB-TDI در غیاب کنشیار و HTPB-IPDI و HTPB-HDI در حضور کنشیار در دمای 60°C ، به ترتیب 255 و 270 و 55 دقیقه به دست آمد.

عمر کاربری سامانه محمل HTPB-TDI در غیاب کنشیار، HTPB-IPDI و HTPB-HDI در حضور کنشیار در دمای 40°C ، به ترتیب 275 و 290 و 65 دقیقه بدست آمد. همچنین عمر کاربری سامانه محمل HTPB-TDI در غیاب کنشیار و HTPB-IPDI و HTPB-HDI در حضور کنشیار در دمای 50°C ، به ترتیب 265 و 280 و 60 دقیقه بدست آمد. با توجه به توضیحات فوق برای سامانه محمل HTPB-TDI، در مرحله اول واکنش ثابت سرعت نمودار با افزایش دما تقریباً ثابت، اما در مرحله دوم واکنش، افزایش دما موجب افزایش شدیدتر ثابت

است. نکته مورد توجه این است که با کاهش دما برای سامانه محمل HTPB-IPDI از دقیقه ۷۵ تا زمان رسیدن به عمر کاربری، نمونه $I-40$ کمترین گرانیروی و طولانی‌ترین عمر کاربری را دارد. در نتیجه می‌توان گفت برای سامانه محمل HTPB-IPDI در حضور کنشیار دمای بهینه 40°C است.

۳-۶- اثر کنشیار بر شیمی‌رئولوژی سامانه محمل HTPB-HDI در دماهای 40°C ، 50°C و 60°C

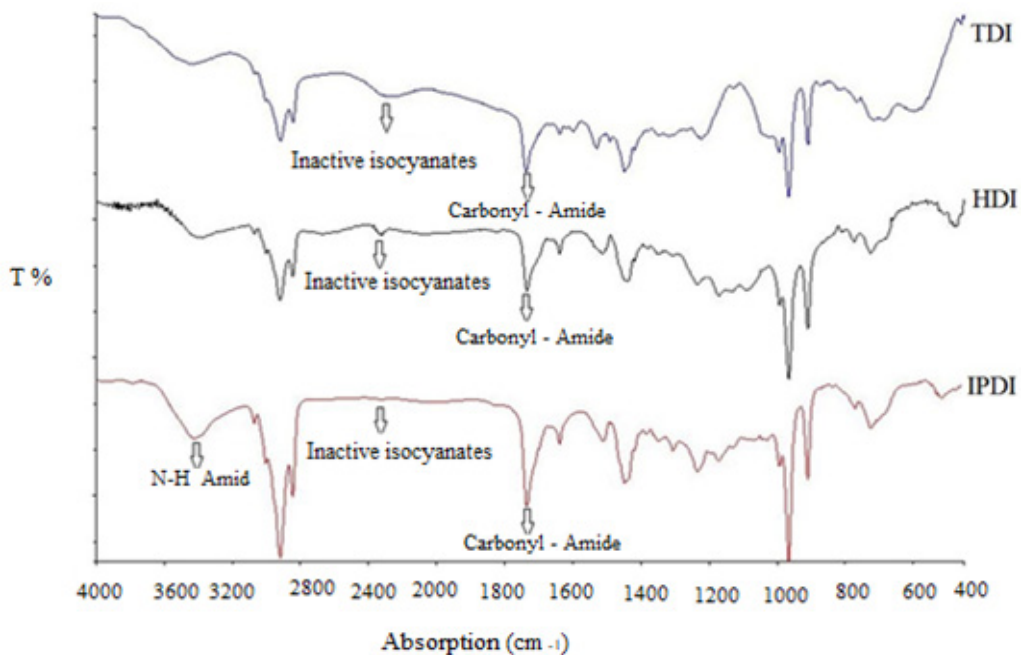
با افزایش دما ثابت سرعت افزایش گرانیروی برای سه نمونه $H-40$ ، $H-50$ و $H-60$ در حضور کنشیار به ترتیب $2/8 \times 10^{-2}$ ، $3/4 \times 10^{-2}$ و $4/3 \times 10^{-2}$ در حال افزایش است. با افزایش دما ثابت سرعت نمودارها نیز افزایش می‌یابد، به طوری که با هر 10°C افزایش دما، ثابت سرعت تقریباً بیش از 20 درصد می‌شود. عمر کاربری نمونه‌های $H-40$ ، $H-50$ و $H-60$ در حضور کنشیار DBTDL به مقدار $0/005$ درصد، به ترتیب 65 ، 60 و 55 دقیقه است.



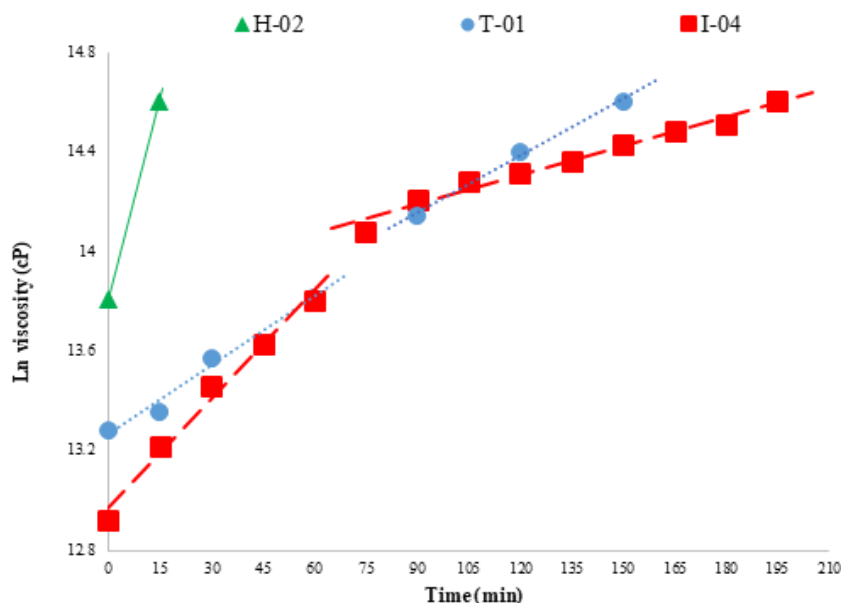
شکل ۴. مقایسه اثر نوع عامل پخت بر لگاریتم طبیعی گرانشی سامانه محمل HTPB-TDI با HTPB-IPDI و HTPB-HDI با کنشیار- 60°C
 Figure 4. Comparison of the effect of curing agent type on the logarithm of viscosity of HTPB-TDI, HTPB-IPDI and HTPB-HDI in the presence of catalyst at 60°C

مرحله دوم واکنش و برای سامانه محمل HTPB-IPDI در مرحله اول واکنش است.
۳-۸-آزمون FT-IR برای لاستیک HTPB-TDI در غیاب کنشیار، HTPB-IPDI و HTPB-HDI با حضور کنشیار
 طبق داده‌ها و قله‌های موجود هر چه گروه‌های ایزوسیانات در محصول نهایی کمتر دیده شود و از

سرعت گرانشی در سامانه محمل HTPB-TDI شده است. این پدیده برای سامانه محمل HTPB-IPDI بالعکس است؛ یعنی در مرحله اول واکنش ثابت سرعت نمودار با افزایش دما در حال افزایش است، اما در مرحله دوم واکنش، ثابت سرعت نمودار با افزایش دما تقریباً ثابت است. این موضوع بیانگر اثر دما بر شدت افزایش گرانشی برای سامانه محمل HTPB-TDI در



شکل ۵. آزمون FT-IR برای سه نمونه لاستیک بر پایه HTPB
 Figure 5. FT-IR results for three HTPB resins



شکل ۶- تغییرات لگاریتم گرانی (عمر کاربری) برای سه نمونه دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده T-01، H02- and I04-) at 50 °C
Figure 6. The logarithm of viscosity (pot-life) for slurry of three highly-filled composites (T01-, H02- and I04-) at 50 °C

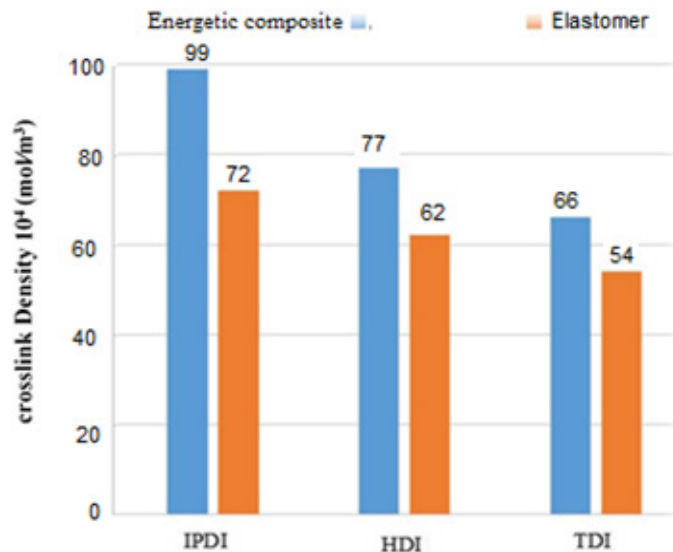
۳-۹- بررسی آزمون افزایش گرانی (تعیین عمر کاربری) برای سه نمونه دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده T-01، H-02، و I-04. شکل ۶ روند تغییرات گرانی نسبت به زمان برای سه نمونه دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده T-01 (HTPB-TDI)، H-02 (HTPB-HDI) و I-04 (HTPB-IPDI) در دمای ۵۰ °C را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۶ در دمای ۵۰ °C برای نمونه T-01، مرحله اول واکنش از EOM تا ۹۰ دقیقه و مرحله دوم واکنش از ۹۰ تا ۱۵۰ دقیقه است. لذا یک نقطه جهش به دلیل انتقال واکنش از مرحله اول به مرحله دوم از ۶۰ دقیقه به ۹۰ دقیقه مشاهده می‌شود. این نقطه جهش برای نمونه I-04 از ۶۰ دقیقه به ۷۵ دقیقه است، اما برای نمونه H-02 به دلیل وجود دو ایزوسیانات یکسان جهش وجود ندارد. عمر کاربری برای سه نمونه ماده مرکب بسیار پرشده T-01، H-02، و I-04 در دمای ۵۰ °C، به ترتیب ۱۵۰ و ۱۵ و ۱۹۵ دقیقه بدست آمد.

گروهی کربونیل آمیدی (1700 cm^{-1} C=O Amid) و گروه C-O استری ($1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ C-O Ester) واضح‌تر دیده شوند نشان‌دهنده آن است که واکنش بهتر صورت گرفته است و به سمت کامل شدن پیش رفته است. همچنین گروه هیدروکسیل (3400 cm^{-1} OH) در محصول باید کمتر دیده شود به این دلیل که گروه هیدروکسیل و ایزوسیانات تبدیل به گروه آمیدی می‌شود [۲۹-۳۱].

با توجه به توضیحات فوق و تحلیل شکل ۵ در واقع لاستیک بر پایه IPDI بهتر توانسته با رزین مربوطه واکنش دهد به این دلیل که گروه ایزوسیانات در طیف این ترکیب از بین رفته و به خوبی واکنش داده است و همچنین کربونیل آمیدی این ترکیب بسیار واضح شده است. قله C-O اتری آن هم نسبتاً بهتر از سایر ترکیبات است. همچنین با توجه به همین توضیحات لاستیک بر پایه TDI کمترین واکنش را با رزین مربوطه داده است.



شکل ۷. نمونه‌های لاستیک و ماده مرکب بسیار پرشده قبل و بعد از متورم‌سازی
Figure 7. Samples of resins and highly-filled composites before and after swelling



شکل ۸. نمودار چگالی اتصالات عرضی برای سه نمونه لاستیک و ماده مرکب بسیار پرشده
Figure 8. Cross-link density for three resin and highly-filled composite samples

عرضی در اثر واکنش عامل پخت نیز نتایج خواص مکانیکی ماده مرکب بسیار پرشده را تأیید می‌کند. مقایسه عمر کاربری، تورم، ثوابت سرعت و نوع رفتار رئولوژیکی سه نمونه سامانه محمل $T-50$ ، $H-50$ و $I-50$ با سه نمونه ماده مرکب بسیار پرشده $T-01$ ، $H-02$ و $I-04$ در دمای 50°C در جدول ۴ آورده شده است.

۳-۱۱- بررسی آزمون کشش برای چهار نمونه ماده مرکب بسیار پرشده $T-01$ ، $H-02$ ، $I-04$ و $H-03$

دمبل‌های تهیه شده برای چهار نمونه $T-01$ ، $H-02$ ، $H-03$ و $I-04$ در شکل ۹ آورده شده است. نمونه‌های ماده مرکب بسیار پرشده $T-01$ ، $H-02$ و $I-04$ پخت شده و نمونه $H-03$ به دلیل عدم استفاده از کنشیار به مقدار کافی پخت نشده

۳-۱۰- آزمون تورم برای لاستیک و ماده مرکب بسیار پرشده HTPB-TDI در غیاب کنشیار، HTPB-HDI و HTPB-IPDI با حضور کنشیار

شکل ۷ نمونه قبل و بعد از متورم‌سازی را نشان می‌دهد. با استفاده از مقادیر وزنی بدست آمده حاصل از آزمون تورم برای لاستیک و ماده مرکب بسیار پرشده HTPB-TDI بی‌کنشیار، HTPB-HDI و HTPB-IPDI باکنشیار، با به‌کارگیری فرمول‌ها، چگالی اتصالات عرضی برای نمونه‌های ذکر شده محاسبه و در شکل ۸ به‌صورت نمودار میله‌ای ارائه شده است. باتوجه به شکل ۸ چگالی اتصالات عرضی (μ) برای نمونه HTPB-IPDI بیشتر از نمونه‌های HTPB-HDI و

Sample	Formulation	r	Catalyst content (%)	(min) Pot life	Crosslink density 10^4 (mol/m ³)	K_1/K_2	K_2 min ⁻¹ $10^2 \times$	K_1 min ⁻¹ $10^2 \times$	Shift point (min)	Reaction type
T-50	Binder system	0.93	---	265	54	1.74	0.42	0.73	105	Two-step
I-50			0.005	280	72	2.15	0.45	0.97	105	
H-50			---	60	62	---	---	3.5	---	---
T-01	Highly-filled composite	0.93	---	150	66	1.21	0.77	0.93	90	Two-step
I-04			0.005	195	99	3.7	0.39	1.45	75	
H-02			---	15	77	---	---	5.32	---	---

است. مقایسه میانگین نتایج بدست آمده از آزمون کشش برای نمونه‌های ماده مرکب بسیار پرشده تهیه شده، در جدول ۵ آورده شده است. باتوجه به جدول ۵ نمونه $H-03$ به دلیل عدم پخت، تنش بیشینه بسیار پایینی دارد و در نتیجه از نظر خواص مکانیکی مردود است؛ اما در مقایسه میان سه نمونه پخت شده $T-01$ ، $T-02$ و $I-04$ بیشترین تنش و بیشترین ازدیاد طول مربوط

HTPB-TDI است. سامانه محمل HTPB-IPDI به دلیل حضور کنشیار و فعال‌سازی ایزوسیانات‌های آلیفاتیکی آن، واکنش‌پذیری مناسب‌تری نسبت به دو عامل پخت ذکر شده دارد، در نتیجه دارای چگالی اتصالات عرضی بیشتری است. همچنین نمونه HTPB-HDI به دلیل حضور کنشیار پخت و خطی بودن ساختار هندسی آن، نسبت به نمونه HTPB-TDI دارای چگالی اتصالات عرضی بیشتری است. نتیجه اینکه تشکیل اتصالات



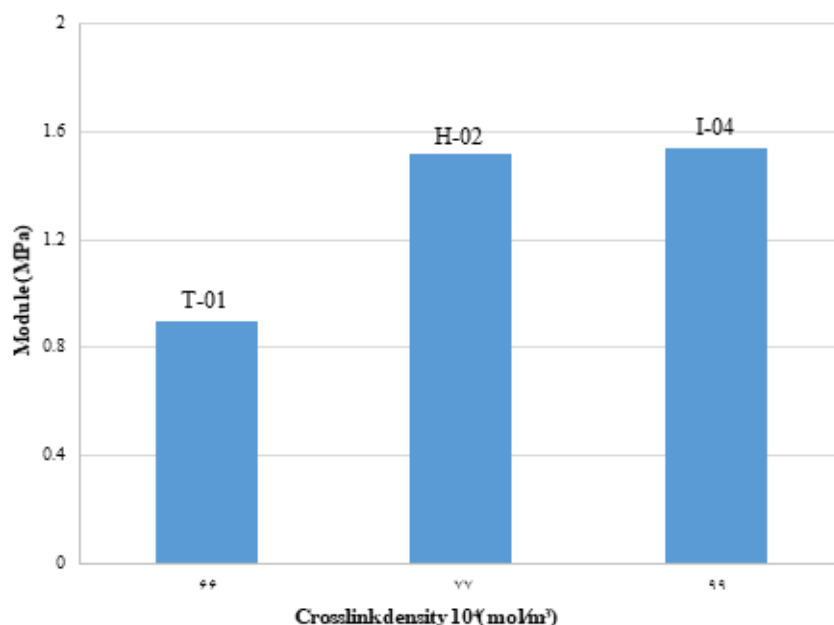
شکل ۹. نمونه‌های ماده مرکب بسیار پرشده H-02، T-01 و I-04 پخت شده و نمونه H-03 پخت نشده
Figure 9. Samples of the cured highly-filled composite T-01, H-02 and I-04 and uncured H-03

جدول ۵. مقایسه میانگین نتایج بدست آمده از آزمون کشش
Table 5. Comparison of average of result of Tensile

Tensile test	I-04	H-03 Non-cured	H-02	T-01
Maximum stress (MPa)	0.78	0.06	0.82	0.42
Elongation (%)	51.4	56	54	46.40
Module (MPa)	1.54	0.11	1.52	0.90
Young's modulus (MPa)	2.80	0.30	2.90	1.40

با وجود استحکام بالا، توانسته ازدیاد طول بالاتری را هم نسبت به نمونه T-01 حفظ کند؛ علت این امر با توجه به آزمون‌های تورم و FT-IR قابل اثبات است. آزمون‌های تورم و FT-IR به ترتیب نشان دادند که نمونه سامانه محمل HTPB-IPDI بیشترین چگالی اتصالات عرضی و کمترین ایزوسیانات واکنش نداده

به نمونه H-02، کمترین تنش و کمترین ازدیاد طول مربوط به نمونه T-01 و نمونه I-04 دارای تنش و ازدیاد طول میانه است. همچنین بیشترین مقدار مدول برای نمونه I-04، کمترین مقدار مدول برای نمونه T-01 و نمونه H-02 دارای مدول میانه است. در مقایسه بین نمونه I-04 و T-01 باید گفت نمونه I-04



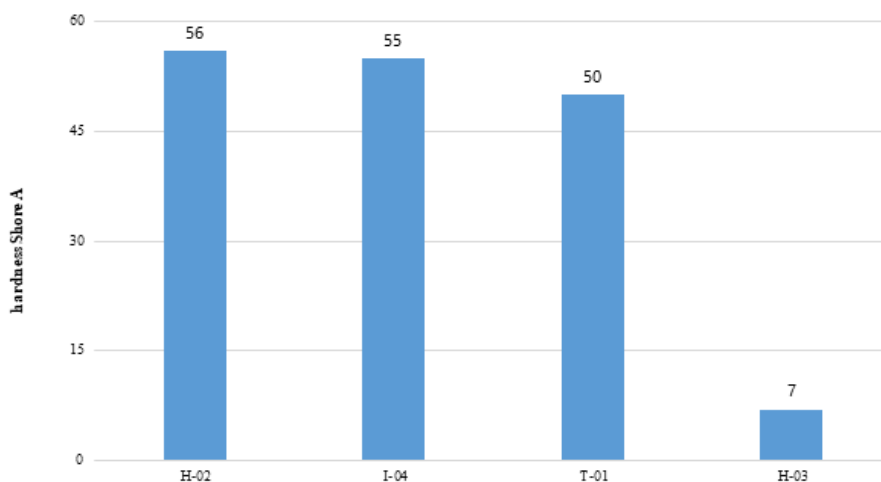
شکل ۱۰. رابطه چگالی اتصالات عرضی (10^4 mol/m^3) با مدول (MPa) برای نمونه‌های T-01، H-02 و I-04
Figure 10. Relationship between cross-link density (10^4 mol/m^3) and modulus (MPa) for T-01, H-02 and I-04

۱۳-۳- بررسی آزمون چگالی برای چهار نمونه I-04 و H-03، H-02، T-01

برای به دست آوردن چگالی از هر ماده مرکب بسیار پرشده سه نمونه آماده شد که با استفاده از دستگاه چگالی‌سنج اندازه‌گیری شد که میانگین نتایج آن در نمودار شکل ۱۲ نشان داده شده است. نمونه‌های ماده مرکب بسیار پرشده در حقیقت همان نمونه‌های لاستیکی هستند که حاوی بار جامد (اکسند معدنی و سوخت فلزی آلومینیوم) نیز هستند.

مقادیر چگالی ماده مرکب بسیار پرشده به فرآیند آماده‌سازی، اختلاط صحیح، ریخته‌گری و عمر کاربری

را نسبت به HTPB-TDI دارد، این ویژگی مثبت در خواص مکانیکی نمونه I-04 در کنار عمر کاربری بالای آن نشان‌دهنده آن است که به‌کارگیری عامل پخت IPDI در ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه HTPB حائز اهمیت است؛ همچنین این امر موجب تأخیر در زمان پیرش (Aging) برای نمونه I-04 در مقابل نمونه T-01 می‌شود. ازدیاد طول مناسب نمونه I-04 در مقابل نمونه T-01 سبب می‌شود تا نمونه I-04 در مقابل تنش‌های فیزیکی حاصل از حمل و نقل، فشارهای عملکردی و عملگری (اپراتوری) و همچنین فشار ناشی حین کار، عملکرد بهتری نشان دهد. در شکل ۱۰ رابطه چگالی



شکل ۱۱. مقایسه سختی ماده‌های مرکب بسیار پرشده

Figure 11. Comparison of hardness of highly-filled composites

دو غاب ماده مرکب بسیار پرشده بستگی دارد. باتوجه به این‌که نمونه H-02 کمترین عمر کاربری را بین نمونه‌های دیگر دارد و ریخته‌گری آن به سختی انجام شد، حضور حباب‌های ریز در این نمونه بیشتر از نمونه‌های دیگر بود و این امر موجب کاهش چگالی در نمونه H-02 شد. بیشترین چگالی مربوط به نمونه‌های T-01 و I-04 است که ریخته‌گری در آن‌ها آسان‌تر است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر دما، نوع (ساختار) عامل پخت، TDI، IPDI و HDI و کنش‌یار DBTDL بر رفتار رئولوژیکی سامانه محمل و دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه پلی‌بوتادین با هیدروکسیل انتهایی و همچنین خواص فیزیکی- مکانیکی ماده مرکب بسیار پرشده حاصل مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

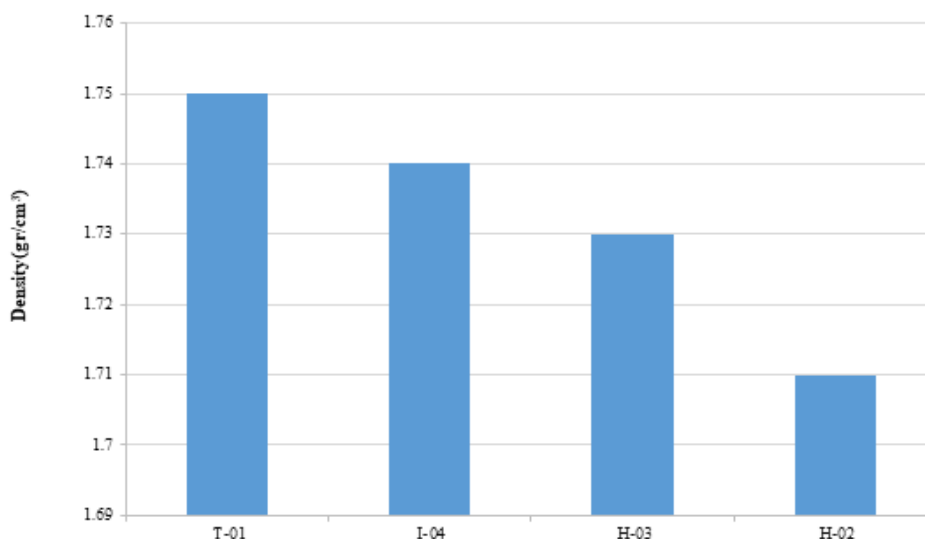
۱- عمر کاربری سه نمونه سامانه محمل HTPB-TDI در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۶۰ °C به ترتیب ۲۷۵، ۲۶۵ و ۲۵۵ دقیقه است؛ با افزایش دما برای سامانه محمل

اتصالات عرضی (10^4 mol/m^3) با مدول (MPa) برای نمونه‌های I-04 و H-02، T-01 آورده شده است. با توجه به شکل ۱۰ با افزایش چگالی اتصالات عرضی، مدول روند صعودی به خود می‌گیرد.

۱۲-۳- بررسی آزمون سختی برای چهار نمونه I-04 و H-03، H-02، T-01

در این تحقیق نمونه‌های ماده مرکب بسیار پرشده در دمای ۲۵ °C تحت آزمون سختی‌سنجی با روش Shore A قرار گرفتند. در شکل ۱۱ نتایج حاصل از آزمون سختی‌سنجی برای چهار نمونه H-03، H-02، T-01 و I-04 آورده شده است.

باتوجه به شکل ۱۱ نمونه H-03 پخت نشده کمترین سختی و H-02 به دلیل ساختار خطی و استفاده از کنش‌یار پخت و همچنین افزایش سریع واکنش پخت بعد از اضافه کردن عامل پخت و کنش‌یار، بیشترین سختی را دارد. با توجه به آزمون‌های تورم و FT-IR نمونه I-04 نسبت به نمونه T-01 چگالی اتصالات عرضی بالاتر و ایزوسیانات واکنش نداده کمتری دارد، این امر موجب افزایش سختی نمونه I-04 شده است.



شکل ۱۱. مقایسه سختی ماده‌های مرکب بسیار پرشده

Figure 11. Comparison of hardness of highly-filled composites

نیز تأیید می‌کند نشان داد، لاستیک بر پایه IPDI در شرایط دمایی و زمانی مشابه، کمترین مقدار عاملیت ایزوسیانات واکنش نداده را دارا بوده که این امر از منظر پیرش حائز اهمیت است.

۷- عمر کاربری ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه IPDI در حضور مقدار بهینه از کنشیار DBTDL (۰/۰۵٪)، بیشترین عمر کاربری (۱۹۵ min) را ارائه کرد. این مقدار نسبت به عامل پخت معمول یعنی TDI، در حدود ۳۰٪ (۴۵ min) افزایش عمر کاربری را موجب می‌شود.

۸- بر اساس نتایج خواص مکانیکی و تورم نمونه‌های ماده مرکب بسیار پرشده، ماده مرکب بر پایه IPDI بیشترین مدول و چگالی اتصالات عرضی را با حفظ ازدیاد طول مناسب، نسبت به سایر عوامل پخت دارد.

HTPB-TDI از ابتدا تا ۲۴۰ دقیقه، نمونه T-۰۶ کمترین گرانی و طولانی‌ترین عمر کاربری را دارد. در نتیجه می‌توان گفت برای سامانه حامل HTPB-TDI، دمای بهینه ۶۰ °C است؛ لذا برای ریخته‌گری سامانه‌هایی که کمتر از ۲۴۰ دقیقه شارژ می‌شوند، دمای بهینه برای سامانه حامل HTPB-TDI، ۶۰ °C است. همچنین برای سامانه‌ها در مقیاس بزرگ‌تر که نیاز به عمر کاربری بیشتر از ۲۴۰ دقیقه دارند، دمای ۴۰ °C برای ریخته‌گری به دلیل عمر کاربری بیشتر (۲۷۵ دقیقه) مناسب‌تر است.

۲- عمر کاربری سامانه حامل HTPB-IPDI در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۶۰ °C در حضور کنشیار DBTDL به مقدار ۰/۰۵ درصد، به ترتیب ۲۹۰، ۲۸۰ و ۲۷۰ دقیقه است. نکته مورد توجه این است که با کاهش دما برای سامانه حامل HTPB-IPDI در حضور کنشیار از دقیقه ۷۵ تا زمان رسیدن به عمر کاربری، نمونه I-۰۴ کمترین گرانی و طولانی‌ترین عمر کاربری را دارد.

۳- عمر کاربری نمونه‌های سامانه حامل HTPB-HDI در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۶۰ °C در حضور کنشیار DBTDL به مقدار ۰/۰۵ درصد، به ترتیب ۶۵، ۶۰ و ۵۵ دقیقه است. سامانه حامل HTPB-HDI در حضور کنشیار به دلیل سرعت واکنش پخت بالا عمر کاربری پایینی دارد و این موضوع ریخته‌گری را با مشکل مواجه می‌کند. ۴- نتایج نشان داد با هر ۱۰ °C کاهش دمای ریخته‌گری، عمر کاربری سامانه حامل بر پایه (IPDI و TDI) ۱۰ دقیقه و عمر کاربری سامانه حامل بر پایه HDI، ۵ دقیقه افزایش می‌یابد.

۵- بر اساس نتایج تورم، لاستیک و ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه IPDI بیشترین چگالی اتصالات عرضی را نسبت به سایر عوامل پخت دارد.

۶- بررسی طیف‌های FT-IR که نتایج آزمون تورم را

مراجع

- [1] Lade R., Wasewar K., Sangtyani R., Kumar A., Shende D. and Peshwe D., Effect of Aluminum Nanoparticles on Rheological Behavior of HTPB-Based Composite Rocket Propellant, *J. Energ. Mater.*, 2018, 16-1, 16
- [2] 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.*, 2001, 1876-1869, 79
- [3] 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.*, 1651-1645, 36 2000
- [4] Mahanta A. and Monika G., Analysis of Torque-Time Profile of Composite Propellant Slurry: Isothermal Cure Kinetics and Evaluation of Pot Life, *J. Ind. Council Chem.*, 26 2009, 99-94
- [5] Sekkar V. and Raunija T. S. K., Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Polyurethane Networks as Solid Propellant Binder-State of the Art, *J. Propul. Power.*, 2014, 35-16, 31
- [6] Mahanta A. K., Dharmasakti I. and Pattnayak P. K., Rheological Behaviour of HTPB-Based Composite Propellant: Effect of Temperature and Pot Life on Casting Rate, *Defence Sci. J.*, 57 2007, 442-435
- [7] Korah Bina C., Kannan K. G. and Ninan K. N., DSC Study on the Effect of Isocyanates and Catalysts on the HTPB Cure Reaction, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2004, 760-753, 78.3
- [8] Maggi F., Curing Viscosity of HTPB-Based Binder Embedding Micro and Nano-Aluminum Particles, *Propellants. Explos. Pyrotech.*, 39 2014, 60-755
- [9] Lucio B. and Fuente J. L., Rheological Cure Characterization of an Advanced Functional Polyurethane, *Thermochim. Acta.*, 13-6, 19 2014
- [10] Lucio B. and de la Fuente J.L., Kinetic and Chemorheological Modelling of the Polymerization of -4,2Toluenediisocyanate and Ferrocene-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, *Polym.*, -290, 140 2018, 303
- [11] Guo J., Chai T., Liu Y., Cui J., Ma H., Jing S., Zhong L., Qin S., Wang G. and Ren X., Kinetic Research on the Curing Reaction of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Polyurethane Binder System via FT-IR Measurements, *Coat.*, 2018, 184-175, 8
- [12] Jawalkar S. N., Studies on the Effect of Plasticiser and Addition of Toluene Diisocyanate at Different Temperatures in Composite Propellant Formulations, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 554-549, 164.2
- [13] Mahanta A. K., Monika G. and Devendra D. P., Rheokinetic Analysis of Hydroxy Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Slurry, *J. Chem.*, 2010, 179-171, 7.1
- [14] Mahanta A. and Goyal M., Analysis of Torque-Time Profile of Composite Propellant Slurry: Isothermal Cure Kinetics and Evaluation of Pot Life, *J. Ind. Council Chem.*, 26 2009, 99-94
- [15] Chai T., Liu Y.C., Ma H., Yu Y.W., Yuan J.M., Wang J.H. and Guo J.H., Rheokinetic Analysis on the Curing Process of HTPB-DOA-MDI Binder System, *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.*, Hangzhou, China., 2016, 8-1, 4
- [16] Sekkar V. and Raunija T. S. K., Issues Related with Pot Life Extension for Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Solid Propellant Binder System, *Propellants. Explos. Pyrotech.*, 2015, 274-267, 40
- [17] Ducruet N., Delmotte L., Schrodj G., Stankiewicz F., Desgardin N., Vallat M. F. and Haidar B., Evaluation of Hydroxyl Terminated Polybutadiene-Isophorone Diisocyanate Gel Formation During Crosslinking Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 443-436, 128
- [18] Kurva R., Gupta G., Dhabbe K. I., Jawale L. S., Kulkarni P. S. and Maurya M., Evaluation of -4(Dimethylsilyl) Butyl Ferrocene Gated HTPB as a Burning Rate Modifier in Composite Propellant Formulation Using Bicurative System, *Propellants. Explos. Pyrotech.*, -401, 42 2017, 409
- [19] Jawalkar S. N., Kurva R., Singh P. P. and Bhattacharya B., Influence of Bicurative on Processibility of Composite Propellant, *Defence Sci. J.*, 2007, 678-669, 57
- [20] Delebecq E., Pascault J. P., Boutevin B. and Ganachaud F. O., On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked

- Isocyanate, and Non-Isocyanate Polyurethane, Chem. Rev., 2012 ,118-80 ,113
- [21] Sekkar V., Venkatachalam S. and Ninan K. N., Rheokinetic Studies on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene, Eur. Polym. J., ,38.1 2002 ,178-169
- [22] Muthiah R., Krishnamurthy V. and Gupta B., Rheology of HTPB Propellant: Development of Generalized Correlation and Evaluation of Pot Life, Propellants. Explos. Pyrotech., ,21 1996 ,192-186
- [23] Kebritchi A. and Mohamad Taghi Nejad H., A Short Review on Effect of Process Parameters on Composite Solid Propellant Pot Life Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene, J. Sci. Basparesh., 2018 ,62-52 ,2
- [23] Kebritchi A. and Mohamad Taghi Nejad H., A Short Review on Effect of Material Parameters on Composite Solid Propellant Pot Life Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene, J. Sci. Basparesh., 2018
- [25] Brookfield, "Brookfield Dial Viscometer Operating Instructions Manual No. M ".023-14 2016.
- [26] Vesna R. and Mirjana P., The Effect of Curing Agents on Solid Composite Rocket Propellant Characteristics, Sci.Tech. Rev., ,55.1 2005 ,50-46
- [27] Wingborg N., Improving the Mechanical Properties of Composite Rocket Propellants, Fiber- Polym., 2004 ,7-1 ,14
- [28] Wingborg N., Increasing the Tensile Strength of HTPB with Different Isocyanates and Chain Extenders, Polym. Test., -283 ,21 2002 ,287
- [29] Sekkar V., Alex A. S., Kumar V. and Bandyopadhyay G., Theoretical Evaluation of Crosslink Density of Chain Extended Polyurethane Networks Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene and Butanediol and Comparison with Experimental Data, J. Energ. Mater., 2017 ,10-1 ,15
- [30] Yamazaki K. and Tokui H., The Cross-linking Reaction of the Poly Butadiene Binder for Composite Propellants, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1965 ,2178-2174 ,12
- [31] Sekkar V., Comparison Between Crosslink Densities Derived from Stress-Strain Data and Theoretically Data Evaluated Through the A-Model Approach for a Polyurethane Network System Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene and Isophorone-Diisocyanate, J. Appl. Polym. Sci., 2010 ,925-920 ,2
- [32] Jain S., Sekkar V. and Krishnamurthy V., Mechanical and Swelling Properties of HTPB-Based Copolyurethane Networks, J. Appl. Polym. Sci., 1993 ,1523-1515 ,9
- [33] Tokui H. and Iwama A., Pot Life Problem and its Measure with a Reduced Smoke Propellant Production, Propellants. Explos. Pyrotech., 1991 ,109-105 ,3
- [34] Haska S. B., Bayramli E., Pekel F. and Oezkar S., Mechanical Properties of HTPB-IPDI-Based Elastomers, J. Appl. Polym. Sci., ,12 1997 ,2355-2347